



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 34 330 T2 2007.06.21

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 149 314 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 34 330.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/22048

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 969 500.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/017675

(86) PCT-Anmeldetag: 22.09.1999

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 30.03.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 31.10.2001

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 06.12.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.06.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: G02B 1/04 (2006.01)

B29D 11/00 (2006.01)

G02C 7/02 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

101285 P 22.09.1998 US

(73) Patentinhaber:

ZMS, LLC, Emeryville, Calif., US

(74) Vertreter:

Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,  
80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

SOANE, S., David, Piedmont, CA 94610, US;  
HOUSTON, Michael, Berkeley, CA 94709, US;  
HINO, Toshiaki, Berkeley, CA 94709, US

(54) Bezeichnung: ENDABMESSUNGSNAHE GEGENSTÄNDE UND POLYMERISATIONSVERFAHREN UND MATERIALEN DAFÜR

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

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

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft die Gebiete der Polymerisation und des Formens. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zum schnellen und endformnahen *in situ*-Polymerisieren von halbfesten Materialien zum Herstellen von Gegenständen, die in ihrer Abmessung stabil und genau sind, wobei sie beim Härteln eine sehr geringe Schrumpfung aufweisen. Die Erfindung betrifft außerdem halbfeste Materialien, die bei dem Verfahren von Nutzen sind.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Abmessungsgenaue Objekte/Gegenstände haben zahlreiche Anwendungen auf den industriellen Gebieten der Elektronik, Optik, Automobilherstellung, Luftfahrt und anderen Gebieten der Hochtechnologie. Beispiele dafür umfassen optisch transparente Objekte/Gegenstände, wie z. B. verschiedene Präzisionslinsen (sphärisch und asphärisch), augenoptischen Linsen (einfokal, bifokal, trifokal und progressiv), Kontaktlinsen, Diskettensubstrate für die optische Datenspeicherung, und Linsenanordnungen für die Projektionsoptik. Nicht-transparente aber abmessungsgenaue Bauteile werden sehr häufig verwendet, wie z. B. bei Kupplungen, Gehäusen, Getrieben und verschiedenen Verpackungsanordnungen. Das geradlinigste Herstellungsverfahren für abmessungsgenaue Gegenstände ist das Bearbeiten, Schleifen und Polieren von vorrätigen Folienbahnen, und dieser Ansatz wird bis heute für einige Arten von augenoptischen Linsen verwendet. Ungleicherweise ist dieser Ansatz auf einfache Geometrien beschränkt und wegen des vergleichsweise großen Einsatzes an Facharbeit, der zum Herstellen eines einzelnen Gegenstands notwendig ist, kostspielig. In der Kunststoffindustrie werden für die Herstellung von geometrisch komplizierten Gegenständen häufiger gut bekannte Verfahren wie Spritzformen, Pressformen, Transferpressen, reaktives Spritzformen (RIM; engl.: reactive injection molding) und Giessen verwendet.

**[0003]** Spritzformen, Pressformen und Transferformen erfordern die Verwendung von thermoplastischen Polymeren. Die Wahl der Materialien ist auf nicht-vernetzte Polymere beschränkt, die durch Wärme geschmolzen und bei hohen Drucken gespritzt werden können. Beispiele von solchen Polymeren umfassen Polymethylmethacrylat, Polystyrol, ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) und Polycarbonat. Diese Formverfahren bedingen hohe Temperaturen und hohe Drucke, weshalb kostspielige Einrichtungen und Werkzeuge zum Formen notwendig sind. Große Gegenstände mit dickem Querschnitt sind schwierig zu formen, da die Wärmeübertragungsrate niedrig ist. Lange Zykluszeiten machen das Verfahren unwirtschaftlich. Außerdem können endliche Temperaturausdehnungskoeffizienten zu einem Verziehen der Gegenstände beim Abkühlen führen. Diese Verfahren sind daher bei der Herstellung von Gegenständen mit wirklich anspruchsvollen Abmessungen nur selten praktikabel.

**[0004]** Bei dem reaktiven Spritzformen ist die Verwendung von wenigstens zwei hochreaktiven Komponenten (A + B) erforderlich. Ein Beispiel dafür ist Urethan, wobei die reaktiven Komponenten monomere Isocyanate und Alkohole sind. Vor dem Einspritzen in die Kavität des Formwerkzeugs werden die Komponenten schnell und gründlich gemischt. Anschließend wird das Material in der Kavität schnell gehärtet. Bei diesem Verfahren werden Materialien verwendet, die hochaktiv und im Allgemeinen toxisch sind. Die mechanischen Werkzeuge zum gründlichen Mischen stellen einen Teil des Gesamtverfahrens dar, wodurch die Produktionseinrichtungen kostspielig werden. Außerdem sind die hergestellten Gegenstände auf Grund von Schrumpfungseffekten, die mit dem Polymerisationsvorgang verbunden sind, nicht wirklich abmessungsgenau. Ferner ist die Materialauswahl durch die benötigte Reaktionschemie beschränkt. Somit ist das reaktive Spritzformen (RIM) durch den Bedarf an hochreaktiven funktionellen Gruppen, durch die Intensität des Mischens vor dem Füllen des Formwerkzeugs und durch komplizierte und kostspielige Geräte zum Durchführen des Verfahrens beschränkt.

**[0005]** Die Herstellung von Präzisionsgegenständen ist auch durch Verfahren versucht worden, die allgemein als Gießen bekannt sind. Das Gießen stellt eine typischerweise weniger kostspielige Alternative zu den vorstehend genannten Verfahren dar. Außerdem ist es ein flexibleres Verfahren, bei dem eine große Anzahl von Vorläufergemischen (beispielsweise Monomere, Vernetzer, Oligomere usw.) formuliert werden kann, um verschiedene fertige Gegenstände und Leistungseigenschaften zu erhalten. Die fertigen Gegenstände können wärmegehärtet sein, wobei ein Polymerernetzwerk gebildet worden ist, das vernetzt ist und so das Fließen der Schmelze verhindert. Da die Vorläuferlösung eine vergleichsweise niedrige Viskosität aufweist um das Füllen des Formwerkzeugs zu erleichtern, handelt es sich bei dem Verfahren um einen Vorgang bei geringem Druck, wodurch die notwendigen Kosten für die Einrichtung gering gehalten werden. Ungleicherweise wird das Gießverfahren oft von einer hohen Schrumpfung der formulierten Vorläufergemische beeinträchtigt, wodurch

ungenaue Gegenstände mit verzogenen Formen erhalten werden. Die hohe Schrumpfung ist eine natürliche Folge der Verwendung von Vorläufern, die niedrige bis mäßige Viskositäten aufweisen. Nehmen wir eine au-genoptische Linse als Beispiel, so wird das Formwerkzeug, das die linsenförmige Kavität definiert, im Allgemeinen aus einer vorderen und einer hinteren Hälfte sowie einer dazwischen liegenden Dichtung bestehen. Die vordere Hälfte des Formwerkzeugs ist konkav, während die hintere Hälfte des Formwerkzeugs konvex ist. Die Nutzleistung der so erhaltenen Linse wird von den Einzelheiten des technischen Entwurfs bestimmt. Im Prinzip monofokale, bifokale, trifokale, progressive, sphärische, asphärische und toroidale Linsen alle so hergestellt werden, dies gilt jedoch nur und nur dann, wenn das *in situ*-Härtungsverfahren mit endformnaher Genauigkeit durchgeführt werden kann. Dies ist auch im besten Fall eine offensichtlich schwierige Aufgabe, wenn das zum Gießen verwendete Material ein hohes Maß an Schrumpfung aufweist. Das Gießen erfordert daher einen Schritt des Füllens des Formwerkzeugs, einen Aktivierungsschritt zum Auslösen und Aufrechterhalten der Polymerisation und einen Schritt des Öffnen und anschließenden Entleeren des Formwerkzeugs, um den Gegenstand fertigzustellen und die Hälften des Formwerkzeugs wieder zu verwenden oder wieder einzulagern. Bisher steht am Anfang aller bekannten Gießverfahren eine polymerisierbare Flüssigkeit, die in die Kavität des Formwerkzeugs leicht, d. h. bei mäßigen Drücken, eingefüllt werden kann. Zum Minimieren der Blasenbildung ist Sorgfalt erforderlich. Es wird eine sorgfältig entworfene Dichtung benötigt, die zum Abdichten der von den Hälften des Formwerkzeugs gebildeten Kavität verwendet wird. Anschließend wird ein kontrollierter Härtungsschritt durchgeführt, um das flüssige Ausgangsmaterial in einen fertigen, festen Gegenstand umzuwandeln.

**[0006]** Die meisten härbaren Formulierungen enthalten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Beispiele für solche ungesättigten Stellen bieten funktionelle Gruppen wie Acrylate, Methacrylate, Vinylether und Vinyl. Freie radikalische oder ionische Polymerisationsmechanismen können durch geeignete Initiatoren induziert werden, wobei sie durch UV-Strahlung oder Wärme ausgelöst werden, d. h. photo- oder wärmeinduzierte Polymerisation. Da die Reaktionsgemische die Kavitäten in möglichst kurzer Zeit füllen müssen, um eine vernünftige Wirtschaftlichkeit der Verfahren zu gewährleisten, werden üblicherweise Gemische von kleinen Molekülen oder Oligomeren eingesetzt, um die Viskositäten niedrig zu halten. Diese Systeme weisen beim Härteln ein wesentliches Ausmaß an Schrumpfung auf, bei einigen Oligomergemischen bis zu 15 % und bei kleinen Kleinmolekül-Formulierungen sogar über 20 %.

**[0007]** Darüber hinaus handelt es sich bei der Polymerisation von ungesättigten Molekülen unglücklicherweise um eine exotherme Reaktion. Beim Härteln eines solchen reaktiven Systems entsteht eine große Menge an Wärme. Die Folge ist ein störender Temperaturausschlag des Gussteils beim Härteln, der oft zu einer thermischen Zersetzung des Materials, zu einer Verfärbung oder einem Verziehen des Gegenstands beim Abkühlen und dem Entfernen aus dem Formwerkzeug führt. Dieses Problem kann durch Verbessern der Wärmeübertragung verringert werden. Unglücklicherweise kann die Wärmeübertragung nur zu einem gewissen Grad verbessert werden, wobei der Grund dafür teilweise an der schlechten Wärmeleitfähigkeit der meisten Polymersysteme liegt. Ferner kann ein Überhitzen beim Härteln durch das Verringern der Initiatorkonzentration in der Ausgangsformulierung verringert werden, wobei jedoch das Verringern der Initiatorkonzentration das Härtungsverfahren verlangsamt und zu unvollständigen Härtungsreaktionen und nur teilweise polymerisierten fertigen Gegenständen führen kann.

**[0008]** Der Wärmeentstehung und der Schrumpfung, die die Polymerisation begleiten, müssen durch speziell entworfene Härtungsverfahren Rechnung getragen werden, wie z. B. durch Zonenhärtverfahren, um genaue Gegenstände, die die Konturen der Kavität nachbilden, herzustellen und durch Verlangsamkeit der Härtungsreaktion störende Temperaturanstiege zu verringern. Die Notwendigkeit zur Verwendung einer Dichtung zum Verhindern von Ausströmen (Entweichen von Material) und zum Minimieren des Eindringens von Luftblasen führt zu einer beschränkten Flexibilität bei dem mechanischen Entwurf. Ferner ist es schwierig, die vordere und die hintere Hälfte des Formwerkzeugs so zu positionieren, dass ein beabsichtigter nicht-ausgerichteter axialer Versatz (als Nichtzentrierung bekannt) entsteht. Ferner ist es schwierig, die beiden Achsen zu rotieren, um eine beabsichtigte Verkipfung zu erhalten (wodurch der so erhaltenen Linse eine prismatische Wirkung verliehen wird).

**[0009]** Da der größte Teil des reaktiven Gemisches, wenn nicht das gesamte reaktive Gemisch, zu Beginn in einem nicht-polymerisierten Zustand vorliegt, muss das Verfahren das Härteln aller dieser noch nicht umgesetzten Materialvorläufer erzielen, so dass keine flüchtigen Kleinmolekülarten in dem fertigen Gegenstand zurückbleiben. Dies hat die Folge, dass die Dauer des Verfahrens verlängert wird, insbesondere wenn zum Minimieren der Wärmeentstehung die Initiatorkonzentration niedrig gehalten wird. Bei der freien radikalischen Polymerisation wird dieses Problem durch die Reaktionshemmung weiter verschärft, die als Folge des Vorhandenseins von Sauerstoff (entweder in der Polymerisationsflüssigkeit gelöst oder im Dampfraum um das Form-

werkzeug vorhanden) auftritt. Um die Sauerstoffpegel niedrig zu halten müssen sowohl die Polymerisationsflüssigkeit als auch die Kavität des Formwerkzeugs mit Stickstoff gespült werden, so dass die Polymerisation zeitgünstig forschreiten kann. Oft kann jedoch durch Stickstoffspülung nicht der gesamte Sauerstoff entfernt werden, so dass die Gegenstände nur teilweise gehärtet werden, insbesondere in der Nähe der Oberfläche der Gegenstände, wodurch klebrige oder haftende Oberflächenschichten entstehen. Die Hersteller treiben großen Aufwand um zu verhindern, dass Sauerstoff die Härtungsreaktion in den oberflächennahen Bereichen von Gussteilen verlangsamt, wobei oft Initiatoren, die sich mit Sauerstoff-Diradikalen umsetzen, hohe Pegel an Initiatoren (wodurch die Wahrscheinlichkeit von Ausschlägen zu hohen Temperaturen und von Vergilben steigt) oder Sauerstoffundurchlässige Filme an den Oberflächen der gehärteten Gegenstände eingesetzt werden. Das Einführen solcher Filme erfordert das Öffnen des Formwerkzeugs nach einem teilweisen Härteten des Gegenstands, wodurch das Verfahren kompliziert und die Verfahrensdauer verlängert wird.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Die vorliegende Erfindung offenbart einen umwälzenden Ansatz, der die vorstehend beschriebenen intrinsischen Nachteile der wirtschaftlich eingeführten Verfahren überwindet. Dabei hat sie die einzigartige Aussicht, ein außerordentlich wirtschaftliches und für die Massenproduktion geeignetes Verfahren zu werden. Ferner liefert sie abmessungsgenaue Gegenstände. Eine zweite Aufgabe dieser Beschreibung ist das Formulieren einer neuen Klasse von polymerisierbaren Materialien, die ein halbfestes Verhalten beim Formen, eine sehr geringe Eigenschrumpfung beim Härteten und hochoptimierte technische Eigenschaften des fertigen Gegenstands aufweisen.

**[0011]** Insbesondere betrifft diese Erfindung ein Verfahren für das schnelle und endformnahe *in situ*-Polymerisieren von halbfesten Materialien zum Herstellen von makromolekularen Netzwerken und Erzeugnissen, die abmessungsstabil und -genau sind und eine sehr geringe Schrumpfung beim Härteten aufweisen. Das Verfahren umfasst die Schritte des Zusammenmischens eines toten Polymers, eines reaktiven Weichmachers und eines Initiators, um eine halbfeste polymerisierbare Zusammensetzung zu ergeben; des Formens der halbfesten Zusammensetzung zu einer gewünschten Geometrie; und des Exponierens der polymerisierbaren Zusammensetzung an eine Quelle von Polymerisationsenergie, um ein fertiges Produkt mit Abmessungsstabilität und hochgenauer Nachbildung einer Innenkavität eines Formwerkzeugs zu ergeben. Der so hergestellte Gegenstand kann gegebenenfalls transparent sein und/oder Schlagzähigkeit aufweisen (nachgiebig sein). Das so erhaltenen makromolekulare Netzwerk ist dadurch gekennzeichnet, dass es entweder i) ein halb-interpenetrierendes vernetztes Polymernetzwerk aus reaktivem Weichmacher, das um und in ein verknäueltes totes Polymer gewickelt ist (semi-IPN); oder ii) ein interpenetrierendes vernetztes Polymernetzwerk aus reaktivem Weichmacher innerhalb eines verknäuelten toten Polymers, wobei das Polymer des reaktiven Weichmachers außerdem mit dem toten Polymer vernetzt ist; oder iii) interpenetrierende Polymerketten des reaktiven Weichmachers, die unverzweigt, verzweigt usw. sein können, innerhalb eines verknäuelten toten Polymers aufweist. Im Extremfall wird wenig bis gar kein totes Polymer verwendet, während nur reaktive Oligomere oder reaktive Makromere verwendet werden, sofern das Material als ein halbfester Stoff gehandhabt werden kann. Bei der Polymerisation führt diese Anordnung zu einem verknäuelten Polymer (unverzweigt, verzweigt usw.) oder zu einem einzigen, gleichmäßigen, vernetzten Polymernetzwerk.

**[0012]** Der reaktive Weichmacher kann sich mit den Ketten des toten Polymers umsetzen, wenn das Polymer vernetzbare Gruppen aufweist. In Gegenwart von multifunktionellen Monomeren entstehen zwei Polymernetzwerke, die miteinander vernetzt sind. Neben dem Entstehen des Netzwerks des reaktiven Weichmachers zwischen den toten Polymeren kann es auch zu Ppropfreaktionen durch Kettenübertragung an die toten Polymere kommen. Solche Systeme sind wünschenswert, da das Vernetzen des toten Polymers mit dem Netzwerk, das von dem reaktiven Weichmacher gebildet wird, die Phasentrennung der beiden Polymere verhindern kann. Werden nur monofunktionale reaktive Weichmacher verwendet, so können unverzweigte Polymerketten zwischen den Ketten des toten Polymers gebildet werden. Bei der Herstellung von transparenten Gegenständen ist diese Anordnung im Allgemeinen nicht gegenüber dem vernetzten Netzwerk bevorzugt, da nicht-vernetzte Polymere zur (kinetisch begrenzten) Phasentrennung im Laufe der Zeit neigen, mit der Ausnahme von seltenen Fällen der Verträglichkeit der beiden oder der mehreren Polymerphasen. Gemische, die nur monofunktionelle reaktive Weichmacher umfassen, werden sich oft mit den Ketten des toten Polymers geringfügig umsetzen (sogar dann, wenn an dem toten Polymer keine vernetzbaren Seitengruppen vorhanden sind), wodurch in wünschenswerter Weise ein leicht vernetztes Netzwerk mit einer Stabilität, die zum Verhindern einer Phasentrennung über die maßgeblichen Zeiträume ausreicht, entsteht. Ist ein nicht-transparenter fertiger Gegenstand erwünscht, so sind die vorstehend genannten Beschränkungen abgeschwächt.

**[0013]** Die Erfindung umfasst ferner bestimmte halbfeste polymerisierbare Zusammensetzungen, die bei dem

Verfahren verwendbar sind. Diese halbfesten Zusammensetzungen umfassen ein Gemisch aus einem toten Polymer, einem reaktiven Weichmacher und einem Initiator. Die Zusammensetzungen können gegebenenfalls andere im Stand der Technik bekannte Zusatzstoffe umfassen, um ein leichtes Entfernen aus dem Formwerkzeug, eine verbesserte Stabilität oder Wetterbeständigkeit, nichtvergilbende Eigenschaften und dergleichen zu erhalten.

**[0014]** Die Erfindung erlaubt eine breite Auswahl an Verfahren der Reaktionschemie, um Präzisionsgegenstände mit den benötigten mechanischen, thermischen, optischen und anderen gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Sie liefert Präzisionsgegenstände, die spannungs- und fehlerfrei sind und eine nur geringe oder gar keine Doppelbrechung aufweisen. Es können Präzisionsprodukte hergestellt werden, die sehr schlagzäh sind oder die eine prismatische Geometrie oder andere wünschenswerte aber bisher nur schwer erzielbare Merkmale aufweisen.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0015]** Der Begriff „ein“, wie er hier und in den anhängenden Ansprüchen verwendet wird, bedeutet „ein oder mehrere“.

**[0016]** Der Begriff „totes Polymer“, wie er hier und in den anhängenden Ansprüchen verwendet wird, bezeichnet ein vollständig polymerisiertes, allgemein nicht-reaktives Polymer. Bei der Verwendung von bestimmten Verfahren der Polymerchemie kann sich das tote Polymer mit einem reaktiven Weichmacher umsetzen, sogar wenn das tote Polymer keine ungesättigten Einheiten innerhalb der Kette oder daran gebunden aufweist. Das tote Polymer kann unverzweigt oder verzweigt, ein Homopolymer oder ein Copolymer sein. Bei einem Copolymer kann die Sequenzverteilung eine Zufallsverteilung oder blockartig sein. Die Blockcopolymere können Gradientencopolymere sein oder gepropfte Seitenketten aufweisen. Die Architektur des toten Polymers kann verzweigt, mehrkettig, kammförmig oder sternförmig sein. Zweiblock-, Dreiblock- oder Mehrblockstrukturen fallen alle in den Umfang der Erfindung.

**[0017]** Die halbfeste polymerisierbare Zusammensetzung, die bei der Herstellung von Präzisionsgegenständen verwendet wird, wird bei einer Ausführungsform durch Mischen des toten Polymers mit wenigstens einer Kleinmolekülart, die ihrerseits polymerisierbar oder vernetzbar ist, hergestellt. Diese Kleinmolekülart wird hier und in den anhängenden Ansprüchen als ein „reaktiver Weichmacher“ bezeichnet. Bei einer anderen Ausführungsform umfasst die halbfeste polymerisierbare Grundzusammensetzung einen reaktiven Weichmacher oder ein Gemisch aus reaktiven Weichmachern ohne ein totes Polymer. Der reaktive Weichmacher kann Monomere, Vernetzer, oligomere Reaktionspartner, oligomere Vernetzer oder makromere Reaktionspartner oder makromolare Vernetzer (gemeinsam Makromoleküle genannt) umfassen. Der reaktive Weichmacher macht das tote Polymer weich, um eine Zusammensetzung mit der gewünschten Konsistenz bei Raumtemperatur oder darunter (d. h. sie kann zum Zweck einer einfachen Handhabung für kurze Zeit eine bestimmte Form behalten) und bei der Verarbeitungstemperatur (d. h. sie ist dann ausreichend geschmeidig zum Pressen oder Formen in eine gewünschte Form) zu ergeben. Die Verarbeitungstemperatur kann in zweckmäßiger Weise mäßig über oder unter der Umgebungstemperatur gewählt werden. Die reaktiven Weichmacher können selbst Gemische sein, die aus monofunktionellen, bifunktionellen, trifunktionellen oder anderen multifunktionellen Einheiten zusammengesetzt sind.

**[0018]** Insgesamt werden die Menge und die Zusammensetzung des reaktiven Weichmachers in der erhaltenen Formulierung so gewählt, dass die Formulierung halbfest ist und ohne den Bedarf einer Dichtung im Formwerkzeug zweckgemäß gehandhabt werden kann. Das bedeutet, dass der reaktive Weichmacher mit Konzentrationen vorhanden ist, die bei der gewünschten Verarbeitungstemperatur und dem gewünschten Verarbeitungsdruck Geschmeidigkeit und Formbarkeit ergeben; andererseits ist das Gemisch bei der Lagerungstemperatur des Materials und bei der Temperatur beim Schließen des Formwerkzeugs, die zweckmäßig bei Raumtemperatur oder etwas darüber oder darunter gewählt werden können, über kurze Zeiträume nicht-tropfend und nicht-freifließend. Die Menge des reaktiven Weichmachers beträgt im Allgemeinen etwa 0,1 % bis etwa 100 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 % bis etwa 50 %, bevorzugter von etwa 3 % bis etwa 25 %.

**[0019]** Die Arten und relative Mengen des reaktiven Weichmachers und des toten Polymers werden die zeit- und temperaturabhängigen visco-elastischen Eigenschaften des Gemisches bestimmen. Die visco-elastischen Eigenschaften der gewählten Zusammensetzungen können breit und variabel sein. Bei der Ausführung der hier beschriebenen Erfindung ist es nur erforderlich, dass die Zusammensetzung bei der Handhabung und/oder bei dem Zuführen in ein Formwerkzeug bei einer bestimmten Temperatur hochviskos, halbfest oder feststoffartig vorliegt, während sie bei der Verarbeitungstemperatur, auf welche das Formwerkzeug nach dem

Schließen erwärmt oder abgekühlt wird, halbfest oder flüssigkeitsartig (d. h. verformbar) vorliegt. Da beinahe alle bekannten Materialsysteme beim Erwärmen nachgiebiger werden, wird die Temperatur zum Formen üblicherweise, aber nicht notwendigerweise, gleich oder höher als die Handhabungstemperatur sein. Im Prinzip kann bei der Ausführung der Erfindung jedes reaktive Weichmachersystem (mit oder ohne totes Polymer) verwendet werden, das bei einer bestimmten Temperatur als halbfestes Material oder als Festkörper gehandhabt werden kann und das an eine gewünschte Geometrie angepasst werden kann (mit oder ohne Änderung der Temperatur und/oder Anwendung von Kraft).

**[0020]** Besteht das Gemisch hauptsächlich oder vollständig aus reaktiven Weichmachern, so kann es notwendig sein, es abzukühlen oder teilweise zu härten, um die halbfeste Konsistenz zu erzielen, die für die Handhabung erwünscht ist. Ähnlich kann die Temperatur beim Zusammensetzen des Formwerkzeugs (die Temperatur, bei der die halbfeste Zusammensetzung in das Formwerkzeug eingeführt wird) wünschenswerterweise unter der Raumtemperatur liegen, um ein Abtropfen oder Ausströmen aus dem Formwerkzeug vor dem Schließen zu vermeiden. Sobald das Formwerkzeug geschlossen ist, kann es jedoch zu jedem gewünschten Druck komprimiert und zu jeder gewünschten Temperatur erwärmt werden, um das Anpassen des Materials an die innere Kavität des Formwerkzeugs zu bewirken, sogar wenn diese Temperaturen und Drücke zu einer frei fließenden Zusammensetzung in der Kavität des Formwerkzeugs führen (d. h. eine Zusammensetzung, die bei der Temperatur des Formens frei fließend wird, ist nicht ausgeschlossen und kann erstrebenswert zum Formen von fein gestalteten Gegenständen, bei denen die zu formende Verbindung kleine Höhlungen, Kanäle und der gleichen füllen muss, gewählt werden).

**[0021]** Bei einer anderen Ausführungsform kann das Gemisch aus dem toten Polymer und dem reaktiven Weichmacher so gewählt und mit solchen Verhältnissen gemischt werden, dass eine Zusammensetzung entsteht, die bei Umgebungstemperaturen glasartig und fest ist. Dieses Material wird alle Vorteile einer einfachen Handhabung als halbfeste Zusammensetzung aufweisen, wobei nur erforderlich ist, dass die Temperatur des Formwerkzeugs nach dem Schließen auf die Erweichungstemperatur des Gemisches eingestellt wird, um eine ausreichende Verformung des Materials zu ermöglichen, so dass es die gewünschte Form annehmen kann (gegebenenfalls in Verbindung mit der Anwendung von Druck).

**[0022]** Die für die Ausführung der Erfindung wünschenswerteste Zusammensetzung wird typischerweise aus etwa 3 % bis etwa 25 % eines reaktiven Weichmachers in einem toten Polymer bestehen. Nach dem Kombinieren sollte das bevorzugte Gemisch eine Zusammensetzung ergeben, die bei Raumtemperatur halbfest ist, so dass sie leicht als diskreter Gegenstand oder diskretes Objekt ohne hinderliche Klebrigkeit oder Verformbarkeit gehandhabt werden kann. Das Gemisch kann bei einer erhöhten Temperatur leichter homogenisiert und in diskrete Teile geteilt werden, welche die gewünschte Form des fertigen Gegenstands grob annähern, und anschließend zur Handhabung oder Lagerung abgekühlt werden. Wird das bevorzugte Gemisch oder die Gegenstände in ein Formwerkzeug gegeben und leicht über die Umgebungstemperatur erwärmt oder beim Erwärmen gleichzeitig auf andere Weise geformt oder komprimiert, so werden sie ohne großen Widerstand in gewünschte Geometrie annehmen. Eine solche Zusammensetzung ist dadurch bevorzugt, dass die Handhabung und das Lagern bei Raumtemperatur erfolgen können, während das Formen zu der gewünschten Geometrie bei Temperaturen stattfinden können, die nur leicht oder mäßig von der Umgebungstemperatur abweichen. Diese und andere Vorteile der Erfindung werden nachstehend ausführlicher beschrieben.

**[0023]** Bei der Verwendung ohne ein totes Polymer oder mit einer nur geringen Menge eines toten Polymers sollte es sich bei dem reaktiven Weichmacher um ein reaktives Oligomer oder ein reaktives kurzes Polymer handeln, das wenigstens eine reaktive funktionelle Gruppe aufweist. Dabei sollte der reaktive Weichmacher ein längerketziges Molekül mit etwa 1 bis etwa 1000 Wiederholungseinheiten sein, vorzugsweise mit zwischen etwa 1 und etwa 100 Wiederholungseinheiten. Diese reaktiven Weichmacher (oder Gemische von reaktiven Weichmachern) weisen bei der Temperatur, bei der das Material gehandhabt werden soll (beispielsweise in die Kavität eines Formwerkzeugs eingeführt werden soll), eine hohe Viskosität auf, vorzugsweise größer als 1000 Zentipoise, so dass dieses ein halbfestes Verhalten zeigt. Bei reaktiven Weichmachern mit niedrigem Molekulargewicht kann das Gemisch zunächst geringfügig polymerisiert werden, um die halbfeste Konsistenz zu erzeugen, die bei der nachfolgenden Verarbeitung gemäß dieser Erfindung erforderlich ist. Bei einer anderen Ausführungsform kann das Gemisch abgekühlt werden, um die halbfeste Konsistenz zu erzeugen.

**[0024]** Dem Gemisch werden Polymerisationsinitiatoren zugesetzt, um nach dem Formen die Polymerisation auszulösen. Solche Initiatoren sind im Stand der Technik bekannt. Gegebenenfalls können auch andere Zusatzstoffe zugesetzt werden, wie z. B. Mittel zum Freigeben aus dem Formwerkzeug, um das Entfernen des Gegenstands aus dem Formwerkzeug nach dem Härteln zu erleichtern, herkömmliche nicht-reaktive Weichmacher oder Flexibilisierungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, organische oder anorganische faserförmige oder

teilchenförmige verstärkende oder streckende Füllstoffe, thixotrope Mittel, Indikatoren, Inhibitoren oder Stabilisatoren (Wetterbeständigkeitsmittel oder Antivergängungsmittel), UV-Absorptionsmittel, oberflächenaktive Mittel, Fließmittel, Kettenübertragungsmittel und dergleichen. Der Initiator und die anderen wählbaren Zusatzstoffe können in der reaktiven Weichmacherkomponente vor dem Kombinieren mit dem toten Polymer gelöst werden, um das vollständige Lösen in dem und das gleichförmige Mischen mit dem toten Polymer zu erleichtern. Bei einer anderen Ausführungsform können der Initiator und andere wählbare Zusatzstoffe dem Gemisch unmittelbar vor dem Polymerisieren zugesetzt werden, wobei dies bei der Verwendung von thermischen Initiatoren bevorzugt sein kann.

**[0025]** Die Bestandteile des halbfesten Polymerisationsgemischs können händisch oder durch mechanisches Mischen miteinander gemischt werden. Vorzugsweise können die Bestandteile leicht erwärmt werden, um die Komponente des toten Polymers weicher zu machen. Zum mechanischen Homogenisieren des Gemischs kann eine beliebige geeignete Mischvorrichtung verwendet werden, wie z. B. Mischer, Kneter, Extruder, Mühlen, Inline-Mischer, statische Mischer und dergleichen, gegebenenfalls zum Mischen bei Temperaturen über der Umgebungstemperatur oder gegebenenfalls zum Mischen bei Drucken oberhalb oder unterhalb des Atmosphärendrucks.

**[0026]** Bei einer gegenwärtig bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann eine wählbare Warteperiode eingehalten werden, während der die Bestandteile nicht mechanisch bewegt werden. Die wählbare Warteperiode kann zwischen dem anfänglichen Einmessen der Bestandteile in einen Behälter und dem händischen oder mechanischen Homogenisieren stattfinden. Bei einer anderen Ausführungsform können die Bestandteile in eine Mischvorrichtung eingemessen werden, wobei die Mischvorrichtung ausreichend lange betrieben wird, um die Bestandteile trocken zu mischen, anschließend kann eine wählbare Warteperiode folgen, bevor ein weiteres Mischen stattfindet. Die Warteperiode kann sich über eine Stunde bis zu mehreren Tagen erstrecken. Die Warteperiode kann empirisch und ohne unnötiges Experimentieren als diejenige Periode gewählt werden, die das insgesamt wirtschaftlichste Mischverfahren bezüglich des Energieverbrauchs ergibt. Diese Ausführungsform der Erfindung kann besonders vorteilhaft sein, wenn das Polymerisationsgemisch einen hohen Anteil des toten Polymerbestandteils enthält, insbesondere wenn das tote Polymer bei Raumtemperatur glasartig oder fest ist. Das Verwenden einer Warteperiode kann besonders vorteilhaft sein, wenn das tote Polymer wärmeempfindlich ist und daher bei Temperaturen über seinem Erweichungspunkt nicht über einen längeren Zeitraum ohne unzulässigen Zerfall verarbeitet werden kann.

**[0027]** Mit „halbfest“ ist im Wesentlichen gemeint, dass es sich bei der polymerisierbaren Zusammensetzung bei Temperaturen unter der Umgebungstemperatur, bei Umgebungstemperatur oder bei erhöhten Temperaturen um eine kautschukartige, toffeeartige Masse handelt. Vorzugsweise weist die halbfeste Masse eine ausreichend hohe Viskosität zum Verhindern von Abtropfen bei Umgebungstemperaturen und -drucken oder darunter auf, sie ist jedoch geschmeidig und kann leicht verformt und an die Oberflächen eines Formwerkzeugs angepasst werden, wenn die Kavität des Formwerkzeugs leicht erwärmt wird, oder als Folge von Druck, der durch Zusammenpressen der beiden Hälften des Formwerkzeugs ausgeübt wird oder einer Kombination von Wärme und Druck. Der Vorteil dieser halbfesten Zusammensetzung ist, dass sie beispielsweise zu einer Platte, einer Scheibe oder einer Folienbahn vorgeformt werden kann, die dann zwischen die Hälften eines Formwerkzeugs gepresst werden kann, um ohne eine dazwischen liegende Dichtung eine Linse oder einen anderen Gegenstand zu definieren. Bei einer anderen Ausführungsform kann ein Klümpchen dieser Zusammensetzung bei einer etwas erhöhten Temperatur auf eine Seite der Kavität eines Formwerkzeugs aufgebracht werden. Anschließend wird die andere Hälfte des Formwerkzeugs in Kontakt mit der halb verfestigten Masse gebracht, die dann von den sich annähernden Hälften des Formwerkzeugs in die endgültige gewünschte Form gepresst wird. Auch dabei besteht keine Notwendigkeit zum Abdichten der Hälften des Formwerkzeugs, da die Zusammensetzung auf Grund ihrer viskosen und halbfesten Beschaffenheit nicht aus dem Formwerkzeug ausfließen wird (mit Ausnahme dessen, das beim Spannen des Formwerkzeugs hinausgepresst wird). Außerdem kann die geformte Masse nach dem Schließen des Formwerkzeugs bei einer leicht erhöhten Temperatur gehalten werden, um Spannungen (Doppelbrechung) wegzuwärmen, die, falls vorhanden, durch das Pressen entstanden sind, bevor das System an eine Quelle von Polymerisationsenergie (wie z. B. UV-Licht oder Wärme) exponiert wird, um die Entstehung eines Netzwerks auszulösen (Härten).

**[0028]** Der Aufbau (d. h. der vordere Teil des Formwerkzeugs, die kautschukartige polymerisierbare Vorläuferzusammensetzung und der hintere Teil des Formwerkzeugs) können mit oder ohne den Schritt des Wärmens anschließend an UV-Strahlung oder Wärme exponiert werden, um die Polymerisation des reaktiven Weichmachers in dem Gemisch auszuführen. Die reaktiven Weichmacher bilden ein halb-interpenetrierendes Polymernetzwerk innerhalb eines verknäuelten Netzwerks des toten Polymers. In manchen Fällen kann sich der reaktive Weichmacher mit Gruppen an der Kette des toten Polymers umsetzen, um vollständig vernetzte

Netzwerke zu bilden. Ein Optimieren der technischen Eigenschaften kann durch ein vernünftiges Bewerten des Aufbaus der reaktiven Moleküle, ihrer Konzentration und ihrer Zusammensetzung durchgeführt werden.

**[0029]** Falls die Kanten der fertigen Teile abmessungsgenau sein müssen, muss eine genau passende (oder abgemessene) Menge des Reaktionsklümpchens (der Masse) verwendet werden. Die vordere und die hintere Hälfte des Formwerkzeugs können so angefertigt sein, dass ein genaues teleskopartiges Einpassen der einen mit der anderen Hälfte möglich ist. Beim Schließen des Formwerkzeugs kann überflüssiges Material (falls vorhanden) in den schmalen ringförmigen Bereich einfließen und nach dem Härteten leicht abgeschnitten werden. Falls die Menge der Masse, die in die Kavität des Formwerkzeugs eingebracht werden soll, sehr genau bemessen wird, kann ein solcher Überschuss bei der wiederholten Herstellung von identischen fertigen Gegenständen völlig vermieden werden.

**[0030]** Können die reaktiven Weichmacher so entworfen werden, dass sie bei konservativer Sichtweise beim Härteten in ihrem Reinzustand eine Gesamtschrumpfung von etwa 8 % aufweisen, so wird ein Gemisch mit weniger als 50 % dieser Weichmacher in toten Polymeren nur eine sehr geringe Gesamtschrumpfung (weniger als 4 %) ergeben, wenn die Eigenschaft einer linearen Additivität angenommen wird. Ein solches Ausmaß an Gesamtschrumpfung ist bei den meisten Härtungsverfahren handhabbar, umfassend die UV-Exposition von Bahnen (zum Photohärteten) und schnelle Temperaturspitzen (zum Wärmehärteten). In bestimmten realistischen Fällen kann die Eigenschrumpfung von oligomeren reaktiven Weichmachern etwa 5 % betragen, und wenn die größte Menge, die in einer Formulierung zum Weichmachen verwendet wird, nur 10 Gew.-% beträgt, entsteht ein System, das um nur etwa 0,5 % schrumpft. Bei bestimmten anderen realistischen Fällen kann die Eigenschrumpfung von kleinmolekularen reaktiven Weichmachern etwa 10 % betragen, und wenn die größte Menge, die in einer Formulierung zum Weichmachen verwendet wird, nur 5 Gew.-% beträgt, entsteht ebenfalls ein System, das um nur etwa 0,5 % schrumpft.

**[0031]** Sogar in dem Fall, dass 50-100 % an reaktiven Weichmachern vorhanden sind, kann eine geringe Schrumpfung verwirklicht werden, da das System dann nicht auf nichtviskose, fließfähige Komponenten beschränkt ist. Im Stand der Technik sind die Materialsysteme durch Bedingungen niedriger Viskosität beschränkt, was zwangsläufig zu Systemen mit einer hohen Dichte von reaktiven Einheiten und damit zu einer großen Schrumpfung beim Härteten führt. Da bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung eine niedrige Viskosität nicht mehr erforderlich ist, können nun halbfeste Materialsysteme mit einer hohen Viskosität, gegebenenfalls mit einem hohen Molekulargewicht, und einer geringen Eigenschrumpfung verwendet werden.

**[0032]** Die formbaren Zusammensetzungen der Erfindung zeigen daher eine geringe Schrumpfung beim Härteten. Mit einer „geringen Schrumpfung“ ist gemeint, dass die Schrumpfung der Zusammensetzung der Erfindung beim Härteten typischerweise weniger als etwa 5 % betragen wird, vorzugsweise weniger als etwa 2 %. Dieser Vorteil ermöglicht Formverfahren, bei denen die hergestellten Gegenstände eine hohe Nachbildungsgenauigkeit der Kavität des Formwerkzeugs aufweisen. Dies liegt daran, dass die Schrumpfung der polymerisierbaren Formulierung vergleichsweise klein ist (typischerweise weniger als 5 %, bevorzugter weniger als 2 %) und der gehärtete Gegenstand die Form der Kavität des Formwerkzeugs beim Härteten beibehalten wird. Probleme, die mit einer Schrumpfung verbunden sind, wie z. B. ein vorzeitiges Freigeben aus dem Formwerkzeug, und die Verfahren im Stand der Technik stark erschweren und komplizieren, werden vermieden. Es ist zu beachten, dass die vorliegende Erfindung auch mit anderen Arten von polymerisierbaren Systemen ausgeführt werden kann, wie z. B. solchen, die mit ionischen Initiatoren, Mikrowellen, Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen oder  $\gamma$ -Strahlen ausgelöst werden. Außerdem können in ähnlicher Weise Kondensations-, Ringöffnungs- und andere Polymerisationsmechanismen ausgeführt werden.

**[0033]** Die hohe Nachbildungsgenauigkeit, die bei der hier offenbarten Erfindung erzielt wird, kann beim Gießen von optischen Komponenten genutzt werden, bei denen genaue und glatte Oberflächen notwendig sind, wie z. B. bei augenoptischen Linsen, Kontaktlinsen, Prismen, optischen Disketten und dergleichen. Eine hochgenaue Nachbildung kann auch beim Formen von Komponenten genutzt werden, bei denen Oberflächen mit gewünschten genauen Topographien notwendig sind, wie z. B. Druckplatten oder anderen Medien zur Musterrübertragung. Eine hohe Nachbildungsgenauigkeit kann auch beim Formen von Komponenten mit einer dreidimensionalen oder komplexen Geometrie genutzt werden, die eine abmessungsgenaue Nachbildung des Formwerkzeugs erfordern, wie z. B. bei Kupplungen, Gehäusen, Getrieben, verschiedenen Verpackungsanordnungen und dergleichen.

**[0034]** Es ist anzumerken, dass die vernetzten interpenetrierenden Polymernetzwerke, die bei der Ausführung der hier offenbarten Erfindung entstehen, bei der Verwendung des geformten Gegenstands oder dessen Betrieb eine dauerhafte Abmessungsgenauigkeit (d. h. Abmessungsstabilität) gewährleisten. Das bedeutet,

dass die vernetzten Netzwerke nicht fließen, wenn sie über ihre Glasübergangstemperatur erwärmt werden, und eine verbesserte Beständigkeit gegen chemischen Angriff, wiederholte Belastungszyklen und dergleichen aufweisen. Die Vorteile der Abmessungsstabilität, die bei der Ausführung der Erfindung erzielt wird, werden von den Herstellern von verschiedenen Arten formbarer Gegenstände, bei denen genaue Geometrien von Nutzen sind, geschätzt werden.

**[0035]** Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, dass wegen der verringerten Sauerstoffhemmung und der langsamen Abschlussreaktionen die freie radikalische Polymerisation und andere auslösbar Kettenpolymerisations-Mechanismen (beispielsweise unter Verwendung von ionischen Initiatoren) in halbfesten Medien wirtschaftlich verlaufen können. Ohne eine Bindung an Theorien wird angenommen, dass dies teilweise in der verringerten Beweglichkeit von Sauerstoffmolekülen in hochviskosen Medien begründet ist. Außerdem können dem Polymerisationsgemisch vor dem Auslösen der Härtung Sauerstofffänger-Zusatzstoffe zugesetzt werden. Somit ermöglichen halbfeste polymerisierbare Gemische die Verarbeitung mit einem verringerten Bedarf an Stickstoff-Spülung bei den Schritten des Mischens und des Formens. Ferner werden die Härtungsreaktionen in den oberflächennahen Bereichen des Gegenstandes bis zum vollständigen Abschluss geführt, sogar wenn Sauerstoff in der Gasphase, die den zu härtenden Gegenstand umgibt, vorhanden ist, wodurch der Bedarf an Barriereschichten gegen Sauerstoff an der Oberfläche des geformten Gegenstands verringert oder vermieden wird.

**[0036]** Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, dass Wärmespitzen, die bei der Polymerisation von ungesättigten Molekülen entstehen, gemäßigt werden. Bei herkömmlichen Gießverfahren werden niederviskose Systeme verwendet, die beinahe 100 % an reaktiven Komponenten umfassen. Solche Systeme erfahren wegen der exothermen Härtungsreaktion Temperaturspitzen. Wird der gesamte Gegenstand auf einmal bestrahlt und gehärtet, so können die Temperaturen des Gegenstands schnell um bis zu 200 °C über die Temperatur des Gegenstands vor dem Auslösen des Härtens ansteigen. Solche Temperaturausschläge führen zu einer thermischen Zersetzung, einer Verfärbung und auf Grund von Wärmeausdehnungs/Kontraktionseffekten zum Verziehen von Gegenständen beim Entnehmen aus dem Formwerkzeug.

**[0037]** Die halbfeste Beschaffenheit des Polymerisationsgemisches der hier offenbarten Erfindung verringert solche Temperaturspitzen sehr stark, da der Anteil der reaktiven Komponenten in dem System typischerweise weniger als 50 Gew.-% beträgt, vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%. Die Temperatur eines Gemisches mit nur 25 Gew.-% der reaktiven Weichmacherkomponente wird daher höchstens um etwa 50 °C ansteigen. Die meisten Materialformulierungen halten solchen Temperaturanstiegen leicht stand, und bei einem so geringen Temperaturausschlag ist auch das Verziehen von Gegenständen nach dem Entnehmen aus dem Formwerkzeug ausgeschlossen. Auch wenn die Menge an reaktivem Weichmacher über 50 % liegt, werden die halbfesten Zusammensetzungen typischerweise eine geringe Dichte von reaktiven Einheiten aufweisen, wodurch die hohen Temperaturausschläge und die damit verbundenen Probleme abgeschwächt werden.

**[0038]** Dieses Verfahren verfügt über die Vorteile von (1) Flexibilität bei der Materialformulierung, (2) fertigen Gegenständen, die mit interpenetrierenden Netzwerken oder leicht vernetzten Netzwerken wärmegehärtet sind, (3) Verarbeitung bei Raumtemperatur oder einer leicht erhöhten Temperatur, (4) UV-Härtung (Photopolymerisation), die nicht durch eine Wärmeübertragungszeit oder eine lange Zykluszeit beschränkt ist, (5) einer wirtschaftlichen, nur wenig von Sauerstoff gehemmten Polymerisation, die in einem halbfesten Medium durchgeführt wird, (6) einem geringfügiger Temperaturanstieg durch exotherme Reaktionen, (7) Betrieb bei geringem Druck, und (8) entweder einem kontinuierlichen Verfahren oder einem chargenweisen Betrieb mit einem Zwischenschritt des Gießens von Vorformen (beispielsweise Scheiben, Platten oder Pucks).

**[0039]** Nachstehend werden zwei beispielhafte Verfahrensschemen beschrieben. Dem Fachmann auf dem Gebiet der Polymerisations-Reaktionstechnik, der Polymerverarbeitung oder des Formens werden zahlreiche Varianten nahe liegen. Die vorliegende Erfindung ist daher nicht auf diese beiden Beispiele von Verarbeitungs-Ausführungsformen beschränkt.

**[0040]** Die chargenweise Verarbeitung stellt ein Präzisionsgießen aus Vorformen bereit. Ein totes Polymer, ein reaktiver Weichmacher und ein Initiatorpaket (das gegebenenfalls andere Zusatzstoffe, wie z. B. Antioxidationsmittel, Stabilisatoren und dergleichen umfasst) werden in einem Mischer, der mit einer Temperaturregelung und Vakuumausstattungen ausgerüstet ist, zusammengemischt (gegebenenfalls mit einer Warteperiode, während der die Bestandteile nicht mechanisch bewegt werden), um eine halbfeste polymerisierbare Zusammensetzung ohne Hohlräume und Luftblasen herzustellen. Die halbfeste Zusammensetzung wird dem Mischer entnommen und das entnommene Gut in Platten gegossen (Scheiben, Pucks, Knöpfe, Folienbahnen und dergleichen), die als Vorformen für das nachfolgende Präzisionsgießen dienen. Bei einer anderen Ausfüh-

rungsform kann ein extrudierter Strang aus der halbfesten Zusammensetzung zu Vorformen in Scheiben oder Würfel geschnitten werden. Bei einem nachfolgenden Verfahrensschritt können die Vorformen (die zwischenzeitlich bei Raumtemperatur oder Kühltemperaturen gelagert werden können, oder die sogar teilweise gehärtet werden können, um die Handhabung und die Lagerung zu erleichtern) entnommen und für die Herstellung des fertigen Gegenstands in die gewünschte Geometrie geformt werden. Bei einer gegenwärtig bevorzugten Ausführungsform werden die Vorformen zwischen die Hälften eines Formwerkzeugs eingeführt, anschließend wird das Formwerkzeug geschlossen, falls erforderlich kurz erwärmt, um die Nachgiebigkeit des Materials zu verbessern, und mit UV-Strahlung geflutet oder wärmegehärtet. Es ist vorstellbar, dass dieses Verfahrensschema für Just-in-Time-Herstellungssituationen geeignet ist, bei denen ein Inventar von Vorformen verwendet werden kann, um daraus Präzisionsgegenstände bei Bedarf herzustellen. In Situationen, bei denen eine große Vielfalt von Gegenständen just-in-time hergestellt werden müssen, bietet dieser Ansatz eine bedeutende Einfachheit der Materialhandhabung. Augenoptische Linsen oder Kontaktlinsen mit einer großen Bandbreite von verschriebenen Werten bilden ein Beispiel, bei dem das chargenweise Verfahrensschema zweckmäßig ist.

**[0041]** Bei einem anderen, kontinuierlichen Verfahren werden das tote Polymer, der reaktive Weichmacher und das Initiatorpaket (das gegebenenfalls auch andere Zusatzstoffe, wie z. B. Antioxidationsmittel, Stabilisatoren und dergleichen umfasst) in einem Extruder zusammengemischt. Gegebenenfalls findet vor dem Einführen des Materials in den Extruder eine Warteperiode statt, während der die Bestandteile in engem Kontakt miteinander stehen, aber nicht mechanisch bewegt werden. Der Extruder stößt periodisch eine festgelegte Menge einer halbfesten Zusammensetzung aus reaktivem Weichmacher und totalem Polymer als warmes Klümpchen in eine temperaturgeregelte Kavität eines Formwerkzeugs aus. Das Formwerkzeug, bei dem der vordere und der hintere Teil der Anordnung teleskopartig ineinander passen, wird anschließend geschlossen. Bei der immer noch erhöhten Temperatur kann eine wählbare Warteperiode folgen, um Spannungen, die durch das Zusammenpressen des Klümpchens entstanden sind, auszuwärmen. Schließlich wird das eingeschlossene Material mit UV-Strahlung geflutet oder wärmegehärtet. Dieser zweite beispielhafte Verfahrensablauf ist am besten für Situationen geeignet, bei denen die Anzahl der verschiedenen Gegenstände gering ist, jeder einzelne Gegenstand jedoch in vielen Kopien massenproduziert wird. Die Präzisionsoptik bildet ein mögliches Anwendungsbereich, ebenso wie viele technische Bauteile mit komplizierten Geometrien, wie sie z. B. in der Sportgeräte-, der Automobil-, der Bau- und der Luftfahrtindustrie usw. verwendet werden.

#### Betrachtungen zum Materialentwurf

**[0042]** In der Literatur werden mindestens vier grundsätzliche Wege zur Entwicklung von neuen Polymersystemen mit einzigartigen Eigenschaften beschrieben. (1) Synthetisieren von neuen Monomeren, (2) Entwickeln von neuen Verfahren und Technologien der Polymerisation, (3) Kombinieren von bekannten Monomeren/Vernetzern auf eine Weise, bei der das erhaltene Material überragende Merkmale aufweist, und (4) Kombinieren von bekannten Polymeren zu Gemischen oder Legierungen. Bei der vorliegenden Erfindung konzentrieren wir uns auf einen fünften und neuen Ansatz, d. h. das Kombinieren von toten Polymeren mit monomeren oder oligomeren reaktiven Verdünnungsmitteln. Bei Verwendung in kleinen Mengen wirken diese reaktiven Verdünnungsmittel als Weichmacher. Anstelle von inerten Weichmachern, die einfach in einem Kunststoff verbleiben, um das Material weich zu machen, können die reaktiven Verdünnungsmittel/Weichmacher das Polymer anfangs weich machen, um das Formen zu erleichtern (indem sie Formverfahren bei tieferen Temperaturen als bei der Verarbeitung von herkömmlichen, nicht weich gemachten thermoplastischen Materialien ermöglichen); beim Härteten arretieren die polymerisierten reaktiven Weichmacher jedoch die genaue Form und Morphologie des Polymers (und arretieren ebenfalls die reaktiven Weichmacher selbst, so dass sie nicht im Laufe der Zeit aus dem Material austreten oder daraus herausgelöst werden können).

**[0043]** Nach dem Polymerisieren machen die umgesetzten Weichmacher das tote Polymer nicht mehr zu dem gleichen Maß weich wie vor dem Härteten. Die Härte des gehärteten Gegenstands wird von der chemischen Struktur und der Funktionalität der verwendeten reaktiven Weichmacher, ihrer Konzentration, ihrem Molekulargewicht und dem Grad der Vernetzung mit und der Ppropfung an die Ketten des toten Polymers abhängen. Außerdem können der Formulierung vor dem Polymerisieren Ketten-abschließende Mittel zugesetzt werden, um das Molekulargewicht und den Grad der Vernetzung des durch Umsetzen der Weichmacher entstehenden Polymers zu beschränken, wodurch ein Regulierungsverfahren zum Ändern der endgültigen mechanischen Eigenschaften der gehärteten Gegenstände erhalten wird. Zugleich führt die Polymerisation zu keiner wesentlichen Schrumpfung (wegen der insgesamt niedrigen Konzentration des reaktiven Weichmachers oder der niedrigen Dichte der reaktiven Einheiten), so dass die fertigen Gegenstände abmessungsstabil bleiben, wodurch ein hochgenaues Nachbilden der Kavität des Formwerkzeugs erhalten wird. Ein genaues geometrisches Nachbilden der Kavität des Formwerkzeugs wird auch durch die vergleichsweise tiefen Temperaturen beim Formen und die verringerte Wärmeentstehung bei der Polymerisation gewährleistet.

**[0044]** Die anschließenden Diskussionen der grundlegenden Betrachtungen zum Materialentwurf sind in zwei Kategorien entsprechend der Art des toten Polymers, das bei dem Verfahren verwendet wird, eingeteilt. Eine Kategorie beginnt mit gewöhnlichen Thermoplasten als dem toten Polymer. Diese umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, beispielsweise Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polysulfon, Polyvinylpyrrolidon, Polycaprolacton und Polyetherimid. Die Thermoplaste können gegebenenfalls kleine Mengen von reaktiven Einheiten umfassen, die an das Polymerrückgrat gebunden sind (copolymerisiert, gepropft oder auf andere Weise einverleibt), um das Vernetzen beim Härten zu fördern. Die können amorph oder kristallin vorliegen. Sie können als technische Thermoplaste eingeordnet oder sie können biologisch abbaubar sein. Diese Beispiele sollen den Umfang der Zusammensetzungen, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung möglich sind, nicht beschränken, sondern nur die breite Auswahl an Thermoplasten, die gemäß der vorliegenden Beschreibung möglich sind, veranschaulichen. Die reaktiven Weichmacher können mit einem thermoplastischen Polymer, wie z. B. den vorstehend aufgeführten, gemischt werden, um eine halbfeste Zusammensetzung zu ergeben, die leicht zu abmessungsgenauen Gegenständen geformt werden können. Beim Härten wird die Abmessungsstabilität des Gegenstands arretiert, um genaue dreidimensionale Formen oder genaue Oberflächenmerkmale zu ergeben. Dabei können thermoplastische Polymere geeignet ausgewählt werden, um optische Klarheit, einen hohen Brechungsindex, eine geringe Doppelbrechung, außerordentliche Schlagzähigkeit, gute Wärmebeständigkeit, hohe Sauerstoffdurchlässigkeit, UV-Durchlässigkeit oder -Blockierung, geringe Kosten oder eine Kombination dieser Eigenschaften bei dem fertigen, geformten Gegenstand zu erhalten.

**[0045]** Bei der anderen Kategorie werden „thermoplastische Elastomere“ als das tote Polymer verwendet. Ein Beispiel für ein thermoplastisches Elastomer ist ein Dreiblock-Copolymer mit der allgemeinen Struktur „A-B-A“, wobei A ein thermoplastisches starres Polymer ist (d. h. eine Glasübergangstemperatur über der Umgebungstemperatur aufweist) und B ein elastomeres (kautschukartiges) Polymer ist (Glasübergangstemperatur unterhalb der Umgebungstemperatur). Im Reinzustand bildet ABA eine Mikrophasen-getrennte Morphologie. Diese Morphologie besteht aus festen, glasartigen Polymerbereichen (A), die durch kautschukartige Ketten (B) verbunden und davon umgeben sind. Bei bestimmten Bedingungen der Zusammensetzung und der Verarbeitung ist die Morphologie derartig, dass die maßgebliche Domänengröße kleiner als die Wellenlänge von sichtbarem Licht ist. Daher können aus solchen ABA-Copolymeren hergestellte Gegenstände durchsichtig oder schlimmstenfalls durchscheinend sein. Thermoplastische Elastomere weisen ohne Vulkanisation kautschukartige Eigenschaften auf, die denen von herkömmlichen Kautschukvulkanisaten ähnlich sind, bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur des glasartigen Polymerbereichs fließen sie jedoch als Thermoplaste. Das Schmelzverhalten hinsichtlich der Abscherung und der Dehnung ist ähnlich dem von herkömmlichen Thermoplasten. Beispiele von wirtschaftlich wichtigen thermoplastischen Elastomeren sind SBS, SIS, SEBS, wobei S für Polystyrol und B für Polybutadien steht, I für Polysisopren steht und EB für ein Ethylenbutylen-Copolymer steht. Es sind auch viele andere Zweiblock- und Dreiblock-Kandidaten bekannt, wie z. B. Poly(aromatisches Amid)-Siloxan, Polyimid-Siloxan und Polyurethane. SBS und hydriertes SBS (d. h. SEBS) sind gut bekannte Produkte von Shell Chemicals (Kraton®). Lycra® von Du Pont ist ebenfalls ein Blockcopolymer.

**[0046]** Werden bei der Formulierung thermoplastische Elastomere als das als Ausgangsmaterial verwendete tote Polymer gewählt, so können durch Mischen mit reaktiven Weichmachern außerordentlich schlagzähe Gegenstände hergestellt werden. Die thermoplastischen Elastomere selbst sind nicht chemisch vernetzt und benötigen zum Formen Verarbeitungsschritte bei vergleichsweise hohen Temperaturen, wodurch beim Abkühlen in der Abmessung instabile, geschrumpfte oder verzogene Gegenstände entstehen. Die reaktiven Weichmacher können so ausgewählt werden, dass sie, wenn sie für sich allein gehärtet werden, ein vergleichsweise glasartiges, festes Netzwerk ergeben, oder sie können so ausgewählt werden, dass sie ein vergleichsweise weiches, kautschukartiges Netzwerk ergeben. Werden thermoplastische Elastomere und reaktive Weichmacher zusammengemischt, so bilden sie flexible Netzwerke mit überragenden Erschütterungs-absorbierenden und schlagzähnen Eigenschaften. Mit „schlagzäh“ ist die Beständigkeit gegen Brechen oder Zertrümmern beim Auftreffen eines einschlagenden Gegenstands gemeint. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit des toten Polymers und der reaktiven Weichmacher, die bei der Formulierung verwendet werden, kann das fertige gehärtete Material steifer oder dehnbarer als das als Ausgangsmaterial verwendete tote Polymer sein. Durch Verwendung eines thermoplastischen Elastomers, das polymerisierbare Reste entlang der Polymerkette enthält, wie z. B. SBS-Dreiblock-Copolymere, können Verbundgegenstände mit einer außerordentlichen Zähigkeit hergestellt werden.

**[0047]** Werden miteinander verträgliche Systeme identifiziert, so können transparente Gegenstände gegossen werden. „Verträglichkeit“ bezeichnet den thermodynamischen Zustand, bei dem das tote Polymer von den reaktiven Weichmachern solvatisiert ist. Molekülteile mit struktureller Ähnlichkeit fördern daher das gegenseitige Lösen. Aromatische Einheiten an dem Polymer lösen sich im Allgemeinen in aromatischen Weichmachern

und umgekehrt. Die Hydrophilität und die Hydrophobität bilden zusätzliche Gesichtspunkte bei der Auswahl der reaktiven Weichmacher zum Mischen mit einem gegebenen toten Polymer. Sogar wenn bei Raumtemperatur eine nur teilweise Verträglichkeit zu beobachten ist wird das Gemisch bei einer leicht erhöhten Temperatur oft gleichmäßig, d. h. viele Systeme werden bei leicht erhöhten Temperaturen klar. Solche Temperaturen können leicht oberhalb der Umgebungstemperatur liegen oder sie können sich bis in die Nähe von 100 °C erstrecken. In solchen Fällen können die reaktiven Komponenten bei der erhöhten Temperatur schnell gehärtet werden, um die verträgliche Morphologie vor dem Abkühlen des Systems zu „arretieren“. Somit können Ansätze sowohl bezüglich des Materials als auch bezüglich des Verfahrens genutzt werden, um optisch klare Gegenstände herzustellen. Optisch klare und abessungsgenaue Gegenstände weisen einen weiten Bereich von möglichen Anwendungen auf. Es können sowohl Polycarbonat als auch thermoplastische Elastomere zum Herstellen von nützlichen Formulierungen durch Mischen mit geeigneten Paketen aus reaktiven Weichmachern verwendet werden. Unter Verwendung des hier beschriebenen neuen Verfahrens können leistungsfähige neue Material-systeme entwickelt werden.

**[0048]** Bei einer bevorzugten Formulierung zur Entwicklung von optisch klaren und hoch schlagzähnen Materialien werden styrolreiche SBS-Dreiblock-Copolymere verwendet, die bis zu etwa 75 % Styrol umfassen. Diese SBS-Copolymere sind von Shell Chemicals (Kraton®), der Phillips Chemical Company (K-Resin®), BASF (Styrolux®), Fina Chemicals (Finaclear®) und Asahi Chemical (Asaflex®) im Handel erhältlich. Zusätzlich zu einer hohen Schlagzähigkeit und einer guten optischen Klarheit ergeben solche styrolreichen Copolymeren Materialsysteme, die vorzugsweise auch andere wünschenswerte Eigenschaften aufweisen, wie z. B. einen hohen Brechungsindex (d. h. der Brechungsindex ist größer als 1,499) und eine geringe Dichte. Diese Eigenschaften sind insbesondere bei augenoptischen Linsen bevorzugt, da sie die Herstellung von ultradünnen Brillengläsern mit einem geringen Gewicht ermöglichen, die für ein unauffälliges Aussehen und für die Bequemlichkeit für den Träger wünschenswert sind.

**[0049]** Bei einer anderen Ausführungsform können bei der Ausführung dieser Erfindung Elastomere, wärme-härtbare Materialien (beispielsweise Epoxyverbindungen, Melamine, acrylierte Epoxyverbindungen, acrylierte Urethane usw. in ihrem nicht-gehärteten Zustand) und andere nicht-thermoplastische polymere Zusammensetzungen vorteilhaft verwendet werden.

**[0050]** Die reaktiven Verdünnungsmittel (Weichmacher) können einzeln oder als Gemische verwendet werden, um das Lösen eines gegebenen toten Polymers zu erleichtern. Bei der reaktiven funktionellen Gruppe kann es sich um Acrylat, Methacrylat, Acrylsäureanhydrid, Acrylamid, Vinyl, Vinylether, Vinylester, Vinylhalogenid, Vinylsilan, Vinylsiloxan, (Meth)acrylierte Silicone, Vinylheterocyclen, Dien, Allyl und dergleichen handeln. Es können auch andere weniger bekannte aber polymerisierbare funktionelle Gruppen untersucht werden, wie z. B. Epoxyverbindungen (mit Härtern) und Urethane (Umsetzung zwischen Isocyanaten und Alkoholen). Im Prinzip können alle Monomere als reaktive Weichmacher gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, obwohl diejenigen bevorzugt sind, die bei Umgebungstemperatur oder leicht darüber als Flüssigkeit vorliegen und die bei Anwendung einer Quelle von Polymerisationsenergie, wie z. B. Licht oder Wärme, in Gegenwart eines geeigneten Initiators leicht polymerisieren.

**[0051]** Reaktive Monomere, Oligomere und Vernetzer, die funktionelle Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten, sind gut bekannt und von Sartomer, Radcure und Henkel im Handel erhältlich. Ähnlich sind Vinylether von Allied Signal im Handel erhältlich. Radcure bietet auch UV-härtbare cycloaliphatische Epoxyharze an. Photoinitiatoren wie die Irgacure- und Darocur-Reihen sind gut bekannt und von Ciba Geigy im Handel erhältlich, ebenso wie die Esacure-Reihe von Sartomer. Wärmeinitiatoren, wie z. B. Azobisisobutyronitril (AIBN), Benzoilperoxid, Dicumylperoxid, tert-Butylhydroperoxid und Kaliumpersulfat sind ebenfalls gut bekannt und von chemischen Anbietern wie Aldrich erhältlich. Vinyl-, Dien- und Allylverbindungen sind von zahlreichen chemischen Anbietern erhältlich, ebenso wie Benzophenon. Als Literaturstelle über Initiatoren siehe beispielsweise das Polymer Handbook, J. Brandrup, E. H. Immergut, Ed., 3. Auflage, Wiley, New York, 1989. Nachstehend werden wir Acrylate verwenden (und in einigen Fällen Methacrylate), um die Flexibilität unseres Formulierungsansatz zu veranschaulichen. In Verbindung mit dem offenbarten Gießverfahren können auch ähnliche Strukturen mit anderen reaktiven Gruppen auf der Basis von Architekturen kleiner oder großer Moleküle (wie z. B. Acrylamide, Vinylether, Vinyl, Diene und dergleichen) verwendet werden.

**[0052]** Die Verträglichkeit der Gemische von totem Polymer und reaktivem Weichmacher wird durch Überprüfen der optischen Transparenz des erhaltenen Materials bei Raumtemperatur oder etwas darüber gezeigt, wie im nachstehenden Beispiel 1 veranschaulicht ist. Um die große Vielfalt der reaktiven Weichmacher, die zum Erzielen einer solchen Verträglichkeit verwendet werden können, zu zeigen, werden wir nur einige aus einer Liste mit hunderten bis tausenden von im Handel erhältlichen Verbindungen nennen. Beispielsweise umfassen

monofunktionelle Einheiten, sind aber nicht darauf beschränkt: Isodecylacrylat, Hexadecylacrylat, Stearylacrylat, Isobornylacrylat, Vinylbenzoat, Tetrahydrofurfurylacrylat (oder -methacrylat), Caprolactonacrylat, Cyclohexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat und so weiter. Bifunktionelle Einheiten umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt: Polyethylenglycoldiacrylat, Polypropylenglycoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Photomer 4200 (von Henkel), Polybutadiendiacrylat (oder -dimethacrylat), Ebecryl 8402 (von Radcure), Bisphenol A-diacrylat, ethoxyiertes (oder propoxyliertes) Bisphenol A-diacrylat. Trifunktionelle und multifunktionelle Einheiten umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt: Trimethylolpropantriacrylat (und seine ethoxyierten oder propoxylierten Derivate), Pentaerythritoltetraacrylat (und seine ethoxyierten oder propoxylierten Derivate), Photomer 6173 (ein gewerblich geschütztes acryliertes Oligomer mit einer Multifunktionalität, von Henkel) und zahlreiche aliphatische und aromatische acrylierte Oligomere von Sartomer (die SR-Reihe), Radcure (die Ebecryl-Reihe) und Henkel (die Photomer-Reihe).

#### BEISPIELE

**[0053]** Die folgenden Beispiele werden zum Veranschaulichen der Ausführung der vorliegenden Erfindung gezeigt, wobei sie auf keine Weise zum Definieren oder Beschränken des Umfangs der Erfindung gedacht sind.

**[0054]** Die nachstehenden Beispiele 1 bis 8 sind zum Auffinden von Materialpaaren, die eine thermodynamische Verträglichkeit vor der Polymerisation aufweisen, entworfen worden. Die Beispiele 9 bis 11 zeigen Systeme, die beim Photohärteten klar bleiben, und zeigen ferner Materialsysteme mit hohen Brechungsindizes. Auf der Grundlage von Kenntnissen, die aus binären Experimenten gewonnen worden sind, können tertiäre, quaternäre und Vielkomponenten-Gemische formuliert werden. Im Allgemeinen weisen kleinmolekulare Verdünnungsmittel höhere Schrumpfungsgrade auf. Allerdings stellen sie typischerweise auch die besseren Weichmacher dar. Im Gegensatz dazu schrumpfen oligomere Weichmacher weniger, sie zeigen aber auch ein geringeres Solvatisierungsvermögen und eine kleinere Verringerung der Viskosität. Daher können Gemische von reaktiven Weichmachern hergestellt werden, um optimierte Verträglichkeits-, Verarbeitungs- und Schrumpfungseigenschaften zu ergeben.

#### Beispiel 1. Experimentelles Protokoll

**[0055]** Tote Polymere werden in ein Fläschchen gegeben, das mit einer geringen Menge des gewünschten reaktiven Weichmachers gefüllt ist. Beim Rühren zum Homogenisieren des Gemisches wird leicht gerührt. Die so erhaltene halbfeste Masse wird visuell beobachtet, wobei die optische Transparenz bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet wird. Vollständige Klarheit stellt ein Zeichen für die Mischbarkeit der Komponenten dar. Eine leichte Trübung bedeutet eine teilweise Mischbarkeit, während Undurchsichtigkeit eine Unverträglichkeit bedeutet (Lichtstreuung auf Grund von Phasentrennung). Auf diese Weise können viele Paare von toten Polymeren und reaktiven Weichmachern untersucht werden.

**[0056]** Die Beispiele 2 bis 8 beschreiben mehrere Beobachtungen von Systemverträglichkeit und teilweiser Verträglichkeit gemäß diesem Verfahren.

#### Beispiel 2. Systeme auf Kraton-Basis

**[0057]** Die folgenden Polymere wurden unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Protokolls untersucht. Die Polymereigenschaften sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

TABELLE 1

Kraton-Typ	Zusammensetzung (%)	Beschreibung
G 1652	SEBS (S: 29 / EB: 71)	unverzweigt, niederes Molekulargewicht
G 1650	SEBS (S: 29 / EB: 71)	unverzweigt, mittleres Mw
G 1657	SEBS (S: 13 / EB: 87)	unverzweigt
D 1102	SBS (S: 28 / B: 72)	unverzweigt, niederes Mw
D 4141	SBS (S: 31 / B: 69)	unverzweigt
D 4240p	(SB) <sub>n</sub> (S: 44 / B: 56)	verzweigt
D 1116	(SB) <sub>n</sub> (S: 21 / B: 79)	verzweigt
D 1107	SIS (S: 14 / I: 86)	unverzweigt

S = Styrol, EB = Ethylenbutylen, B = Butadien, I = Isopren

**[0058]** Hexandioldiacrylat solvatisiert alle Kratonproben gut, mit der Ausnahme von G 1650, das eine teilweise Löslichkeit zeigt. Photomer 4200 solvatisiert D1102, D1107, D4141, D4240p und G1657 bei erhöhten Temperaturen. Photomer 4200 (ein oligomeres Diacrylat) solvatisiert G1652 teilweise. Polybutadiendimethacrylat (Sartomer CN301) solvatisiert D1116, D1102 und D4141 bei erhöhten Temperaturen teilweise. Ebecryl 8402 solvatisiert G 1657. Isodecylacrylat ist mit allen vorstehend angegebenen Kraton-Typen verträglich. Hexadecylacrylat, Laurylacrylat und Stearylacrylat solvatisieren Kraton bei erhöhten Temperaturen.

**[0059]** Andere Monomere, die Kraton solvatisieren, umfassen Butylacrylat, Isooctylacrylat, Isobornylacrylat, Benzylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat und Vinylbenzoat. Im Allgemeinen solvatisieren aliphatische Acrylate kautschukartiges Kraton gut. Ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat (mittleres Molekulargewicht 424) solvatisiert Kraton D4240p, D1107, D4141 und D1102 nur leicht.

#### Beispiel 3. Styrolreiche SBS-Systeme

**[0060]** Bei Kraton D1401P handelt es sich um ein unverzweigtes styrolreiches SBS-Dreiblock-Copolymer. Reaktive Weichmacher, die Kraton D1401P solvatisieren, umfassen: Vinylbenzoat; Tetrahydrofurfurylacrylat; Benzylacrylat; Isobornylacrylat; Butylacrylat; Octylacrylat; Isodecylacrylat; Butandioldiacrylat; Hexandioldiacrylat; und ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat.

**[0061]** Um thermodynamisch verträgliche Systeme mit styrolreichen SBS-Dreiblock-Copolymeren zu erhalten, kann Kraton D1401P durch andere SBS-Copolymere ersetzt werden, wie z. B. durch solche, die von der Phillips Chemical Company (K-Resin), BASF (Styrolux), Fina Chemicals (Finuclear) und Asahi Chemical (Asaflex) im Handel erhältlich sind.

#### Beispiel 4. Systeme auf PMMA-Basis

**[0062]** Diese Untersuchung wurde mit einer Polymethylmethacrylat (PMMA)-Probe mit einem Molekulargewicht von 25.000 durchgeführt. Dabei wurde gefunden, dass viele reaktive Weichmacher mit PMMA verträglich sind. Dabei handelt es sich um: Photomer 4200; Photomer 6173; viele alkoxylierte multifunktionelle Acrylester, wie z. B. propoxyliertes Glycerintriacyrat; Urethanacrylate, wie z. B. Ebecryl 8402 (aliphatisch) und Ebecryl 4827, 4849 und 6700 (aromatisch); Tetrahydrofurfurylacrylat; Benzylacrylat; Butylacrylat; Butandioldiacrylat; Hexandioldiacrylat; Octyldecylacrylat; Isobornylacrylat; und ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat.

#### Beispiel 5. Systeme auf Polystyrolbasis

**[0063]** Acrylierte Weichmacher, die Polystyrol solvatisieren, umfassen Photomer 4200, Tetrahydrofurfurylacrylat und Isodecylacrylat. Bisphenol A-diacrylat, Hexadecylacrylat und Stearylacrylat zeigen eine Verträglich-

keit bei erhöhten Temperaturen (beispielsweise bei etwa 100 °C).

Beispiel 6. Systeme auf Polycarbonatbasis

**[0064]** Es wurde gezeigt, dass unter anderem Bisphenol A-diacrylat, alkoxyliertes Bisphenol A-diacrylat, cycloaliphatisches Epoxyharz, N-Vinyl-2-pyrrolidinon und Tetrahydrofurfurylacrylat zum Solvatisieren von Polycarbonat bei erhöhter Temperatur von Nutzen sind. Mehrere aromatische Urethanacrylate können mit den vorstehend genannten Verbindungen gemischt werden, um die Verträglichkeit der Bestandteile zu verbessern.

Beispiel 7. Systeme auf ARTON-Basis

**[0065]** Reaktive Weichmacher, die ARTON FX4727T1 (JSR Corporation) solvatisieren, sind: Benzylacrylat; Isobornylacrylat; Isobornylmethacrylat; Butylacrylat; Octylacrylat; Isooctylacrylat; Isodecylacrylat; Lauryl-acrylat; Behenylacrylat. Aliphatische Acrylate solvatisieren ARTON sehr gut.

Beispiel 8. Systeme auf ZEONEX-Basis

**[0066]** Octyldecylacrylat, Butylacrylat und Isooctylacrylat solvatisieren Zeonex 480R (Nippon Zeon Co., Ltd.). Isobornylacrylat solvatisiert Zeonex 480R und E48R, sowie Zeonor 1420R, 1020R und 1600R. Laurylacrylat und Behenylacrylat solvatisieren ZEONEX 480R und E48R bei erhöhter Temperatur.

Beispiel 9. Transparente photogehärtete Systeme

**[0067]** Gemische aus einem toten Polymer, einem reaktiven Weichmacher und einem Photoinitiator wurden gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Protokoll gemischt. Die Menge des reaktiven Weichmachers betrug typischerweise 3 Gew.-% bis 25 Gew.-%, und die des Photoinitiators betrug 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Beispiele von Photoinitiatoren umfassen Esacure KT046 von Sartomer und Irgacure 184 von Ciba Geigy.

**[0068]** Die so erhaltene halbfeste Zusammensetzung wurde leicht erwärmt (auf weniger oder gleich etwa 100 °C), zwischen flachen Glasplatten gepresst und mit UV-Licht geflutet. Dabei wurde eine schnelle Polymerisation beobachtet, die ein klares und festes Material ergab.

**[0069]** Beispiele von transparenten photogehärteten Systemen umfassen: Systeme auf Kraton D1401P-Basis, die in Beispiel 3 beschrieben worden sind; Systeme auf PMMA-Basis, die in Beispiel 4 beschrieben worden sind; Systeme auf ARTON-Basis, die in Beispiel 7 beschrieben worden sind. Systeme auf Kraton D1401 P-Basis zeigten außerdem eine außerordentliche Schlagzähigkeit.

Beispiel 10. Transparente photogehärtete Systeme mit einem hohen Brechungsindex

**[0070]** Ein Gemisch aus einem toten Polymer, einem reaktiven Weichmacher und einem Photoinitiator wurden gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Protokoll gemischt und anschließend wie bei Beispiel 9 beschrieben weiter verarbeitet. Bei dem toten Polymer handelte es sich um Kraton D1401P und bei dem reaktiven Weichmacher um Benzylacrylat, die in einem Gewichtsverhältnis von 88/12 gemischt wurden. Dem Gemisch wurde 2 Gew.-% Irgacure 184 bezogen auf das Gesamtgewicht des Systems zugesetzt. Durch UV-Härten wurde eine flache Probe mit einer Dicke von 2,4 mm hergestellt, die eine Lichtdurchlässigkeit von 88 % bei einer Wellenlänge von 700 nm aufwies. Der Brechungsindex der gehärteten Probe bei Raumtemperatur betrug 1,578 bei der Natrium D-Linie.

Beispiel 11. Transparente Systeme unter Verwendung einer Warteperiode

**[0071]** Einem Glasfläschchen wurden Kraton D1401P und Isooctylacrylat in einem Gewichtsverhältnis von 93/7 zugesetzt. Das verschlossene Fläschchen wurde über Nacht stehen gelassen. Nach 24 Stunden lag das Gemisch als klare, halbfeste Masse vor. Dem Gemisch wurde 2 Gew.-% Irgacure 184 (bezogen auf das Gesamtgewicht des Systems) zugesetzt und unter leichtem Wärmen und händischem Rühren in dem System gelöst. Die so erhaltene halbfeste Masse wurde wie in Beispiel 9 beschrieben weiter verarbeitet. Durch UV-Härten wurde eine flache Probe mit einer Dicke von 2,3 mm hergestellt, die eine Lichtdurchlässigkeit von 90 % bei einer Wellenlänge von 700 nm aufwies. Der Brechungsindex der gehärteten Probe bei Raumtemperatur betrug 1,574 bei der Natrium D-Linie.

**Patentansprüche**

1. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch aus einem toten Polymer, einem reaktiven Weichmacher und einem Initiator, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung vor der Härtung halbfest ist.
2. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das tote Polymer ein thermoplastisches Elastomer, vorzugsweise ein Styrol-Butylen-Styrol-Copolymer, ein Styrol-Isopren-Styrol-Copolymer oder ein Styrol-Ethylen-Butadien-Copolymer, ist.
3. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch aus einem reaktiven Weichmacher und einem Initiator, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung vor der Härtung halbfest ist.
4. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei der reaktive Weichmacher ausgewählt ist aus Acrylaten, Methacrylaten, Vinylethern und Dienen.
5. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, die bei Raumtemperatur oder einer erhöhten Temperatur transparent ist.
6. Gehärtetes Harz, umfassend ein quervernetzendes Polymer-Netzwerk aus reaktivem Weichmacher mit einem toten Polymer, wobei das gehärtete Harz durch Härtung einer polymerisierbaren Zusammensetzung nach Anspruch 1 erhältlich ist.
7. Gehärtetes Harz nach Anspruch 6, welches auf die Härtung hin eine geringe Schrumpfung zeigte.
8. Gehärtetes Harz nach Anspruch 7 mit der Form eines geformten Gegenstands, welcher geformte Gegenstand eine optische Linse, eine Kontaktlinse, andere Linsen, eine optische Daten-Speicherdiskette oder eine transparente Platte ist.
9. Verfahren zum Formen eines Gegenstands, welches Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
  - a) Miteinander Vermengen eines reaktiven Weichmachers, eines Initiators, eines toten Polymers und, wahlweise, weiterer Zusatzstoffe zum Erhalt einer halbfesten polymerisierbaren Zusammensetzung;
  - b) Formen der halbfesten Zusammensetzung zu einer gewünschten Geometrie; und
  - c) Aussetzen der halbfesten Zusammensetzung einer Quelle von Polymerisationsenergie, um den resultierenden Gegenstand zu erhalten.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei welchem Schritt b) umfasst.
  - (i) Formen der halbfesten Zusammensetzung zu einer Vorform;
  - (ii) Bereitstellen einer Gussform entsprechend einer gewünschten Geometrie;
  - (iii) Platzieren der Vorform in der Gussform; und
  - (iv) Komprimieren der Gussform, wahlweise unter Erhitzung, so dass die halbfeste Zusammensetzung die Form der inneren Kavität der Gussform annimmt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen