



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249989

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 06 04 84
/21/ PV 2633-84

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 02 88

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 220/40,
C 08 F 220/26,
C 08 F 226/10

(75)

Autor vynálezu

WICHTERLE OTTO akademik, TREKOVAL JIŘÍ ing. DrSc., VACÍK JIŘÍ ing. CSc.,
MICHÁLEK JIŘÍ ing., PRAHA

(54) Hydrofilní trojrozměrný polymer a způsob jeho výroby

Hydrofilní trojrozměrný polymer, v němž hmotnostně převažují strukturální jednotky odpovídající monomerům mísitelným ve všech poměrech s vodou, který je připraven kopolymerizací jednoho hmotnostního dílu monomerů mísitelných s vodou účinkem radikálových iniciátorů s 0,01 až 1 dílem vícefunkčního nenasyceného oligomeru připraveného s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$ aniontovou polymerizací metakrylonitrilu nebo metakrylových esterů jednomocných nasycených alkoholů obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku nebo metakrylových esterů monohydroxysloučenin obsahujících v řetězci nejméně jeden esterový kyslíkový atom s příměsí allylmethakrylátu případně allylmethakrylátu samotného, popřípadě kopolymerizací 0,7 až 1 hmotnostního dílu monomerů mísitelných s vodou s 0,01 až 0,3 díly hydrofobních monomerů z řady alkylmethakrylátů, za přítomnosti oligomerního síťovadla s minimálně dvěma olefinickými dvojnými vazbami, v množství 0,01-0,1 hmotnostního dílu, s výhodou do 0,05 hmotnostního dílu, účinkem radikálových iniciátorů.

Vynález se týká způsobu výroby hydrofilních trojrozměrných polymerů, v nichž hmotností převažují strukturální jednotky odpovídající monomerům mísitelným ve všech poměrech s vodou.

Mezi vodou silně bobtnatelnými elastomery zaujímají pro dobré mechanické vlastnosti mimořádné místo síťované gely, u nichž je trojrozměrná řídká síť vytvořená chemickými vazbami zpevňována silnými interakcemi fyzikální povahy mezi řetězci sítě.

Jde tu především o dva ojedinělé případy, u nichž řetězce dovedou tvořit krystalicky uspořádané svazky: /1/ blokové kopolymery akrylamidu s akrylonitrilem /čs. patent č. 148 810/ s krystalickými doménami akrylonitrilových segmentů a /2/ přírodní kolagen a některé jeho modifikace s typickými proteinovými kvasi-krystalickými svazky.

Tyto gely mají i při vysokém zbobtnání vodou překvapující mechanické vlastnosti, vysoký modul pružnosti, vysokou pevnost a tažnost. Jejich aplikace jakožto biomateriálů je však značně omezena tím, že první má nízkou hydrolytickou odolnost a druhý podléhá ve styku se živými tkáněmi snadno enzymatické degradaci a žlutohnědě se zbarvuje.

Mezi syntetickými hydrofilními gely se poněkud svými mechanickými vlastnostmi k těmto význačným typům přibližují jen některé trojrozměrné polymery, jejichž stavebními jednotkami jsou monomery vzájemně výrazně se odlišující affinitou ve vodě.

Takovými polymery jsou např. řídce síťované kopolymery silně hydrofilního N-vinylpyrrolidonu s hydrofobním alkylmethakrylátem /např. Brit. P. č. 1 514 810, Hosaka et al. J. Biomed. Mater. Res., 14 : 557 /1980//.

Zlepšené mechanické vlastnosti těchto hydrofilních gelů lze připsat zejména tomu, že strukturálně velmi rozdílné monomery tvoří při polymerizaci nehomogenní řetězce, v nichž se vyskytují kratší či delší sekvence hydrofobních jednotek, které se vzájemně vyhledávají a tím způsobené fyzikální tzv. hydrofobní interakce přispívají ke zpevnění sítě.

Na druhé straně však vede tato nehomogenita k tomu, že v závěrečné fázi polymerizace méně reaktivní monomer přebývá a vytvoří nakonec podíl homopolymeru, který není v gelu chemickými vazbami zakotven a tvoří tak nežádoucí extrahovatelný podíl.

Další nevýhodou těchto kopolymerů je také to, že jejich hydrofobní monomery, zvláště methylmethakrylát jsou velmi těkavé a z toho důvodu nelze s nimi získat použitelné výrobky monomerním odléváním v otevřených formách, např. nelze z nich vyrábět fólie litím na horizontální plochy nebo kontaktní čočky metodou odstředivého lití.

Předmětem vynálezu je hydrofilní trojrozměrný polymer, v němž hmotnostně převažují strukturální jednotky odpovídající monomerům mísitelným ve všech poměrech s vodou, který je připraven kopolymerizací jednoho hmotnostního dílu monomerů mísitelných s vodou účinkem radikálových iniciátorů s 0,01 až 1 dílem vícefunkčního nenasyčeného oligomeru připraveného s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$ aniontovou polymerizací metakrylonitrilu nebo metakrylových esterů jednomocných nasycených alkoholů obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku nebo metakrylových esterů monohydroxysloučenin obsahujících v řetězci nejméně jeden éterový kyslíkový atom s příměsí allylmethakrylátu případně allylmethakrylátu samotného, popřípadě kopolymerizací 0,7 až 1 hmotnostního dílu monomerů mísitelných s vodou s 0,01 - 0,3 díly hydrofobních monomerů z řady allylmethakrylátů, za přítomnosti oligomerního síťovadla s minimálně dvěma olefinickými dvojnými vazbami, v množství 0,01 - 0,1 hmotnostního dílu, s výhodou do 0,05 hmotnostního dílu, účinkem radikálových iniciátorů.

Oligomerní síťovadlo s minimálně dvěma olefinickými dvojnými vazbami je s výhodou vybráno z řady zahrnující dimer, trimer allylmethakrylátu nebo vícefunkční nenasyčený oligomer připravený s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$ aniontovou polymerizací allylmethakrylátu s případnou příměsí metakrylonitrilu nebo metakrylových esterů jednomocných nasy-

cených alkoholů obsahujících 1-4 atomy uhlíku nebo metakrylových esterů monohydroxysloučenin obsahujících v řetězci nejméně jeden etherový kyslíkový atom. Vícefunkční nenasycený oligomer, připravený s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$, obsahuje s výhodou průměrně 2 až 5 strukturních jednotek allylmetakrylátu na jednu molekulu.

Jako methakrylové estery jednomocných nasycených alkoholů se s výhodou používají methakryláty methanolu, ethanolu, propanolu, isopropylalkoholu, butanolu nebo terc.butylalkoholu.

K oligomeraci methakrylových esterů lze použít například postupu podle Čs. P 118 530, u kterého se používají alkalické terciární alkoholáty jako katalyzátory a volné terciární alkoholy jako přenašeče řetězce tj. jako regulátory průměrného polymerizačního stupně. Podle Čs. P č. 112 248 s úspěchem k aniontové polymerizaci použít též komplexů terciárních alkoholů s lithiem alkyly.

Podle hmotnostního poměru mezi nenasyceným oligomerem a hydrofilními monomery se dá nastavit v širokých mezích hydrofilnost tj. rovnovážná bobtnatelnost výsledného gelu vodou. K provedení této vlastní gelotvorné operace se upraví běžné podmínky radikálové polymerizace:

Při termické polymerizaci se použijí thermolabilní radikálotvorné katalyzátory, např. benzoylperoxid, diisopropylperkarbonát nebo azobisisobutyronitril, při fotopolymerizaci fotoiniciátory např. O-alkylbenzoíny.

Mezním případem hydrofobních nenasycených oligomerů jsou oligomery samotného allylmetakrylátu. Jsou úspěšně použitelné zejména tehdy, když v monomerní směsi převažují hydrofilní vodorozpuštěné monomery, jelikož by větší množství oligomeru samotného allylmetakrylátu způsobovalo příliš husté síťování.

Je-li však úmyslem připravit např. jako sorbenty velmi tvrdé hydrofilní gely, lze použít i tyto allylmetakrylátové oligomery i ve velkém množství.

Ke kopolymerizaci s nenasyceným vícefunkčním oligomerem lze použít hydrofilní monomery tj. nenasycené polymerizace schopné sloučeniny mísitelné s vodou ve všech poměrech. Jsou to zvláště N-vinylakrylamy /N-vinylpyrrolidon, N-vinylpiperidon, N-vinylkaprolaktam/, methakrylové estery polyhydroxysloučenin /např. ethylenglykolu, propylenglykolu, 1,3-dihydroxypropanu, glycerolu, hexantriolu, diethylenglykolu, triethylenglykolu, pentaerytritu.

Amidy kyseliny akrylové nebo metakrylové substituované na dusíku /např. N-1,1-dimethyl-3-oxo butylakrylamid, N-isobutylakrylamid, N,N-dimethylakrylamid, methakryloylmorfolin/. Jako přísadu lze k těmto monomerům přidávat též kyselinu akrylovou nebo methakrylovou a to buď volnou, nebo ve formě alkalických nebo amoniových solí.

Popsané gely se vyznačují i podle molární koncentrace alkylových skupin v monomerní směsi ve zbobtnalém stavu větším či menším modulem elasticity. Ve většině případů jsou tyto gely po rovnovážném nabobtnání vodou opakní až sytě bílé následkem separace fází.

Jak v následujících příkladech bude uvedeno, vyskytují se mezi těmito produkty též gely, které i po nabobtnání zůstávají dokonale opticky čiré a hodí se např. pro výrobu kontaktních nebo intraokulárních čoček.

Způsob kopolymerizace oligomeru s hydrofilními monomery podle vynálezu lze s výhodou provádět ve stacionárních nebo rotujících otevřených formách k výrobě tvarovaných předmětů, které se případně před nabobtnáním podrobí mechanickému zpracování. Zvláštní význam má tento způsob pro výrobu kontaktních čoček z oněch druhů produktů podle vynálezu, které jsou i po nabobtnání opticky čiré.

Kopolymerizaci podle vynálezu je možno s výhodou provádět v přítomnosti rozpouštědel.

Při zředění směsi monomerů s nenasyceným oligomerem se dosahuje ještě vyšších pevností výsledného vodou rovnovážně zbobtnalého gelu než při stejné kopolymerizaci bez rozpouštědel, jelikož se tím zmenšuje vnitřní napětí, které vzniká velikými objemovými změnami při bobtnání.

Přísadou rozpouštědel lze též ovlivnit makroskopickou strukturu gelů, což může být výhodně využito pro přípravu sorbentů.

Jako organická rozpouštědla se výhodně používají dimethylsulfoxid, formamid, dimethylformamid, 2-methoxyethanol, glykoly, diacetin a jejich směsi.

Způsobem podle vynálezu lze vyrobit z prakticky zcela netěkavých složek hydrofilní gely, které mají ve své trojrozměrné síti hydrofilní matrice vestavěny souvislé bloky hydrofobních řetězců.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech konkrétního provedení.

P ř í k l a d 1

V jednom hmotovém dílu terc. butanolu bylo rozpuštěno 0,15 dílu sodíku a přimíseno 5,1 dílu allylmethakrylátu. K polymerizaci byla směs zahřívána po dobu 2 hodin na 70 °C. Přililo 100 ml 0,5% vodné kyseliny octové a zaváděna vodní pára až její kondenzát měl objem 1 litru.

Potom byla těžká olejovitá hmota oddělena od vody a vysušena. Podle chromatografické analýsy je průměrný polymerizační stupeň takto připraveného oligomeru 3. 2 díly oligomeru byly rozpuštěny ve směsi 10 dílů methylnmethakrylátu a 90 dílů vinylpyrolidonu.

Po zhomogenizování polymerizační směsi bylo přidáno 0,2 hmot. % na celkovou směs diisopropylperkarbonátu a po odstranění vzdušného kyslíku bylo polymerizováno při 60 °C ve skleněné formě po dobu 14 hod.

Lze z něj snadno soustružením a leštěním připravit různé výrobky např. repliky kontaktních čoček. Ve styku s vodou nabobtná až do rovnovážného obsahu vody 84 hmotových %. Smykový modul hydratovaného opticky homogenního gelu byl 44 kPa.

P ř í k l a d 2

K 0,016 molu terc. BuONa a 0,0064 molu terc.butanolu bylo přimíseno 0,02 molu allylmetakrylátu a 0,30 molu methylnmethakrylátu. K polymerizaci byla směs zahřívána na 40 °C po dobu 140 min.

Po této době bylo přidáno 0,018 molu CH_3COOH , promícháno a celá směs rozpuštěna v CHCl_3 a sražena do 20násobku CH_3OH . Vzniklý 50-timer promyt na fritě CH_3OH a vakuově sušen při 40 °C.

10 dílů 50-timeru bylo rozpuštěno v 90 dílech vinylpyrolidonu za přítomnosti 0,2 hmot. % azo-bis-isobutyrrátu methylnatého bylo zhomogenizováno a po odstranění vzdušného kyslíku bylo polymerizováno při 60 °C v polypropylenové formě.

Vzniklý opticky homogenní blok byl převrstven vodou, který v rovnováze s H_2O obsahoval 80 hmot. % při smykovém modulu $G = 146 \text{ kPa}$.

P ř í k l a d 3

30 dílů 50-timeru připraveného podle příkladu 2 a 70 dílů vinylpyrolidonu s 0,3 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu bylo zbaveno vzdušného kyslíku a polymerizováno při 60 °C ve skleně-

né formě. Vzniklý opticky homogenní blok byl převrstven vodou, který v rovnováze s H_2O obsahoval 59 hmot. % při smykovém modulu $G = 0,090$ MPa.

P ř í k l a d 4

20 dílů trimeru připraveného podle příkladu 1 bylo smícháno s diglykolmonomethakrylátem a 0,3 hmot. % na celkovou polymerizační diisopropylperkarbonátu bylo polymerizováno při $60^\circ C$ v polypropylenové formě. Vzniklý opakní gel obsahoval v rovnováze H_2O 74 hmot. % H_2O při $G = 38$ kPa.

P ř í k l a d 5

Směs 80 hmot. % obsahující 15 dílů 50-timeru připraveného podle příkladu 2 a 85 dílů N-vinylpyrolidonu bylo smícháno s 20 hmot. % diacetinu a 0,4 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu na celkovou směs bylo polymerizováno ve skleněné formě při $60^\circ C$. Vzniklý opticky homogenní gel měl v rovnováze 79,21 hmot. % H_2O . Smykový modul $G = 111$ kPa. Rozp. Extrakt byl pod 1 hmot. %. Tento postup je vhodný pro přípravu kontaktních čoček.

P ř í k l a d 6

Směs 80 hmot. % obsahující 15 dílů 50-timeru připraveného podle příkladu 2 a 85 dílů N-vinylpyrolidonu bylo smícháno s 20 hmot. % dimethylsulfoxidu a 0,4 hmot. % diisopropylperkarbonátu na celkovou polymerizační směs bylo polymerizováno v polypropylenové formě při $60^\circ C$. Vzniklý opticky homogenní gel měl v rovnováze 79,47 hmot. % H_2O . Smykový modul $G = 150$ kPa. Rozp. extrakt byl pod 1 hmot. %. Tento postup je vhodný pro přípravu kontaktních čoček například odstředivým litím.

P ř í k l a d 7

Směs 70 hmot. % obsahující 15 dílů 50-timeru připraveného podle příkladu 2 a 85 dílů N-vinylpyrolidonu bylo smícháno s 30 % diacetinu. K celkové směsi bylo přidáno 0,4 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu. Po zbavení kyslíku z polymerizační směsi byla provedena polymerizace, při $60^\circ C$ ve skleněné formě. Získaný polymer byl opticky homogenní a obsahoval v rovnováze, 80,65 hmot. %. Smykový modul $G = 132$ kPa. Polymer je vhodný pro kontaktní čočky.

P ř í k l a d 8

Směs 80 hmot. % obsahující 15 dílů 50-timeru připraveného podle příkladu 2 a 85 dílů N-vinylpyrolidonu byla smíchána s 20 hmot. % n-pentanolu. K celkové směsi bylo přidáno 0,4 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu. Po zbavení kyslíku z polymerizační směsi byla provedena polymerizace při $60^\circ C$ ve skleněné formě. Získaný polymer byl opticky homogenní a obsahoval v rovnováze 77,80 hmot. % H_2O . Smykový modul $G = 112$ kPa. Polymer je vhodný pro přípravu kontaktních čoček.

P ř í k l a d 9

Směs 80 hmot. % obsahující 15 dílů 50-timeru připraveného podle příkladu 2 a 85 dílů N-vinylpyrolidonu byla smíchána s 20 hmot. % isopropanolu. K celkové směsi bylo přidáno 0,4 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu. Po zbavení kyslíku z polymerizační směsi byla provedena polymerizace při $60^\circ C$ ve skleněné formě. Získaný polymer byl opticky homogenní a obsahoval v rovnováze 80,51 hmot. % H_2O . Smykový modul $G = 121$ kPa. Polymer je vhodný pro přípravu kontaktních čoček.

P ř í k l a d 10

Směs 60 hmot. % obsahující 15 dílů 50-timeru připraveného podle příkladu 2 a 85 dílů

N-vinylpyrolidonu byla smíchána s 40 hmot. % isopropanolu. K celkové směsi bylo přidáno 0,5 hmot. % diisopropylperkarbonátu. Po zbavení kyslíku z polymerizační směsi byla provedena polymerizace při 60 °C v polypropylenové formě. Získaný polymer byl opticky homogenní a obsahoval v rovnováze 82,6 hmot. % H₂O. Smykový modul G = 82 kPa. Získaný polymer je vhodný pro přípravu kontaktních čoček.

P ř í k l a d 11

Směs 80 hmot. % N-vinylpyrrolidonu a 20 hmot. % 50-timeru připraveného podle příkladu 2 byla smíchána a po zhomogenizování bylo k celkové směsi přidáno 0,5 hmot. % diisopropylperkarbonátu. Po zbavení kyslíku z polymerizační směsi byla provedena polymerizace při 60 °C ve skleněné formě. Získaný xerogel, mechanicky snadno obrobitelný, byl po zbotnění v H₂O opticky homogenní a obsahoval v rovnováze 70 hmot. % H₂O a jeho smykový modul byl 520 kPa. Polymer je vhodný pro přípravu kontaktních čoček resp. pro přípravu podkožních implantátů.

P ř í k l a d 12

Ke směsi obsahující 95 hmot. % vinylpyrolidonu /VP/ a 5 hmot. % N-terc.butylakrylamidu bylo přidáno 2 % dimeru methylmethakrylátu - allylmethakrylátu a 0,4 hmot. % diisopropylperkarbonátu na celkovou směs. Po zbavení vzdušného kyslíku probubláním dusíkem bylo polymerizováno při 60 °C v polypropylenové formě. Vzniklý xerogel po zbotnění opticky homogenní ve vodě obsahoval v rovnováze 83 hmot. % vody; G = 171 kPa.

P ř í k l a d 13

Ke směsi obsahující 80 hmot. % N-vinylpyrolidonu 20 hmot. % laurylmethakrylátu byl přidán 1 díl na celkovou směs dimeru methylmethakrylátu - allylmethakrylátu připraveného podle příkladu 1. Po zhomogenizování polymerizační směsi a zbavení vzdušného kyslíku bylo polymerizováno při 60 °C. Vzniklý bílý polymer obsahoval po rovnovážném zbotnění 81 hmot. % H₂O a měl smykový modul G = 66 kPa. Polymer je vhodný pro medicínské účely.

P ř í k l a d 14

Ke směsi 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % ethylhexylmethakrylátu byl přidán 1 díl dimeru methylmethakrylátu a allylmethakrylátu připraveného podle příkladu 1. K polymerizační směsi bylo přidáno 0,4 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu. Po zhomogenizování polymerizační směsi a zbavení kyslíku bylo polymerizováno při 60 °C ve skleněné formě. Získaný xerogel po zbotnění byl opakní a obsahoval v rovnováze 87 hmot. % H₂O a měl smykový modul G = 51 kPa. Polymer je vhodný pro medicínské účely.

P ř í k l a d 15

Ke směsi 80 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 20 hmot. % methylmethakrylátu byl přidán trimer n-butylmethakrylátu - allylmethakrylátu připravený obdobně jako dimer podle příkladu 1 a po zhomogenizování přidáno 0,4 hmot. % diisopropylperkarbonátu. Po odstranění vzdušného kyslíku byla směs polymerizována při 60 °C. Vzniklý xerogel po zbotnění do rovnováhy byl bílý - mikroheterogenní a v rovnováze obsahoval 86 hmot. % H₂O. Smykový modul byl 15 kPa.

P ř í k l a d 16

Ke směsi 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % dekameru methakrylonitrilu a allylmethakrylátu /v poměru 4:1/ připraveného obdobně jako dimer podle příkladu 1 resp. 50-timer podle příkladu 2 bylo přidáno 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu a po odstranění vzdušného kyslíku byla provedena polymerizace při 60 °C v polypropylenové formě. Vzniklý nažloutlý xerogel po zbotnění do rovnováhy byl mléčně opalescentní a obsahoval v rovnováze 81 hmot. % H₂O a měl smykový modul G = 41 kPa. Získaný polymer je vhodný pro lékařské účely.

P ř í k l a d 17

K 0,016 molu terc. BuONa a 0,0064 molu terc. butanolu bylo přimíseno 0,02 molu allylmetakrylátu a 0,30 molu ethylmetakrylátu. K polymerizaci směs zahřívána na 40°C po dobu 140 min. Po této době bylo přidáno 0,018 molu CH_3COOH , promícháno a celá směs rozpouštěna v CHCl_3 a sražena do 20násobku CH_3OH . Vzniklý padesátimer promyt na fritě CH_3OH a vakuově sušen při 40°C .

10 dílů tohoto padesátimeru bylo rozpuštěno v 90 dílech N-vinylpyrolidonu za přítomnosti 0,3 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu, zbaveno vzdušného kyslíku a polymerizováno při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Blok po zhotnění vodou obsahoval 77 hmot. % vody, při $G = 0,168 \text{ MPa}$.

P ř í k l a d 18

10 dílů padesátimeru připraveného podle příkladu 17 z 0,016 molu terc. BuONa , 0,0064 molu terc. butanolu , 0,02 molu allylmetakrylátu a 0,30 molu propylmetakrylátu, bylo rozpuštěno v 90 dílech N-vinylpyrolidonu za přítomnosti 0,3 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu, zbaveno vzdušného kyslíku a polymerizováno při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Blok po zhotnění vodou obsahoval 76 hmot. % vody, při $G = 0,172 \text{ MPa}$.

P ř í k l a d 19

10 dílů padesátimeru připraveného dle příkladu 17 z 0,016 molu terc. BuONa , 0,0064 molu terc. butanolu , 0,02 molu allylmetakrylátu a 0,30 molu isopropylmetakrylátu, bylo rozpuštěno v 90 dílech N-vinylpyrolidonu za přítomnosti 0,3 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu, zbaveno vzdušného kyslíku a polymerizováno při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Blok po zhotnění vodou obsahoval 76 hmot. % vody, při $G = 0,175 \text{ MPa}$.

P ř í k l a d 20

10 dílů padesátimeru připraveného dle příkladu 17 z 0,016 molu terc. BuONa , 0,0064 molu terc. butanolu , 0,02 molu allylmetakrylátu a 0,30 molu butylmetakrylátu, bylo rozpuštěno v 90 dílech N-vinylpyrolidonu za přítomnosti 0,3 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu, zbaveno vzdušného kyslíku a polymerizováno při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Blok po zhotnění vodou obsahoval 72 hmot. % vody, při $G = 0,195 \text{ MPa}$.

P ř í k l a d 21

10 dílů padesátimeru připraveného dle příkladu 17 z 0,016 molu terc. BuONa , 0,0064 molu terc. butanolu , 0,02 molu allylmetakrylátu a 0,30 molu $\text{terc. butylmetakrylátu}$, bylo rozpuštěno v 90 dílech N-vinylpyrolidonu za přítomnosti 0,3 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu, zbaveno vzdušného kyslíku a polymerizováno při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Blok po zhotnění vodou obsahoval 70 hmot. % vody, při $G = 0,208 \text{ MPa}$.

P ř í k l a d 22

10 dílů padesátimeru připraveného dle příkladu 17 z 0,016 molu terc. BuONa , 0,0064 molu terc. butanolu , 0,02 molu allylmetakrylátu a 0,30 molu ethoxyethylmetakrylátu, bylo rozpuštěno v 90 dílech N-vinylpyrolidonu za přítomnosti 0,3 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu, zbaveno vzdušného kyslíku a polymerizováno při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Blok po zhotnění vodou obsahoval 78 hmot. % vody, při $G = 0,155 \text{ MPa}$.

P ř í k l a d 23

Ke směsi 80 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 20 hmot. % dekameru metakrylonitrilu a allyl-

metakrylátu /v poměru 4 : 1/ / dle příkladu 16/ bylo přidáno 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu a po odstranění vzdušného kyslíku byla provedena polymerizace při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 hodin. Vzniklý nažloutlý xerogel po zbotnění vodou do rovnováhy byl mléčně opalescentní a obsahoval 68 hmot. % vody, při $G = 0,045$ MPa.

P ř í k l a d 24

Ke směsi 70 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 30 hmot. % dekameru metakrylonitrilu allylmetakrylátu v poměru 4 : 1 /dle příkladu 16/ bylo přidáno 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu a po odstranění vzdušného kyslíku byla provedena polymerizace při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 hodin. Vzniklý nažloutlý xerogel po zbotnění vodou do rovnováhy byl mléčně opalescentní a obsahoval 49 hmot. % vody, při $G = 0,059$ MPa.

P ř í k l a d 25

Ke směsi 95 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 5 hmot. % dekameru metakrylonitrilu a allylmetakrylátu v poměru 4 : 1 /dle příkladu 16/ bylo přidáno 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu a po odstranění vzdušného kyslíku byla provedena polymerizace při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Vzniklý xerogel po zbotnění vodou do rovnováhy byl téměř čirý a obsahoval 86 hmot. % vody, při $G = 0,04$ MPa. Získaný polymer je vhodný pro lékařské účely.

P ř í k l a d 26

Ke směsi 70 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 30 hmot. % dekameru methylmetakrylátu a allylmetakrylátu v poměru 4 : 1 /podobně jako dekamer z příkladu 16/ bylo přidáno 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu a po odstranění vzdušného kyslíku byla provedena polymerizace při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h. Vzniklý zažloutlý xerogel po zbotnění vodou do rovnováhy byl mírně opalescentní a obsahoval 61 hmot. % vody, při $G = 0,34$ MPa. Rozp. extrakt byl 3 %.

P ř í k l a d 27

Směs 80 hmot. % N-vinylpyrolidonu a dekameru dle příkladu 26 v množství 20 hmot. % byla polymerizována v polypropylénové formě při 60 °C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 71 hmot. % vody, při $G = 0,224$ MPa.

P ř í k l a d 28

Směs 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % stomeru methylmetakrylátu a allylmetakrylátu v poměru 15 : 1, připraveného obdobně jako padesátimer v příkladu 2, byla polymerizována v polypropylénové formě při 60 °C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý čirý gel po zbotnění vodou obsahoval 65 hmot. % vody, při $G = 0,75$ MPa.

P ř í k l a d 29

Směs 80 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 20 hmot. % stomeru dle příkladu 28 byla polymerizována v polypropylénové formě při 60 °C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou opalescentní obsahoval 55 hmot. % vody, při $G = 1,83$ MPa.

P ř í k l a d 30

Ke směsi 60 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 20 hmot. % laurylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle příkladu 1, v množství 3 hmot. % na celkovou směs. Směs byla zhomogenizována a zbavena vzdušného kyslíku a polymerizována při 60 °C v polypropylénové

formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 72 hmot. % vody, při $G = 0,027$ MPa. Rozp. extrakt byl 2 %.

P ř í k l a d 31

Ke směsi 70 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 30 hmot. % laurylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle příkladu 1 v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována v polypropylénové formě při 60°C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 77 hmot. % vody, při $G = 0,067$ MPa.

P ř í k l a d 32

Ke směsi 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % laurylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle příkladu 1 v množství 3 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována v polypropylénové formě při 60°C po dobu 16 hod za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 76 hmot. % vody, při $G = 0,048$ MPa. Rozp. extrakt byl 2 %.

P ř í k l a d 33

90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % N-terc.butylakrylamidu bylo smíseno s 1 hmot. % na celkovou směs dimeru allylmetakrylátu, připraveného dle příkladu 1. Směs byla polymerizována v polypropylénové formě při 60°C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel, po zbotnění opalescentní, obsahoval 87 hmot. % vody, při $G = 0,056$ MPa.

P ř í k l a d 34

Ke směsi 97 hmot. % N - vinylpyrolidonu a 3 hmot. % N-terc.butylakrylamidu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle příkladu 1 v množství 7 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý čirý gel po zbotnění vodou obsahoval 73 hmot. % vody, při $G = 0,480$ MPa. Rozp. extrakt byl pod 1 %.

P ř í k l a d 35

Ke směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % ethoxyethylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle příkladu 1 v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 87 hmot. % vody, při $G = 0,051$ MPa.

P ř í k l a d 36

Ke směsi o složení 80 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 20 hmot. % ethoxyethylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle příkladu 1 v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 84 hmot. % vody, při $G = 0,063$ MPa.

P ř í k l a d 37

Ke směsi o složení 70 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 30 hmot. % ethoxyethylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle příkladu 1 v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována při 60°C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 82 hmot. % vody, při $G = 0,099$ MPa. Rozp. extrakt byl 3,5 %.

P ř í k l a d 38

Ke směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % butylmetakrylátu byl přidán trimer butylmetakrylát - allylmetakrylát připravený obdobně jako dimer v příkladu 1, v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylenové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 72 hmot. % vody, při $G = 0,023$ MPa.

P ř í k l a d 39

Ke směsi o složení 97 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 3 hmot. % terc.butylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle bodu 1, v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylenové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 90 hmot. % vody, při $G = 0,038$ MPa.

P ř í k l a d 40

Ke směsi o složení 80 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 20 hmot. % terc.butylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle bodu 1, v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována v polypropylenové formě při 60 °C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý gel obsahoval po zbotnění vodou 67 hmot. % vody, při $G = 0,529$ MPa.

P ř í k l a d 41

Ke směsi o složení 70 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 30 hmot. % terc.butylmetakrylátu byl přidán dimer allylmetakrylátu připravený dle bodu 1, v množství 1 hmot. % na celkovou směs. Směs byla polymerizována v polypropylenové formě po dobu 16 h při 60 °C za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 47 hmot. % vody, při $G = 1,238$ MPa. Rozp. extrakt byl 3 %.

P ř í k l a d 42

80 hmot. % směsi o složení 85 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 15 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % směsi rozpouštědel o složení 80 hmot. % diacetinu a 20 hmot. % vody. Vzniklá směs byla polymerizována v polypropylenové formě po dobu 16 h při 60 °C, za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 82 hmot. % vody.

P ř í k l a d 43

80 hmot. % směsi o složení 85 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 15 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % směsi rozpouštědel o složení 60 hmot. % dimethylformamidu a 40 hmot. % glycerinu. Vzniklá směs byla polymerizována v polypropylenové formě po dobu 16 hodin při 60 °C za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 81 hmot. % vody.

P ř í k l a d 44

80 hmot. % směsi o složení 85 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 15 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % směsi rozpouštědel o složení 60 hmot. % dimethylsulfoxidu a 40 hmot. % glycerinu. Vzniklá směs byla polymerizována v polypropylenové formě po dobu 16 h při 60 °C za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 80 hmot. % vody.

P ř í k l a d 45

80 hmot. % směsi o složení 85 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 15 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % formamidu. Vzniklá směs byla polymerizována v polypropylénové formě při 60 °C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 90 hmot. % vody.

P ř í k l a d 46

80 hmot. % směsi o složení 85 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 15 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % dimethylformamidu. Vzniklá směs byla polymerizována v polypropylénové formě při 60 °C po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý opalescentní gel po zbotnění vodou obsahoval 77 hmot. % vody.

P ř í k l a d 47

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % methylenchloridu. Vzniklá směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý gel po zbotnění vodou homogenní, transparentní obsahoval 82 hmot. % vody, při $G = 0,31$ MPa. Rozp. extrakt byl 1,3 %.

P ř í k l a d 48

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % diethylenglykolu. Vzniklá směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 hodin za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 88 hmot. % vody, při $G = 0,19$ MPa.

P ř í k l a d 49

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % triethylenglykolu. Vzniklá směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 88 hmot. % vody, při $G = 0,045$ MPa.

P ř í k l a d 50

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % diethylenglykoldimethyletheru. Vzniklá směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 82 hmot. % vody, při $G = 0,125$ MPa. Rozp. extrakt byl 0,3 %.

P ř í k l a d 51

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % triethylenglykoldimethyléteru. Vzniklá směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 82 hmot. % vody, při $G = 0,368$ MPa. Rozp. extrakt byl 2,4 %.

P ř í k l a d 52

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % laurylalkoholu. Vzniklá směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý gel po zbotnění vodou obsahoval 81 hmot. % vody, při $G = 0,36$ MPa.

P ř í k l a d 53

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % polyetylglykolu 400. Směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý čirý gel po zbotnění vodou mírně opalescentní obsahoval 83 hmot. % vody, při $G = 0,138$ MPa.

P ř í k l a d 54

80 hmot. % směsi o složení 90 hmot. % N-vinylpyrolidonu a 10 hmot. % padesátimeru připraveného dle příkladu 2 bylo smícháno s 20 hmot. % dimethylacetamidu. Směs byla polymerizována při 60 °C v polypropylénové formě po dobu 16 h za přítomnosti 0,4 hmot. % azobisisobutyronitrilu na celkovou směs. Vzniklý gel po zbotnění obsahuje 82 hmot. % vody.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Hydrofilní trojrozměrný polymer, v němž hmotnostně převažují strukturní jednotky odpovídající monomerům mísitelným ve všech poměrech s vodou, připravitelný kopolymerizací jednoho hmotnostního dílu monomerů mísitelných s vodou účinkem radikálových iniciátorů s 0,01 až 1 dílem vícefunkčního nenasyčeného oligomeru s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$ připraveného aniontovou polymerizací metakrylonitrilu nebo metakrylových esterů jednomocných nasycených alkoholů obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku nebo metakrylových esterů monohydroxysloučenin obsahujících v řetězci nejméně jeden éterový kyslíkový atom s příměsí allylmetakrylátu případně allylmetakrylátu samotného, popřípadě kopolymerizací 0,7 až 1 hmotnostního dílu monomerů mísitelných s vodou s 0,01 - 0,3 díly hydrofobních monomerů z řady alkylmetakrylátů, za přítomnosti oligomerního síťovadla s minimálně dvěma olefinickými dvojnými vazbami, v množství 0,01 - 0,1 hmotnostního dílu, s výhodou do 0,05 hmotnostního dílu, účinkem radikálových iniciátorů.

2. Hydrofilní trojrozměrný polymer podle bodu 1, ve kterém jsou jednomocnými nasycenými alkoholy methanol, ethanol, propanol, isopropylalkohol, butanol nebo terc.butylalkohol.

3. Hydrofilní trojrozměrný polymer podle bodů 1 a 2 ve kterém jsou monomery mísitelnými ve všech poměrech s vodou N-vinylpyrolidon, hydroxyethylmetakrylát, diglykolmonometakrylát, triglykolmonometakrylát, N-substituované amidy kyseliny akrylové nebo metakrylové, kyseliny akrylové nebo metakrylové nebo jejich alkalické nebo amoniové soli.

4. Hydrofilní trojrozměrný polymer podle bodů 1 až 3 ve kterém jsou hydrofobní monomery z řady alkylmetakrylátů, vybrané ze skupiny zahrnující methylmetakrylát, N-butylmetakrylát, terc. butylmetakrylát, laurylmetakrylát, etoxyethylmetakrylát, n-butylakrylát.

5. Hydrofilní trojrozměrný polymer podle bodů 1 až 4, ve kterém je oligomerní síťovadlo s minimálně dvěma olefinickými dvojnými vazbami vybráno z řady zahrnující dimer, trimer allylmetakrylátu nebo vícefunkční nenasyčený oligomer s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$ připravený aniontovou polymerizací allylmetakrylátu s případnou příměsí metakrylo-

nitrilu nebo metakrylových esterů jednomocných nasycených alkoholů obsahujících 1-4 atomy uhlíku nebo metakrylových esterů monohydroxysloučenin obsahujících v řetězci nejméně jeden etherový kyslíkový atom.

6. Hydrofilní trojrozměrný polymer podle bodů 1 až 5, ve kterém vícefunkční nenasycený oligomer, s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$, obsahuje průměrně 2 až 5 strukturních jednotek allylmetakrylátu na jednu molekulu.

7. Způsob výroby hydrofilního trojrozměrného polymeru podle bodu 1 vyznačený tím, že se kopolymerizuje za podmínek radikálové polymerizace jeden hmotnostní díl monomerů mísitelných s vodou s 0,1 až 1 dílem vícefunkčního nenasyceného oligomeru s průměrným polymerizačním stupněm $x = 3$ až $x = 100$ připraveného aniontovou polymerizací metakrylonitrilu nebo metakrylových esterů jednomocných nasycených alkoholů obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku nebo metakrylových esterů monohydroxysloučenin obsahujících v řetězci nejméně jeden éterový kyslíkový atom v příměsí allylmetakrylátu případně allylmetakrylátu samotného, popřípadě kopolymerizací 0,7-1 hmotnostního dílu monomerů mísitelných s vodou s 0,01-0,3 díly hydrofobních monomerů z řady alkylmetakrylátů za přítomnosti oligomerního síťovadla s minimálně dvěma olefinickými dvojnými vazbami, v množství 0,01-0,1 hmotnostního dílu, s výhodou do 0,05 hmotnostního dílu, účinkem radikálových iniciátorů.

8. Způsob podle bodu 7 vyznačený tím, že kopolymerizace se provádí ve stacionárních nebo rotujících formách k odlévání tvarovaných předmětů.

9. Způsob podle bodu 7 vyznačený tím, že kopolymerizace se provádí v přítomnosti rozpouštědel přidaných s výhodou do 60% celkové směsi, vybraných ze skupiny zahrnující glycerin, glykoly a jejich deriváty, vodu, formamid, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, dimethylacetamid, diacetin, laurylalkohol, methylenchlorid, n-pentanol, isopropanol nebo jejich směsí.