

Knoblauch und faule Eier zwischen Brillenmode und Wohlfühlambiente

20 Jahre hochbrechende Kunststoffgläser – innovativ aber geruchsensitiv bei Fertigungsprozessen

Im Jahre 1993 wurde in der deutschen Augenoptik das erste hochbrechende Kunststoffglas vorgestellt, das MR 6 von Mitsui Toatsu. Bis zum Jahre 2001 hatte der Chemiekonzern sämtliche Flüssigkeiten entwickelt, aus denen die hochbrechenden Kunststoffgläser gegossen werden. Mitsui liefert heute als Marktführer die speziellen Rohstoffe an die augenoptische Industrie. Flüssige Monomere aus Japan sind die Stoffe, aus denen im Kukulengussverfahren Kunststoffgläser mit den Brechzahlen von 1,6 bis 1,74 hergestellt werden (Abb. 1).

Das MR 6 gibt es heute nicht mehr. Dennoch war es ein Meilenstein. Dieses und die Nachfolger MR 8, MR 7, MR 10 und MR 174 (Abb. 2) sind der Beweis, dass auch mit organischen Gläsern hohe Brech-

zahlen erzeugt werden können. Mit dem auf dem amerikanischen Markt vertriebenen MR 20 werden die hochbrechenden Kunststoffe zusammengefasst unter der Markenbezeichnung MR Series.



Abb. 1: Hochbrechendes Kunststoffglas mit dem Brechungsindex 1,67 (rechts) im Vergleich zu einem konventionellen Werkstoff (links) bei gleichem Scheitelbrechwert von -5,00 dpt. Foto: Seiko Optical Europe GmbH

	MR 8	MR 7	MR 10	MR 174
Brechzahl n_e^*	1,6	1,67	1,67	1,74
Abbezahl v_e^*	41	31	31	32
Temperaturbeständigkeit $C^{\circ*}$	121	85	100	78
Schwefelkonzentration $\%^*$	20	30	30	60

Abb. 2: Technische Daten der in Europa vertriebenen MR-Produkte; *Daten lt. Werksangabe.

Hochbrechende Silikatgläser versus hochbrechende Kunststoffe

Die anorganischen Silikatgläser dagegen lieferten bereits Brechzahlen oberhalb des 1,6er Wertes, lange bevor es die Augenoptik heutiger Prägung gab. Anwendung fanden die hochbrechenden Flintgläser als Fernrohrsolen, aber auch in Aschenbechern und Kronleuchtern bereits im 19. Jahrhundert.

Bei den anorganischen Flinten wurde zunächst Bleioxid, später Bariumoxid, Titanoxid, Niobiumoxid, Lanthanoxid und weitere Oxide zugemischt, welche die Brechzahlen bis auf 1,9 erhöhten. Wie zu erwarten, fanden die dünnen Gläser schon frühzeitig Einzug in der Augenoptik. Interessant ist mitunter die Namensgebung dieser Gläser (siehe Textkasten).

So lag der Weg nahe, auch organischen Kunststoffgläsern jene anorganischen Oxide zuzumischen. Dieser Weg allerdings erwies sich als nicht machbar, zu groß sind die Unterschiede zwischen anorganischer und organischer Chemie. Allein die Differenz der Schmelztemperaturen liegt bei mindestens 1.500 °C, falls sich organische Substanzen überhaupt

Ein bekannter Hersteller aus Baden-Württemberg benennt sein 1,7er Silikatglas „Tital“, was die „Kraft der Titanen“ assoziiert. Der Name wurde wahrscheinlich aus der Zusammensetzung abgeleitet: 15 Prozent Titanoxid beinhaltet die Rezeptur des Glases. Da dieses Glas auch gleichzeitig 15 Prozent Bariumoxid enthält, [5] hätte es pragmatisch auch „Banal“ heißen können. Allerdings wäre es unter diesem Namen nicht zu vermarkten gewesen ...

schmelzen lassen und nicht vorher zer-
setzt werden. Eine homogene Mischung,
wie sie zwischen dem Glasbildner SiO_2
und den brechzahlerhöhenden Oxiden in
der Silikatglas-Schmelze abläuft, ist auf
organische Stoffe nicht übertragbar.

Organische Substanzen, also auch
Kunststoffe, bestehen bekanntlich aus
Kohlenstoffketten, die kovalent miteinander
verbunden sind. Bei der Herstellung
werden die nötigen Monomere in Rea-
genzgläsern auf dem Fließband erzeugt,
bevor augenoptische Kunststoffgläser bei
Blankherstellern zu Makromolekülen
polymerisieren. Die Makromoleküle des
CR 39 bestehen aus einem verketteten
Netzwerk, das ausschließlich aus Kohlen-
stoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen
besteht. CR 39 war der Kunststoff-
Marktleader über 30 Jahre für leichte
Brillengläser. Mit dem Zumischen von
zyklischen Kohlenwasserstoffen konnte
man seit den achtziger Jahren die Brech-
zahl bis auf 1,56 erhöhen. Was CR 39
nicht konnte: hochbrechend sein, also
Brechzahlen von jenseits 1,6 erreichen.

Der Durchbruch gelang mit dem MR 6.
Chemikern und Technikern des japani-
schen Chemiekonzerns (heute Mitsui Chemi-
cals) experimentierten mit chemischen
Mischungen, die neben Kohlenstoff-, Was-
serstoff- und Sauerstoff- (in einer ande-
ren Konstellation) auch Schwefelatome
kovalent ins Netzwerk reagieren ließen.
[1] Diese Schwefelatome, die nach Poly-
addition und Temperung des Kunststoff-
glases homogen in der Matrix verteilt
sind, wurden zur Lösung des Problems.
Seitdem ist es möglich, auch hochbrechen-
de Kunststoffgläser anbieten zu können.

Vielleicht sollte an dieser Stelle auch
gesagt sein, dass ADC-Produkte (CR 39
und Abkömmlinge) ein dichteres Netz-
werk besitzen als MR-Kunststoffe und
damit eine härtere Oberfläche aufweisen.
Wegen der höheren Kratzfestigkeit wird
daher CR 39 ein festes Standbein in der
Branche behalten. [2] Dass dennoch Mit-
sui-Brillenlinsen spezifisch nicht leichter
sind als die aus der dichteren Matrix
bestehenden ADC-Linsen ist damit zu er-
klären: die MR Series beinhalten Schwefel.
Die Masse eines Schwefelatoms ist
knapp dreimal so hoch wie die eines Koh-
lenstoffatoms.

Der Vorteil der silikaten Hochbrecher
in der Augenoptik liegt in deren uner-
reichbaren Kratzfestigkeit, hoher Warm-
festigkeit, aber auch in deren günstige-

ren Brechzahl-Abbezahl-Verhältnis. Das
heißt, bei gleicher Brechzahl zeigen
die Silikatgläser geringere chromatische
Aberrationen. Dennoch sind die hochbre-
chenden Kunststoffe mit steigendem Ab-
satz am Markt vertreten, da sie die Leich-
tigkeit des Brilletragens mit der Eleganz
dünner Gläser verbinden.

**Mercaptane sind u. a. natürliche
Aromastoffe in Käse, Zwiebeln,
Knoblauch und anderen Lebens-
mitteln. Bei der Zerspanung
hochbrechender Brillengläser
entstehen aus verletzten Makro-
molekülen ebenso Mercaptane,
die leichtflüchtig die Umge-
bungsluft schwängern. Die
Gerüche sind vergleichbar.**

Die leidigen Geruchsstoffe beim Randen ...

Das bekannte Problem: der Geruch nach
Knoblauch, Zwiebeln, faulen Eiern. Selbst
wenn nur wenige Glaspaare geschliffen
wurden, hält sich der Gestank mitunter
den halben Tag. Und dabei ist zu vermer-
ken, dass der 1,6er Kunststoff heute Stan-
dard ist. Wenn der Werkstattraum zum
Ladenraum verbunden ist, fühlen sich
Augenoptiker und Kunden gleichwohl
belästigt. Die leidigen Geruchsstoffe pas-
sen nicht zum Kundenempfangsraum,
zur Auslage, zum hellen Ambiente, zur
Brillenmode.

Was ist die Ursache? Beim Randen auf
Diamantschleifscheiben werden Haupt-
valenzen der Moleküle zerstört. Der
überwiegende Abrieb fällt als Staub an,
wenn nicht nass geschliffen wurde. Der

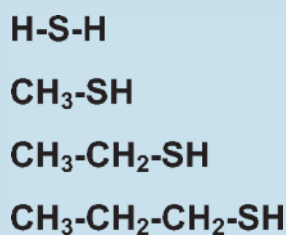


Abb. 3: Von oben nach unten: Hydrogensulfid
und die Mercaptane Methanthiol, Ethanthiol
und Propanthiol; darüber hinaus können
beim Randen auch zweiwertige Mercaptane
entstehen.

Staub selbst verhält sich – von Nachaus-
dünstungen abgesehen – geruchsneutral,
schließlich sind die hochbrechenden
Kunststoffe Duroplaste. Das heißt, selbst
ein Staubeilchen besitzt ein Netzwerk,
das durch Makromoleküle gebildet wird.
Beim Nassschliff werden die Staubeil-
chen emulgiert, was ebenso keine Ge-
ruchsbelästigung mit sich bringt. Es sind
letztlich die aus kleinen Atomgruppen
bestehenden Moleküle, die aus mechani-
schen Bruchstückspregungen hervor-
gehen und nach einer chemischen Eigen-
sättigung Dampfform einnehmen und
aufsteigen. Hierzu zählen insbesondere
Hydrogensulfid und Mercaptane (Abb. 3).

... und der menschliche Geruchssinn

Der menschliche Geruchssinn ist in der
Lage, bis zu 10.000 verschiedene Düfte
zu unterscheiden. Es ist aber schwierig,
die einzelnen Düfte mit Worten zu be-
nennen, weswegen sieben Duftklassen
oder Primärgerüche definiert worden
sind, um verschiedene Düfte voneinan-
der zu unterscheiden. Eine dieser Duft-
klassen ist die Klasse „faulig“, zu deren
bekanntesten Vertreter Schwefelwasser-
stoffe zählen.

**Letztlich ist Geruchsminimie-
rung auch eine Frage der
Randungstechnik. Blankabfall,
der gar nicht erst in Späne oder
Schleifstaub umgewandelt
wurde, wird auch keine
Gerüche emittieren.**

Ob Trocken- oder Nassschliff, die auf-
steigenden Schwefelwasserstoffe sind
die Ursache für unangenehme Empfin-
dungen in der Nase. Allerdings reagieren
Menschen laut Umfrage unterschiedlich
auf die Duftklasse „faulig“, wie sie beim
Randen entsteht. Es mag Augenoptiker
geben, die sind dagegen immun. Andere
beklagen eine „gefühlte“ Steigerung des
unangenehmen Schleifgeruchs in den
letzten Jahren. Auch kommt es vor, dass
Interessenten beim Betreten eines Ge-
schäfts die Nase rümpfen oder sogar dem
verdutzten Geschäftsführer zu verstehen
geben, es rieche nach Knoblauch.

Da der Geruchssinn sehr schnell adap-
tiert wird ist es durchaus möglich, dass
die Mitarbeiter den Geruch im Laufe des

Tages nicht mehr wahrnehmen, während der neu dazu gekommene Kunde unangenehm überrascht wird.

Die Abhilfen durch Zugaben von Additiven im Blank ...

Bereits in der Anfangszeit der hochbrechenden Kunstgläser – also ab Mitte der neunziger Jahre – konnte festgestellt werden, dass hochbrechende Kunststoffe, insbesondere die der japanischen Blankhersteller, sehr strenge, faulige Gerüche ausbreiteten, während die der deutschen Hersteller eher natürliche Düfte beim Randan aussendeten. Da natürliche Düfte als positiv bewertet wurden, glaubte man zunächst, in Deutschland würden ganz andere Monomere verwendet als in Japan. Dem war nicht so; was aber war die Ursache?

Die Ursache war, deutsche Hersteller mischten den aus Japan gelieferten Monomeren eigene Parfums zu, bevor der Kokillenguss stattfand. Beim Randan konnte somit gleichzeitig ein angenehmer Duftstoff freigesetzt werden, der die entstehenden unästhetischen Schwefelwasserstoff-Gerüche übertünchen sollte und auch den Zweck erfüllte. Bei einer früheren Studie der HFAK (Höhere Fachschule für Augenoptik Köln) über Arbeitsplatzkonzentrationen wurde Limonen in der Raumluft nachgewiesen. [3] Ein deutscher Blankhersteller bestätigte seinerzeit eine Zumischung von Limonen (Abb. 4).

Allerdings ist dieser angenehme Duftzusatz in jüngerer Zeit zunehmend ins Hintertreffen geraten. Immer mehr hochbrechende Kunststoffgläser namhafter europäischer Hersteller entsenden ebenso faulige Gerüche. Ursächlich dafür ist, dass zunehmend, auch von deutschen Herstellern die Blankproduktion nach

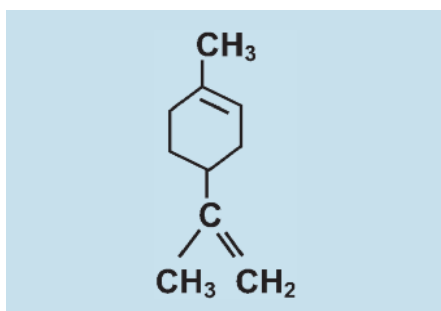


Abb. 4: Halbstrukturformel des Duftstoffes Limonen.

China verlagert wurde, die derartige Additive nicht zumischen. Zwar gab der Monomerhersteller auf Anfrage bekannt, er selbst steuere eine Technologie zur Geruchsdämmung schon bei der chemischen Herstellung der Monomere bei, dies ist nach subjektiver Meinung deutscher Augenoptiker aber nicht so effizient wie der seinerzeitige externe Limonenzusatz. Der Mitarbeiter in der Werkstatt wird den Schleifgeruch mit der Zeit adaptieren, aber die Problematik mit den Kundenkontakten im Verkaufsraum bleibt.

Limonen ist ein zyklisches Terpen, das den typischen Geruch von Orangen auslöst. Es ist natürlich in Zitronen-, Orangen- und anderen Zitruschalen enthalten und wird aus diesen gewonnen. Limonen wird als Aroma- und Duftstoff verwendet.

... oder durch Luftreiniger ...

Eine andere Möglichkeit bieten Raumluftumwälzungen, die unangenehme Gerüche herausfiltern. Hierbei werden verschiedene Systeme angeboten, z.B. Elektrofilter für Aerosole (Rauch) in Verbindung mit Aktivkohlefilter. Letzterer adsorbiert unangenehme Gerüche. Bei Aktivkohle sind Kohlekrümel zu Filterkohlen verpresst, durch die verunreinigte Raumluft umgewälzt wird. Die Schadstoffe, in diesem Fall Hydrogensulfid und Mercaptane durchströmen die Sinterkohle. Während die größeren Schwefelwasserstoffmoleküle in den Poren der Kohle adsorbieren, also physikalisch an der Kohle anhaften, sind die kleineren Luftmoleküle in der Lage, die Poren der Kohle zu durchströmen. Allerdings sind die Filter nach einiger Zeit gesättigt und müssen ausgetauscht werden.

... oder durch neuartige Randungsverfahren

Wie können unangenehme Gerüche durch neuartige Randungsverfahren minimiert werden? Die naheliegende Möglichkeit war, die Gläser mit HSS-Fräsern zu formen. Die geruchsbildenden flüchtigen Moleküle, so glaubte man, können durch



Abb. 5: Versuchsanordnung der HFAK-Studie: das Spanvolumen pro Glas ist das gleiche wie beim Randan mit konventionellen Randbearbeitungsautomaten mit dem Unterschied, dass Späne „geschält“ werden, statt mit Diamant „geschlagen“. Foto: Flo Bergmann

die schneidende Wirkung unter einem positiven Spanwinkel gar nicht erst entstehen.

Die HFAK setzte dahingehend eine Studie an und randete innerhalb einer Stunde 20 Stück MR-8-Produkte mit einem HSS-Fräser, Spanwinkel 14° (Abb. 5). Es entstanden erwartungsgemäß großflockige Späne. Allerdings berichteten die Beteiligten im geschlossenen Raum von hoher und die später Dazugekommenen von marginaler Geruchsbelastung. Insgesamt war man sich einig, die Geruchsbelastung sei geringer als beim Diamantrandan gleicher Größenordnung, wengleich immer noch von Geruchsbelastung gesprochen werden musste.

Dennoch ist die HSS-Frästechnik richtungsweisend: verwendet wird ein kleiner Fräserdurchmesser, der nur einen geringen Prozentsatz des Randungsabfalls in Späne verwandelt, während er sich CNC-gesteuert in die gewünschte Glasform einschneidet (Abb. 6). Der überwiegende Rest des Blankabfalls wird als „ganzstückiger Glasverschnitt“ abgeworfen. Geruchsbildende Moleküle können aus

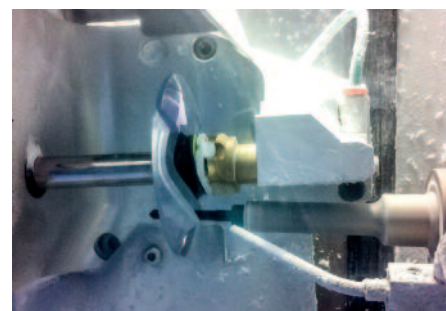


Abb. 6: Fräsvorgang des Mei Milling Compact Edgers; unten der Schafffräser, der Dreiachsen-CNC-gesteuert die Brillenlinsenform ausschneidet und gut sichtbar der Blankabfall, der nicht zerspannt wird. Foto: Stefan Mohme, Nika GmbH



Abb. 7: Produktion von Abfall, das rechte Bild zeigt einen vollständig zerspannten MR-Brillenglasrohling, links dagegen ist nur ein kleiner Bruchteil des Spanvolumens angefallen. Foto: Flo Bergmann

diesem Abfallanteil selbstverständlich nicht entstehen.

Der Produktionsleiter eines Brillenglaslieferanten im Großraum Koblenz berichtete, dass diese Technik selbst bei einer Randung von 90 hochbrechenden Brillenlinsen pro Stunde keinerlei faulige Gerüche emittiert. Die großflockigen Späne in geringerer Menge werden mit der Umgebungsluft abgesaugt und die Luft kann ungefiltert der Raumluft zurückgegeben werden. Aus der Abb.7 ist ersichtlich, wie groß das Spanvolumen anwächst, wenn ein ganzer Blank zerspannt wird (rechts im Bild) oder wie wenig Späne produziert werden, wenn ein Fräser CNC-gesteuert durch den ganzen Rohling gefahren wird (links im Bild). Da gleichzeitig bei schälender Arbeitsweise des HSS-Fräasers weniger Schwefelwasserstoffe produziert werden als bei Diamantschleiftechnik, ist eine Geruchsbelastung kaum oder gar nicht mehr gegeben.

Allerdings lassen sich solche Hochleistungs-Randbearbeitungsmaschinen wie der Mei Milling Compact Edger nicht universell in Ladengeschäften installieren. Diese Edger sind reine Randungsmaschinen für industrielle Brillenfertigungen und sind für große Stückzahlen ausgelegt. Silikatgläser lassen sich mit HSS-Fräsern nicht fertigen. Somit hat die universelle Verwendung von Diamantschleifscheiben durchaus ihren Sinn.

Hyperhochbrechung durch Metallatome?

Theoretisch wäre es möglich, die Brechzahlen hochbrechender Brillenlinsen durch weiteren Schwefelzusatz bis auf 1,8 zu erhöhen. Das Problem sind die Monomere, die mit Thio-Gruppen (Schwefelsubstituenten) ausgestattet sind, aber

extrem niedermolekular gehalten werden müssen, damit der Schwefelanteil hoch ist. Solche Monomere wären unter normalen Atmosphärendruck dampfförmig. Die Blanks ließen sich dann nur im Druckverfahren gießen, da die Monomere nur flüssig polyaddieren. Dies wäre mit enorm technischem Aufwand verbunden. Zudem kann eine organische Substanz nicht fast ausschließlich aus Schwefel bestehen.

Laut Monomerhersteller Mitsui ist es sehr schwierig, auf dieser traditionellen Weise transparente Kunststoffe zu erzeugen, deren Brechzahl wesentlich über 1,74 liegt. Mitsui Chemicals schlug daher im Jahre 2009 einen anderen Weg vor: „The potential of metal“. [4] Bei diesem Vorschlag werden Schwefelatome durch Metallatome ersetzt. Die Autoren benennen Zinnatome, die im Molekül eingebaut sind, damit Brechzahlen um 1,8 ermöglichen. Wenn es gelänge, spezifisch höher brechende Metallkationen zu verwenden, wären nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung laut Berechnung der Autoren sogar Brechzahlen von 1,85 bis 1,9 erreichbar, ohne dass faulige Gerüche beim Randan entstehen.

Allerdings hört sich das einfacher an, als es ist. Metallatome lassen sich nicht so ohne Weiteres in eine organische Kohlenstoffkette einbinden, zu groß ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall- und Nichtmetallatomen. Somit wäre die reine Kovalentbindung als primärer Zusammenhalt der Moleküle aufgehoben und Fragmente der Moleküle bekämen ionischen Charakter. Der Weg der reinen Organik würde damit verlassen, um den Weg der Komplexchemie (hier Metallorganik) einzuschlagen mit den entsprechenden Nachteilen: die Brillenlinsen werden schwerer; ein reiner organischer Kunststoff ist das nicht mehr.

Natürlich ist es für Chemiker faszinierend, gelöste Metall-Ionen mit organischen Liganden zu versehen, die als reaktionsfähige Monomere für ultrahochbrechende Kunststoffgläser Anwendung finden könnten. Aber Neuentwicklungen brauchen bekanntlich Zeit. Eine Anfrage bei Mitsu Chemicals im Februar 2014, inwieweit die Entwicklung innerhalb von viereinhalb Jahren gediegen ist, ergab die Antwort: geheim.

Zusammenfassung

Während Silikatgläser seit der Frühzeit der Augenoptik als hochbrechende Gläser geliefert werden konnten (Flintgläser mit einer Brechzahl größer als 1,6), sind hochbrechende Kunststoffe eine Erfindung der 90er Jahre. Bei hochbrechenden Kunstgläsern sind homogen verteilte Schwefelatome in der Matrix die Ursache für brechzahlerhöhende Wirkung. Die damit verbundenen Probleme sind die beim Randschleifen erzeugten Schwefelwasserstoffe, die unangenehme Gerüche hinterlassen. Es sind drei Möglichkeiten diskutiert und zum Teil umgesetzt worden, die Probleme zu minimieren: Parfum im Blank, Aktivkohlefilter in der Raumluftumwälzung oder HSS-Frästechnik. Mit dem MR 174 ist derzeit eine Schwelle in der Hochbrechung bei augenoptischen Kunststoffgläsern erreicht, die durch weitere Steigerung des Schwefelzusatzes kaum noch übertroffen werden kann. Ultrahochstbrechung für Kunststoffgläser ist derzeit noch ein Forschungsobjekt. Ob Entwicklungen mittelfristig auf dem Gebiet der Metallorganik erwartet werden können, wird die Zukunft zeigen. ■

Johannes Schweinem, Augenoptische Werkstoffe, Höhere Fachschule für Augenoptik Köln

Literatur

- [1] U.S. Patent Documents 3168545, 3884951, 3998866, 4689387, 5475074, Mitsui Toatsu Chemicals 1998.
- [2] Beuter L, Hahn S, Horn D, Schweinem J. Kunststoffe der Brillenoptik im Wandel der Zeit – Teil 3 Kratztestvergleich. DOZ 2000;3:32-37.
- [3] Schweinem J. Gedanken zur Nachhaltigkeit optischer Gläser Teil 2. Green-DOZ 2012;12:44-47.
- [4] Buisson J, Morijiri H. Is the sky the limit? MAFO 2009;4:16-19.
- [5] Schott-Desag-AG. Glasrezeptur auf Anfrage durch den Autor. Grünenplan 2001.