

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 972738 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **972738**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B05D 3/06
C07C271/20
C08F 2/50
G03F 7/031
C08F290/04**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **27.12.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.06.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.06.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **27.12.1995 PCT/CH1995/000310**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoiikeus - Prioritet - Priority

30.12.1994 CH 3967/94

30.12.1994 CH 3968/94

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Novartis AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 BASEL, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Chabreck, Peter, Australia, AUSTRALIA, (AU)

2 •Lohmann, Dieter, Switzerland, SVEITSI, (CH)

3 •Dietliker, Kurt, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

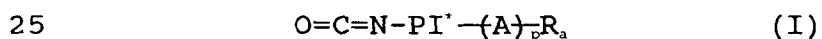
NCO-päätteiset vinyylitelomeerit

NCO-terminala vinyltelomerer

NCO-päätteiset vinyylitelomeerit

Keksintö koskee uusia NCO-päätteisiä vinyylitelomeereja,
5 jotka soveltuvat erityisesti pintojen modifioimiseksi ja
päällystysmateriaaleiksi, näiden lisäksi myöskin polyme-
roituvien yhdisteiden tai segmentoitujen kopolymeerien
valmistamiseksi, jotka voidaan saattaa reagoimaan poly-
meereiksi ja vastaavasti voidaan muuttaa muovatuiksi
10 tuotteiksi, myös tällaisia polymeereja sisältäviä muovat-
tuja tuotteita, edelleen polymeerien käyttöä muovattujen
tuotteiden valmistamiseksi ja menetelmiä polymeerien ja
muovattujen tuotteiden valmistamiseksi. Edullisia muovat-
tuja tuotteita ovat oftalmiset linssit, erikoisesti
15 piilolinssit. Nämä vinyylitelomeerit eroavat tunnetuista
vinyylitelomeereista muun muassa siinä, että kulloinkin
niistä tai käytetyistä vinyylimonomeereista muodostetuil-
la ketjupituuksilla on kapeampi molekyylipainojakautuma
ja siinä, että ne ovat mono-funktionalisoituja erityisen
20 reaktiokykyisellä isosyanaattiryhmällä.

Keksinnön mukaisina OCN-terminaalisina vinyylitelomee-
reina kysymykseen tulevat kaavan I mukaiset yhdisteet



jossa

PI' tarkoittaa fotoinitiaattorin kaksiarvoista tähdettä,
A tarkoittaa kaksiarvoista, substituoitua 1,2-eteenitäh-
30 dettä, joka saadaan kopolymeroituvasta vinyylimonomeeris-
ta, jossa vinyylidiksoissidos korvataan yksinkertaisella
sidoksella,
jokainen R_a tarkoittaa toisistaan riippumatta yksiarvoista
ryhmää, joka sopii polymerointiketjun päättäjäksi, ja
35 p tarkoittaa kokonaislukua 3-500.

Ryhmä $-(A)_p-$ kaavassa I tai sen valmistamiseksi käytetyt vinyylimonomeerit eivät mielellään sisällä ollenkaan H-aktiivisia ryhmiä.

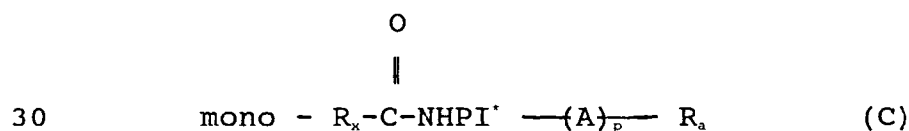
- 5 Keksinnön mukaiset vinyylitelomeerit, joilla on kaava I, voidaan rakentaa siten, että kaavan B mukainen fotoinitiaattori



10

jossa PI' tarkoittaa samaa kuin edellä ja R_{aa} tarkoittaa fotoinitiaattorin osaa, joka fotoinitiaattorin lohkaisussa muodostaa vähemmän reaktiokykyisen tähteen, saatetaan reagoimaan vinyylimonomeerin kanssa sinänsä tunnetulla tavalla, vinyylitelomeerin osan "A" muodostamiseksi, jossa A tarkoittaa samaa kuin edellä. Ketjun päättäminen tapahtuu esimerkiksi kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin R_{aa} vähemmän reaktiokykyisellä tähteellä tai muilla sopivilla päättäjillä, joita esiintyy reaktioseoksessa niissä reaktio-olosuhteissa, kuten esim. H-radikaaleilla tai OH-radikaaleilla tai liuottimesta muodostuneilla radikaaleilla. Muuttuja R_x on edullisesti kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin osa R_{aa} .

- 25 Keksinnön mukaisina polymeroituvina yhdisteinä kysymyseen tulevat kaavan C mukaiset yhdisteet



- jossa mono tarkoittaa vinyylimonomeerin yksiarvoista tähdettä, josta on poistettu ryhmä $\text{R}_x\text{-H}$, R_x on muista riippumatta sidos, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ tai $-\text{S}-$, jossa R_N tarkoittaa vetyä tai alempialkyyliä, PI' tarkoittaa fotoinitiaattorin kaksiarvoista tähdettä,

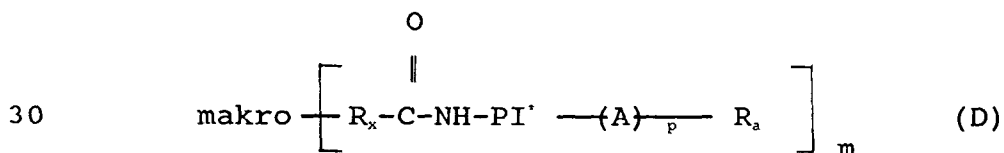
A tarkoittaa kaksiarvoista, substituotua 1,2-eteenitähdettä, joka johdetaan kopolymeroituvasta vinyylimonomeerista siten, että vinyylidikaksoissidos korvataan yksinkertaisella sidoksella,

- 5 jokainen R_a tarkoittaa toisistaan riippumatta yksiarvoista ryhmää, joka sopii polymerointiketjun päättäjäksi, ja p tarkoittaa kokonaislukua 3-500.

- 10 Tähteen R_x merkitys "sidos" on tärkeä ainoastaan siinä tapauksessa, että vinyylimonomeerin yksiarvoisessa tähteessä ryhmä OH on COOH-ryhmän osana. COOH-ryhmä reagoi isosyanaattiryhmän kanssa $CO_2:n$ lohjetessa pois ja sidoksen "-CO-NH-" muodostuessa. Ainoastaan tässä tapauksessa R_x tarkoittaa sidosta reaktiotuotteessa, ei kuitenkaan
15 lähtötuotteessa, joka sisältää ryhmän " R_x-H ".

- Keksinnön mukaiset, polymeroituvat kaavan C mukaiset yhdisteet voidaan rakentaa siten, että kaavan I mukainen vinyylitelomeeri, kuten edellä määriteltä, sinänsä tunnetulla tavalla saatetaan reagoimaan vinyylimonomeerin
20 kanssa, joka sisältää ainakin yhden R_x-H -ryhmän, jossa R_x tarkoittaa samaa kuin edellä mutta on eri kuin sidos.

- Keksinnön mukaisina, segmentoituina kopolymeereina kysymykseen tulevat haarautumattomat mutta mahdollisesti
25 haarautuvat, kaavan D mukaiset kopolymeerit



- jossa makro tarkoittaa makromeerin m-arvoista tähdettä, josta on poistettu m kappaletta R_xH -ryhmiä,
35 R_x on muista riippumatta sidos, -O-, -NR_N tai -S-, jossa R_N tarkoittaa vetyä tai alempiä alkyyliä, PI' tarkoittaa fotoinitiaattorin kaksiarvoista tähdettä,

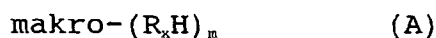
A tarkoittaa kaksiarvoista, substituotua 1,2-eteenitähdetttä, joka saadaan kopolymeroituvasta vinyylimonomeerista siten, että vinylikaksoissidos korvataan yksinkertaisella sidoksella,

- 5 jokainen R_x tarkoittaa toisistaan riippumatta yksiarvoista ryhmää, joka sopii polymerointiketjun päättäjäksi, p tarkoittaa m :stä riippumatta kokonaislukua 3-500 ja m tarkoittaa kokonaislukua 1-100.

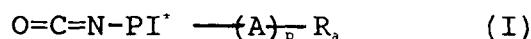
- 10 Tähteen R_x merkitys "sidos" on tärkeä ainoastaan siinä tapauksessa, että ryhmä OH makromeerissa on COOH-ryhmän osana. COOH-ryhmä reagoi isosyanaattiryhmän kanssa $CO_2:n$ lohjetessa pois ja sidoksen "-CO-NH-" muodostuessa. Ainoastaan tässä tapauksessa R_x tarkoittaa sidosta reaktiotuotteessa, ei kuitenkaan lähtötuotteessa, joka sisältää ryhmän " R_x-H ".

- Segmentoidulla kopolymeerilla tarkoitetaan keksinnön mukaisesti möhkälepolymeeria, oksaskopolymeeria, erityisesti kampakopolymeeria, tai tähtikopolymeeria.

- 25 Keksinnön mukaiset, segmentoidut, kaavan D mukaiset kopolymeerit voidaan rakentaa siten, että kaavan A mukainen makromeeri:



- jossa makro, R_x ja m tarkoittavat samaa kuin edellä mutta R_x on eri kuin sidos, saatetaan sinänsä tunnetulla tavalla reagoimaan kaavan I mukaisen vinyylitelomeerin kanssa



- jossa PI' , A , R_x ja p tarkoittavat samaa kuin edellä.

- 35 Keksinnön mukainen sopiva, kaavan A mukainen makromeeri sisältää m kappaletta $-R_xH$ -ryhmiä, joina kysymykseen

tulevat hydroksiryhmät (myös sellaiset, jotka ovat karboksyyliiryhmän $-\text{COOH}$ osa), aminoryhmät tai alempialkyyliaminoryhmät (myös sellaiset, jotka ovat amidiryhmän $-\text{CONR}_x$ osa) tai merkaptoryhmät. Nämä ryhmät ovat koreak-
 5 tiivisia kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin isosyanaat-
 tiryhmän kanssa. Vastaava koskee vinyylimonomeereja, jotka lisäävät tähteen "mono" kaavan C mukaiseen yhdisteeseen.

10 Indeksi p tarkoittaa edullisesti lukua 5-200, erityisesti lukua 10-100.

Indeksi m tarkoittaa edullisesti lukua 2-15, erityisesti lukua 2-5.

15

Keksinnön mukaisena polymeerina kysymykseen tulee sellaisen polymeroitumiskykyisen seoksen, joka sisältää seuraavat aineosat:

20 a) kaavan C mukainen polymeroitumiskykyinen yhdiste, kuten edellä on määriteltä,

b) mahdollisesti kopolymeroituva vinyylimonomeeri,

25 c) kopolymeroituva silloite,

tai sellaisen polymeroitumiskykyisen seoksen polymerointituote, joka seos sisältää seuraavat aineosat:

30 aa) kaavan D mukainen polymeroitumiskykyinen yhdiste, kuten edellä määriteltä, jossa aineosa $-(A)_p-$ sisältää reaktiokykyisen ryhmän,

bb) mahdollisesti kopolymeroituva vinyylimonomeeri,

35

cc) silloite, joka on koreaktiivinen kaavan D mukaisen yhdisteen aineosan $-(A)_p$ - reaktiokykyisen ryhmän kanssa.

- 5 Mainituissa polymeroitumiskykyisissä seoksissa kaavan C tai D mukaista yhdistettä, siinä tapauksessa että käytetään kopolymeroituvaa vinyylimonomeeria, käytetään edullisesti määränä, joka on 10-90 paino-%, erityisesti 20-80 paino-%, jolloin kopolymeroituvaa vinyylimonomeeria käytetään, s.o. silloin kun se on mukana, edullisesti 10-90 paino-%, erityisesti 20-80 paino-%, jolloin nämä paino-prosenttiosuudet lasketaan suhteessa toinen toisiinsa komponentin a) ja b) tai aa) ja bb) määristä. Silloitetta c) tai cc) käytetään edullisesti määränä, joka on korkeintaan 25 paino-%, erityisesti korkeintaan 12,5 paino-%, laskettuna komponenttien a) ja b) tai aa) ja bb) kokonaismäärästä.

- 20 Kopolymeroituvana silloitteena c) kysymykseen tulee, kuten edellä esitetyssä kappaleessa mainittiin, tyypillinen oligovinyylinen silloite, kuten on tunnettua tekniikan tasosta. Silloitteena cc), kuten edellä esitetyssä kappaleessa mainittiin, kysymykseen tulee oligofunktionaalinen yhdiste, joka on koreaktiivinen $-(A)_p$ - osan sisältävien reaktiokykyisten ryhmien kanssa.

- Reaktiokykyisellä ryhmällä osassa $-(A)_p$ - ymmärretään periaatteessa jokaista reaktiokykyistä ryhmää, joka isosyanaattiryhmään verrattuna on inertti tai hitaasti reagoiva, esimerkiksi isosyanaattiryhmä tai epoksiryhmä. Täten oligofunktionaalisen yhdisteen koreaktiivinen ryhmä on esimerkiksi aminoryhmä tai hydroksiryhmä. Tässä tapauksessa sopivia oligofunktionaalisia yhdisteitä ovat siten esim. diamiinit, diolit tai aminoalkoholit. Alan ammattimies tuntee muita esimerkkejä.

Ryhmät, joista, aina indeksin m merkityksen mukaisesti, 1-100 sitoutuu kaavan A mukaiseen makromeeriin, ovat joko pääteasemassa olevia tai niiden paikka vaihtelee tai pääteasemassa olevia ja vaihtelevia.

5

Eräässä erityisen edullisessa suoritusmuodossa kaavan A mukaisella makromeerilla on kaksi pääteasemassa olevaa ryhmää R_xH . Tästä muodostuva keksinnön mukainen segmentoitu, kaavan D mukainen kopolymeeri tai kaavan D mukainen möhkälepolymeeri on myös erityisen edullinen ja nimetään tässä keksinnössä trilohkokopolymeeriksi: keskuslohkoon muodostaa olennaisesti makromeeri, johon kaksi fotoinitiaattoritähde- $(A)_p-R_x$ -lohkoa sitoutuu.

15 Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa kaavan A mukainen makromeeri sisältää ainoastaan vaihtelevia R_xH -ryhmiä. Tästä muodostuva keksinnön mukainen segmentoitu, kaavan D mukainen kopolymeeri tai kaavan D mukainen oksaskopolymeeri on myös edullinen ja nimetään tässä keksinnössä kampapolymeeriksi: kamman rungon tai sillan muodostaa makromeeri, johon useampi fotoinitiaattori vaihtelevasti sitoutuu, kamman kärjet tai piikit muodostuvat olennaisesti kaksiarvoisista tähteistä A, jotka sitoutuvat fotoinitiaattoritähteen kautta.

20

25 Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa kaavan A mukainen syklinen makromeeri sisältää vaihtelevia R_xH -ryhmiä. Tästä muodostuva keksinnön mukainen segmentoitu, kaavan D mukainen kopolymeeri tai kaavan D mukainen oksaskopolymeeri on myös edullinen ja nimetään tässä keksinnössä tähtipolymeeriksi: tähden keskustan muodostaa makromeeri, johon sitoutuu useampi fotoinitiaattori vaihtelevasti, tähden säteet muodostuvat olennaisesti kaksiarvoisista tähteistä A, jotka sitoutuvat fotoinitiaattoritähteen kautta.

30

35

- On merkitsevää, että keksinnön mukaiset vinyylitelomeerit, niistä saatavat segmentoidut kopolymeerit tai polymeroituvat yhdisteet ja niistä saatavat verkkoutuneet polymeerit eroavat ominaisuuksiltaan yllättävällä tavalla perinnäisistä komponenteista. Tämä pätee sen vuoksi, että vinyylimonomeerin ketjun pituutta (katso $-(A)_p$ - kaavassa I) voidaan keksinnön mukaisesti suurin piirtein säädellä niin, että esim. molekyylipainojakaumassa voidaan päästä sovitulle pienelle alueelle. Kaavan I mukaiset vinyylitelomeerit ovat myös yllättävällä tavalla vapaita tai ainakin olennaisesti vapaita kulloinkin käytetyn vinyylimonomeerin homopolymeereista sekä bis-OCN-päätteisistä telomeereista ja polymeereista, joita sivureaktiot muuten tavanomaiseen tapaan muodostavat. Keksinnön mukaisten polymeroituvien, kaavan C mukaisten yhdisteiden, kaavan D mukaisten segmentoitujen kopolymeerien ja mainittujen polymeerien valmistuksen yhteydessä nämä edulliset ominaisuudet siirtyvät niihin.
- Keksinnön mukaiset vinyylitelomeerit ja niistä saatavissa olevat tuotteet, kuten esim. edellä kuvatut, omaavat myös etuina sen, että ne on mahdollista saada yksinkertaisella ja nopealla synteesillä UV-polymerointia käyttäen, että niiden valmistuksessa esiintyy vähän sivureaktioita, että tuotteet yleensä aina ovat värittömiä ja että ne voidaan valmistaa myös lähtemällä termisesti labiileista vinyylimonomeereista. Käytännössä ei muodostu lainkaan isosyanaattiryhmään päättyviä vinyylitelomeereja tai vastaavia tytärtuotteita vinyylimonomeerin fotoinitiaattorin toisella radikaalifragmentilla mahdollisesti tapahtuvalla homopolymeroinnin initiaatiolla. Tämän asemasta toinen, vähemmän reaktiokykyinen radikaali antaa fotopolymeroinnin aikana selvästi tietyn "oikosulku"efektin ja vaikuttaa tehokkaana ketjun päättäjänä vinyylimonomeerin homopolymeroinnin käynnistyksen asemesta. Ei myöskään havaita mitään sivureaktioita, jotka johtavat α, ω -difunktionaaliin telomeereihin tai polymeereihin.

Keksinnön mukaiset kopolymeerit, joilla on kaava D, tai kaavan C mukaiset polymeroituvat yhdisteet voidaan saat-
 5 taa reagoimaan tai jälkikäsitellä tytärtuotteiden saami-
 seksi. Erityisesti mainittava seikka on, että kaavan C
 tai D mukaiset silloittumattomat yhdisteet voidaan raken-
 10 taa yksinkertaisella tavalla verkkopolymeereiksi, esim.
 siten, että kaavan C tai D mukaisen yhdisteen reaktio
 suoritetaan silloitteen läsnäollessa. Tällaisen silloit-
 tumisen lisäksi tai vaihtoehtona sille, kaavan C tai D
 15 mukaiset, keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan modifioi-
 da, kun ne sisältävät $-(A)_p-$ osassa kaavan I mukaisesti
 reaktiokykyisiä ryhmiä.

Tällaisina reaktiokykyisinä ryhminä kysymykseen voivat
 15 tulla esimerkiksi isosyanaatti- tai epoksiryhmät, jotka
 polveutuvat vinyyli-isosyanaatti- tai vinyyliepoksiyh-
 disteestä, kuten esimerkiksi 2-isosyanatoetyylimetakry-
 laatista tai glysidyyli(met)akrylaatista, jotka myöhemmin
 saatetaan reagoimaan hydroksialempialkyyli(met)akrylaa-
 20 tin, esimerkiksi 2-hydroksietyylimetakrylaatin tai 3-
 hydroksipropyylimetakrylaatin, kanssa. Hydroksialempial-
 kyyli(met)akrylaatin C-C-kaksoissidokset, jotka rakennet-
 tiin näin kuvatulla tavalla, sallivat verkkoutumisen
 keksinnön mukaiseksi polymeeriksi ja/tai kopolymeroinnin
 25 toisen vinyylimonomeerin tai divinyylimonomeerin kanssa.

Edellä esitetyssä ja jäljempänä seuraavassa määrittely
 "(met)akrylaatti" on lyhennys ilmaisusta "metakrylaatti
 tai akrylaatti".

30 Kaikki edellä mainitut ominaisuudet tekevät keksinnön mu-
 kaiset polymeerit sopiviksi moniin käyttötarkoituksiin
 erilaisina muovattuina tuotteina, kuten biolääketieteel-
 lisinä aineina, esim. implantaatteina, oftalmisina lins-
 seinä, erityisesti keinotekoisina sarveiskalvoina, silmän
 35 sisäisinä linsseinä tai aivan erityisen edullisesti pii-
 lolinsseinä, tai lääketieteellisinä instrumentteina,

laitteina, membraaneina, lääkkeenjakoysteimeinä tai
 päällysteinä epäorgaanisille tai orgaanisille materiaa-
 leille. Tämän lisäksi kaavan I mukaiset, silloittumatto-
 mat vinyylitelomeerit eivät sovi ainoastaan keksinnön
 5 mukaisten polymeerien lähtöaineiksi vaan ne sopivat myös
 erinomaisesti modifioitujen pintojen, kuten biolääketie-
 teellisten materiaalien, oftalmisten linssien, erityises-
 ti piilolinssien, tai implantaattien, valmistamiseksi
 sekä epäorgaanisten tai orgaanisten materiaalien päällyys-
 10 tämiseksi. Tähän tarvitaan ainoastaan kaavan I mukaisen
 vinyylitelomeerin erittäin reaktiokykyisen isosyanaatti-
 ryhmän reaktio kulloinkin kyseessä olevan pinnan H-aktii-
 visten ryhmien kanssa. Hydrofiilillä komponenteilla "A"
 muodostuu amfifiilisiä lohko-, kampa- tai tähtipolymeere-
 15 ja, jotka omaavat pinta-aktiiviset ominaisuudet ja ovat
 sopivia esim. emulgaattoreina.

Näin ollen keksintö koskee muun muassa muovattuja tuot-
 teita, erityisesti piilolinssejä, mainituista segmentoi-
 20 duista kopolymeereista, polymeroituvista yhdisteistä tai
 polymeereista. Keksintö koskee myös muovattujen tuotteiden,
 erityisesti piilolinssien, valmistusta mainituista
 segmentoiduista kopolymeereista, polymeroituvista yhdis-
 teistä tai polymeereista sekä mainittujen segmentoitujen
 25 kopolymeerien, polymeroituvien yhdisteiden tai polymeeri-
 en käyttöä muovattujen tuotteiden, erityisesti piilolins-
 sien, valmistamiseksi, sekä keksinnön mukaisten vinyyli-
 telomeerien käyttöä muovattujen pintojen tai päällysteiden,
 erityisesti piilolinssien pintojen, valmistamiseksi.

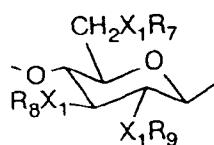
30 Kaavan A mukaisina makromeereina kysymykseen tulevat
 edullisesti oligomeerit tai polymeerit, joilla keskimää-
 räinen molekyylipaino on 300 Daltonista 10000 Daltoniin,
 ja ne sisältävät edullisesti ainakin 3, edullisemmin 3-50
 35 ja aivan erityisesti 5-20 rakenneyksikköä. Oligomeerien
 ja polymeerien välinen raja on tunnetusti liukuva eikä
 tarkoin rajattu. Polymeerit voivat sisältää 50-10000,

- edullisesti 50-5000 rakenneyksikköä ja keskimääräinen molekyylipaino on 10000- 2000000, edullisesti 10000-500000. Oligomeerit ja polymeerit voivat myös sisältää polymeerista laskettuna korkeintaan 95 mooli-%, edullisemmin 5-90 mooli-% komonomeerisia rakenneyksiköitä ilman H-aktiivisia ryhmiä (tämä käsite on tässä samaa merkitsevä "R_x-H -ryhmien" kanssa, jotka edellä määriteltiin, sillä edellytyksellä, että R_x tässä tapauksessa on eri kuin sidos).
- Oligomeereina ja polymeereina, joilla on H-aktiiviset ryhmät, kysymykseen voi tulla luonnolliset tai synteettiset oligomeerit tai polymeerit.
- Luonnollisia oligomeereja ja polymeereja ovat esimerkiksi oligo- ja polysakkaridit tai niiden johdannaiset, proteiinit, glykoproteiinit, entsyymit ja kasvutekijät. Muutamia esimerkkejä ovat peptidit, syklodekstriinit, tärkkelykset, hyaluronihappo, deasetyloitu hyaluronihappo, kitosaani, trehaloosi, sellobioosi, maltotrioosi, maltoheksaosi, kitoheksaosi, agaroosi, kitiini 50, amyloosi, glukaaani, hepariini, ksylaani, pektiini, galaktaani, polygalaktosamiini, glykosaminoglykaani, dekstraani, aminoitu dekstraani, selluloosa, hydroksialkyylliselluloosat, karboksalikyylliselluloosat, hepariini, fukoidaani, kondroitinisulfaatti, sulfatoidut polysakkaridit, mukopolysakkaridit, liivate, zeini, kaseini, silkkikuitu, kollageeni, albumiini, globuliini, bilirubiini, munanvalkuainen, keratiini, fibronektiini ja vitronektiini, pepsini, trypsiini ja lysotsyymi.
- Synteettisinä oligomeereina ja polymeereinä kysymykseen voivat tulla ryhmiä -COOH, -OH, -NH₂ tai -NHR_n sisältävät aineet, joissa R_n tarkoittaa alempialkyyliä, edullisesti C₁-C₆-alkyyliä. Esimerkiksi kysymykseen voi tulla vinyyliestereiden tai -eettereiden (polyvinyylialkoholi) saippuoidut polymeraatit, hydroksyloidut polydiolefiinit,

kuten esim. polybutadieeni, polyisopreeni tai kloropreeni, polyakryylihapot ja polymetakryylihapot sekä polyakrylaatit, polymetakrylaatit, polyakryyliamidit tai polymetakryyliamidit, joissa on hydroksialkyyli- tai aminoalkyyli- tai amidi-ryhmissä tai amidi-ryhmissä, polysiloksaanit, joissa on hydroksialkyyli- tai aminoalkyyli-ryhmiä, polyeetterit epoksidadeista tai glysidyyliyhdisteistä ja dioleista, polyvinyylifenolit tai vinyylifenolin ja olefiinisten komonomeerien kopolymeerit, sekä ainakin yhden monomeerin, joka on vinyylialkoholi, vinyylipyrrolidoni, akryylihapo, metakryylihapo, (met)akryylihappo-anhydridi tai hydroksialkyyli, kopolymeraatit tai aminoalkyylin sisältävät akrylaatit, metakrylaatit tai akryyliamidi tai metakryyliamidi tai hydroksyloidut diolefiinit, joissa on eteenisesti tyydyttämättömiä komonomeereja, kuten esim. akrylinitriili, olefiinit, diolefiinit, vinyylikloridi, vinylideenikloridi, vinyylifluoridi, vinylideenifluoridi, styreeni, α -metyylistyreeni, vinyylieetterit ja vinyyliesterit, tai polyoksalkeenit, joissa on pääteasemassa OH- tai aminoalkyylioksi-ryhmiä.

Edullisia oligomeereja ja polymeereja ovat esimerkiksi syklodekstriinit, joissa on kaikkiaan 6-8 yhden renkaan muodostavaa glukoosirakenneyksikköä tai hydroksialkyyli- tai aminoalkyylijohdannaista tai glukoosi- tai maltoosisubstituoitua johdannaista, joista ainakin yksi vastaa kaavan V mukaista rakenneyksikköä

30



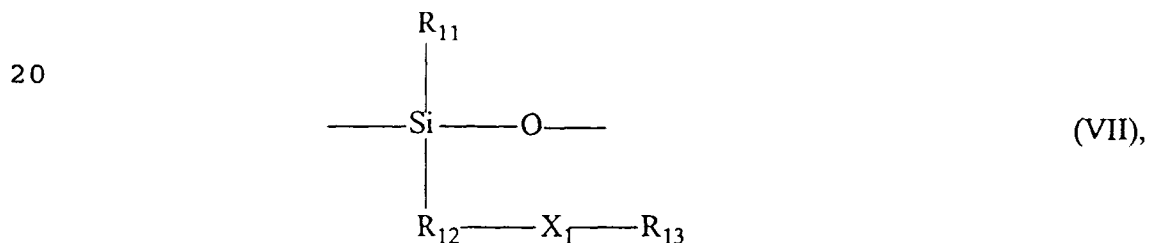
(V),

jossa kaavassa R_1 , R_8 ja R_9 tarkoittavat toisistaan riippumatta H:ta, C_1 - C_4 -alkyyliä, erityisesti metyyliä, C_2 - C_6 -asyyliä, erityisesti asetyyliä, C_1 - C_4 -hydroksialkyyliä, erityisesti hydroksimetyyliä tai 2-hydroksiet-1-yyliä, C_2 -

C₁₀-aminoalkyyliä ja erityisesti C₂-C₄-aminoalkyyliä, esimerkiksi 2-aminoet-1-yyliä tai 3-aminoprop-1-yyliä tai 4-aminobut-1-yyliä, X₁ on -O- tai -NR_{1B}-, jolloin syklodekstriiniyksikköä kohti X₁ voi kaikkiaan tarkoittaa 1-10 ja edullisesti 1-6 kertaa -NR_{1B}-:tä ja loput X₁:t tarkoittavat -O-:ta, jolloin R_{1B} tarkoittaa vetyä tai alempialkyyliä.

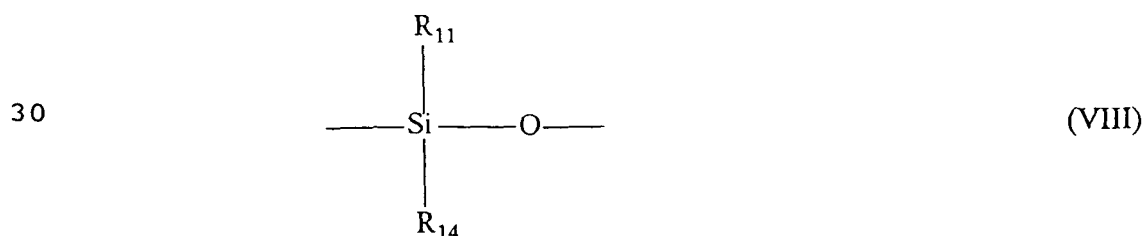
Muita edullisia oligomeereja ja polymeereja ovat esimerkiksi oligo- tai polysiloksaanit, joissa on OH- tai NH₂-ryhmiä alkyyli-, alkoksialkyyli- tai aminoalkeeniryhmissä tai -sivuketjuissa. Kysymykseen voivat tulla satunnais- tai lohko-oligomeerit tai lohkopolymeerit. Edullisempia oligomeereja ja polymeereja ovat sellaiset, jotka sisältävät

a) 5 - 100 mooli-% rakenne-elementtiä, jonka kaava VII on



ja

b) 95 - 0 mooli-% rakenne-elementtiä, jonka kaava VIII on



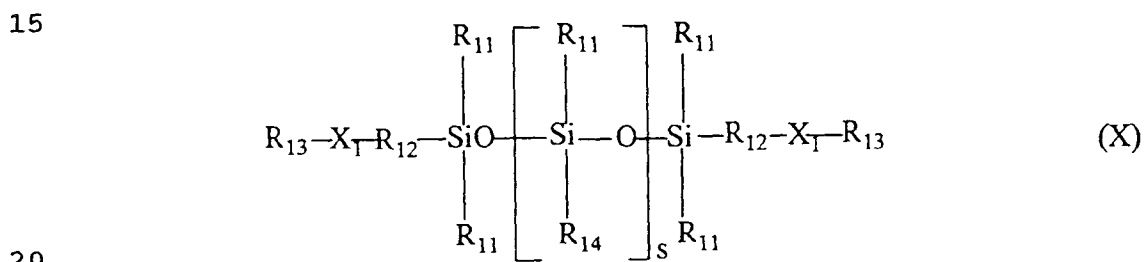
laskettuna oligomeerista tai polymeerista, joissa kaavoissa R₁₁ tarkoittaa mahdollisesti osittain tai täysin F:llä substituotua C₁-C₄-alkyyliä, alempialkenyyliä, syaanialempialkyyliä tai aryyliä, edullisesti metyyliä,

etyyliä, vinyyliä, allyyliä, syaanipropyyliä tai trifluorimetyyliä, R_{12} tarkoittaa C_2-C_6 -alkeenia, edullisesti 1,3-propeenina, tähdettä $-(CH_2)_z-(O-CH_2-CHCH_3-)_z-$, $-(CH_2)_z-(O-CH_2-CH_2-)_z-$ tai $-(CH_2)_z-NH-(CH_2)_z-NH-$, edullisesti tähdettä

5 $-(CH_2)_3-(O-CH_2-CHCH_3-)_2-$ tai $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-$, joissa z tarkoittaa kokonaislukua 2-4, R_{14} tarkoittaa tähdettä R_{11} tai ryhmää $-R_{12}-X_1-H$ tai $-R_{12}-X_1-R_{15}-H$, X_1 on $-O-$ tai $-NH-$, R_{13} tarkoittaa tähdettä R_xH ja R_{15} tarkoittaa suoraa sidosta tai ryhmää $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$, jossa r tarkoittaa nollaa

10 tai kokonaislukua 1-4.

Edullisia oligomeerisia tai polymeerisia siloksaaneja ovat myös sellaiset, joilla on kaava X



jossa R_{11} tarkoittaa mahdollisesti osittain tai täysin F:llä substituoitua C_1-C_4 -alkyyliä, vinyyliä, allyyliä tai fenyylä, edullisesti metyyliä, R_{12} tarkoittaa C_2-C_6 -alkeenia, edullisesti 1,3-propeenina, R_{14} tarkoittaa tähdettä R_{11} tai ryhmää $-R_{12}-X_1-H$ tai $-R_{12}-X_1-R_{15}-H$, X_1 on $-O-$ tai $-NH-$, s tarkoittaa kokonaislukua 1-1000 ja edullisesti 1-150, ja R_{13} tarkoittaa tähdettä R_xH ja R_{15} tarkoittaa suoraa sidosta tai ryhmää $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$, jossa r tarkoittaa nollaa

25 tai kokonaislukua 1-4. X_1 on tässä edullisesti $-NH-$.

30

Muita edullisia oligomeereja ja polymeereja ovat sellaiset, jotka perustuvat oligo- ja polyvinyylialkoholeihin. Kysymykseen voivat tulla homopolymeerit, joissa on $-CH_2-$

35 $CH(OH)$ -rakenneyksiköitä, tai kopolymeerit, joissa on olefiinien muita yksi- tai kaksiarvoisia rakenneyksiköitä.

Edullisempia ovat sellaiset oligomeerit ja polymeerit, jotka sisältävät

a) 5-100 mooli-% rakenneyksiköitä, joilla on kaava XI

5



10 ja

b) 95-0 mooli-% rakenneyksiköitä, joilla on kaava XII

15



joissa kaavoissa R_{16} tarkoittaa tähdettä R_xH , R_{17} on H, C_1 - C_6 -alkyyli, $-\text{COOR}_{20}$ tai $-\text{COO}^\circ$, R_{18} on H, F, Cl, CN tai C_1 - C_6 -alkyyli ja R_{19} on H, OH, $R_{10}-H$, F, Cl, CN, $R_{20}-O-$, C_1 - C_{12} -alkyyli, $-\text{COO}^\circ$, $-\text{COOR}_{20}$, $-\text{OCO}-R_{20}$, metyyllifenyyli tai fenyyli, jolloin R_{10} on suora sidos, $-(C_1-C_4\text{-alkeeni-O})-$ tai $-(C_2-C_{10}\text{-alkeeni-NH})-$ ja R_{20} tarkoittaa C_1 - C_{18} -alkyyliä, C_5 - C_7 -sykloalkyyliä, $(C_1-C_{12}\text{-alkyyli})-C_5-C_7$ -sykloalkyyliä, fenyyliä, $(C_1-C_{12}\text{-alkyyli})$ fenyyliä, bentsyyliä tai $(C_1-C_{12}\text{-alkyyli})$ bentsyyliä.

R_{17} on edullisesti H. Kun R_{17} tarkoittaa alkyyliä, kysymykseen tulee edullisesti metyyli tai etyyli. Kun R_{17} $-\text{COOR}_{20}$, R_{20} tarkoittaa edullisesti C_1 - C_{12} -, erityisesti C_1 - C_6 -alkyyliä.

Kun R_{18} tarkoittaa alkyyliä, kysymykseen tulee edullisesti C_1 - C_4 -alkyyli, esim. metyyli, etyyli, n-propyyli tai n-butyyli. R_{18} on edullisesti H, Cl tai C_1 - C_4 -alkyyli.

- Kun R_{19} tarkoittaa ryhmää $R_{20}-O-$, niin R_{20} tarkoittaa edullisesti $C_1-C_{12}-$, erityisesti C_1-C_6 -alkyyliä. Kun R_{19} tarkoittaa alkyyliä, se sisältää edullisesti 1-6, erityisesti 1-4 C-atomia. Kun R_{19} tarkoittaa ryhmää $-COOR_{20}$, niin
- 5 R_{20} tarkoittaa edullisesti $C_1-C_{12}-$, erityisesti C_1-C_6 -alkyyliä, syklopentyyliä tai sykloheksyyliä. Kun R_{19} tarkoittaa ryhmää $-OCO-R_{20}$, niin R_{20} tarkoittaa edullisesti $C_1-C_{12}-$, erityisesti C_1-C_6 -alkyyliä, fenyyliä tai bentsyyliä.
- 10 Eräässä edullisessa suoritusmuodossa R_{17} on H, R_{18} on H, F, Cl, metyyli tai etyyli ja R_{19} on H, OH, F, Cl, CN, C_1-C_4 -alkyyli, C_1-C_6 -alkoksi, C_1-C_6 -hydroksialkoksi, $-COO-C_1-C_6$ -alkyyli, $-OOC-C_1-C_6$ -alkyyli tai fenyyli.
- 15 Erityisesti edullisia ovat sellaiset oligomeerit ja polymeerit, joissa R_{17} on H, R_{18} on H tai metyyli ja R_{19} on H, OH, CN, metyyli, OCH_3 , $O(CH_2)_tOH$ tai $-COOCH_3$, ja t on kokonaisluku 2-6.
- 20 Oligomeerien ja polymeerien toinen edullinen ryhmä ovat osittain tai kokonaan hydroksialkyloidut oligo- tai polyakrylaatit tai -metakrylaatit tai -akryyliamidit tai -metakryyliamidit. Ne voivat sisältää esimerkiksi 5-100 mooli-% rakenneyksiköitä, joilla on kaava XIII
- 25
- $$\begin{array}{c}
 R_{21} \\
 | \\
 -CH_2 - C - \\
 | \\
 C(O)X_2R_{22}X_3-R_{23}
 \end{array}
 \quad (XIII),$$
- 30
- ja 95-0 mooli-% rakenneyksiköitä, joilla on kaava XIV



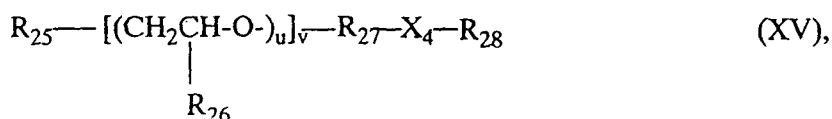
5

joissa kaavoissa R_{21} on H tai metyyli, X_2 ja X_3 ovat toisistaan riippumatta -O- tai -NH-, R_{22} on $-(CH_2)_c-$ ja c on kokonaisluku 2-12, edullisesti 2-6, R_{23} tarkoittaa kaavan R_xH mukaista tähdettä, R_{17} ja R_{18} tarkoittavat samaa kuin edellä ja R_{24} tarkoittaa samaa kuin R_{19} tai se tarkoittaa tähdettä $-C(O)X_2R_{22}X_3H$. Tähteille R_{17} , R_{18} ja R_{19} pätee edellä annetut edulliset merkitykset. Tähteille X_2 ja X_3 pätevät edellä annetut edulliset merkitykset.

15

Muita edullisia oligomeereja ja polymeereja ovat polyalkeenioksideista rakennetut. Tällaisina kysymykseen voivat tulla esimerkiksi sellaiset, joilla on kaava XV, jossa on samanlaiset tai erilaiset, toistuvat rakenneyksiköt

20 $-[CH_2CH(R_{26})-O]-$



25

jossa R_{25} tarkoittaa ryhmää $R_{28}-X_4-$ tai alkoholin tai polyolin, jossa on 1-20 C-atomia, tähdettä, jolloin tämän tähteen valenssi on yhdestä v:hen, R_{26} tarkoittaa H:ta, C_1-C_6 -alkyyliä, edullisesti C_1-C_4 -alkyyliä ja erityisen edullisesti metyyliä, R_{27} yhdessä X_4 :n kanssa tarkoittaa suoraa sidosta tai R_{27} tarkoittaa C_2-C_6 -alkeenia, edullisesti C_3-C_6 -alkeenia ja erityisen edullisesti 1,3-propeenaa, X_4 on -O- tai -NH-, R_{28} tarkoittaa kaavan R_xH mukaista tähdettä, u on lukuarvo 3-10000, edullisesti 5-5000, erikoisen edullisesti 5-1000 ja erityisen edullisesti 5-100, ja v on kokonaisluku 1-6, edullisesti 1-4.

35

R_{25} voi olla alkoholin tai polyolin yksiarvoinen - neliarvoinen tähde. Kun R_{25} on alkoholin tähde, niin R_{25} tarkoittaa edullisesti lineaarista tai haarautunutta C_3-C_{20} -alkyyliä tai -alkenylyä, C_3-C_8 - ja erityisesti C_5-C_6 -sykloalkyyliä, $-CH_2-(C_5-C_6\text{-sykloalkyyli})$, C_6-C_{10} -aryyliä ja erityisesti fenyyliä ja naftyyliä, C_7-C_{16} -aralkyyliä ja erityisesti bentsyyliä ja 1-fenyyliet-2-yyliä. Sykliset tai aromaattiset tähteet voivat olla C_1-C_{18} -alkyyli- tai C_1-C_{18} -alkoksi-substituoituja.

10

Kun R_{25} on diolin tähde, niin R_{25} tarkoittaa edullisesti haarautunutta ja edullisesti lineaarista C_3-C_{20} -alkeenia tai alkenyleeniä ja edullisemmin C_3-C_{12} -alkeenia, C_3-C_8 - ja edullisesti C_5-C_6 -sykloalkeenia, $-CH_2-(C_5-C_6\text{-sykloalkyyli})$:ä, $-CH_2-(C_5-C_6\text{-sykloalkyyli})-CH_2$:ta, C_7-C_{16} -aralkyleeniä ja erikoisesti bentsyleeniä, $-CH_2-(C_6-C_{10}\text{-aryyli})-CH_2$:ta ja erikoisesti ksyylyleeniä. Sykliset tai aromaattiset tähtet voivat olla C_1-C_{12} -alkyyli- tai C_1-C_{12} -alkoksi-substituoituja.

20

Kun R_{25} on kolmiarvoinen tähde, se johdetaan alifaattisista tai aromaattisista trioleista. R_{25} on edullisesti kolmiarvoinen, alifaattinen, 3-12 C-atomia sisältävä tähde, joka johdetaan erityisesti trioleista, joissa on edullisesti primaariset hydroksyyli-ryhmät. Erikoisen edullisesti R_{25} on $-CH_2(CH)CH_2-$, $HC(CH_2)_3$ tai $CH_3C(CH_2)_3$.

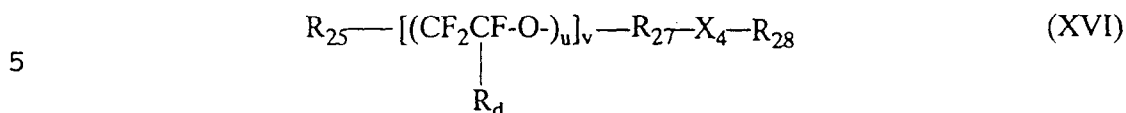
Kun R_{25} on nelisarvoinen tähde, niin se johdetaan erityisesti alifaattisista tetroleista.

30

Ensi sijassa R_{25} tarkoittaa tähdettä, joka on johdettu Jeffamine:sta (Texaco), pluriolista, poloksameerista (BASF) tai poly(tetrametyleenioksidista).

Erikoisen edullisia ovat homo- tai lohko-oligomeerit ja -polymeerit, joilla rakenneyksiköiden kaava on $-[CH_2CH_2-O]-$ tai $-[CH_2CH(CH_3)-O]-$.

Sopivia ovat myös fluoratut polyeetterit, joilla on kaava XVI



jossa R_{27} , R_{28} , X_4 , u ja v tarkoittavat samaa kuin edellä, R_{25} tarkoittaa samaa kuin edellä tai osittain tai perfluoraturun alkoholin, jossa on 1-20, edullisesti 1-12 ja erityisen edullisesti 1-6 C-atomia, yksiarvoista tähdettä tai osittain fluoratun tai perfluoraturun diolin, jossa on 2-6, edullisesti 2-4 ja erityisen edullisesti 2 tai 3 C-atomia, kaksiarvoista tähdettä ja R_d tarkoittaa F:ää tai perfluorialkyyliä, jossa on 1-12, edullisesti 1-6 ja erityisen edullisesti 1-4 C-atomia. R_d tarkoittaa erityisen edullisesti $-CF_3$:a.

Muita sopivia oligomeereja ja polymeereja ovat esimerkiksi polyamiinit, kuten esim. polyvinyyliamiini tai polyeteeni-imiini. Myös poly- ϵ -lysiini on sopiva.

Kaavan B mukaiseksi fotoinitiaattoriksi sopii periaatteessa mikä tahansa fotoinitiaattori, joka sisältää isosyanaattiryhmän. Tällaisia fotoinitiaattoreita on jo kuvattu esimerkiksi julkaisussa EP-A-632329. Sopivat fotoinitiaattorit sisältävät tavallisesti rakenne-elementin

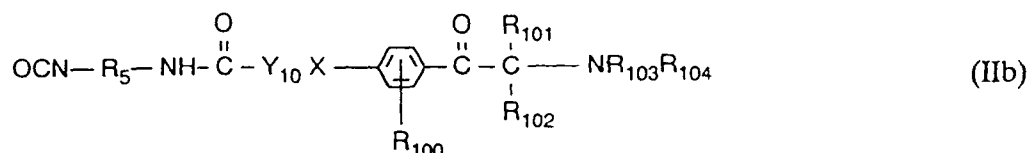
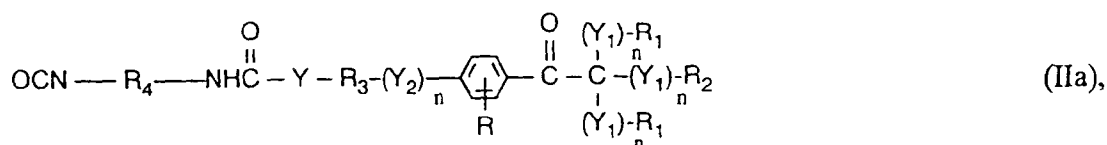


(jossa määritelmä "OH/NR'R'" tarkoittaa, että kyseessä olevassa hiiliatomissa on joko OH-ryhmä tai NR'R''-ryhmä, jossa R' ja R'' tarkoittavat toisistaan riippumatta lineaarista tai haarautunutta alempialkyyliä, joka voi olla substituoitu C_1 - C_4 -alkoksilla, aroyyialempi-alkyyliä tai

alempialkenyyliä, tai R' ja R'' yhdessä tarkoittavat ryhmää $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$, jossa Y_{11} on suora sidos, $-O-$, $-S-$ tai $-NR_{1B}-$, ja R_{1B} tarkoittaa H:tä tai alempialkyyliä ja z on kokonaisluku 2-4), joka sopivalla käynnistyksellä muodostaa kaksi radikaalia siten, että sidos bentsoyyli - hiiliatomi ja sp^3 - hiiliatomi lohkeavat. Tavalliseen tapaan bentsoyyiliradikaali on reaktiokykyisempi, joka yleensä aina aloittaa polymeroinnin. Muuttuja PI' kaavasta B vastaa siten edullisesti tällaista bentsoyyiliradikaalia. Tämä bentsoyyiliradikaali on, kuten tunnetusta tekniikasta tiedetään, substituoitu ja se sisältää lisäksi keksinnön mukaisesti isosyanaattiryhmän. Edellä esitetystä ilmenee, että sp^3 -hiiliradikaali, joka on vähemmän reaktiokykyinen, ei yleensä vaikuta polymeroinnin aloitukseen. Sen sijaan se reagoi edullisesti ketjun päättäjänä. Muuttuja R_{aa} kaavasta B vastaa siten edullisesti tällaista sp^3 - hiiliradikaalia.

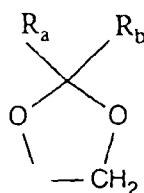
Erityisen edullisia, keksinnön mukaisia fotoinitiaattoreita kuvataan seuraavassa.

Keksinnön mukaisesti käyttökelpoisia funktionaalisia kaavan B mukaisia fotoinitiaattoreita ovat erityisesti kaavojen IIa tai IIb mukaiset yhdisteet



joissa Y on O, NH tai NR_{1A} , Y_1 on O, Y_2 on -O-, -O-(O)C-,
 -C(O)-O tai -O-C(O)-O-, n:t toisistaan riippumatta ovat 0
 tai 1, R on H, C_1 - C_{12} -alkyyli, C_1 - C_{12} -alkoksi tai C_1 - C_{12} -
 alkyyliNH-, tähteet R_1 ja R_2 tarkoittavat toisistaan
 5 riippumatta H:ta, lineaarista tai haarautunutta C_1 - C_8 -al-
 kyyliä, C_1 - C_8 -hydroksialkyyliä tai C_6 - C_{10} -aryyliä, tai kaksi
 R_1 -(Y_1)_n- ryhmää yhdessä tarkoittavat -(CH₂)_x-:ää tai ryhmät
 R_1 -(Y_1)_n- ja R_2 -(Y_1)_n- yhdessä muodostavat kaavan

10



- 15 mukaisen tähteen, R_3 tarkoittaa suoraa sidosta tai line-
 aarista tai haarautunutta C_1 - C_8 -alkeenia, joka on substi-
 tuoimaton tai substituoitu -OH:lla ja/tai mahdollisesti
 yhden tai useamman ryhmän -O-, -O-C(O)- tai -O-C(O)-O-
 katkaisema, R_4 tarkoittaa haarautunutta C_3 - C_{18} -alkeenia,
 20 substituoimatonta tai C_1 - C_4 -alkyyylillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla
 substituoitua C_6 - C_{10} -aryleeniä tai substituoimatonta tai
 C_1 - C_4 -alkyyylillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitua C_7 - C_{18} -
 aralkeenia, substituoimatonta tai C_1 - C_4 -alkyyylillä tai C_1 -
 C_4 -alkoksilla substituoitua C_3 - C_8 -sykloalkeenia, substituo-
 25 imatonta tai C_1 - C_4 -alkyyylillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substi-
 tuoitua C_3 - C_8 -sykloalkeeni- $C_{yH_{2y}}$ -:tä tai substituoimatonta
 tai C_1 - C_4 -alkyyylillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitua -
 $C_{yH_{2y}}$ -(C_3 - C_8 -sykloalkeeni)- $C_{yH_{2y}}$ -:tä, R_5 riippumattomasti saa
 saman merkityksen kuin R_4 tai se tarkoittaa lineaarista
 30 C_3 - C_{18} -alkeenia, R_{1A} tarkoittaa alempialkyyliä, x on koko-
 naisluku 3-5, y on kokonaisluku 1-6, R_a ja R_b tarkoittavat
 toisistaan riippumatta H:ta, C_1 - C_8 -alkyyliä, C_3 - C_8 -sykloal-
 kyyliä, bentsyyliä tai fenyyliä, sillä edellytyksellä,
 että n ryhmissä -(Y_1)_n- R_1 on 0 kun R_2 on H, että -(Y_1)_n-
 35 ryhmien tähteistä korkeintaan kaksi Y_1 -tähdettä on 0 sekä
 n muissa -(Y_1)_n- ryhmissä on 0, ja että n ryhmässä -(Y_2)_n-

on 0, kun R_3 tarkoittaa suoraa sidosta, ja jossa edellä X on kaksiarvoinen -O-, -NH-,

-S-, alempialkeeni tai $\text{N}-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2$, Y_{10} on $-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-$

- 5 tai suora sidos, jossa y on kokonaisluku 1-6 ja jonka pääteasemassa oleva CH_2 -ryhmä sitoutuu viereiseen tähteesseen X kaavassa IIb, R_{100} on H, C_1 - C_{12} -alkyyli, C_1 - C_{12} -alkoksi, C_1 - C_{12} -alkyyliNH- tai $\text{NR}_{1A}R_{1B}$, jossa R_{1A} tarkoittaa alem-
- 10 pialkyyliä ja R_{1B} tarkoittaa H:ta tai alempialkyyliä, R_{101} tarkoittaa lineaarista tai haarautunutta alempialkyyliä, alempialkenyyliä tai aryylialempialkyyliä, R_{102} tähteestä R_{101} riippumatta saa saman merkityksen kuin R_{101} tai se tarkoittaa aryyliä tai R_{101} ja R_{102} yhdessä tarkoittavat -
- 15 $(\text{CH}_2)_m$ -:ää, jossa m on kokonaisluku 2-6, R_{103} ja R_{104} tarkoittavat toisistaan riippumatta lineaarista tai haarautunutta alempialkyyliä, joka voi olla substituoitu C_1 - C_4 -alkoksilla, aryylialempialkyyliä tai alempialkenyyliä tai R_{103} ja R_{104} yhdessä ovat $-(\text{CH}_2)_z-Y_{11}-(\text{CH}_2)_z-$, jossa Y_{11} on
- 20 suora sidos, -O-, -S- tai $-\text{NR}_{1B}-$ ja R_{1B} tarkoittaa H:ta tai alempialkyyliä ja z on kokonaisluku 2-4.

Edullisessa suoritusmuodossa Y on O.

- 25 R_{1A} alkyylinä voi olla esimerkiksi metyyli, etyyli, n- tai i-propyyli, n-, i- tai t-butyli, pentyyli tai heksyyli. R_{1A} tarkoittaa edullisesti metyyliä.

- 30 Ryhmä R sisältää alkyylinä, alkoksina tai alkyyli-NH:-na edullisesti 1-6 ja erityisen edullisesti 1-4 C-atomia. Muutamia esimerkkejä ovat metyyli, etyyli, n- tai i-propyyli, n-, i- tai t-butyli, pentyyli, heksyyli, oktyyli, dekyyli, dodekyyli, metoksi, etoksi, propoksi, butoksi ja metyyliNH-. Erityisesti edullisesti R on H.

- 35 R_1 alkyylinä on edullisesti lineaarinen ja sisältää edullisesti 1-4 C-atomia. Muutamia esimerkkejä ovat metyyli,

etyyli, n- tai i-propyyli, n-, i- tai t-butyli, pentyyli, heksyyli, heptyyli ja oktyyli. Erityisen edullisesti R_1 tarkoittaa metyyliä tai etyyliä. R_1 voi tarkoittaa aryyliä esimerkiksi naftyyliä ja erityisesti fenyyliä.

- 5 Kun molemmat ryhmät $R_1(Y_1)_n$ - yhdessä ovat $-(CH_2)_x$ -, x on edullisesti 4 ja erityisen edullisesti 5. R_1 hydroksialkyylinä on edullisesti lineaarinen ja sisältää edullisesti 1-4 C-atomia. Muutamia esimerkkejä ovat hydroksimetyyli ja 2-hydroksiet-1-yyli.

10

Tähdettä R_2 koskevat samat edulliset merkitykset kuin tähdettä R_1 . Erityisen edullisesti R_2 on H, metyyli tai etyyli.

- 15 R_3 ja R_4 tarkoittavat toisistaan riippumatta edullisesti H:ta tai C_1 - C_4 -alkyyliä, esimerkiksi metyyliä tai etyyliä.

- 20 Edullisessa alaryhmässä R_1 tarkoittaa edullisesti etyyliä ja erityisen edullisesti metyyliä tai molemmat ryhmät $R_1-(Y_1)_n$ - yhdessä tarkoittavat pentametyyleeniä, ryhmässä $-(Y_1)_n-R_2$ n on edullisesti 0, R_2 tarkoittaa edullisesti metyyliä, hydroksimetyyliä tai H:ta ja R on H.

- 25 Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa ryhmässä $-(Y_1)_n-R_2$ Y_1 on O, n on 1 ja R_2 on H. Erityisesti tässä tapauksessa ryhmissä $R_1-(Y_1)_n$ - n on 0.

- 30 R_3 sisältää alkeenina edullisesti 1-6 ja erityisen edullisesti 1-4 C-atomia ja se on edullisesti lineaarinen alkeeni. Muutamia esimerkkejä ovat metyleeni, eteeni, 1,2- tai 1,3-propeeni, 1,2-, 1,3- tai 1,4-buteeni, penteeni, hekseeni, hepteeni ja okteeni. Edullisia ovat metyleeni, eteeni, 1,3-propeeni ja 1,4-buteeni. Aivan
35 erityisen edullisesti R_3 tarkoittaa eteeniä tai suoraa sidosta, jolloin ryhmässä $-(Y_2)_n$ - n on 0.

- R_3 , sen ollessa hydroksilla substituoitu alkeeni, voi tarkoittaa erityisesti esimerkiksi 2-hydroksi-1,3-propeenina tai myös 2-hydroksi-1,3- tai -1,4-buteenia. Alkeeni, jonka -O- katkaisee tai joka on mahdollisesti substituoitu -OH:lla, on esimerkiksi $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $[-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-]$ tai $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ja $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.
- 10 Alkeeni, jonka -O-C(O)- tai -C(O)-O- katkaisee, on esimerkiksi $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ tai $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$. Alkeeni, jonka -O-(C(O)-O- katkaisee, on esimerkiksi $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ tai $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$.
- 15 Substituentteina C_1 - C_4 -alkyyli ja C_1 - C_4 -alkoksi kysymykseen tulevat erityisesti metyyli, etyyli, metoksi tai etoksi.

- R_4 sisältää haarautuneena alkeenina edullisesti 3-14 ja erityisen edullisesti 4-10 C-atomia. Esimerkkejä alkeeneista ovat 1,2-propeeni, 2-metyyli tai 2,2-dimetyyli-1,3-propeeni, 1,2-, 1,3- ja 2,3-buteeni, 2-metyyli- tai 2,3-dimetyyli-1,4-buteeni, 1,2-, 1,3- tai 1,4-penteeni, 2-metyyli- tai 3-metyyli- tai 4-metyyli- tai 2,3-dimetyyli- tai 2,4-dimetyyli- tai 3,4-dimetyyli- tai 2,3,4-trimetyyli- tai 2,2,3-trimetyyli-, 2,2,4-trimetyyli- tai 2,2,3,3-tetrametyyli- tai 2,2,3,4-tetrametyyli-1,5-penteeni, 1,2-, 1,3-, 1,4- tai 1,5-hekseeni, 2-metyyli- tai 3-metyyli- tai 4-metyyli- tai 2,2-dimetyyli- tai 3,3-dimetyyli- tai 2,3-dimetyyli- tai 2,4-dimetyyli- tai 3,4-dimetyyli- tai 2,2,3-trimetyyli- tai 2,2,4-trimetyyli- tai 2,2,5-trimetyyli- tai 2,3,4-trimetyyli- tai 2,2,4,5-tetrametyyli-1,6-hekseeni. Muita esimerkkejä on esitetty julkaisussa EP-A-632329.

- 35 Muutamia edullisia haarautuneita alkeenitähteitä ovat 2,2-dimetyyli-1,4-buteeni, 2,2-dimetyyli-1,5-penteeni, 2,2,3- tai 2,2,4-trimetyyli-1,5-penteeni, 2,2-dimetyyli-

- 1,6-hekseeni, 2,2,3- tai 2,2,4- tai 2,2,5-trimetyyli-1,6-hekseeni, 2,2-dimetyyli-1,7-hepteeni, 2,2,3- tai 2,2,4- tai 2,2,5- tai 2,2,5-trimetyyli-1,7-hepteeni, 2,2-dimetyyli-1,8-okteeni, 2,2,3- tai 2,2,4- tai 2,2,5- tai
5 2,2,6- tai 2,2,7-trimetyyli-1,8-okteeni.

Kun R_1 on aryleeni, kysymykseen tulee edullisesti naftyleeni ja erityisen edullisesti fenyleeni. Kun aryleeni on substituoitu, substituentti on edullisesti orto-asemassa
10 isosyanaattiryhmään nähden. Esimerkkejä substituoiduista aryleeneistä ovat 1-metyyli-2,4-fenyleeni, 1,5-dimetyyli-2,4-fenyleeni, 1-metoksi-2,4-fenyleeni ja 1-metyyli-2,7-naftyleeni.

- 15 R_1 aralkeenia on edullisesti naftyyliä alkeeni ja erityisen edullisesti fenyyliä alkeeni. Alkeeniryhmä aralkeenissa sisältää edullisesti 1-12, erityisen edullisesti 1-6 ja ensi sijassa 1-4 C-atomia. Aivan erityisen edullisesti alkeeniryhmä aralkeenissa tarkoittaa metyleeniä tai eteeniä.
20 Muutamia esimerkkejä ovat 1,3- tai 1,4-bentsyleeni, naft-2-yyli-7-metyyleeni, 6-metyyli-1,3- tai -1,4-bentsyleeni, 6-metoksi-1,3- tai -1,3-bentsyleeni.

- Kun R_1 on sykloalkeeni, kysymykseen tulee edullisesti C_5 - tai C_6 -sykloalkeeni, joka on substituomaton tai substituoitu metyyllillä. Muutamia esimerkkejä ovat 1,3-syklobutteeni, 1,3-syklopentteeni, 1,3- tai 1,4-syklohekseeni, 1,3- tai 1,4-syklohepteeni, 1,3- tai 1,4- tai 1,5-syklo-okteeni, 4-metyyli-1,3-syklopentteeni, 4-metyyli-1,3-syklohekseeni, 4,4-dimetyyli-1,3-syklohekseeni, 3-metyyli- tai 3,3-dimetyyli-1,4-syklohekseeni, 3,5-dimetyyli-1,3-syklohekseeni, 2,4-dimetyyli-1,4-syklohekseeni.
25
30

- Kun R_1 tarkoittaa sykloalkeeni- $C_{yH_{2y}}$ -tä, kysymykseen tulee edullisesti syklopentteeni- $C_{yH_{2y}}$ - ja erityisesti syklohekseeni- $C_{yH_{2y}}$ -, joka on substituomaton tai substituoitu yhdellä - kolmella C_1 - C_4 -alkyyllillä, erityisen edullisesti
35

metyyllillä. Ryhmässä $-C_yH_{2y}-$ y on edullisesti kokonaisluku 1-4. Edullisemmin ryhmä $-C_yH_{2y}-$ tarkoittaa eteeniä ja erityisen edullisesti metyleeniä. Muutamia esimerkkejä ovat

5 3-metyyleeni, 3,4-dimetyyllisyklopent-1-yyli-3-metyyleeni, 3,4,4-trimetyyllisyklopent-1-yyli-3-metyyleeni, sykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni, 3- tai 4- tai 5-metyyllisykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni, 3,4- tai 3,5-dimetyyllisykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni, 3,4,5- tai 3,4,4- tai 3,5,5-trimetyyllisykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni.

Kun R_1 tarkoittaa $-C_yH_{2y}-$ sykloalkeeni- $-C_yH_{2y}-$:tä, kysymykseen tulee edullisesti $-C_yH_{2y}-$ syklopenteeni- $-C_yH_{2y}-$ ja erityisesti $-C_yH_{2y}-$ syklohekseeni- $-C_yH_{2y}-$, joka on substituoimaton tai

15 substituoitu edullisesti yhdellä - kolmella C_1-C_4 -alkyyllillä, erityisen edullisesti metyyllillä. Ryhmässä $-C_yH_{2y}-$ y on edullisesti kokonaisluku 1-4. Edullisemmin ryhmät $-C_yH_{2y}-$ tarkoittavat eteeniä ja erityisen edullisesti metyleeniä. Muutamia esimerkkejä ovat syklopentaani-1,3-dimetyyleeni, 3-metyyllisyklopentaani-1,3-dimetyyleeni, 3,4-dimetyyllisyklopentaani-1,3-dimetyyleeni, 3,4,4-trimetyyllisyklopentaani-1,3-dimetyyleeni, sykloheksaani-1,3- tai -1,4-dimetyyleeni, 3- tai 4- tai 5-metyyllisykloheksaani-1,3- tai -1,4-dimetyyleeni, 3,4- tai 3,5-dimetyyllisykloheksaani-1,3- tai -1,4-dimetyyleeni, 3,4,5- tai 3,4,4- tai 3,5,5-trimetyyllisykloheksaani-1,3- tai -1,4-dimetyyleeni.

Kun R_2 tarkoittaa samaa kuin R_1 , koskevat edellä tähteelle R_1 annetut edulliset merkitykset myös tähdettä R_2 . Lineaarisenä alkeenina R_2 sisältää edullisesti 3-12 ja erityisen edullisesti 3-8 C-atomia. Muutamia esimerkkejä lineaarisista alkeeneista ovat 1,3-propeeni, 1,4-buteeni, 1,5-penteeni, 1,6-hekseeni, 1,7-hepteeni, 1,8-okteeni, 1,9-noneeni, 1,10-dekeeni, 1,11-undekeeni, 1,12-dodekeeni,

35 1,14-tetradেকেeni ja 1,18-oktadekeeni.

Tähteen X edullinen merkitys on -O-, -NH-, -S- tai alem-
pialkeenä. Vielä edullisemmin X on -O- tai -S- ja erityi-
sen edullisesti -O-.

- 5 Tähteen Y_{10} edullisessa merkityksessä indeksi y on 1-5,
vielä edullisemmin 2-4, ensi sijassa 2-3, niin että Y_{10}
tarkoittaa esimerkiksi eteenioksia tai propeenioksia.
Eräässä toisessa edullisessa merkityksessä Y_{10} tarkoittaa
suoraa sidosta, jolloin sitten X tarkoittaa edullisesti
10 ainakin yhtä heteroatomia tai sisältää ainakin yhden
heteroatomin.

- Ryhmä R_{100} sisältää alkyylinä, alkoksina, alkyylinH-:na tai
-NR_{1A}R_{1B}:nä edullisesti 1-6 ja erityisen edullisesti 1-4 C-
15 atomia. Muutamia esimerkkejä ovat metyyli, etyyli, n- tai
i-propyyli, n-, i- tai t-butyli, pentyyli, heksyyli,
oktyyli, dekyyli, dodekyyli, metoksi, etoksi, propoksi,
butoksi, N,N-dimetyyliamino ja N-metyyliamino. Erityisen
edullisesti R on H. Ryhmän -NR_{1A}R_{1B} edullinen merkitys on
20 N,N-dimetyyliamino, N-metyyliamino, N-metyyli-N-etyy-
liamino, N-etyyliamino, N,N-dietyyliamino, N-isopropyy-
liamino tai N,N-di-isopropyyliamino.

- R_{101} tarkoittaa edullisesti allyyliä, bentsyyliä, lineaa-
25 rista C₁-C₄-alkyyliä, kuten esimerkiksi metyyliä tai
etyyliä.

- R_{102} tarkoittaa edullisesti samaa kuin R_{101} , vielä edul-
lisemmin se tarkoittaa lineaarista alempialkyyliä, jossa
30 on 1-4 C-atomia ja erityisen edullisesti 1-2 C-atomia. R_{102}
voi aryylinä tarkoittaa esimerkiksi naftyyliä tai erityi-
sesti fenyyliä, joka on substituoimaton tai substituoitu
alempialkyylillä tai alempialkoksilla. Kun R_{101} ja R_{102} yh-
dessä tarkoittavat -(CH₂)_m:-ää, m on edullisesti 4 tai 5
35 ja erityisen edullisesti 5.

R_{103} tarkoittaa edullisesti 1-4 C-atomia sisältävää lineaarista alempialkyyliä, bentsyyliä tai allyyliä ja vielä edullisemmin metyyliä tai etyyliä.

- 5 R_{104} tarkoittaa edullisesti 1-4 C-atomia sisältävää alempialkyyliä ja vielä edullisemmin metyyliä tai etyyliä.

Kun R_{103} ja R_{104} yhdessä tarkoittavat ryhmää $-(CH_2)_z-Y_{11}-$ $(CH_2)_z-$, Y_{11} on edullisesti suora sidos, $-O-$ tai $-N(CH_3)-$ ja
10 aivan erityisesti $-O-$, z on edullisesti 2-3 ja erityisen edullisesti 2.

Kaavan IIa mukaisten yhdisteiden edullinen alaryhmä ovat sellaiset yhdisteet, joissa ryhmässä $R_1-(Y_1)_n-$ n on 0, Y_1 ,
15 Y_2 ja Y_1 ryhmässä $R_2-(Y_1)_n-$ ovat jokainen O, n ryhmässä $R_2-(Y_1)_n-$ on 0 tai 1, R_1 tarkoittaa C_1-C_4 -alkyyliä tai fenyyliä tai ryhmät $R_1-(Y_1)_n-$ yhdessä tarkoittavat tetrametyyleeniä tai pentametyyleeniä, R_2 tarkoittaa C_1-C_4 -alkyyliä tai H:ta, R tarkoittaa vetyä, n ryhmässä $-(Y_2)_n-$ on 0 tai 1, R_3
20 tarkoittaa lineaarista tai haarautunutta C_2-C_4 -alkeenia tai suoraa sidosta, jolloin n ryhmässä $-(Y_2)_n-$ on 0, R_4 tarkoittaa haarautunutta C_5-C_{10} -alkeenia, fenyleeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua fenyleeniä, bentsyleeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua bentsyleeniä, syklohekseeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua syklohekseeniä, sykloheksyyli- $C_yH_{2y}-$ tai $-C_yH_{2y}$ -sykloheksyyli- $C_yH_{2y}-$:tä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua sykloheksyyli- $C_yH_{2y}-$ tai $-C_yH_{2y}$ -sykloheksyyli- $C_yH_{2y}-$:tä, R_5 tarkoittaa samaa kuin R_4 tai lineaarista C_3-C_{10} -alkeenia ja y on 1 tai
25 30 2.

Kaavan IIa mukaisten yhdisteiden erityisen edullinen alaryhmä ovat sellaiset yhdisteet, joissa ryhmässä $R_1-(Y_1)_n-$ ja $-(Y_2)_n-$ n on 0, Y_1 , Y_2 ja Y_1 ryhmässä $R_2-(Y_1)_n-$ ovat
35 jokainen O, n ryhmässä $R_2-(Y_1)_n-$ on 0 tai 1, R_1 tarkoittaa metyyliä tai fenyyliä tai ryhmät $R_1-(Y_1)_n-$ yhdessä tarkoittavat pentametyyleeniä, R_2 tarkoittaa metyyliä tai H:ta, R

tarkoittaa vetyä, n ryhmässä $-(Y_2)_n-$ on 1 ja R_3 tarkoittaa eteeniä tai n ryhmässä $-(Y_2)_n-$ on 0 ja R_3 tarkoittaa suoraa sidosta, R_4 tarkoittaa haarautunutta C_6-C_{10} -alkeenia, feny-
 5 leeniä tai 1-3 metyyliryhmällä substituotua fenyleeniä, bentsyleeniä tai 1-3 metyyliryhmällä substituotua bent-
 syleeniä, syklohekseeniä tai 1-3 metyyliryhmällä substi-
 tuotua syklohekseeniä, sykloheksyyli- CH_2 :-ta tai 1-3
 metyyliryhmällä substituotua sykloheksyyli- CH_2 :-ta ja R_5
 tarkoittaa samaa kuin R_4 tai lineaarista C_5-C_{10} -alkeenia.

10

Kaavan IIb mukaisten yhdisteiden edullinen alaryhmä ovat
 sellaiset yhdisteet, joissa R_{101} tarkoittaa lineaarista
 alempialkyyliä, alempialkenyyliä tai aryylialempialkyy-
 liä, R_{102} tarkoittaa R_{101} :stä riippumatta samaa kuin R_{101} tai
 15 aryyliä, R_{103} ja R_{104} tarkoittavat toisistaan riippumatta
 lineaarista tai haarautunutta alempialkyyliä, joka voi
 olla substituoitu C_1-C_4 -alkoksilla, aryylialempialkyyliä
 tai alempialkenyyliä tai R_{103} ja R_{104} yhdessä tarkoittavat
 ryhmää $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$, jossa Y_{11} on suora sidos, $-O-$,
 20 $-S-$ tai $-NR_{1B}$ ja R_{1B} on H tai alempialkyyli ja z on koko-
 naisluku 2-4, ja R_5 tarkoittaa lineaarista tai haarau-
 tunutta C_3-C_{18} -alkeenia, substituimatonta tai C_1-C_4 -alkyy-
 lillä tai C_1-C_4 -alkoksilla substituotua C_6-C_{10} -aryleeniä
 tai substituimatonta tai C_1-C_4 -alkyyllillä tai C_1-C_4 -alkok-
 25 silla substituotua C_7-C_{18} -aralkeenia, substituimatonta
 tai C_1-C_4 -alkyyllillä tai C_1-C_4 -alkoksilla substituotua C_{13} -
 C_{24} -aryleenialkeeniaryleeniä, substituimatonta tai C_1-C_4 -
 alkyyllillä tai C_1-C_4 -alkoksilla substituotua C_3-C_8 -syklo-
 alkeenia, substituimatonta tai C_1-C_4 -alkyyllillä tai C_1-C_4 -
 30 alkoksilla substituotua C_3-C_8 -sykloalkeeni- $C_{yH_{2y}}$:-tä tai
 substituimatonta tai C_1-C_4 -alkyyllillä tai C_1-C_4 -alkoksilla
 substituotua $-C_{yH_{2y}}-(C_3-C_8\text{-sykloalkeeni})-C_{yH_{2y}}$:-tä, joissa y
 on kokonaisluku 1-6.

35

Kaavan IIb mukaisten yhdisteiden edullinen alaryhmä ovat
 sellaiset yhdisteet, joissa X on kaksiarvoinen $-O-$, $-NH-$,
 $-S-$ tai $-(CH_2)_y-$, Y_{10} on suora sidos tai $-O-(CH_2)_y-$, jossa

on konaisluku 1-6 ja sen pääteasemassa oleva CH_2 -ryhmä on sitoutunut viereiseen tähteeseen X kaavassa IIb, R_{100} on H, C_1 - C_{12} -alkyyli tai C_1 - C_{12} -alkoksi, R_{101} tarkoittaa lineaarista alempialkyyliä, alempialkenyyliä tai aryylialempialkyyliä, R_{102} tarkoittaa R_{101} :stä riippumatta samaa kuin R_{101} tai aryyliä tai R_{101} ja R_{102} yhdessä tarkoittavat $-(\text{CH}_2)_m-$:ää, jossa m on kokonaisluku 2-6, R_{103} ja R_{104} tarkoittavat toisistaan riippumatta lineaarista tai haarautunutta alempialkyyliä, joka voi olla substituoitu C_1 - C_4 -alkoksilla, aryylialempialkyyliä tai alempialkenyyliä tai R_{103} ja R_{104} yhdessä tarkoittavat ryhmää $-(\text{CH}_2)_z-\text{Y}_{11}-(\text{CH}_2)_z-$, jossa Y_{11} on suora sidos, -O-, -S- tai $-\text{NR}_{18}-$, ja R_{18} tarkoittaa H:ta tai alempialkyyliä ja z on kokonaisluku 2-4, ja R_5 tarkoittaa haaraunutta C_6 - C_{10} -alkeenia, fenyleeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua fenyleeniä, bentsyleeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua bentsyleeniä, syklohekseeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua syklohekseeniä, syklohekseeni- CH_2 :ta tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua syklohekseeni- CH_2 :ta.

20

Kaavan IIb mukaisten yhdisteiden erityisen edullinen alaryhmä ovat sellaiset yhdisteet, joissa R_{101} tarkoittaa metyyliä, allyyliä, toluyylimetyyliä tai bentsyyliä, R_{102} tarkoittaa metyyliä, etyyliä, bentsyyliä tai fenyyliä tai R_{101} ja R_{102} yhdessä tarkoittavat pentametyyleeniä, R_{103} ja R_{104} tarkoittavat toisistaan riippumatta korkeintaan 4 C-atomia sisältävää alempialkyyliä tai R_{103} ja R_{104} yhdessä tarkoittavat ryhmää $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ja R_5 tarkoittaa haarautunutta C_6 - C_{10} -alkeenia, fenyleeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua fenyleeniä, bentsyleeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua bentsyleeniä, syklohekseeniä tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua syklohekseeniä, syklohekseeni- CH_2 :ta tai 1-3 metyyliiryhmällä substituotua syklohekseeni- CH_2 :ta.

35

Ryhminä R_4 ja R_5 kysymykseen tulevat erityisesti sellaiset, jotka vähentävät OCN-ryhmän reaktiokykyä, tämä ta-

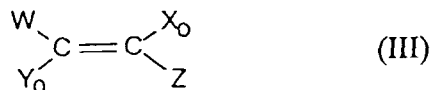
pahtuu olennaisesti steerisesti estämällä tai vaikuttamalla elektronisilla vaikutuksilla, jotka saavuttavat ainakin viereisen C-atomin. R_4 ja R_5 ovat tästä syystä edullisesti muun muassa epäsymmetrisiä tähteitä, esim.

5 α - tai erityisesti β -asemassa OCN-ryhmään nähden haarautuneita alkeeneja tai ainakin yhdessä α -asemassa, kuten määriteltiin substituoiduille syklisille hiilivetytäh-teille.

10 Kopolymeroituvilla vinyylimonomeereilla ymmärretään keksinnön puitteissa erityisesti monomeeria, joka sisältää vinyyliryhmän, ja joka mainittiin jo kopolymeroinnin, jota käytetään piilolinssihin, yhteydessä. Vinyyliryh-mällä tarkoitetaan tässä yhteydessä ei ainoastaan vinyy-
15 liryhmittymää " $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ", vaan yleensä jokaista ryhmitty-mää, joka sisältää hiili-hiili-kaksoissidoksen. Sanaosan "vinyyli" erityisesti edulliset merkitykset vinyylimono-meereissa selviävät jäljempänä kaavan III mukaisten
20 yhdisteiden yhteydessä esitetystä selvityksestä. Keksin-nön merkityksessä kopolymeroituvia vinyylimonomeereja ovat esimerkiksi jo julkaisuissa EP-A-374,752, EP-A-417,235 ja EP-A-455,587 ilmoitetut.

Erityisesti ne monomeerit, joista lähdetään, kaavan I
25 aineosana A keksinnön mukaisten vinyylitelomeerien, möhkälepolymeerien, polymeroituvien yhdisteiden, polymee-rien tai piilolinssien valmistamiseksi, ovat kaavan III mukaisia yhdisteitä

30



35

jotka symboloituna kirjaimella A, rakennetaan kaavan I mukaisessa vinyylitelomeerissa osakaavan IV mukaiseen muotoon



5

jossa substituentit W, X₀, Y₀ ja Z saavat seuraavat merkitykset: kolme näistä substituentteista tarkoittaa vetyä ja neljäs substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen
 10 tähde tai aryyli, tai kaksi näistä substituentteista tarkoittaa vetyä, kolmas tarkoittaa alempialkyyliä ja neljäs substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen tähde tai aryyli tai kaksi näistä substituentteista tarkoittaa vetyä ja molemmat muut substituentit muodostavat
 15 yhdessä hiilivetysillan, joka on katkaisematon tai katkaistu yhdellä tai kahdella heteroatomilla, tai molemmat muut substituentit tarkoittavat toisistaan riippumatta asyyliä. Kaavan III mukaiset monomeerit ovat joko hydrofiilisiä vinyylimonomeereja tai hydrofobisia vinyyli-
 20 monomeereja.

On edullista, että ne kopolymeroituvat vinyylimonomeerit, joita käytetään kaavan I mukaisten vinyylitelomeerien valmistamiseksi, eivät sisällä ollenkaan H-aktiivisia
 25 ryhmiä, joka tapauksessa ei ainakaan suojaamattomia H-aktiivisia ryhmiä. Jäljempänä nämä ryhmät merkitään ryhmä-I-vinyylimonomeereina. Sitä vastoin ne vinyylimonomeerit, joita käytetään kaavan C mukaisten polymeroituvien yhdisteiden valmistamiseksi, nimenomaan sisältävät ainakin yhden H-aktiivisen ryhmän. Jäljempänä nämä ryhmät on nimetty ryhmä-C-vinyylimonomeereiksi.

Aryyli tarkoittaa erityisesti aromaattista hiilivetytähdettä, jossa on 6-15 hiiliatomia, kuten fenyyliä tai
 35 fenyyliä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla, erityisesti korkeintaan kolmella, tähteellä, jotka ovat

alempialkyyli, alempialkoksi, halogeeni, amino tai hydroksi. Esimerkkejä ovat fenyyli tai tolyyli.

Halogeeni tarkoittaa erityisesti klooria, bromia tai
5 fluoria, se voi kuitenkin tarkoittaa myös jodia.

Heterosyklinen tähde on erityisesti 5- tai 6-jäseninen
aromaattinen tai tyydyttynyt rengas, jossa on yksi tai
10 kaksi heteroatomia, kuten happi- tai typpiatomia, erityisesti siinä on yksi tai kaksi typpiatomia. Tähän katsotaan myös kuuluvaksi laktaami.

Hiilivetysilta, joka on katkaisematon tai yhden tai
kahden heteroatomin katkaisema, tarkoittaa erityisesti
15 alempialkeenia tai hapen tai typen katkaisemaa alempialkeenia. Typen katkaisema alempialkeeni voi myös olla substituoitu, esim. alempialkyyllillä. Esimerkkejä ovat 1,3-propeeni, 2-atsa-1,3-propeeni tai N-metyyli-2-atsa-1,3-propeeni.

20

Asyyli tarkoittaa karboksia, aroyyliä, sykloalkanoyyliä
tai alkanoyyliä ja erityisesti karboksia, substituointa
tai substituotua aroyylioksisulfonyyliä, substituointa
tai substituotua sykloalkyylioksisulfonyyliä
25 tai substituointa tai substituotua alkoksikarbonyyliä.

Aroyyli tarkoittaa esimerkiksi bentsoyyliä tai yhdellä
tai useammalla, erityisesti korkeintaan kolmella tähteellä,
30 jotka ovat alempialkyyli, alempialkoksi, halogeeni tai hydroksi, substituotua bentsoyyliä, se voi myöskin tarkoittaa fenyyli-sulfonyyliä tai fenyylioksisulfonyyliä sekä alempialkyyllillä, alempialkoksilla, halogeenilla tai hydroksilla substituotua fenyyli-sulfonyyliä tai fenyylioksisulfonyyliä.
35

Alkanoyyli tarkoittaa edullisesti alempialkanoyyliä ja se on esim. asetyyli, propanoyyli tai butanoyyli.

5 Sykloalkanoyyli tarkoittaa edullisesti sykloalkyylioksi-
karbonyyliä, jossa on korkeintaan 8 hiiliatomia, ja se
tarkoittaa esim. sykloheksyylioksi-
karbonyyliä.

10 Substituoimaton alkoksikarbonyyli on edullisesti alem-
pialkoksikarbonyyli ja se tarkoittaa esim. metoksikar-
bonyyliä, etoksikarbonyyliä, propyylioksi-
karbonyyliä, butoksikarbonyyliä, tert.-butoksikarbonyyliä, tert.-
butyyli-
metyylioksi-
karbonyyliä tai 2-etyyliheksyylioksi-
karbonyyliä.

15 Substituoimaton aryylioksi-
karbonyyli on edullisesti
fenyylioksi-
karbonyyli.

20 Substituoitu aryylioksi-
karbonyyli on edullisesti substi-
tuoitu yhdellä tai useammalla, erityisesti korkeintaan
kolmella tähteellä, joita ovat alempialkyli, alempial-
koxi, halogeeni tai hydroksilla substituoitu fenyylioksi-
karbonyyli.

25 Substituoitu alkoksikarbonyyli on substituoitu edullises-
ti hydrofobisilla ryhmillä, kuten halogeenilla, esim.
fluorilla, siloksaaniryhmillä tai hydrofiilillä ryhmil-
lä, kuten hydroksilla, aminolla, mono- tai dialempialkyi-
liaminolla, isosyanatolla tai alempialkeeniglykolilla.

30 Substituoitun alkoksikarbonyylin, kuten myös substituoit-
dun aryylioksi-
karbonyylin ja substituoitun sykloalkyy-
lioksi-
karbonyylin muita merkityksiä luetellaan kaavan III
mukaisten erityisesti sopivien vinyylimonomeerien jäljem-
pänä seuraavassa kuvauksessa.

35 Keksinnön mukaisesti käyttökelpoisia hydrofiilisiä vinyi-
limonomeereja ovat edullisesti kaavan III mukaiset akry-
laatit ja metakrylaatit, joissa W ja Y₀ tarkoittavat

- vetyä, X_0 tarkoittaa vetyä tai metyyliä ja Z tarkoittaa ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 on $-\text{COO}-$, joka hapen kautta sitoutuu tähteeseen Z^2 , ja Z^2 tarkoittaa vesiliukoiseksi tekevällä ryhmällä, kuten karboksilla, hydroksilla tai tert.-aminolla, esim. tert.-alempialkyyliaminolla, jossa on 1-7
- 5 hiiliatomia jokaisessa alempialkyyli ryhmässä, polyeteenioksidiryhmällä, jossa on 2-100 toistuvaa yksikköä, edullisesti 2-40 toistuvaa yksikköä, tai sulfaatti-, fosfaatti-, sulfonaatti- tai fosfonaattiryhmällä kerran
- 10 tai useamman kerran substituotua hiilivetytähdettä, jossa on 1-10 hiiliatomia, esim. se tarkoittaa vastaavasti substituotua alkyyli-, sykloalkyyli- tai fenyyli- tai tällaisten tähteiden yhdistelmää, kuten fenyylialkyyliä tai alkyyli-sykloalkyyliä,
- 15 myös kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, joissa W ja Y_0 tarkoittavat vetyä, X_0 tarkoittaa vetyä tai metyyliä ja Z tarkoittaa aminokarbonyyliä tai dialempialkyyliaminokarbonyyliä,
- kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, joissa W ja Y_0 tarkoittavat vetyä, X_0 tarkoittaa vetyä tai
- 20 metyyliä ja Z tarkoittaa monosubstituotua aminokarbonyyliä, joka on substituotu jollain edellä määritellyllä ryhmällä Z^2 tai alempialkyyllillä,
- kaavan III mukaiset maleinaatit ja fumaraatit, joissa W ja X_0 (tai W ja Z) tarkoittavat vetyä ja Y_0 ja Z (tai X_0 ja Y_0) tarkoittavat toisistaan riippumatta ryhmää $-Z^1-Z^2$,
- 25 jossa Z^1 ja Z^2 tarkoittavat samaa kuin edellä,
- kaavan III mukaiset kromaatit, joissa W ja X_0 tarkoittavat vetyä, Y_0 tarkoittaa metyyliä ja Z tarkoittaa ryhmää $-Z^1-Z^2$,
- 30 jossa Z^1 ja Z^2 tarkoittavat samaa kuin edellä,
- kaavan III mukaiset vinyylieetterit, joissa W , X_0 ja Y_0 tarkoittavat vetyä ja Z tarkoittaa ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 tarkoittaa happea ja Z^2 tarkoittaa samaa kuin edellä,
- 35 kaavan III mukaiset vinyyli-substituoidut 5- tai 6-jäseniset heterosyklit, joissa on yksi tai kaksi typpiatomia, sekä N-vinyylilaktaamit, kuten N-vinyyli-2-pyrrolidoni, joissa W , X_0 ja Y_0 tarkoittavat vetyä ja Z tarkoit-

taa 5- tai 6-jäsenistä heterosyklistä tähdettä, jossa on yksi tai kaksi typpiä, sekä laktaamin, esim. 2-pyrrolidonin, typen kautta sitoutuva tähde, ja kaavan III mukaiset vinyylisesti tyydyttymättömät

5 karboksyylihapot, joissa on kaikkiaan 3-10 hiiliatomia, kuten metakryylihapo, krotonihapto, fumaarihapto tai kanelihapto.

Edullisia ovat esim. hydroksilla tai aminolla substituoi-

10 dut C_2-C_4 -alkyyli(met)akrylaattit, 5- - 6-jäseniset N-vinyylilaktaamit, N,N-di- C_1-C_4 -alkyyli(met)akryyliamidit ja vinyylisesti tyydyttymättömät karboksyylihapot, joissa on kaikkiaan 3-5 hiiliatomia. Näistä 5- - 6-jäseniset N-vinyylilaktaamit ja N,N-di- C_1-C_4 -alkyyli(met)akryyliamidit

15 ovat ryhmä-I-vinyylimonomeereja kun taas hydroksilla tai aminolla substituoidut C_2-C_4 -alkyyli(met)akrylaattit ja vinyylisesti tyydyttämättömät karboksyylihapot, joissa on kaikkiaan 3-5 hiiliatomia, ovat ryhmä-C-vinyylimonomeereja. Edellä ja jäljempänä mainittujen vinyylimonomeerien

20 eroavaisuutta ryhmä-I-tyyppin ja ryhmä-C-tyyppin edustajissa ei tässä mainita kaikille edustajille erikseen, koska eroavaisuus sen tunnusmerkin perusteella, esiintyykö H-aktiivinen ryhmä vai ei, on helposti todettavissa. Tämän eroavaisuustunnusmerkin perusteella vinyylimonomeerien

25 molemmat ryhmät katsotaan toinen toisistaan riippumatta esitetyksi.

Käyttökelpoisia vesiliukoisia monomeereja ovat: 2-hydroksietyyli-, 2- ja 3-hydroksipropyli-, 2,3-dihydroksipropyli-, polyetoksietyyli- ja polyetoksipropyliakrylaattit

30 ja -metakrylaattit sekä vastaavat akryyliamidit ja metakryyliamidit, akryyliamidi ja metakryyliamidi, N-metyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, bisasetoniakryyliamidi, 2-hydroksietyyliakryyliamidi, dimetyyliakryyliamidi ja

35 -metakryyliamidi sekä metyloliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, N,N-dimetyyli ja N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaatti ja -metakrylaatti sekä vastaavat akryyliamidit ja

metakryyliamidit, N-tert.-butyyliaminoetyylimetakrylaatti ja -metakryyliamidi, 2- ja 4-vinyylipyridiini, 4- ja 2-metyyli-5-vinyylipyridiini, N-metyyli-4-vinyylipiperidiini, 1-vinyyli- ja 2-metyyli-1-vinyyli-imidatsoli, dime-

5 tyyliallyyliamiini ja metyyliidiallyyliamiini sekä *para*-, *meta*- ja *orto*-aminostyreeni, dimetyyliaminoetyylivinyyleetteri, N-vinyylipyrrolidoni ja 2-pyrrolidinoetyylimetakrylaatti, akryyli- ja metakryylihapo, itakonihapo, kanelihapto, krotonihapto, fumaarihapto, maleiinihapto ja

10 näiden hydroksialempialkyyliimono- ja -diesterit, kuten 2-hydroksietyyli- ja di-(2-hydroksi)-etyylifumaraatti, -maleinaatti ja -itakonaatti sekä 3-hydroksipropylibutyylifumaraatti ja dipolyalkoksiaalkyylifumaraatti, -maleinaatti ja -itakonaatti, maleiinihaptoanhydridi, N-metyylimaleiinihaptoimidi, natriumakrylaatti ja -metakry-

15 laatti, 2-metakryloyylioksietyylisulfonihapto, 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihapto, 2-fosfatoetyylimetakrylaatti, vinyylisulfonihapto, fenyylivinyylisulfonaatti, natriumvinyylisulfonaatti, *p*-styreenisulfonihapto,

20 natrium-*p*-styreenisulfonaatti ja allyylisulfonihapto, N-vinyylipyrrolidoni, N-vinyylipyridoni, N-vinyyliakprolaktami, myös kationisen monomeerin kvaternisoidut johdannaiset, jotka saadaan kvaternisoimalla valituilla alkylointiaineilla, esim. halogenoiduilla hiilivedyillä,

25 kuten metyylijodidilla, bentsyylikloridilla tai heksadekyylikloridilla, epoksideilla, kuten glysidolilla, epikloorihydriinillä tai eteenioksidilla, akryylihapolla, dimetyylisulfaattilla, metyylisulfaattilla ja propaanisul-

30 tonilla.

Täydellisempi lista tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisista vesiliukoisista monomeereista löytyy julkaisusta R.H.Yocum ja E.B.Nyquist, Functional Monomers [Funktionaaliset monomeerit], nide 1, s.424-440 (M.Dek-

35 ker, N.Y. 1973).

Edullisia hydrofiilisiä vinyylimonomeereja ovat 2-hydrok-
 sietyylimetakrylaatti, 3-hydroksipropyylimetakrylaatti,
 N-vinyyli-2-pyrrolidoni, polyeteeniglykolimetakrylaatti,
 erityisesti sellainen, jonka eteeniglykoliosan molekyyli-
 5 paino on noin 400, N,N-dimetyyliakryyliamidi, N,N-dietyy-
 liaminoetyyli(met)akrylaatti sekä akryyli- ja metakryyli-
 happo.

Hydrofobisina vinyylimonomeereina, joita voidaan käyttää
 10 mahdollisesti keksinnön mukaisesti, kysymykseen tulevat:

Kaavan III mukaiset akrylaatit ja metakrylaatit, joissa W
 ja Y₀ tarkoittavat vetyä, X₀ tarkoittaa vetyä tai metyyliä
 ja Z tarkoittaa ryhmää -Z¹-Z³, jossa Z¹ on -COO-, joka
 15 sitoutuu hapen kautta tähteeseen Z³, ja Z³ on lineaarinen
 tai haarautunut, alifaattinen, sykloalifaattinen tai aro-
 maattinen ryhmä, jossa on 1-21 hiiliatomia, kuten esim.
 vastaavasti substituoitu alkyyli-, sykloalkyyli- tai fe-
 nyyli- tai tällaista tähteiden yhdistelmä, kuten
 20 fenyylialkyyli tai alkyyli- tai sykloalkyyli, joka voi sisältää
 eetteri- tai tioeetterisidoksia, sulfoksidi- tai sulfoni-
 ryhmiä tai karbonyyliryhmän, tai Z³ on heterosyklinen
 ryhmä, joka sisältää happi-, rikki- tai typpiatomeja ja 5
 tai 6, tai kun kyseessä on bisyklinen, jopa 10 rengasato-
 25 mia, tai polypropeenidoksidi- tai poly-n-buteenioksidi-
 ryhmä, jossa on 2-50 toistuvaa alkoksiyksikköä, tai Z³ on
 1-2 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai sykloalkyyli-
 halogeeniatomeja, erityisesti fluori- tai klooriatomeja, tai Z³ on 1-6
 Si-atomia sisältävä siloksaaniryhmä,
 30 kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit,
 joissa W ja Y₀ tarkoittavat vetyä, X₀ tarkoittaa vetyä tai
 metyyliä ja Z tarkoittaa monosubstituoitua aminokarbonyy-
 liä, joka on substituoitu jollainen edellä määritetyllä
 Z₃-ryhmällä,
 35 kaavan III mukaiset maleinaatit ja fumaraatit, joissa W
 ja X₀ (tai W ja Z) tarkoittavat vetyä ja Y₀ ja Z (tai X₀ ja

- Y_o) tarkoittavat toisistaan riippumatta ryhmää -Z¹-Z³, jossa Z¹ ja Z³ tarkoittavat samaa kuin edellä, kaavan III mukaiset itakonaatit, joissa W ja Y_o tarkoittavat vetyä, X_o tarkoittaa ryhmää -Z¹-Z³, jossa Z¹ ja Z³
- 5 tarkoittavat samaa kuin edellä ja Z tarkoittaa ryhmää -CH₂-Z¹-Z³, jossa Z¹ ja Z³ tarkoittavat samaa kuin edellä, kaavan III mukaiset krotonaatit, joissa W ja X_o tarkoittavat vetyä, Y_o tarkoittaa metyyliä ja Z tarkoittaa ryhmää -Z¹-Z³, jossa Z¹ ja Z³ tarkoittavat samaa kuin edellä,
- 10 kaavan III mukaiset vinyyliesterit, joissa W, Y_o ja X_o tarkoittavat vetyä ja Z tarkoittaa ryhmää -Z¹-Z³, jossa Z¹ on -COO-, joka sitoutuu hiilen kautta tähteeseen Z³, ja Z³ tarkoittaa samaa kuin edellä, kaavan III mukaiset vinyylieetterit, joissa W, X_o ja Y_o
- 15 tarkoittavat vetyä ja Z tarkoittaa ryhmää -Z¹-Z³, jossa Z¹ tarkoittaa happea ja Z³ tarkoittaa samaa kuin edellä.

- Edullisia ovat erityisesti vinyylisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen, joissa on 3-5 hiiliatomia, C₁-C₄-
- 20 alkyyliesterit tai C₅-C₇-sykloalkyliesterit.

- Esimerkkejä sopivista hydrofobisista monomeereista ovat: metyyli-, etyyli-, propyyli-, isopropyyli-, butyyli-, isobutyyli-, tert.-butyyli-, etoksietyyli-, metoksietyyli-,
- 25 bentsyyli-, fenyyli-, sykloheksyyli-, trimetyylisykloheksyyli-, isobornyyli-, disyklopentadienyli-, norbornyylimetyyli-, sykloodekyyli-, 1,1,3,3-tetrametyyllibutyyli-, n-butyyli-, n-oktyyli-, 2-etyyliheksyyli-, dekyyli-, dodekyyli-, tridekyyli-, oktadekyyli-, glysidyyli-,
- 30 etyyliitioetyyli-, furfuryyli-, tri-, tetra- ja pentasiloksanyylipropyyliakrylaatit ja -metakrylaatit sekä vastaavat amidit, N-(1,1-dimetyyli-3-oksobutyyli)-akryyliamidi, mono- ja dimetyylifumaraatti, -maleaatti ja -itakonaatti, dietyylifumaraatti, isopropyyli- ja di-isopropyylifumaraatti ja -itakonaatti, mono- ja difenyyli- ja
- 35 metyylifenyylifumaraatti ja -itakonaatti, metyyli- ja etyylikrotonaatti, metyylivinyylieetteri ja metoksietyy-

livinyylietteri, vinyyliasettaatti, vinyylipropionaatti, vinyylibentsoaatti, akryylinitriili, vinylideenikloridi, styreeni, α -metyylistyreeni ja tert.-butyylistyreeni.

- 5 Edullisia hydrofobisia vinyylimonomeereja ovat metyyli-
metakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, isopropyylimeta-
krylaatti, isobutyylimetakrylaatti, sykloheksyylimetakry-
laatti tai näiden seos.
- 10 Edellä mainituissa vinyylimonomeereissa on hydrofobisten
vinyylimonomeerien kaksi erityistä tyyppiä, jotka ovat
erityisesti maininnan arvoisia keksinnön yhteydessä,
nimittäin siloksaanimonovinyylikomponentit ja fluoria
sisältävät vinyyliyhdisteet.

15

Erityisesti edullisia siloksaanimonovinyylikomponentteja
ovat kaavan III mukaiset yhdisteet, joissa W ja Y₀ tar-
koittavat vetyä, X₀ tarkoittaa vetyä tai metyyliä ja Z
tarkoittaa ryhmää -Z¹-Z⁴, jossa Z¹ on -COO-, joka sitoutuu
20 hapen välityksellä tähteeseen Z⁴, ja jossa Z⁴ on kerran
tai useamman kerran, esim. kolme - yhdeksän kertaa tria-
lempialkyyilisilyylioksilla substituoitu silyyलिएmpial-
kyyli. Silyyलिएmpialkyyliillä tarkoitetaan tässä yh-
teydessä yhdellä tai useammalla piiatomilla substituoitua
25 alempialkyyliähdettä, jonka piiatomien vapaat valenssit
ovat erityisesti tyydytetyt trialempialkyyilisilyylioksil-
la. Erityisiä edullisia yksittäisiä yhdisteitä ovat
esimerkiksi tris(trimetyylisiloksi)silyylipropyylimeta-
krylaatti ja tris(tris(trimetyylisiloksi)siloksi)silyyli-
30 propyylimetakrylaatti.

- Erityisen edullisia fluoria sisältäviä vinyyliyhdisteitä
ovat kaavan III mukaiset yhdisteet, joissa W ja Y₀ tar-
koittavat vetyä, X₀ tarkoittaa vetyä tai metyyliä ja Z tar-
35 koittaa ryhmää -Z¹-Z⁵, jossa Z¹ on -COO-, joka sitoutuu
hapen välityksellä tähteeseen Z⁵, ja jossa Z⁵ on fluorilla
substituoitu alkyyli, erityisesti alempialkyyli. Erityi-

siä esimerkkejä näistä ovat 2,2,2-trifluorietyyli-
metakrylaatti, 2,2,3,3-tetrafluoripropyli-
metakrylaatti, 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoripentyyli-
metakrylaatti ja heksafluori-isopropyli-
metakrylaatti.

5

Kuten jo mainittiin, keksinnön mukaiset polymeerit val-
mistetaan edullisesti lähtemällä kaavan C tai D mukaises-
ta yhdisteestä, mahdollisesti vinyylimonomeerista ja
mukana käytetään silloitetta.

10

Sopivia vinyylisiä silloitteita ovat erityisesti oligo-
olefiiniset, erityisesti diolefiiniset monomeerit, esim.
allyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, eteeniglykoli-, die-
teeniglykoli-, trieteeniglykoli-, tetraeteeniglykoli- ja
15 yleisesti polyeteenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimeta-
krylaatit, 1,4-butaanidioli- ja poly-n-buteenioksidigly-
kolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, propeeniglykoli- ja
polypropeenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaa-
tit, tiodieteeniglykolidiakrylaatti ja -dimetakrylaatti,
20 di-(2-hydroksietyyli)-sulfonidiakrylaatti ja -dimeta-
krylaatti, neopentyyliglykolidiakrylaatti ja -dimetakry-
laatti, trimetylolipropaani-tri- ja -tetra-akrylaatti,
pentaerytritoli-tri- ja -tetra-akrylaatti, divinyylibent-
seeni, divinyylieetteri, divinyylisulfonyli, disiloksanyy-
25 li-bis-3-hydroksipropyylidiakrylaatti tai -metakrylaatti
ja muunnetut yhdisteet. Eteeniglykolidimetakrylaatti on
edullinen.

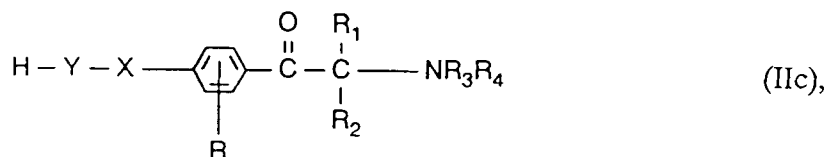
30

Silloitteina kysymykseen tulevat myös oligovinyylimakro-
meerit, esim. divinyylimakromeerit, kuten kuvataan esim.
julkaisussa US-A-4,136,250. Keksinnön yhteydessä silloit-
teina sopivia ovat myös oligovinyylisiloksaaniyhdisteet,
esim. bis(met)akryylioksiaalempialkyyli-
siloksaanit, joissa on korkeintaan 10 piiatomia. Esimerkkejä näistä ovat 3,5-
35 bis(3-metakroyylioksi-
propyyli)-3,5-bis(trimetyylisilok-
si)-1,1,1,7,7,7-heksametyylitetrasiloksaani ja 1,3-dime-
takroyylioksi-
propyyli-
tetrametyylidisiloksaani.

Keksinnön mukaisten vinyylitelomeerien, segmentoitujen kopolymeerien, polymeroituvien yhdisteiden ja polymeerien valmistamiseksi käytetyt lähtöaineet, esim. kaavojen A, B, III mukaiset yhdisteet ja silloitteet ovat sinänsä tunnettuja ja/tai ne kuvataan tässä.

Kaavan II mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla saattamalla di-isosyanaatit reagoimaan vastaavien H-happamien fotoinitiaattoreiden kanssa. Yhdisteet saadaan suurilla saannoilla ja puhtaina, jopa silloinkin kun fotoinitiaattorissa on samanaikaisesti kaksi erilaista reaktiokykyistä H-hapanta ryhmää, esimerkiksi kaksi OH-ryhmää. Erityisen edullista on käyttää di-isosyanaatteja, joissa isosyanaattiryhmillä on erilaiset reaktiokyvyt, koska täten isomeerien ja diadduktien muodostuminen voidaan suurin piirtein ehkäistä. Erilaiseen reaktiokykyyn voidaan vaikuttaa esimerkiksi, kuten aikaisemmin jo mainittiin, steerisellä estolla. Erilainen reaktiokyky voidaan aikaansaada myös naamioimalla isosyanaattiryhmä di-isosyanaatissa, esimerkiksi karboksyylihapolla tai hydroksyyliamiinilla. Kaavan IIa mukaiset yhdisteet tunnetaan julkaisusta EP-A-632329.

Kaavan IIb mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa siten, että kaavan IIc mukainen yhdiste



jossa X, Y, R, R₁, R₂, R₃ ja R₄ tarkoittavat samaa kuin edellä, saatetaan reagoimaan edullisesti inertissä, orgaanisessa liuottimessa kaavan IIId mukaisen di-isosyanaatin tai tällaisen mahdollisesti mononaamioidun di-isosyanaatin kanssa

jossa R₅ tarkoittaa samaa kuin edellä.

- 5 Naamioimisaineet tunnetaan uretaanikemiasta. Esimerkiksi kysymykseen voivat tulla fenolit (kresoli, ksyleneoli), laktaamit (ε-kaprolaktaami), oksiimit (asetoksiimi, bentsofenonioksiimi), H-aktiiviset metyleeniyhdisteet (dietyylimalonaaatti, etyyliasetoasetaaatti) pyratsolit tai
10 bentstriatsolit. Naamioimisaineita on kuvannut esimerkiksi Z.W.Wicks, Jr. julkaisussa Progress in Organic Coatings, 9 (1981), sivut 3-28.

- Kaavan IIc tyyppin eduktit ovat tunnettuja ja niitä kuvataan esim. julkaisuissa EP-A-284,561, EP-A-117,233 tai
15 EP-A-088,050.

- Sopivia inerttejä liuottimia ovat aproottiset, polaarittomat tai polaariset liuottimet, kuten esimerkiksi hiilivedyt (petrolieetteri, metyyli sykloheksaani, bentseeni, tolueni, ksyleeni), halogeenihiilivedyt (kloroformi, metyleenikloridi, trikloorietaani, tetrakloorietaani, klooribentseeni), eetterit (dietylieetteri, dibutyylieetteri, eteeniglykolidimetyylieetteri, dieteeniglykolidimetyylieetteri, tetrahydrofuraani (THF), dioksaani), ketonit
20 (asetonit, dibutyyliketoni, metyyli-isobutyyliketoni), karboksyylihapoesterit ja laktonit (etikkahapoeetyyliesteri, butyrolaktoni, valerolaktoni), alkyloidut karboksyylihapoamidit (N,N-dimetyyliasetamidi (DMA) tai N,N-dimetyyliformamidi (DMF), N-metyyli-2-pyrrolidoni (NMP)),
30 nitriilit (asetonitriili), sulfonit ja sulfoksidit (dimetyylisulfoksidi (DMSO), tetrametyleenisulfoni). Mieluimmin käytetään polaarisia liuottimia.
- 35 Reagoivia aineita käytetään edullisesti ekvimolaarisina määrinä. Reaktiolämpötila voi olla esimerkiksi 0-200 °C. Käytettäessä katalyyttejä, lämpötila on tarkoituksenmu-

kaisesti -20 °C:sta 60 °C:seen ja edullisesti -10 °C:sta 50 °C:seen. Sopivia katalyyttejä ovat esimerkiksi karboksyylihapojen metallisuolat, kuten alkalimetallisuolat, tertiaariset amiinit, esimerkiksi (C₁-C₆-alkyyli)₃N (trietyyliamiini, tri-n-butyliamiini), N-metyylipyrrolidiini, N-metyylimorfoliini, N,N-dimetyylipiperidiini, pyridiini ja 1,4-diatsabisyklo-oktaani. Erityisen tehokkaita ovat tinayhdisteet, erityisesti karboksyylihapojen alkyylitinasuolat, kuten esimerkiksi dibutyylitinadilaureatti, tai esim. tinadioktoatti.

Mikäli kaavan IIc mukaisissa yhdisteissä esiintyy vapaita NH-ryhmiä, niin nämä voidaan reaktion kuluessa ensin suojata sopivat suojaryhmät omaavalla di-isosyanaatilla ja jälkeen päin vapauttaa lohkaisemalla taas suojaryhmät pois. Alan ammattimies tietää sopivat suojaryhmät. Tyyppillisiä esimerkkejä voi löytää esimerkiksi julkaisusta T.W.Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1981.

Valmistettujen yhdisteiden eristäminen ja puhdistaminen tapahtuu tunnettujen menetelmien mukaisesti, esimerkiksi uuttamalla, kiteyttämällä, uudelleenkiteyttämällä tai kromatografisilla puhdistusmenetelmillä. Yhdisteet saadaan suurilla saannoilla ja puhtaina. Saannot menetelmillä, jotka eivät ole optimoituja, ovat yli 85 % teoreettisesta määrästä.

Kopolymeroituvan vinyylimonomeerin, joka rakennetaan aineosana "A" vinyylitelomeeriin, reaktio kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin kanssa voidaan suorittaa sinänsä tunnetulla tavalla. Niinpä vinyylimonomeeri, joka muodostaa aineosan "A" vinyylitelomeerissa, polymeroidaan huoneenlämmössä tai lämpötilassa, joka maksimissaan on mahdollisesti käytetyn liuottimen kiehumislämpötila, ilman liuotinta tai sopivan liuottimen läsnäollessa. Sopiva liuotin tässä yhteydessä on sellainen, joka ei sisällä

yhtään H-aktiivista vetyatomia, joka voisi reagoida isosyanaattiryhmän kanssa, ja joka liuotin ei absorboi UV-valoa. Esimerkkejä tällaisista ovat esimerkiksi hiilivety, erityisesti sykloalifaatti, kuten heksaani, metyyli-
 5 sykloheksaani, bentseeni tai tolueeni, ketoni, kuten asetoni, metyyli-isopropyyliketoni tai sykloheksanoni, esterit, kuten etikkaesteri, fluorattu liuotin, kuten heksafluoriasetoni, edullisesti syklinen eetteri, kuten dietyylieetteri, dimetoksietaani, dioksaani tai tetrahydrofuraani tai amidi, kuten N-metyylipyrrolidoni tai DMA
 10 tai dimetyylisulfoksidi tai asetonitriili tai näistä useamman liuottimen seos. Puhdistaminen tapahtuu sinänsä tunnetulla tavalla. Verkkoutumisreaktioon keksinnön mukaisten polymeerien valmistamiseksi voidaan käyttää
 15 periaatteessa samoja olosuhteita.

On edullista suorittaa reaktio niin, että muodostuneet vinyylitelomeerit saostuvat ja ne voidaan poistaa valutamalla reaktioseoksesta käyttämällä kiertosuodatusta.
 20 Edellä esitetyn lisäksi on edullista, että käytettäessä liuottimia, niillä on herkistävä tai kiihdyttävä vaikutus fototelomerointiin.

Edullinen reaktiosuoritus voi perustua siihen, että ainoastaan noin 40 % käytettävästä vinyylimonomeerista saatetaan reagoimaan, sivutuotteiden välttämiseksi. Tämä tulee kysymykseen erityisesti silloin, kun kaikki komponentit ovat reaktioseoksessa alusta asti, koska tällöin voi tapahtua fotoinitiaattorin suhteellisen nopea köyhtyminen, mikä edistää ei-NCO-päätteisen homopolymeerin muodostumisen mahdollisuutta.
 25
 30

Vaihtoehtoisesti tässä voi olla edullista, että sekä monomeeriliuosta että myös fotoinitiaattoriliuosta lisätään samanaikaisesti annoksittain UV-säteilytyksen aikana.
 35

Kaavan I mukaisen vinyylitelomeerin reaktio vinyyli-
monomeerin kanssa kaavan C mukaisen yhdisteen valmistami-
seksi voi tapahtua yksinkertaisesti ja uretaanikemiasta
sinänsä tunnetulla tavalla. Tämä koskee myös kaavan I
5 mukaisen vinyylitelomeerin reaktiota kaavan A mukaisen
makromeerin kanssa.

Keksinnön mukaisten polymeerien valmistus voi tapahtua
sinänsä tunnetulla tavalla, esim. jo edellä annetuissa
10 olosuhteissa, jolloin tässä menetelmävaiheessa ei vaadi-
ta, että liuottimet ovat vapaita H-aktiivisista ryhmistä.

Mainittujen oksaspolymerointien sopivia olefiineja ovat
15 esimerkiksi akryyliamidi, N,N-dimetyyliakryyliamidi,
metakryyliamidi, hydroksietyyli- tai metakrylaatti, glyseryyli-
metakrylaatti, oligoeteenioksidimono- tai -bisakrylaatit,
eteeniglykolidimetakrylaatti, metyleenibisakryyliamidi,
vinyylikaprolaktaami, akryylihapo, metakryylihapo, fu-
20 maarihappomonovinyyliesteri, vinyylitriluoriasetaatti ja
vinyleenikarbonaatti, jolloin reaktiokykyiset esterit
lopuksi voidaan mahdollisesti hydrolysoida.

Fotopolymeroinnin kiihdyttäminen voi edelleen tapahtua
25 lisäämällä fotoherkistimiä, jotka siirtävät tai levittä-
vät spektriherkkyttä. Tällaisia ovat erityisesti aro-
maattiset karbonyyliyhdisteet, kuten esim. tioksantoni-,
antrakini- ja 3-asyylikumariinijohdannaiset sekä 3-
(aroyylimetyleeni)-tiatsoliini.

Fotoinitiaattorin tehokkuutta voidaan nostaa lisäämällä
30 titanoseenijohdannaisia, joissa on fluoriorganiset täh-
teet, kuten kuvataan julkaisuissa EP-A-122,223 ja EP-A-
186,626, esim. määränä, joka on 1-20 %. Esimerkkejä täl-
35 laisista titanoseeneista ovat bis(metyylisyklopentadi-
enyyli)-bis(2,3,6-trifluorifenyyli)-titaani, bis(syklo-
pentadienyyli)-bis-(4-dibutyylimino-2,3,5,6-tetrafluori-

fenyyli)-titaani, bis(metyylisyklopentadienyyli)-2-(trifluorimetyyli)fenyyli-titaani-isosyanaatti, bis(syklopentadienyyli)-2-(trifluorimetyyli)fenyyli-titaanitrifluoriasetaatti tai bis(metyylisyklopentadienyyli)-bis(4-dekyylioksi-2,3,5,6-tetrafluorifenyyli)-titaani. Näihin seoksiin sopivat ennen muuta nestemäiset α -aminoketonit.

Keksinnön mukaisista polymeereista voidaan valmistaa erityisesti sinänsä tunnetulla tavalla muovattuja tuotteita, erityisesti piilolinssejä. Tätä varten esim. keksinnön mukaiset polymeerit polymeroidaan sylinterin muotoon ja saadut sauvat jaetaan muotoilun jälkeen viipaleiksi tai napeiksi, joita voidaan mekaanisesti käsitellä edelleen, erityisesti sorvaamalla. Tämän lisäksi keksinnön mukaiset muovatut tuotteet voidaan valmistaa vastaviksi linsseiksi myös muilla sinänsä tunnetuilla menetelmillä, kuten valamalla staattisiin muotteihin, rotaatiovalulla, puristamalla, syvävedolla, lämpömuovaamalla, sorvaamalla tai käyttämällä laseria. Nämä menetelmävaiheet ovat sinänsä tunnettuja eikä alan ammattimies tarvitse yksityiskohtaisempaa selvitystä.

Valmistus tapahtuu edullisesti inerttiatmosfäärissä, kun se suoritetaan avoimissa muoteissa. Happi tunnetusti estää polymerointia ja johtaa pidempään polymerointiaikaan. Jos polymeraattien muodostukseen käytetään suljettuja muotteja, muotit muodostuvat edullisesti inerteistä aineista, joilla on alhainen hapenläpäisykyky ja joilla ei ole takertuvia ominaisuuksia. Esimerkkejä sopivista muottiaineista ovat polytetrafluorieteeni, kuten *Teflon*®, silikonikautsu, polyeteeni, polypropeeni ja polyesteri, kuten *Mylar*®. Lisäämällä sopivaa muotista poistoainetta ovat myös lasi- ja metallimuotit käyttökelpoisia.

Valettaessa staattisiin muotteihin käytetään esimerkiksi muotteja, joissa on sisäkaarteet ja ulkokaarteet, jolloin voidaan saada välittömästi piilolinssejä. Niinpä piilo-

linssit voidaan valmistaa polymeroimalla suoraan sopivissa muoteissa ("full mold" -menetelmä) tai polymeroimalla vain valmis etupuoli ("semi mold" -menetelmä).

- 5 Rotaatiovalua (spin casting) voidaan myös käyttää keksinnön mukaisesti siten, että keksinnön mukaisten lähtöaineiden liuos valmistetaan rotaatiovalumuotoon, jonka jälkeen muotti lisätään rotaatioon. Sitten liuotin haihdutetaan. Muottiin jäävät jäljelle valmiit piilolinssit, joiden tarkistus voidaan tehdä mittaamalla muotti, pyörimisnopeus ja valmistetun liuoksen viskositeetti.

- 15 Puristaminen tapahtuu keksinnön mukaisesti esim. muotopuristamalla folio keksinnön mukaisesta polymeerista. Polymeerista saatu folio voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla esimerkiksi valamalla liuos.

- 20 Foliosta, esim. edellä mainitulla tavalla valmistetusta foliosta, voidaan valmistaa piilolinssit myös sinänsä tunnetulla tavalla syvävetämällä tai lämpömuovaamalla.

- 25 Sorvaaminen on viimeinen menetelmävaihe keksinnön mukaisen piilolinssien valmistamiseksi. Tämä pätee aina silloin, kun esim. jonkin edellä mainitun menetelmän jälkeen saatavissa oleva aihio täytyy vielä käsitellä edelleen. Sorvaamisella ymmärretään piilolinssiaihioden sinänsä tunnettua lastuamismenetelmää. Vastaavat aihiot voidaan valmistaa esim. pyörösauvojen ja niiden hajoamisosien ekstruusiolla tai valamalla liuoksesta. Piilolinssiaihion 30 käsitteeseen kuuluvat tässä yhteydessä napit (buttons) tai *semi-mold*-tuotteet, kuten sisäkaarreaihiot. Tyypillisten aihioden paksuus on 4 tai 6 mm ja halkaisija 10-17, esim. 12 tai 14 mm. Pehmeille aineille voi olla tarpeen, että ne ennen vastaavaa työstöä pakastetaan, 35 erityisesti alle pehmenemispisteen, ja tarpeen tullen niitä pidetään työstön ajan työstön vaatimissa lämpötiloissa.

Myös lasertyöskentelyä voidaan käyttää keksinnön mukaisesti, jolloin lähdetään aihioista tai jonkin muun menetelmän mukaisesti valmistetuista piilolinssistä, mikäli viimeksi mainitut tarvitsevat vielä lisäksi hienotyöskentelyä pinnoilleen.

Pinnan päällystäminen kaavan I mukaisella vinyylitelomeerilla suoritetaan sinänsä tunnetulla tavalla, jolloin vinyylitelomeerin isosyanaattiryhmä reagoi pinnan H-aktiivisten ryhmien kanssa. Tällöin pinta sisältää jo vastaavat H-aktiiviset ryhmät tai ne synnytetään pinnalle etukäteen sinänsä tunnetulla tavalla, kuten esimerkiksi plasmakäsittelyllä (tässä viitataan esim. julkaisuun WO 94/06485).

Keksinnön mukaiselle päällystysmenetelmälle ovat tunnusomaisia seuraavat vaiheet:

a) päällystettävä pinta, siinä tapauksessa, että se ei jo sisällä H-aktiivisia ryhmä, varustetaan käyttäen kemiallista tai fysikaalista käsittelyä, esim. plasmakäsittelyä H-aktiivisilla ryhmillä, jotka koreagoivat isosyanaattiryhmien kanssa, jolloin kysymykseen tulevat erityisesti ryhmät R_x-H , jossa R_x on toisista riippumatta $-O-$, $-NR_x-$ tai $-S-$, jossa R_x tarkoittaa vetyä tai alempialkyyliä,

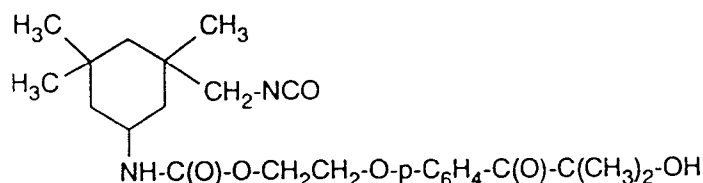
b) pinta, joka sisältää H-aktiiviset ryhmät, jotka koreagoivat isosyanaattiryhmien kanssa, saatetaan kosketukseen kaavan I mukaisen vinyylitelomeerin, kuten edellä kuvattun, kanssa, jolloin vinyylitelomeerin isosyanaattiryhmät muodostavat kovalenttisia sidoksia pinnan H-aktiivisten ryhmien kanssa.

Pintana kysymykseen tulevat edullisesti piilolinssien pinnat. Saatujen pintakerrosten rakenne vastaa niin sanottua harjarakennetta, joka on äärimmäisen edullinen.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksinnön perustaa, sitä
 kuitenkaan mitenkään esimerkkien piiriin rajoittamatta.
 Prosentit annetuissa määrissä ovat painoprosentteja ellei
 nimenomaan toisin mainita. Seuraavissa esimerkeissä läm-
 5 pötilat, ellei toisin mainita, ovat Celsius-asteissa,
 molekyylipainot, kuten myös jo tässä selityksessä, ovat
 keskimääräisiä molekyylipainoja (merkitään "Mn"), ellei
 nimenomaan toisin mainita. Keksinnön mukaisia vinyylite-
 lomeereja kutsutaan tässä keksinnön kuvauksessa myös fo-
 10 totelomeereiksi.

A-esimerkit: OCN-funktionaalisten fotoinitiatoreiden
 valmistus

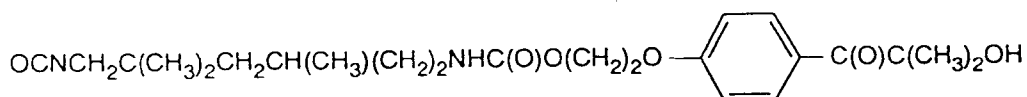
15 Esimerkki A1: Yhdisteen, jonka kaava on



valmistus

25 500 ml:n kolvissa, joka on varustettu palautusjäähdyttä-
 jällä, lämpömittarilla, sekoittajalla ja typen sisäänjoh-
 toputkella, sekoitetaan typpi-atmosfäärissä liuos, jossa
 on 11,125 g (0,05 moolia) juuri tislattua isoforonidi-
 isosyanaattia (IPDI) 50 ml:ssa kuivaa metyleenikloridia,
 30 liuoksen kanssa, jossa on 11,2 g (0,05 moolia) 4'-(β-
 hydroksietoksi)-2-hydroksiprop-2-yyllifenonia (Darocure®
 2959) 300 ml:ssa kuivaa metyleenikloridia, ja lisätään 20
 mg dibutyylitinadilauraattia katalyyttinä, jonka jälkeen
 sekoitetaan 48 tuntia huoneenlämmössä. Reaktion etenemis-
 35 tä seurataan ohutkerroskromatografisesti piihappogeelile-
 vyillä (60 F₂₅₄, Art.5719 Merck) (ajoliuos: tolueeni/ase-
 tonitriili, 7:3). Muodostunut tuote vapautetaan pylväs-

- kromatografisesti piihappogeeli 60:lla (eluoointiaineena: tolueeni/asetonitriili, 7:3) pienistä määrästä reagoimattonta Darocure®2959:ää ja kaksi kertaa substituoidusta IPDI:stä. Puhtaat fraktiot haihdutetaan pyöröhaihduttimessa, jonka jälkeen saadaan väritön öljy, joka kiteytyy hitaasti sen jälkeen, kun se on jäähdytetty -16 °C:seen, ja lopuksi kiteytetään uudestaan kuivasta dietyylieetteristä. Saadaan 15,6 g valkoista kiteistä tuotetta (70 % teoreettisesta määrästä), jonka sulamispiste on 76 °C.
- Tuotteen isosyanaattipitoisuus määritetään titraamalla dibutyyliamiinilla tolueenissa: laskettu 2,242 mVal/g, saatu 2,25 mVal/g.
- Menetelmä on kuvattu julkaisussa "Analytical Chemistry of Polyurethanes" (High Polymer Series XVI/Part III, D.S.Davis + H.B.Staley, editors, Interscience Publishers, New York 1969 p.86).
- Esimerkki A2: Yhdisteen, jonka kaava on

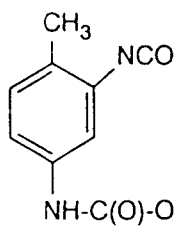


- valmistus

- Esimerkin A1 mukaisesti 10,5 g (0,05 moolia) 1,6-di-isosyanato-2,2,4-trimetyyliheksaania (TMDI) saatetaan reagoimaan 11,1 g:n (0,05 moolia) kanssa Darocure®2959:ää 400 ml:ssa kuivaa metyleenikloridia huoneenlämmössä typpiatmosfäärissä 40 tunnin ajan. Saadaan 14,5 g (67 % teoreettisesta määrästä) valkoista kiteistä tuotetta, jonka sulamispiste on 41-43 °C.
- NCO-titraus: laskettu 2,30 mVal/g, saatu 2,36 mVal/g.

Esimerkki A3: Yhdisteen, jonka kaava on

5



valmistus

Esimerkissä A1 kuvatussa laitteessa 1,74 g (0,01 moolia)
 10 toluyleenin-2,4-di-isosyanaattia (TDI) 20 ml:ssa dikloori-
 metaania saatetaan reagoimaan 2,24 g:n (0,01 moolia)
 kanssa Darocure®2959:ää liuotettuna 60 ml:aan kuivaa
 dikloorimetaania. Reaktioseosta sekoitetaan ilman kata-
 lyysattorilisäystä 48 tuntia huoneenlämmössä ja 1 tunti
 15 40 °C:ssa, kunnes ohutkerroskromatografisesti ei enää
 voida havaita reagoimatonta Darocure®2959:ää. Tuote eris-
 tetään saostamalla reaktioliuos 180 ml:ssa kuivaa petro-
 lieetteriä (kp 40-60 °C) ja lopuksi kiteytetään uudestaan
 kaksi kertaa dikloorimetaani/petrolieetteristä, 1:3).

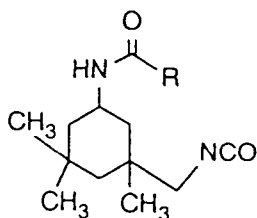
20

Saadaan valkoinen kiteinen tuote, jonka sulamispiste on
 124-125 °C. Saanto on 17,2 g, vastaten 87 % teoreettises-
 ta määrästä. OCN-titraus: laskettu 2,50 mVal/g, saatu
 2,39 mVal/g.

25

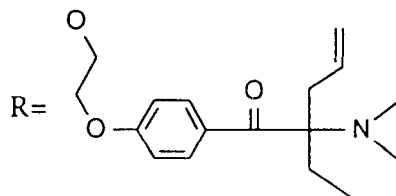
Esimerkki A4: Seuraavien yhdisteiden

30



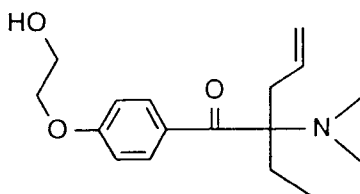
35

valmistus



100 ml:n kolvissa, joka on varustettu palautusjäähdyttäjällä, lämpömittarilla, sekoittajalla ja typen sisäänjoh-
toputkella, liuotetaan 2,92 g (10 mmoolia) 2-etyyli-2-
dimetyyliamino-1-(4-(2-hydroksietoksi)-fenyyli)-pent-4-
5 en-1-onia 30 ml:aan kuivaa metyleenikloridia ja sekoitetaan 2,22 g:n (10 mmoolia) kanssa IPDI:tä, joka on liuotettu 30 ml:aan kuivaa metyleenikloridia. Tähän lisätään 2,0 g katalysaattoria DBTDL ja sekoitetaan 72 tuntia huoneenlämmössä. Reaktion etenemistä seurataan DC:llä
10 (ajoliuos on tolueeni/asetoni, 6:1). Tämän jälkeen reaktiliuos sekoitetaan veteen. Orgaaninen faasi erotetaan ja pestään vielä kaksi kertaa vedellä. Orgaaninen faasi kuivataan MgSO₄:llä ja haihdutetaan pyöröhaihduttimessa. Jäljelle jäävä jäännös puhdistetaan pylväskromatografi-
15 sesti (tolueeni/asetoni, 6:1). Jäljelle jää 3,4 g (66 %) keltaista öljyä. Rakenne todetaan oikeaksi protoni-NMR:llä, IR:llä ja alkuaineanalyysillä.

2-etyyli-2-dimetyyliamino-1-(4-(2-hydroksietoksi)fenyyli)-pent-4-en-1-onin
20



25

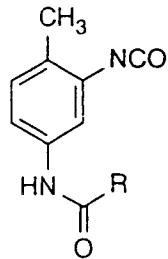
valmistus tapahtuu nojautuen julkaisussa EP-A-284,561 kuvattuihin synteeseihin kvantitatiivisilla saannoilla. Se jää kellertäviksi kiteiksi, joiden sp on 80-82 °C.

30 Esimerkki A5:

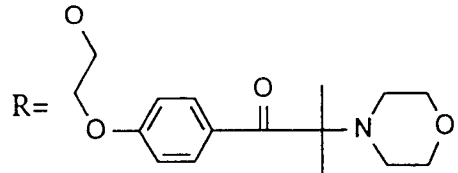
Esimerkin A4 mukaisesti valmistetaan seuraavassa esitetty isosyanaatti 1,17 g:sta (4 mmoolia) 1-(4-(2-hydroksietoksi)fenyyli)-2-metyyli-2-morfolinopropan-1-onia, 0,7 g:sta (4 mmoolia) 2,4-TDI:tä DBTDL:n toimiessa katalysaattorina
35 metyleenikloridissa. Reaktioseokseen lisättiin 50 ml eetteriä ja 200 ml petrolieetteriä, jonka jälkeen kohteena oleva yhdiste saostuu kiteisessä muodossa. Se suodatetaan

pois, pestään petrolieetterillä ja sen jälkeen kuivataan tyhjössä. Saadaan jäljempänä esitetty yhdiste, jonka s_p on 97-102 °C.

5

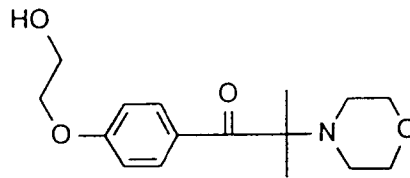


10



1-(4-(2-hydroksietoksi)fenyyli-2-metyyli-2-morfolinopropan-1-onin

15



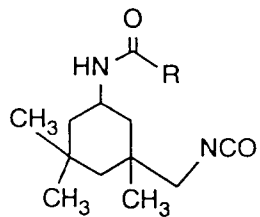
valmistus tapahtuu nojautuen julkaisussa EP-A-088,050 kuvattuihin synteeseihin.

20

Esimerkki A6:

Esimerkin A4 mukaisesti valmistetaan seuraava yhdiste

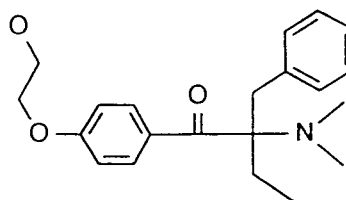
25



30

jossa R tarkoittaa tähdettä

35



Esimerkki A7:

Esimerkin A4 mukaisesti valmistetaan seuraava yhdiste

B-esimerkit:Esimerkki B1:

- 15 3 g ($6,72 \times 10^{-3}$ moolia) esimerkissä A1 valmistettua foto-
initiaattoria sekä 7,5 g ($6,72 \times 10^{-2}$ moolia) juuri tislat-
tua N-vinyylipyrrolidonia liuotetaan 60 ml:aan kuivaa
asetonia ja täytetään DEMA-3H-fotoreaktoriin, joka sisäl-
tää vesijäähdytteisen Hg-korkeapaine-uppolampun. Sen jäl-
20 keen reaktorissa liuoksesta poistetaan happi evakuoimalla
ja ilmastamalla kuivalla typellä kolme kertaa. Näin esi-
valmistettua liuosta säteilytetään UV-valolla 100 minu-
tin ajan kuivassa typpiatmosfäärissä samalla voimakkaasti
sekoittaen. Tässä ajassa astian seinämään muodostuu hei-
25 kosti kellertävää kiinteää tuotetta, joka voitiin liuot-
taa pois kuivalla DMSO:lla, jonka jälkeen asetonireakti-
liuos poistettiin. Saostamalla molemmat näin saadut
liuokset 10-kertaisessa tilavuudessa ei-liuotinta (kui-
vaa), saadaan kaksi kiinteää ainetta, tuote A ja tuote B.

30

Tuote A:

- Liuos 50 ml:ssa DMSO:ta saostetaan 500 ml:ssa kuivaa di-
etyylieetteriä, saanto on 1,4 g valkoista jauhetta, sen
jälkeen kun on kuivattu suurtyhjössä P_2O_5 :n päällä 14
35 tuntia;

OCN-pitoisuus: 0,041 mVal/g määritetty titraamalla;

IR-spektri: selvä OCN-absorptiovyöhyke 2145 cm^{-1} ;

molekyyllipaino: laskettu OCN-pitoisuudesta: Mn noin 25000 D, mitattu (höyrynpainekosmometria) DMF:ssä: Mn noin 27600 $\pm$ 3100 D,
keskimääräinen polymerointiaste: laskettu molekyyllipainosta: DPn noin 220.

Tuote B:

Reaktioliuos 50 ml:ssa asetonia saostetaan 500 ml:ssa kuivaa dietyylieetteriä, saanto on 1,6 g valkoista jauhetta;
OCN-pitoisuus: 0,191 mVal/g;
IR-spektri: vahva OCN-absorptiovyöhyke 2145 cm⁻¹;
molekyyllipaino: laskettu OCN-pitoisuudesta: Mn noin 5260 D, mitattu (höyrynpainekosmometria) DMF:ssä: Mn noin 5370 $\pm$ 400 D,
keskimääräinen polymerointiaste: DPn noin 44.

Esimerkki B2:

Esimerkissä B1 kuvatulla tavalla 3 g funktionaalista fotoinitiaattoria ja 7,5 g N-vinyylipyrrolidonia saatetaan reagoimaan keskenään vastaavissa reaktio-olosuhteissa. Fotoreaktoriin laitetaan kuitenkin ensin vain 30 ml asetonia. Sen jälkeen jatkuvasti UV-säteilyttäen lisätään 5 tunnin kuluessa hitaasti tipoittain samanaikaisesti liuosta, jossa on 3 g fotoinitiaattoria 20 ml:ssa asetonia, sekä liuosta, jossa on 7,5 g NVP:tä 20 ml:ssa asetonia. Säteilytetään vielä edelleen puoli tuntia, jonka jälkeen reaktiotuote, joka tässä tapauksessa on kokonaan liuoksessa, eristetään saostamalla 700 ml:ssa kuivaa dietyylieetteriä ja kuivataan. Saanto 5,63 g (53,6 % teoreettisesta määrästä), OCN-pitoisuus: 0,266 mVal/g, molekyylipaino: Mn noin 3760.

Esimerkit B3 - B10:

Esimerkin B2 mukaisesti joukko muita hydrofiilisiä ja hydrofobisia vinyylimonomeereja saatetaan reagoimaan OCN-funktionaaliseksi fototelomeereiksi:

- Esimerkki B3: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A1,
 vinyylimonomeeri: 10 g DMA
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,236 Mn: 4240.
- 5 Esimerkki B4: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A2,
 vinyylimonomeeri: 12 g dieteeniglykolimonometyyli-
 eetterimetakrylaatti
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,122 Mn: 8200.
- 10 Esimerkki B5: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A3,
 vinyylimonomeeri: 12 g 2-(N,N-dimetyyliaminoetyy-
 li)metakrylaatti
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,568 Mn: 1760.
- 15 Esimerkki B6: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A4,
 vinyylimonomeeri: 17 g TRIS
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,444 Mn: 2250.
- 20 Esimerkki B7: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A1,
 vinyylimonomeeri: 10 g MMA
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,068 Mn: 14700.
- 25 Esimerkki B8: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A1,
 vinyylimonomeeri: 22 g 2,2,3,4,4,4-heksafluoribu-
 tyyliimetakrylaatti
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,30 Mn: 3340.
- 30 Esimerkki B9: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A1,
 vinyylimonomeeri: 20 g 3-(pentametyylidisyyliok-
 si)propyyliimetakrylaatti
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,140 Mn: 7160.
- 35 Esimerkki B10: 3 g fotoinitiaattoria esimerkistä A1,
 vinyylimonomeeri: 15 g glysidyyliimetakrylaatti
 OCN-pitoisuus (mVal/g): 0,089 Mn: 11200.

C-esimerkit: Pinnan modifioiminen OCN-fototelomeereilla kalvoilla ja litteillä substraateilla.

Esimerkit C1-C4:

- 5 Kalvoja erilaisista polymeeriaineista, jotka sisältävät reaktiokykyisiä ryhmiä, kostutetaan pinnalta esimerkin B1 mukaisesti valmistetun fototelomeerin liuoksella sopivassa liuottimessa (kons. noin 20 paino-%), jolloin käytetään tekniikkana kastopäällystystä, ruiskutusta ja sive-
 10 lyä. Näin käsiteltyjä kalvoja kuumennetaan kuivassa typ-
 piatmosfäärissä 24 tuntia 60 °C:ssa ja lopuksi pestään
 asetonilla reagoimattoman fototelomeerin poistamiseksi.
 Kuivataan valolta suojattuna, jonka jälkeen kalvot ana-
 lysoidaan FTIR-mikroskopiolla.

15

Esim.	Polymeeri- kalvo	Mn	Liuotin	IR-vyöhyke (cm ⁻¹)
C1	polyvinyyli- alkoholi	~70000	DMSO	PVP: 1660 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)
C2	kitosaani	~145000	DMSO	PVP: 1160 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)
C3	kollageeni	~80000	DMSO	PVP: 1160 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)
C4	polyvinyyli- alkoholi, joka on verkkoutettu 1 %:lla TMDI:tä	-	MEK+ 1 % DMSO	PVP: 1660 (C=O) 1440-1470 (C-H) 1280 (C-N)

- 35 TMDI = trimetyyliheksaanidi-isosyanaatti, MEK = metyylietyyliketoni

Esimerkki C5:

- 40 Litteät levyt (5x5x0,5 cm) a) polyuretaanista, b) lasista
 ja c) kapton-polymidillä päällystetystä alumiinista kä-
 sitellään tavalliseen tapaan argonplasmalla n-heptyyli-
 amiinin läsnäollessa. Tällä menetelmällä kalvolle saadaan
 muutaman nanometrin paksuinen substraatti, joka sisältää
 reaktiokykyisiä aminoryhmiä. Kuten esimerkeissä C1 - C4

kuvataan näin esikäsiteltyt levyt käsitellään esimerkin B1 tuotteen A liuoksella DMSO:ssa. Tällä tavalla levyille muodostuu polyvinyylipyrrolidonista hydrofiilinen päällyste, jolla on harjarakenne. Näille levyille mitataan

5 Krüss G40-laitteella seuraavat kosketuskulmat:

	substraatti	substraatti	substraatti
	a)	b)	c)
kosketuskulma,			
käsittelemätön [°]:	78	46	96
10 kosketuskulma,			
käsitelty [°]	38	36	42

Esimerkki C6: (Plasmakäsitelty silikonikalvo)

Silikonikumikalvoa, joka varustettiin UV-kovettamalla PS-2067 (Petrarch Hüls America Inc., Bristol USA), joka

15 pinnoitettiin Folanorm-kalvolle (Folex Zürich, Sveitsi) päällysteeksi, kuumennetaan 80 °C:ssa ja 10^{-3} torrin paineessa. Lopuksi kalvo asetetaan tavalliseen 13,6 megahertsin radiotaajuusplasmareaktoriin ja systeemiin evakuoidaan 0,1 mbaarin paine. Tässä paineessa, 10 standardikuutiosenttimetrin happivirtauksessa ja 40 watin sähköteholla kalvo altistetaan 30 sekunnin ajaksi happiplasmalle. Plasma laitetaan pois päältä ja reaktori ilmastetaan, jonka jälkeen kalvo varastoidaan ilmassa.

20

Esimerkki C7: (Polybutadieenikalvo, plasmakäsitelty)

Folanorm-kantokalvolle kaadetaan typpi-atmosfäärissä 0,5 mm paksu kalvo poly-1,2-butadieenin (syndiotaktinen polybutadieeni, Polysciences Inc., tuote 16317) THF-liuoksesta. Kalvolle vedetään esimerkissä C6 kuvatulla käsittelyllä happiplasma.

25

30

Esimerkki C8:

Seoksesta, jossa on 92 % 2-hydroksietyylimetakrylaattia (HEMA), 7,7 % eteeniglykolidimetakrylaattia ja 0,3 % Iracure®184:ää (0,3%:inen), kaadetaan Folanorm-kantokal-

35

volle kalvo ja kovetetaan UV-säteilyttämällä tavalliseen tapaan.

Esimerkki C9:

- 5 10%:inen DMSO liuos, jossa on 99 % polyvinyylialkoholia (PVA), Mn 72000, Fluka AG, Sveitsi) ja 1 % isoforonidi-isosyanaattia (Aldrich), päällystetään Folanorm'ille kalvoksi ja kovetetaan kuumentamalla kaksi tuntia 70 °C:ssa, lopuksi 0,01 torrin paineessa. Pesemällä THF:llä
- 10 kalvosta poistetaan DMSO sekä ylimääräinen IPDI ja lopuksi kuumennetaan 6 tuntia 80 °C:ssa ja 0,001 torrin paineessa jäljelle jääneen liuottimen poistamiseksi.

Esimerkit C10 - C13:

- 15 Seuraavassa taulukossa esitetään polymeerikalvojen, kuten esimerkeissä C6 - C9 kuvattujen, jotka on käsitelty esimerkissä C1 esitetyn menetelmän mukaisesti esimerkissä B2 valmistetulla OCN-funktionaalisella NVP-fototelomeerilla, kosketuskulmat (Krüss G40).

20

Esim.	Aine (kalvo)	Kosketuskulma [°]	
		käsittelemätön	käsitelty
C10	silikoni (C6)	110,4	54,5
C11	polybutadieeni (C7)	79,5	46,2
25 C12	poly-HEMA (C8)	78,4	38,5
C13	PVA (C9)	47,1	32,5

Esimerkki C14:

- 30 Suoloista vapaaksi pestyt ja pakastetut pehmeät hydrogeelilinssit (STD-Cibasoft™, Tefilcon, CIBA Vision, Atlanta, USA) pohjana silloittunut poly-HEMA, käsitellään 12 tunnin ajan fototelomeerin liuoksella (1 g 10 ml:ssa kuivaa DMSO:ta), joka sisältää katalyyttinä 10 mg dibutyylitinadilauraattia. Käytetään fototelomeereja, jotka on
- 35 kuvattu esimerkeissä B1(A), B1(B), B3, B4 ja B5. Sen jälkeen linssit pestään huolellisesti asetonilla ja vedellä ja kuivataan tyhjiössä 0,1 mbaarin paineessa.

Seuraavassa taulukossa on esitetty kosketuskulmat näin käsitellyille ja lopuksi fosfaattipuskuroidussa (pH 7,4) fysiologisessa keittosuolaliuoksessa autoklavoiduille (120 °C, 30 min) linsseille. Tulokset osoittavat, että
 5 käsittelyllä aikaansaadaan linsseille hydrofiilinen pinta.

	Esim.	Fototelomeeri esimerkistä	Kosketuskulma	
			käsittelemätön	käsitelty
10	a)	B1(A)	78	52
	b)	B1(B)	78	46
	c)	B3	78	42
	d)	B4	78	36
	e)	B5	78	50

15

Esimerkki C15:

Erilaiset piilolinssit altistetaan tavalliseen tapaan plasmakäsittelylle ammoniakkaasun ja n-heptyyliamiinin läsnäollessa reaktiokkyisten aminoryhmien synnyttämiseksi pinnoille. Tällä tavalla etukäteen käsiteltyt linssit
 20 käsitellään lopuksi, kuten esimerkissä C1 esitetään, esimerkissä B2 valmistettujen PVP-fototelomeerien liuoksella. Seuraavassa taulukossa esitetyt kosketuskulmat (Krüss G40 -laite) osoittavat, että käsiteltyt ja lopuksi auto-
 25 klavoidut piilolinssit omaavat hydrofiilisen pinnan.

	Esim.	Piilolinssi- aine	Plasma- kaasu	Kosketuskulma	
				käsittelemätön	käsitelty
30	a)	Tefilcon	ammoniakki	-	32
	b)	Silikon*	ammoniakki	104	52
	c)	Silikon*	heptyyliamiini	104	48
	d)	Atlafilcon A	heptyyliamiini	-	37

35

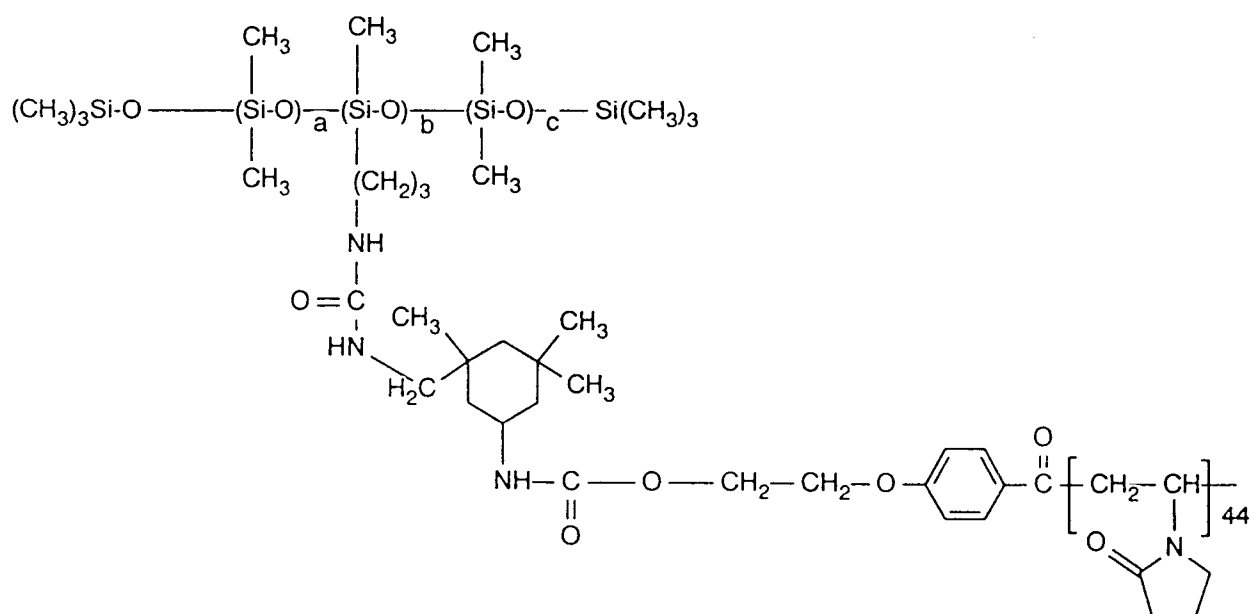
* Käytetty silikoniaiaine on kopolymeeri, joka muodostuu 15 paino-%:sta metyylietakrylaattia, 15 paino-%:sta TRIS:iä

ja 70 paino-%:sta polydimetyylisiloksaani-makromeeria, jonka keskimääräinen molekyylipaino M_n on noin 4000, jolla on kaksi terminaalista hydroksibutyryyliryhmää, jotka kulloinkin päättyvät isosyanatoetyylimetakrylaattiin.

5

D-esimerkit:

Esimerkki D1: Kampapolymerin valmistus käyttäen OCN-funktionaalista fototelomeeria, jonka kaava on



- 250 ml kolvissa, joka on varustettu palautusjäähdyttäjälä, lämpömittarilla, sekoittajalla ja typen sisäänjohtoputkella, kuivassa typpi-atmosfäärissä liuos, jossa on 11,78 g (0,00224 moolia) esimerkissä B1 kuvattua OCN-terminaalista poly-(N-vinyylipyrrolidoni)-telomeeri B:tä 100 ml:ssa kuivaa DMSO:ta saatetaan reagoimaan 4,37 g:n kanssa aminoalkyyli-polydimetyylisiloksaania (0,515 mVal NH_2/g , Petrarch PS 813^o: $M_n \sim 3000$, $b=3$, $a+c=37$) liuotettuna 50 ml:aan kuivaa dikloorimetaania. Reaktioseosta sekoitetaan 2 tuntia huoneenlämmössä ja lopuksi lämmitetään 1 tunti 40 °C:ssa. Dikloorimetaani haihdutetaan pyöröhaihduttimessa, jonka jälkeen amfifiilisen PDMS-poly-NVP-kampapolymerin viskoosi DMSO-liuos eristetään saostamalla 1000 ml:ssa kuivaa dietyylieetteriä. Liuotin-

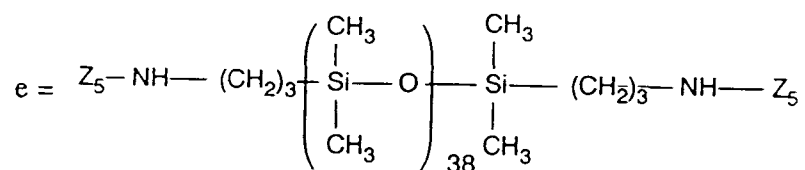
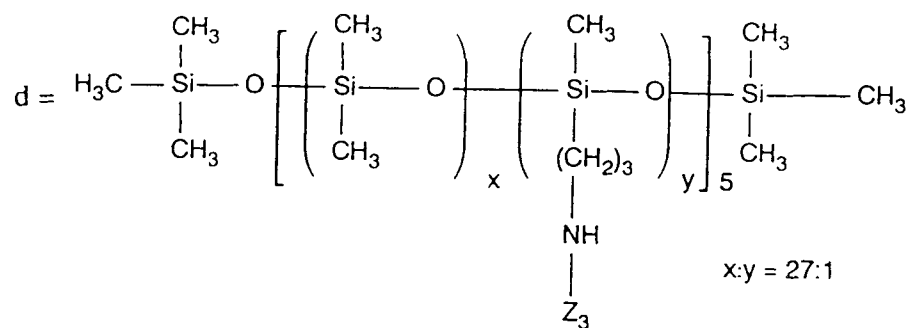
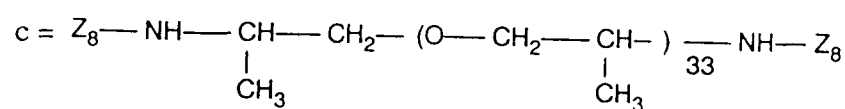
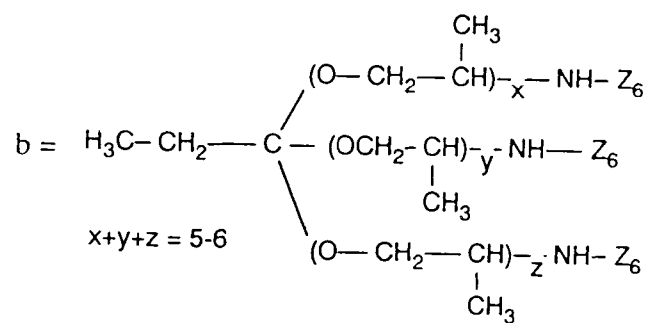
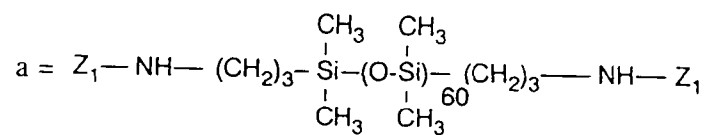
jäännökset poistetaan lopuksi suurtyhjössä 40 °C:ssa ja 10^{-4} torrin paineessa, jonka jälkeen saadaan 15,9 g (98 % teoreettisesti määrästä) sitkeän viskoosia, väritöntä tuotetta, jolla on pinta-aktiiviset ominaisuudet. IR-spektrissä ei enää havaita yhtään OCN-absorptiota.

Esimerkit D2-D6:

Esimerkin D1 mukaisesti saadaan muita lohko- ja kampapolyymeereja kuvatuista OCN-funktionaalisista fototelomeereista reaktiolla aminofunktionaalisten makromeerien kanssa. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon, jossa rakennekaava "Z_x" tarkoittaa kulloinkin fototelomeerin karbamidisillan välityksellä sitoutuvaa tähdettä. Tällöin indeksi "x" saa kulloinkin fototelomeeriesimerkin numeron B-esimerkkien sarjasta.

Taulukko:

Esim.	Aminofunktio. makromeeri	Yhdiste esim. B1-B10 mukaan	Rakenne (tuote)	Saanto
20	D2	X-22-161c (Shin Etsu, JP) 7,8 g (0,43 mVal NH ₂ /g) M ~4600	12,63 g B1A (3,36 mmoolia)	a 19,6 g (96 %)
25	D3	Jeffamin®T403 (Texaco, USA) 2,8 g (6,38 mVal NH ₂ /g)	14,3 g B6 (6,36 mmoolia)	b 17,0 g (99,4 %)
30	D4	Jeffamin®D2000 (Texaco, USA) 4,0 g (1 mVal NH ₂ /g)	6,6 g B8 (2,0 mmoolia)	c 10,2 g (96 %)
35	D5	KF-8003 (Shin Etsu, JP) 4,6 g (0,49 mVal NH ₂ /g)	9,55 g B3 (2,25 mmoolia)	d 13,9 g (98 %)
40	D6	X-22-161B (Shin Etsu, JP) 3,23 g (0,699 mVal NH ₂ /g) M ~2900	4,0 g B5 (2,29 mmoolia)	c 6,85 g (95,4 %)



joissa Z_1 , Z_3 , Z_5 , Z_6 ja Z_8 tarkoittavat vastaavia tähteitä esimerkeistä B1, B3, B5, B6 ja B8.

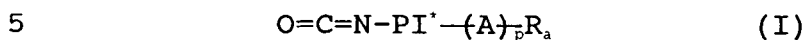
5 Esimerkki E1: (Polymerisoituvan makromonomeerin valmistus)

Käyttäen esimerkissä D1 esitettyjä reaktio-olosuhteita 37,6 g (0,01 moolia) esimerkissä B2 kuvattua OCN-funktionaalista PVP-fototelomeeria saatetaan reagoimaan 1,31 g:n
 10 kanssa 2-hydroksietyylimetakrylaattia (HEMA) 250 ml:ssa kuivaa DMSO:ta, johon lisätään katalysaattorina 10 mg di-butyylitinalauraattia. Saostetaan kuivassa dietyylieetterissä ja kuivataan 10^{-4} torrin paineessa, jonka jälkeen saadaan 38,8 g valkoista, jauhemaista tuotetta.



Patenttivaatimukset

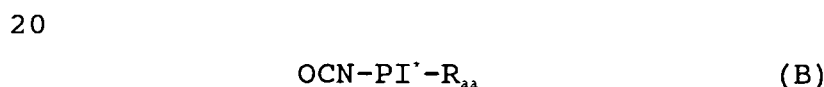
1. Vinyylitelomeeri, jonka kaava I on



jossa

PI' tarkoittaa fotoinitiaattorin kaksiarvoista tähdettä,
 A tarkoittaa kaksiarvoista substituoitua 1,2-eteenitäh-
 10 dettä, joka saadaan kopolymeroituvasta vinyylimonomeeris-
 ta, jossa vinyylidikaksoissidos korvataan yksinkertaisella
 sidoksella,
 jokainen R_a tarkoittaa toisistaan riippumatta yksiarvoista
 ryhmää, joka sopii polymerointiketjun päättäjäksi, ja
 15 p tarkoittaa kokonaislukua 3-500.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen kaavan I mu-
 kaisen yhdisteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että
 kaavan B mukainen fotoinitiaattori

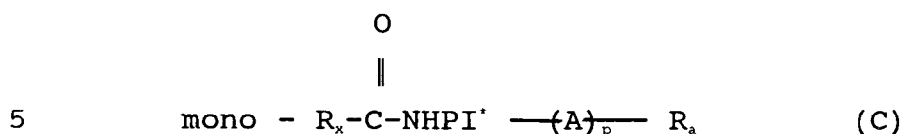


jossa PI' tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja
 R_{aa} tarkoittaa fotoinitiaattoriosaa, joka fotoinitiaatto-
 25 rin poislohkaisussa muodostaa vähemmän reaktiokykyisen
 radikaalin, saatetaan reagoimaan vinyylimonomeerin kanssa
 sinänsä tunnetulla tavalla.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä **tunnettu** sii-
 30 tä, että reaktio tapahtuu UV-säteilyn vaikutuksen alaise-
 na.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu**
 siitä, että kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin sisältävä
 35 liuos ja toinen vinyylimonomeerin sisältävä liuos saman-
 aikaisesti annostellaan UV-säteilytyksen aikana.

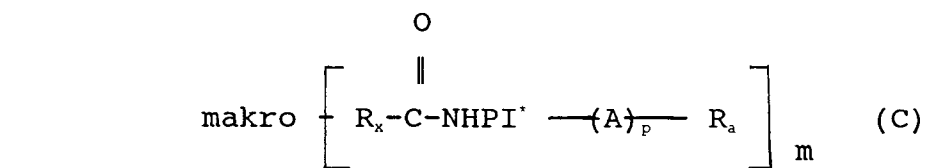
5. Kaavan C mukaiset polymeroituvat yhdisteet



jossa mono tarkoittaa vinyylimonomeerin yksiarvoista tähdettä, josta on poistettu ryhmä $\text{R}_x\text{-H}$,
 R_x on muista riippumatta sidos, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_w-$ tai $-\text{S}-$, jossa
 10 R_w tarkoittaa vetyä tai alempialkyyliä,
 PI' tarkoittaa fotoinitiatattorin kaksiarvoista tähdettä,
 A tarkoittaa kaksiarvoista, substituotua 1,2-eteenitäh-
 dettä, joka johdetaan kopolymeroituvasta vinyylimonomee-
 rista siten, että vinyylidiksoissidos korvataan yksinker-
 15 taisella sidoksella,
 jokainen R_a tarkoittaa toisistaan riippumatta yksiarvoista
 ryhmää, joka sopii polymerointiketjun päättäjäksi, ja
 p tarkoittaa kokonaislukua 3-500.

20 6. Menetelmä patenttivaatimuksen 5 mukaisen kaavan C
 mukaisen yhdisteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että
 kaavan I mukainen vinyylitelomeeri, kuten patenttivaati-
 muksessa 1 määriteltä, saatetaan reagoimaan sinänsä tun-
 netulla tavalla vinyylimonomeerin kanssa, joka sisältää
 25 ainakin yhden ryhmän $\text{R}_x\text{-H}$, jossa R_x on $-\text{O}-$, $-\text{NR}_w-$ tai $-\text{S}-$,
 jossa R_w tarkoittaa vetyä tai alempialkyyliä.

7. Silloittumaton mutta mahdollisesti silloittuva kaavan
 D mukainen möhkälepolymeeri



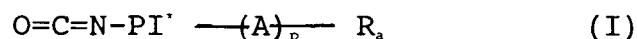
35 jossa makro tarkoittaa makromeerin m -arvoista tähdettä,
 josta on poistettu m kappaletta ryhmiä $\text{R}_x\text{-H}$,

R_x on muista riippumatta sidos, $-O-$, $-NR_N-$ tai $-S-$, jossa R_N tarkoittaa vetyä tai alempialkyyliä,
 PI' tarkoittaa fotoinitiaattorin kaksiarvoista tähdettä,
 A tarkoittaa kaksiarvoista, substituotua 1,2-eteenitäh-
 5 dettä, joka johdetaan kopolymeroituvasta vinyylimonomee-
 rista siten, että vinyylidiksoissidos korvataan yksinker-
 taisella sidoksella,
 jokainen R_a tarkoittaa toisistaan riippumatta yksiarvoista
 ryhmää, joka sopii polymerointiketjun päättäjäksi, ja
 10 p tarkoittaa kokonaislukua 3-500 ja
 m tarkoittaa kokonaislukua 1-100.

8. Menetelmä patenttivaatimuksen 7 mukaisen kaavan D
 mukaisen yhdisteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että
 15 kaavan A mukainen makromeeri



jossa makro, R_x ja m tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 7, kuitenkin siten että R_x on eri kuin sidos, saatetaan reagoimaan sinänsä tunnetulla tavalla kaavan I mukaisen vinyylitelomeerin kanssa



25 jossa PI' , A , R_a ja p tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 7.

9. Polymeerit, joissa kyseessä ovat sellaisen polymeroitumiskykyisen seoksen polymerointitutteen, joka sisältää seuraavat aineosat:

30 a) kaavan C mukainen polymeroitumiskykyinen yhdiste, kuten patenttivaatimuksessa 5 määritelty,

35 b) mahdollisesti kopolymeroituva vinyylimonomeeri,

c) kopolymeroituva silloite.

10. Polymeerit, joissa kyseessä ovat sellaisen polymeroitumiskykyisen seoksen polymerointituotteet, joka sisältää
5 seuraavat aineosat:

aa) kaavan D mukainen polymeroitumiskykyinen yhdiste, kuten patenttivaatimuksessa 7 määritelty, jossa aineosa $-(A)_p-$ sisältää reaktiokykyisen ryhmän,
10

bb) mahdollisesti kopolymeroituva vinyylimonomeeri,

cc) silloite, joka on koreaktiivinen kaavan D mukaisen yhdisteen aineosan $-(A)_p-$ reaktiokykyisen ryhmän kanssa.
15

11. Menetelmä patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukaisen polymeerin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että komponentit a), b) ja c), kuten patenttivaatimuksessa 9 määritellyt, tai komponentit aa), bb) ja cc), kuten patenttivaatimuksessa 10 määritellyt, polymeroidaan sinänsä tunnetulla tavalla.
20

12. Muovatus tuotteet, jotka sisältävät olennaisesti patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukaisen polymeerin.
25

13. Patenttivaatimuksen 12 mukaiset muovatus tuotteet, joissa kysymyksessä on piilolinssi.

14. Kaavan I mukaisen vinyylitelomeerin, kuten patenttivaatimuksessa 1 määritellyn, käyttö pintojen päällystämiseksi.
30

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että kysymyksessä oleva pinta on piilolinssin pinta.
35