

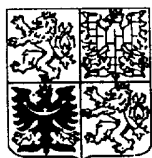
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 264

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **9024-88**

(22) Přihlášeno: **29. 12. 88**

(30) Právo přednosti:
29. 12. 87 FR 87/8718317

(40) Zveřejněno: **19. 10. 94**
(Věstník č. 10/94)

(47) Uděleno: **08. 12. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **18. 02. 98**
(Věstník č. 2/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 283/12

C 08 G 77/42

G 02 B 1/04

(73) Majitel patentu:

ELF ATOCHEM S.A., Puteaux, FR;

(72) Původce vynálezu:

He Xiongwei, Gangzhou, CN;

Herz Jean-Edouard, Barr, FR;

Meyer Guy, Strasbourg, FR;

Widmaier Jean-Michel, Strasbourg, FR;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Polymerní materiál tvořený dvěma
interpenetrovanými polymerními sítěmi
a způsob výroby výrobku z tohoto
polymerního materiálu**

(57) Anotace:

Polysiloxanová síť (1) polymerního materiálu je tvořena (1a) alespoň jedním α,ω -dihydroxylovaným polydimethylsiloxanem a/nebo α,ω -dihydroxylovaným poly(dimethyldifenyl)siloxanem obsahujícím alespoň 70 % dimethylsiloxanových strukturních jednotek, (1b) zesíťovacím činidlem a/nebo činidlem pro tvorbu můstků zajišťujícím zesíťování a vazbu mezi oběma sítěmi a (1c) polykondenzačním katalyzátorem. Akrylová síť (2) je tvořena (2a) alespoň jedním (meth)akrylovým monomerem neobsahujícím hydrofilní funkční skupinu, případně (2b) zesíťovacím činidlem, a (2c) iniciátorem radikálové polymerace. Polymerační směs dále obsahuje inhibitor tvorby volných radikálů, umožňující přednostně vznik sítě (1) před sítí (2). Polymerní materiál může být použit na výrobky různých forem, jejichž způsob výroby je rovněž popsán.

CZ 283 264 B6

Polymerní materiál tvořený dvěma interpenetrovanými polymerními sítěmi a způsob výroby výrobku z tohoto polymerního materiálu

5 Oblast techniky

Vynález se týká jednak polymerního materiálu s interpenetrovanou polysiloxanovou a polyakrylovou sítí a jednak způsobu výroby výrobků z tohoto polymerního materiálu.

10

Dosavadní stav techniky

V chemii polymerů jsou známy interpenetrované polymerní sítě (IPN), které jsou výsledkem vzájemného spojení dvou polymerů v důsledku spojení jejich řetězců můstky, přičemž každý z uvedených dvou polymerů je v podstatě zesíťován sám se sebou.

15

Jinak je známo, že organopolysiloxany, například polydimethylsiloxany (PDMS), mají mimořádné fyzikálně-chemické vlastnosti, ze kterých lze uvést zejména nízkou teplotu skelného přechodu, velkou ohebnost, malou smáčivost a zvýšenou propustnost pro plyny. Z toho se usuzovalo, že tyto vlastnosti by mohly vést k zajímavým vlastnostem těchto polymerů, majících interpenetrovanou strukturu. A tak byly tedy podniknuty studie polymerů s interpenetrovanou strukturou na bázi organopoly-siloxanů.

20

Francouzská patentová přihláška 2 270 289 a její dodatek 2 365 606 orientované tímto směrem popisují způsob výroby tvarovaných těles, zejména kontaktních čoček, na bázi interpenetrované struktury hydrofobního a hydrofilního polymeru, přičemž hydrofobní síť byla vytvořena zesíťováním organopolysiloxanových předpolymerů obsahujících funkční vinylové skupiny, zatímco hydrofilní síť byla vytvořena polymerací monoesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové majících alespoň jednu funkční hydrofilní skupinu.

30

Podobně se evropská patentová přihláška 19 738 týká způsobu výroby kontaktních čoček polymerací hydroxyalkyl/methakrylátu prostřednictvím volných radikálů v přítomnosti polyorganosiloxanu ve styku s povrchem konvexní formy.

35

Vynález navrhuje polymerní materiál tvořený interpenetrovanou polysiloxano-polyakrylovou strukturou, který má dobrou vyváženost mechanických a optických vlastností, a který může být tvarován do předmětů rozličných tvarů, přičemž může být tento materiál získán v transparentní formě v závislosti na volbě výchozích složek. Výrobky z tohoto materiálu mají dodatečné dobré vlastnosti, které jsou odvozené od polysiloxanové sítě, a sice malou povrchovou smáčivost a hladký povrch, který může být v případě poškrábání rekonstituován do původního stavu jednoduše zahřátím.

40

Podstata vynálezu

45

Podstata polymerního materiálu tvořeného dvěma interpenetrovanými polymerními sítěmi, z nichž jedna je polysiloxanová síť (1) a druhá je akrylová síť (2), podle vynálezu spočívá v tom, že síť (1) je připravitelná z

50

(1a) alespoň jednoho polymerního prekursoru o molekulové hmotnosti 300 až 30.000 zvoleného ze skupiny zahrnující α,ω -dihydroxylované polydimethylsiloxany a α,ω -dihydroxylované poly(dimethyldifenyl) siloxany obsahující alespoň 70 % dimethylsiloxanových strukturních jednotek

a

(1b) účinného množství alespoň jednoho zesíťovacího činidla polymeru nebo polymerů, vytvořeného nebo vytvořených z (1a) a/nebo alespoň jednoho činidla pro tvorbu můstků, určeného k zajištění zesíťování tohoto polymeru nebo těchto polymerů a vytvářejícího také vazbu mezi sítí (1) a sítí (2) ,

a síť (2) je připravitelná z

(2a) alespoň jednoho základního akrylového nebo methakrylového monomeru neobsahujícího funkční hydrofilní skupinu ,

přičemž polymerní materiál dále obsahuje

(1c) alespoň jeden polykondenzační katalyzátor, který byl použit pro tvorbu sítě (1) ,

(2c) alespoň jeden iniciátor radikálové polymerace, který byl použit pro tvorbu sítě (2) ,

a

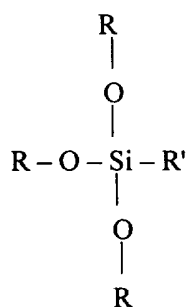
(I) alespoň jeden inhibitor tvorby volných radikálů v poměru 0,1 až 0,2 % hmotnostních, vztaženo na monomer(y) (2a).

Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že se pro vytvoření sítě (2) použije

(2b) účinné množství alespoň jednoho zesíťovacího činidla monomeru nebo monomerů (2a).

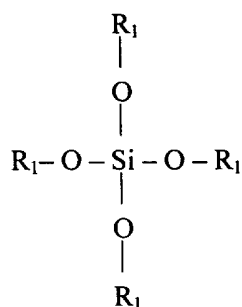
Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že zesíťovací činidlo (1b) se zvolí ze skupiny zahrnující

- trialkoxysilany obecného vzorce



kde

R znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a
 R' znamená vodík, methylovou nebo ethylovou skupinu,
 – tetraalkyloxysilany obecného vzorce

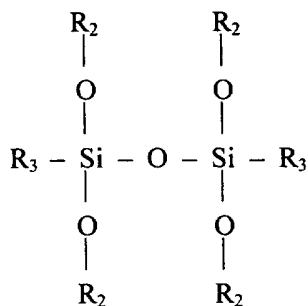


kde

R_1 znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu a butylovou skupinu,

jakož i

- sloučeniny obecného vzorce



kde

R_2 znamená methylovou skupinu a

R_3 znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu.

Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že činidlo pro tvorbu můstků (1b) je zvoleno ze skupiny zahrnující trialkylsilany obsahující nenasycenou skupinu.

Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále spočívá v tom, že složka (2b) je přítomna v množství nanejvýš rovném 10 % hmotnostních, vztaženo na monomer(y) (2a), a je zvolena ze skupiny zahrnující di- nebo polyvinylové sloučeniny, di- nebo polyestery nenasycených mono- nebo polykarboxylových kyselin s polyoly, bis(meth)akrylamidy, karbamylestery, di- nebo poly(meth)allylethery polyolů, di- nebo polyallylestery polykarboxylových kyselin, estery nenasycených mono- nebo polykarboxylových kyselin s mono(meth)allylethery polyolů, jakož i N-methylol(meth)akrylamid a glycidyl(meth)akrylát.

Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že katalyzátor (1c) je zvolen ze skupiny zahrnující organické soli cínu, zinku a železa a titaničitany.

Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že inhibitor (I) je zvolen ze skupiny zahrnující stericky bráněné fenoly, hydrochinon a benzofenon.

Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že složka (1b) je přítomna v takovém množství, že poměr počtu funkcí zajišťujících tvorbu sítě uvedené složky (1b) k počtu funkcí SiOH předpolymeru (1a) je roven 1 až 4.

- 5 Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že složky (1a) a (2a) jsou přítomny ve hmotnostním poměru 5/95 až 95/5.

Podstata polymerního materiálu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že obsahuje účinné množství alespoň jedné přísady zvolené ze skupiny zahrnující činidla omezující délku řetězců, ohnivzdorné přísady, pigmenty rozpustné v monomerech (2a), činidla absorbující ultrafialové záření a činidla usnadňující vyjímání odlitků z formy.

Způsob výroby výrobku z polymerního materiálu podle vynálezu spočívá v tom, že se

- 15 (I) v prvním stupni smísí všechny složky sítě (1) a (2), přičemž jako poslední se přidává složka (1c) do uvedené směsi, která rovněž obsahuje určité množství inhibitoru (I) tvorby volných radikálů, které je dostatečné k tomu, aby se na počátku výroby zabránilo tvorbě volných radikálů účinkem iniciátoru (2c), které by kombinací s katalyzátorem (1c) anihilovaly katalytické vlastnosti tohoto katalyzátoru, tj. 0,1 až 20 0,2 % hmotnostního takového inhibitoru (I), vztaženo na monomer(y) (2a), aby se umožnila přednostní tvorba sítě (1) před tvorbou sítě (2),

(II) načež se ve druhém stupni zavede získaná směs při teplotě místnosti do formy,

- 25 (III) ve třetím stupni, když směs zavedená do formy vytvořila gel, se zvýší teplota na hodnotu asi 40 až 80 °C a

(IV) ve čtvrtém stupni se směs zpolymerovaná ve formě nechá vychladnout, načež se výrobek z formy vyjme.

- 30 Podstata způsobu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že směs získaná v prvním stupni se odplyní za vakua dříve, než se ve druhém stupni zavede do formy.

- 35 Podstata způsobu podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že se polymerace ve třetím stupni provádí po dobu asi 2 až 60 hodin.

Podstata výrobku podle vynálezu spočívá v tom, že je získán z výše uvedeného polymerního materiálu.

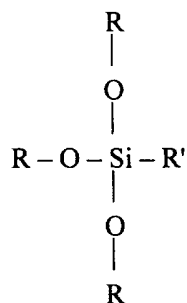
- 40 Podstata výrobku podle vynálezu dále výhodně spočívá v tom, že je případně transparentní a má tvar desek, fólií a filmů.

A) Složky sítě (1)

- 45 Jako složky (1a) se zvolí zejména polydimethylsiloxan nebo polydimethyldifenylsiloxan s molekulovou hmotností mezi asi 300 a 30 000, s výhodou s molekulovou hmotností nižší než asi 5000. V případě, že se použije α , ω -dihydroxylovaného polydimethyldifenylsiloxanu, obsahuje tento polydimethyldifenylsiloxan s výhodou alespoň 85 % dimethylsiloxanových struktur-
ních jednotek. Složkami /1a/, kterým je dáвана přednost, jsou nicméně polydimethylsiloxany
50 s molekulovou hmotností nižší než 5000.

Jakožto zesíťovací činidlo /1b/ je možné použít zejména :

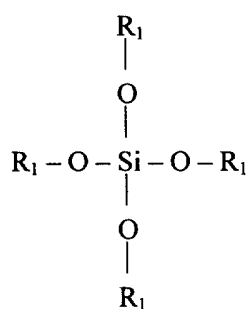
- trialkyloxysilany obecného vzorce :



ve kterém R znamená methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu a

R' znamená vodík, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

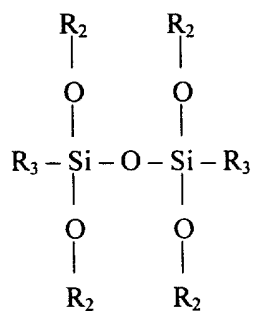
- tetraalkyloxysilany obecného vzorce.



ve kterém R₁ znamená methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu a butylovou skupinu,

jakož i

- sloučeniny obecného vzorce :



ve kterém R_2 znamená methylovou skupinu

a

R_3 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu.

5 Jakožto činidla pro tvorbu můstků /1b/ se použije zejména trialkyloxysilanu obsahujícího nenasycenou skupinu, jako například vinylovou skupinu, akrylovou skupinu, methakrylovou skupinu a allylovou skupinu.

10 Složka /1b/ se použije v takovém množství, že poměr počtu funkcí zajišťujících tvorbu sítě uvedené složky /1b/ k počtu funkcí SiOH předpolymeru /1a/ neboli stechiometrický poměr K tvorby sítě /1/ leží v rozmezí od 1 do 4.

15 Pokud jde o katalyzátor /1c/, s výhodou se tento katalyzátor volí ze skupiny zahrnující organické soli cínu, zinku a železa, jakož i titaničitany. S výhodou se použije oktoát cínatý. Katalyzátor /1c/ se s výhodou použije v množství asi 0,5 až 2,5 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost polymerního materiálu s interpenetrovanou strukturou.

B/ Složky sítě /2/

20 Pokud jde o základní akrylové a methakrylové monomery /2a/, volí se tyto monomery zejména ze skupiny zahrnující alkyakryláty a alkylmethakryláty C_1-C_{12} . S výhodou se používá methylmethakrylát.

Síť /2/ může případně obsahovat :

25 /2d/ alespoň jeden kopolymerovatelný ethylenicky nenasycený monomer, který může být zejména zvolen ze skupiny zahrnující vinylaromatické uhlovodíky, jako například styren, α -methylstyren, terc. butyl styren a vinyltoluen, a imidy, jako například N-fenylmaleinimid.

30 V případě, že se přidávají tyto komonomery, potom jsou přítomné v celkovém množství, které je s výhodou nejvýše rovné asi 20 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost základních monomerů /2a/.

35 Pokud jde o složku /2b/, je tato složka přítomna zejména v množství nejvýše rovném asi 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů /2a/; tato složka se volí zejména ze skupiny zahrnující:

- sloučeniny mající alespoň dvě polymerovatelné dvojné vazby,

a

40 - sloučeniny mající alespoň jednu polymerovatelnou dvojnou vazbu a alespoň jednu funkční skupinu reaktivní s akrylovým monomerem a případně jeho komonomerem v případě, že je tento komonomer přítomen.

45 Jakožto příklady sloučenin majících alespoň dvě polymerovatelné dvojné vazby a použitelných jako složky /2b/ je možné uvést :

/a/di- nebo polyvinylové sloučeniny, jako například zejména:

divinylbenzen,

divinyltoluen,

50 divinylxylen,

divinylether,

divinylaceton a

trivinylbenzen;

5 /b/di- nebo polyestery nenasycených mono- nebo polykarboxylových kyselin s polyoly, jako například estery di- nebo tri/meth/akrylových kyselin s polyoly /jakými jsou například ethylenglykol, trimethylolpropan, glycerin, polyoxyethylenglykoly, polyoxypropylenglykoly/, nenasycené polyestery /které mohou být získány reakcí libovolného z výše uvedených polyolů s nenasycenou kyselinou, jakou je například kyselina maleinová/, atd. ;

10 /c/ bis/meth/akrylamidy, jako například N,N-methylenbisakrylamid;

15 /d/ karbamylestery, které mohou být získány uvedením v reakci polyisokyanátů /jakými jsou například toluendiisokyanát, hexamethylendiisokyanát, 4,4-difenylnmethandiisokyanát, atd. a předpolymery obsahující skupinu NCO, získané uvedením v reakci jednoho z uvedených diisokyanátů se sloučeninami obsahujícími aktivní atomy vodíku/ s monomery obsahujícími hydroxylové skupiny. Takovými estery jsou zejména estery kyselin di/meth/akrylových, které mohou být získány uvedením v reakci dříve uvedených diisokyanátů s hydroxyethyl/meth/akrylátem;

20 /e/ poly/meth/allylethery nebo di/meth/allylethery polyolů, jakými jsou například alkylenglykoly, glyceriny, polyalkylenglykoly, polyoxyalkylenpolyoly a glycidy/, jako například diallylether polyethylenglykolu, allylskrob a allylcelulóza;

25 /f/ di- nebo polyallylestery polykarboxylových kyselin, jako například diallylftalát nebo diallyladipát;

30 /g/ estery nenasycených mono- nebo polykarboxylových kyselin s mono/meth/allylethery polyolů, jako například ester kyseliny /meth/akrylové s monoallyletherem polyethylenglykolu.

35 Jakožto příklady sloučenin majících alespoň jednu polymerovatelnou dvojnou vazbu a alespoň jednu funkční skupinu reaktivní s monomerm /1a/ a případně s jeho komonomerm je možné uvést N-methylol/meth/akrylamid a glycidyl/meth/akrylát.

Jakožto složky /2b/, kterým je dáována přednost, lze uvést :

35 hexandioldi/meth/akrylát,
neopentylglykoldi(meth)akrylát,
mono-, di- nebo triethylenglykoldi(meth)akrylát
a butandioldi(meth)akrylát,
40 trimethylolpropantri(meth)akrylát a
pentaerytritoltri(meth)akrylát, jakož i
pentaerytritoltetra(meth)akrylát.

45 Iniciátor radikálové polymerace (2c) může být zvolen ze skupiny zejména zahrnující persířany, peroxidy, hydroperoxidy a diazosloučeniny, jako například azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis-(dimethyl-2,4-valeronitril), 1,1'-azobis-1-cyklohexankarbonitril, perbenzoát terc.butylnatý a peroxyisopropylkarbonát terc.butylnatý; když se jako iniciátoru použije persířanu alkalického kovu, potom může být tento iniciátor použit v kombinaci s alespoň jednou redukční látkou zvolenou ze skupiny zahrnující polyhydrofenoly, siřičitan sodný, hydrogensířičitan sodný,
50 dimethylaminopropionitril, diazomerkaptany a ferrikyanidy.

Iniciátor a případně redukční látka mohou být použity v množství asi 0,1 až 2 % hmotnosti, vztaženo na množství akrylového nebo methakrylového monomeru (2a) přítomné ve směsi. Uvedený hmotnostní rozsah platí pro každou z obou látek, tj. iniciátor a redukční látku zvlášť.

C) Inhibitor (I)

Jako inhibitoru (I) může být použito klasických inhibičních sloučenin, jakými jsou například
 5 stéricky bráněné fenoly, zejména 4-terc.butylpyrokatechin a 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol, hydrochinon a benzofenon, Inhibitor (I) se výhodně použije v množství asi 0,1 až 0,2 % hmotnosti, vztaženo na hmotnostní množství monomeru nebo monomerů (2a).

Jestliže se inhibitor použije v množství menším než 0,1 % hmotnosti, potom není zajištěna
 10 ochrana katalyzátoru (1c), tzn. že není zajištěna tvorba sítě (1); jestliže se na druhé straně inhibitor (I) použije v množství vyšším než 0,2 % hmotnosti, potom je třeba čekat velmi dlouho na okamžik, kdy se tvoří gel (obecně asi 0,3 až 2 hodiny), takže je zbytečné překračovat uvedenou horní mezní hodnotu 0,2 %.

15 D) Případné přísady

Polymerní materiál podle vynálezu může také obsahovat :

- 20 - účinné množství alespoň jednoho činidla omezujícího délku řetězců, které může být zvoleno ze skupiny zahrnující zejména di-nenasycené monocyklické terpeny a mono-nenasycené bicyklické terpeny; s výhodou činí množství uvedeného činidla omezujícího délku řetězců asi 0,05 až 1 % hmotnosti, vztaženo na celkové hmotnostní množství monomeru (2a) ;
- 25 - účinné množství alespoň jednoho ohnivzdorného činidla; ve funkci tohoto činidla mohou být zejména použity tribromfenylmethakrylát a organofosforové sloučeniny, jakými jsou například sloučeniny popsané v evropském patentovém spise EP-A 117 174 a ve francouzském patentovém spise FR-A 2 567 127;
- 30 - účinné množství alespoň jednoho pigmentu rozpustného v monomeru nebo monomerech (2a) ;
- účinné množství alespoň jednoho činidla absorbujícího ultrafialové záření, výhodně zvoleného tak, aby toto činidlo nebylo schopné reakce se složkami a/nebo katalyzátory uvedené směsi a
- 35 - účinné množství alespoň jednoho činidla usnadňujícího vyjímání výrobku z formy, zvoleného například ze skupiny zahrnující kyselinu stearovou, dioktylsulfosukcinát sodný a organické estery kyseliny fosforečné (jako například produkt Phosphac Dion dostupný u firmy Protex); toto činidlo se obecně používá v množství asi 0,01 až 2 hmotnostní %, vztaženo na celkové množství akrylového nebo methakrylového monomeru (2a) přítomné ve směsi; použití tohoto činidla usnadňujícího vyjmutí výrobku z formy se obzvláště doporučuje v případě, kdy je
- 40 použitá forma vytvořena z minerálního skla nebo kdy je žádoucí získat transparentní ploché desky mající dokonalý stav povrchu.

E) Způsob podle vynálezu

45 Jak již bylo uvedeno, spočívá první stupeň způsobu podle vynálezu v pouhém smísení všech složek obou sítí při okolní teplotě, přičemž se dbá toho, aby katalyzátor (1c) byl do směsi zaveden až v posledním okamžiku.

Ve druhém stupni způsobu podle vynálezu se směs, získaná v prvním stupni a případně
 50 odplyněná, zavede při okolní teplotě do formy.

V případě, že je žádoucí získat odlévané desky, potom může být použito forem stejného typu, jakého se používá při výrobě polymethylmethakrylátu. Tyto formy jsou tvořeny dvěma

- skleněnými deskami, které jsou vzájemně oddáleny obvodovým jhem. V sestavě formy jsou uvedené desky drženy uzavíracími sponkami formy. Forma se připraví k odlévání tak, že se mezi uvedené dvě desky uspořádá uvedené distanční jho a desky se sevrou uvedenými uzavíracími sponkami na třech stranách. Na zbývajících straně se mezi desky vsune trubka, kterou se do vnitřku formy zavádí odlévaná směs.
- Po naplnění formy odlévanou směsí se forma sevře uzavíracími sponkami i na zbývajících čtvrté straně a obsah formy se odplyní.
- V průběhu polymeračního cyklu je forma vystavena změnám objemu, které jsou důsledkem změn objemové hmotnosti reakční směsi, ke kterým dochází v závislosti na teplotě a stupni polymerace. Tyto objemové změny jsou částečně eliminovány uvedeným obvodovým jhem.
- Za účelem příznivého ovlivnění vyjímání odlitých desek z uvedené formy může být výhodné použít formu vytvořenou z upraveného minerálního skla, například z minerálního skla, pokrytého vrstvou minerálního charakteru, jako například vrstvou oxidu kovu vytvrzenou pyrolýzou.
- Aby se kromě toho zabránilo tomu, aby tvorba sítí (1) a (2) nezačala před požadovaným okamžikem, může být výhodné použít formu, vytvořenou z materiálu, umožňujícího vyhnout se fotokatalýze polymerace jednoho nebo druhého z přítomných monomerů.
- Forma použitá při způsobu podle vynálezu musí kromě toho být odolná proti maximální teplotě reakční směsi. Dále její materiál nesmí reagovat s tekutou vsázkou ani v ní nesmí být rozpustný. Vhodné formy použitelné při způsobu podle vynálezu jsou tedy zhotoveny z materiálů, jakými jsou například polyethylen, polypropylen, polyethyltereftalát, silikonové elastomery, teflon a kovy, jako například hliník, měď a nikl nebo slitiny, jako například mosaz nebo nerezavějící ocel. Kovová forma je obzvláště výhodná při způsobu podle vynálezu v případě, kdy se způsob podle vynálezu provádí kontinuálním způsobem, jako například v zařízení, kterým je lící stroj pro kontinuální odlévání desek.
- Výrobek podle vynálezu nemusí mít vždy plochý tvar, ale může mít i jiné tvary, přičemž je samozřejmé, že pro odlévání takovýchto neplochých výrobků se použije příslušných obvyklých forem.
- Tak například při výrobě kontaktních čoček je možné formovat tyto kontaktní čočky odléváním reakční směsi přímo do formy vhodného tvaru za použití techniky normálního nebo odstředivého lití.
- Když jsou všechny složky systému ve formě, vytvoří se nejdříve gel, který ukazuje na skutečnost, že se vytvořila elastomerní síť (1). Potom, když se forma zahřeje (třetí stupeň způsobu podle vynálezu), vytvoří iniciátor volných radikálů (2c) vzdor přítomnosti inhibitoru (1) dostatečné množství radikálů umožňující průběh polymerace ještě před započatím tvorby sítě (2).
- Pokud jde o délku tohoto třetího stupně, je možné uvést, že celková doba tohoto třetího stupně výhodně leží v rozsahu mezi asi 2 a asi 60 hodinami (za atmosférického tlaku).
- Po vyjmutí výrobku z formy obecně následuje temperování při teplotě alespoň rovné 70 °C, které se případně provádí za vakua.
- V případě, že je žádoucí vyrobit transparentní výrobky (organická skla), použije se složka (1a) s nízkou molekulovou hmotností a/nebo se zvýší stechiometrický poměr tvorby sítě (1) (poměr K) a/nebo se vytvoří roubovací kovalentní vazby mezi sítěmi (1) a (2) použitím činidla pro tvorbu můstků, které již bylo definováno výše. V každém případě je třeba nalézt určitý kompromis, aby se zamezilo tomu, že materiál získá průhlednost za cenu toho, že ztratí pružnost.

Průhlednost stanovená měřením propustnosti světla (norma ASTM D 1003) může v tomto případě dosáhnout hodnot až 90 %.

- 5 Výrobky získané způsobem podle vynálezu mají rovněž velmi zajímavé povrchové vlastnosti, z nichž převládají vlastnosti sítě (1) a to až je složení polymerního materiálu s intrapenetrovanou strukturou podle vynálezu jakékoliv. Povrchová vrstva výrobku získaného způsobem podle vynálezu je tvořena vrstvou polymeru sítě (1) mající tloušťku asi 5 nm. Proto je smáčivost těchto výrobků, zejména vodou, velmi nízká.

10 Kromě toho bylo ověřeno, že v případě, že se odstraní tato povrchová vrstva abrazí, zvýší se povrchová energie, přičemž se však hodnota povrchové energie vrátí po určitém časovém úseku (12 měsíců) zpět na svoji původní hodnotu. Rovněž bylo ověřeno, že deska, která byla vystavena abrazi a potom ohřáta, získá potom velmi rychle svojí výchozí hodnotu povrchové energie.

15 Jestliže se tedy z materiálu podle vynálezu vyrobí transparentní produkty typu "organických skel", mají tyto výrobky výhodu spočívající v tom, že v případě jejich povrchového poškrábání je možné stav jejich povrchu obnovit krátkodobým ohřátím.

20 Způsob podle vynálezu umožňuje mezi jinými také zhotovení litých desek s vysokou odolností proti nárazu, jakož i fólií a filmů. Tloušťka takto získaných výrobků se může pohybovat mezi 1/10 milimetru a 50 mm.

25 Uvedené lité desky zhotovené způsobem podle vynálezu nachází obzvláště důležité uplatnění při realizaci zasklených ploch, veřejných poutačů a reklam, jakož i neprůstředné desky, použitelné v rozličných odvětvích občanské bezpečnosti. Po ohnutí nebo vyklenutí mohou být tyto desky rovněž použity v externí orthopedii.

30 V následující části popisu budou detailněji a pouze z ilustrativních a nikoliv omezujících důvodů popsány různé výroby litých desek způsobem podle vynálezu. Jednotlivé použité reaktivní složky budou dále uváděny pod následujícími zkratkami :

PDMS	α , ω -disilanolpolydimethylsiloxan
MMA	methylnmethakrylát
35 TEOS	tetraethylorthosilikát
TMSPM	trimethoxysilylpropylmethakrylát
OcSn	oktoát cínatý
TRIM	trimethylpropantrimethakrylát
AIBN	azobisisobutyronitril
40 TBPC	4-terc.butylpyrokatechin.

Způsobem podle vynálezu se připraví šestnáct (příklady 1 až 16) litých desek za použití následujícího postupu :

45 Za účelem dokonalého zhomogenizování se promíchá reakční směs tvořená všemi reakčními složkami odpovídajícími danému složení s výjimkou katalyzátoru OcSn; potom se přidá tento katalyzátor, který umožní započítí tvorby sítě (1). Po dokonalé inkorporaci katalyzátoru do reakční směsi intenzivním mícháním se nastříkne rezultující směs do formy tvořené dvěma skleněnými deskami a obvodovým jhem tloušťky asi 3,5 mm.

50 Forma se potom nechá při teplotě okolí a za nepřístupu světla po dobu dvou hodin, načež se vyhřeje na teplotu 60 °C a na této teplotě se udržuje prostřednictvím vodní lázně (termostatované) po dobu ještě dalších dvou hodin vzhledem k iniciaci tvorby sítě (2). Potom se forma

přenesení do sušárny nastavené na teplotu 90 °C a zde se nechá při této teplotě po dobu 12 hodin. Po vyjmutí desky z formy se tato deska ještě temperuje při teplotě 120 °C po dobu 3 hodin za vakua.

- 5 Z šestnácti rozličných směsí byly takto připraveny desky, u kterých se potom stanoví průhlednost (norma ASTM D 1003), jakož i povrchová energie rezultující desky, povrchová energie po abrazi a povrchová energie po abrazi a po tepelné temperaci (metodou kapkového úhlu).

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

10

Tabulka

Číslo příkladu	PDMS/PMMA(1)	PDMSI(2)	PDMS2(3)	TEOS	TMSPM(4)	K	OcSn	MMA	TRIM	AIBN	TBPC	T(5)	(6) $\gamma_{s,o}$ (ml/m ²)	(7) $\gamma_{s,ab}$ (ml/m ²)	(8) $\gamma_{s,ab,tr}$ (ml/m ²)
1	30/70	24,9		0,6		1	2,1	56,7	3,0	0,3	0,06	0	25	35	24
2	50/50	39,2		1,0		1	2,0	38,3	2,0	0,2	0,04	0	24		
3	60/40	17,6		0,4		1	0,8	11,4	0,6	0,06	0,01	0	24		
4	85/15	49,8		1,2		1	1,6	8,6	0,5	0,04	0,01	0	24		
5	30/70	9,9		0,7		3	0,9	23,6	1,2	0,1	0,02	17			
6	7,5/92,5	7,8			0,6	2	2,2	98,3	5,2	0,5	0,1	1			
7	10/90	10,4			0,8	2	2,2	95,9	5,0	0,5	0,1	24	28	48	27
8	30/70	25,0			2,0	2	2,2	61,0	3,2	0,3	0,06	45			
9	30/70	9,1			1,4	4	0,8	22,4	1,2	0,1	0,02	62			
10	70/30	51,9			4,1	2	2,0	23,0	1,2	0,1	0,02	46			
11	10/90		9,9	1,2		1	2,2	94,4	5,0	0,5	0,1	1	31	48	31
12	20/80		19,8	2,4		1	2,2	84,1	4,4	0,4	0,1	42			
13	5/95		4,7		1,8	2	2,6	117,2	6,1	0,6	0,1	88	38		
14	10/90		2,2		0,8	2	0,6	26,4	1,4	0,1	0,02	85	35	50	36
15	30/70		11,8		4,6	2	1,0	36,7	1,9	0,2	0,04	85	32	46	31
16	50/50		12,4		4,8	2	0,6	16,3	0,9	0,09	0,02	81	31	41	30

Poznámky:

- (1) hmotnostní poměr
- (2) α,ω -disilanolpolydimethylsiloxan s Mn 4200
- (3) α,ω -disilanolpolydimethylsiloxan a Mn 860
- (4) K: poměr počtu funkcí Si-OC₂H₅ tetraethylortosilikátu k počtu funkcí Si-OH α,ω -disilanolpolydimethylsiloxanu (nebo stechiometrický poměr tvorby sítě α,ω -disilanolpolydimethylsiloxanu)
- (5) světelná propustnost polymerního materiálu (λ – 700 nm) s interpenetrovanou strukturou, měřenou na vzorcích, které mají tloušťku $3,5 \pm 0,2$ mm
- (6) původní povrchová energie syntetizovaného polymerního materiálu s interpenetrovanou strukturou ($\gamma_{s,o}$)
- (7) povrchová energie téhož polymerního materiálu s interpenetrovanou strukturou potom, co byl podroben povrchové abrazi v rozsahu alespoň 100 μ m ($\gamma_{s,ab}$)
- (8) povrchová energie téhož polymerního materiálu s interpenetrovanou strukturou po abrazi a potom, co byl podroben temperování při teplotě 120 °C po dobu alespoň dvou hodin.
- Získané výsledky týkající se povrchových energií ukazují na skutečnost, že ve všech případech je možné provést obnovení případně poškrábaného povrchu zahřátím.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polymerní materiál tvořený dvěma interpenetrovanými polymerními sítěmi, z nichž jedna je polysiloxanová síť (1) a druhá je akrylová síť (2), kde síť (1) je připravitelná z:
- (1a) alespoň jednoho polymerního prekursoru o molekulové hmotnosti 300 až 30 000 zvoleného ze skupiny zahrnující
- α,ω -dihydroxylované polydimethylsiloxany a
 α,ω -dihydroxylované poly(dimethyldifenyl)siloxany
 obsahující alespoň 70 % dimethylsiloxanových strukturních jednotek a
- (1b) účinného množství alespoň jednoho zesíťovacího činidla polymeru nebo polymerů, vytvořeného nebo vytvořených z (1a) a/nebo alespoň jednoho činidla pro tvorbu můstků, určeného k zajištění zesíťování tohoto polymeru nebo těchto polymerů a vytvářejícího také vazbu mezi sítí (1) a sítí (2), a síť (2) je připravitelná z:
- (2a) alespoň jednoho základního akrylového nebo methakrylového monomeru neobsahujícího funkční hydrofilní skupinu, přičemž polymerní materiál dále obsahuje
- (1c) alespoň jeden polykondenzační katalyzátor, který byl použit pro tvorbu sítě (1),

(2c) alespoň jeden iniciátor radikálové polymerace, který byl použit pro tvorbu sítě (2) a

(I) alespoň jeden inhibitor tvorby volných radikálů v poměru 0,1 až 0,2 % hmot., vztaženo na monomer(y) (2a).

5

2. Polymerní materiál podle nároku 1, ve kterém se pro tvoření sítě (2) použije

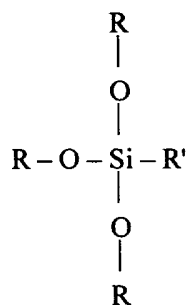
(2b) účinné množství alespoň jednoho zesíťovacího činidla monomeru nebo monomerů (2a).

10

3. Polymerní materiál podle nároku 1, kde zesíťovací činidlo (1b) se zvolí ze skupiny zahrnující:

-trialkyloxysilany obecného vzorce

15



20

25

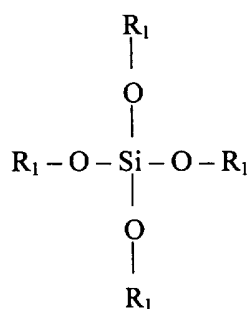
ve kterém

R znamená methylovou nebo ethylovou skupinu a

30 R' znamená vodík, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

-tetraalkyloxysilany obecného vzorce

35

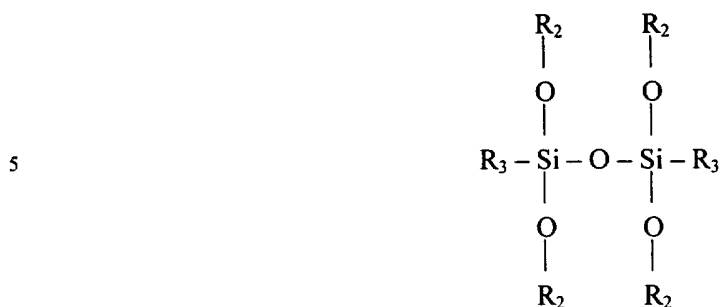


40

45 ve kterém

R₁ znamená methylovou, ethylovou skupinu, propylovou skupinu a butylovou skupinu, jakož i

50 – sloučeniny obecného vzorce:



ve kterém

R₂ znamená methylovou skupinu a

R₃ znamená methylovou nebo ethylovou skupinu.

15

4. Polymerní materiál podle nároků 1 až 3, kde činidlo pro tvorbu můstků (1b) je zvoleno ze skupiny zahrnující trialkyloxysilany obsahující nenasycenou skupinu.

20

5. Polymerní materiál podle nároku 2 až 4, kde složka (2b) je přítomna v množství nanejvýš rovném 10 % hmot., vztaheno na monomer(y) (2a), a je zvolena ze skupiny zahrnující di- nebo polyvinyllové sloučeniny, di- nebo polyesteru nenasycených mono- nebo polykarboxylových kyselin s polyoly, bis(meth)akrylamidy, karbamylestery, di- nebo poly(meth)allylethery polyolů, di- nebo polyallylesteru polykarboxylových kyselin, estery nenasycených mono- nebo polykarboxylových kyselin a mono(meth)allylethery polyolů, jakož i N-methylol(meth)akrylamid a glycidyl(meth)akrylát.

25

6. Polymerní materiál podle nároků 1 až 5, kde katalyzátor (1c) je zvolen ze skupiny zahrnující organické soli cínu, zinku a železa a titaničitany.

30

7. Polymerní materiál podle nároků 1 až 6, kde inhibitor (I) je zvolen ze skupiny zahrnující stericky bráněné fenoly, hydrochinon a benzofenon.

35

8. Polymerní materiál podle nároků 1 až 7, kde složka (1b) je přítomna v množství, kdy poměr funkcí zajišťujících tvorbu sítě uvedené složky (1b) k počtu funkcí SiOH předpolymeru (1a) je roven 1 až 4.

9. Polymerní materiál podle nároků 1 až 8, kde složky (1a) a (2a) jsou přítomné ve hmotnostním poměru 5:95 až 95:5.

40

10. Polymerní materiál podle nároků 1 až 9, obsahující účinné množství alespoň jedné přísady zvolené ze skupiny zahrnující činidla omezující délku řetězců, ohnivzdorné přísady, pigmenty rozpustné v monomerech (2a), činidla absorbující ultrafialové záření a činidla usnadňující vyjímání odlitků z formy.

45

11. Způsob výroby výrobku z polymerního materiálu podle nároků 1 až 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se

50

(I) v prvním stupni smísí všechny složky sítě (1) a (2), přičemž jako poslední se přidává složka (1c) do uvedené směsi, která rovněž obsahuje určité množství inhibitoru (I) tvorby volných radikálů, které je dostatečné k tomu, aby se na počátku výroby zabránilo tvorbě volných radikálů účinkem iniciátoru (2c), které by kombinací s katalyzátorem (1c) anihlovaly katalytické

vlastnosti tohoto katalyzátoru, tj. 0,1 až 0,2 % hmot. takového inhibitoru (I), vztaženo na monomer(y) (2a), aby se umožnila tvorba sítě (1) před tvorbou sítě (2),

(II) načež se ve druhém stupni zavede získaná směs při teplotě místnosti do formy,

5

(III) ve třetím stupni když směs zavedená do formy vytvořila gel, se zvýší teplota na hodnotu 40 až 80 °C a

10

(IV) ve čtvrtém stupni se směs zpolymerovaná ve formě nechá vychladnout, načež se výrobek z formy vyjme.

12. Způsob podle nároku 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs získaná v prvním stupni se odplyní za vakua dříve, než se ve druhém stupni zavede do formy.

15

13. Způsob podle nároků 11 a 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se polymerace ve třetím stupni provádí po dobu 2 až 60 hodin.

20

Konec dokumentu
