

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 972737 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **972737**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

G02B 1/04

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 **27.08.1997**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **27.12.1995** **PCT/CH1995/000309**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - 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

Möhkälepolymeereihin perustavat polymeerit

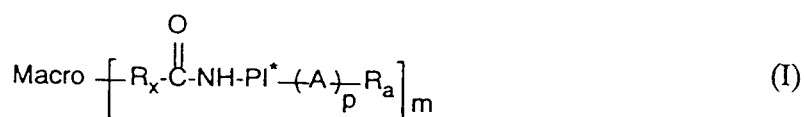
Polymerer baserade på segmentsampolymerer

Polymeerejä möhkälepolymeerien pohjalta - Polymerer på
bas av blockkopolymerer

- 5 Keksintö koskee uusia polymeerejä segmentoitujen kopoly-
meerien pohjalta, esimerkiksi möhkälepolymeerejä, jotka
soveltuvat erityisesti muotokappaleiden valmistukseen,
lisäksi muotokappaleita, jotka sisältävät sellaisia
polymeerejä, lisäksi polymeerien käyttöä muotokappaleiden
10 valmistamiseksi, ja menetelmiä polymeerien ja muotokappa-
leiden valmistamiseksi. Edullisia muotokappaleita ovat
silmälääketieteelliset linssit, erityisesti piilolasit.
Polymeereissä on tunnettuihin polymeereihin nähden mer-
kittävää mm. se, että ne sisältävät fotoinitiaattoritäh-
15 teitä kiinnittyneinä lohkojen erotuskohtiin. Lohkojen
liittyminen tapahtuu valokemiallisessa reaktiossa, joka
sallii kasvavien terminaalisten tai sivuryhmä-polymee-
rilohkojen segmentin pituuden pitkälle menevän kontrol-
lin. Segmentoiduilla kopolymerillä tarkoitetaan keksin-
20 nön mukaisesti möhkälepolymeerejä, oksaskopolymeerejä,
erityisesti kampakopolymeerejä, tai tähtikopolymeerejä.

Keksinnön mukaiset segmentoidut kopolymeerit ovat kaavan
I mukaisia

25



- 30 jossa Macro on makromeerin m-arvoinen tähde, josta on
poistettu m kpl ryhmiä $\text{R}_x\text{-H}$,
 R_x on muista riippumatta sidos, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_\text{N}-$ tai $-\text{S}-$, jossa
 R_N on vety tai alempialkyyli,
 PI^* on fotoinitiaattorin kahdenarvoinen tähde,
35 A on kahdenarvoinen, substituoitu 1,2-eteenitähde, joka
on johdettu kopolymeroituvasta vinyylimonomeristä siten,
että vinyylidiksoissidos on korvattu yksinkertaisella
sidoksella,

kukin R_a on muista riippumatta yhdenarvoinen ryhmä, joka soveltuu toimimaan polymeroinnin ketjun päättäjänä, p on m :stä riippumatta kokonaisluku 3 - 500, ja m on kokonaisluku 1 - 100.

5

Keksinnön kaavan I mukaiset segmentoidut kopolymeerit voidaan rakentaa seuraavista komponenteista:

kaavan A mukaisesta makromeeristä:

10



jossa Macro, R_x ja m ovat edellä määritellyt mutta R_x on muu kuin sidos, toiseksi kaavan B mukaisesta fo-

15

toinitiaattorista,



20

jossa PI^* on edellä määritelty ja R_{aa} on fotoinitiaattorin osa, joka fotoinitiaattorin hajotessa muodostaa vähemmän reaktiivisen radikaalin, kolmanneksi vinyylimonomeeristä, joka kiinnittyy segmentoituun kopolymeeriin komponenttina "A", jossa A on edellä määritelty.

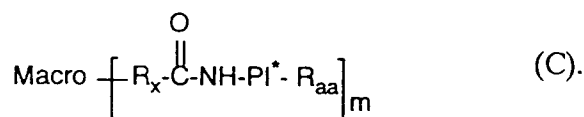
25

Keksinnön mukaisesti sopivassa kaavan A mukaisessa makromeerissä on m kpl ryhmiä $-R_xH$, joita ovat hydroksiryhmät (myös sellaiset, jotka ovat karboksyyli-ryhmän $-\text{COOH}$ komponenttina), aminoryhmät tai alempialkyyliaminoryhmät (myös sellaiset, jotka ovat amidiryhmän $-\text{CONR}_n$ komponenttina) tai merkaptoryhmät. Nämä ryhmät reagoivat kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin isosyanaattiryhmän kanssa.

30

Kaavan A mukainen makromeeri saatetaan sopivasti reagoimaan kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin m mooliekvivalentin kanssa, jolloin muodostuu kaavan C mukaista makromeeriä

35



5 Näin muodostunut kaavan C mukainen makromeeri, joka sisältää liittyneinä m kaavan B mukaista fotoinitiaattoria sillan -O-CO-NH-, -CO-NH-, -NR_N-CO-NH-, -CO-NR_N-CO-NH- tai -S-CO-NH- kautta, saatetaan edelleen seuraavassa vaiheessa reagoimaan p mooliekvivalentin kanssa vinyylimonomeeriä, joka kiinnittyy kaavan I mukaiseen kopolymeriin komponenttina "A". Terminaatio tapahtuu esimerkiksi kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin vähemmän reaktiivisen radikaalin R_{aa} kautta tai muiden sopivien ketjunpäättäjien avulla, jotka ovat reaktio-olosuhteissa

10 reaktioseoksessa, kuten esimerkiksi H-radikaalien tai OH-radikaalien tai liuottimesta muodostuneiden radikaalien avulla. Muuttuja R_a on edullisesti kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin komponentti R_{aa}.

20 Merkitys "sidos" R_x:lle pätee vain siinä tapauksessa, että ryhmä OH on makromeerissä COOH-ryhmän komponenttina. COOH-ryhmä reagoi isosyanaattiryhmän kanssa, jolloin lohkeaa CO₂:ta ja muodostuu sidos "-CO-NH-". Vain tässä tapauksessa R_x tarkoittaa sidosta reaktiotuotteessa, ei

25 kuitenkaan lähtöaineessa, joka sisältää ryhmän "R_x-H".

Indeksi p on ensisijaisesti luku 5 - 200, erityisesti luku 10 - 100.

30 Indeksi m on ensisijaisesti luku 2 - 15. Aivan erityisen edullisesti indeksi m on luku 2 - 5.

Ryhmät, joita on kulloinkin indeksin m merkityksen mukaan liittynyt 1 - 100 kaavan A mukaiseen makromeeriin, ovat

35 joko pääte- tai sivuryhmiä tai pääte- ja sivuryhmiä.

Eräässä erityisen edullisessa suoritusmuodossa kaavan A mukaisessa makromeerissä on kaksi pääteryhmää R_xH . Tästä muodostettu keksinnön kaavan I mukainen segmentoitu kopolymeeri tai kaavan I mukainen möhkälepolymeeri on

5 samoin erityisen edullinen, ja sitä kutsutaan tässä keksinnössä kolmilohkokopolymeeriksi: Keskuslohkon muodostaa makromeeri, johon on kiinnittynyt kaksi fotoinitiaattoria, molemmat päätelohkot muodostaa pääasiassa kahdenarvoinen tähde A.

10

Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa kaavan A mukaisessa makromeerissä on vain sivuryhmiä R_xH . Tästä muodostunut keksinnön kaavan I mukainen segmentoitu kopolymeeri, elikaavan I mukainen oksaskopolymeeri, on

15 samoin edullinen, ja sitä kutsutaan tässä keksinnössä kampapolymeeriksi: kamman selän tai sillan muodostaa makromeeri, johon on liittynyt useampia fotoinitiaattoreita sivuryhmiksi (pendant gebunden), kamman piikit tai hampaat muodostuvat pääasiassa kahdenarvoisista ryhmistä

20 A, jotka ovat liittyneet fotoinitiaattoritähteen kautta.

Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa on kaavan A mukaisessa syklisessä makromeerissä sivuryhmiä R_xH . Tästä muodostunut keksinnön kaavan I mukainen segmentoitu

25 kopolymeeri eli kaavan I mukainen oksaskopolymeeri, on samoin edullinen, ja sitä kutsutaan tässä keksinnössä tähtipolymeeriksi: tähden keskipisteen muodostaa makromeeri, johon on liittynyt useampia fotoinitiaattoreita sivuryhmiksi, tähden säteet muodostuvat pääasiassa kahdenarvoisista tähteistä A, jotka ovat liittyneet fotoinitiaattoritähteen kautta.

30

On merkitsevää, että kaikki keksinnön kaavan I mukaiset kopolymeerit ja niistä saatavat verkkopolymeerit eroavat

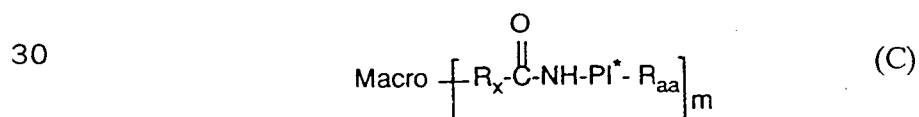
35 ominaisuuksiltaan yllättävällä tavalla totunnaisista kopolymeereistä ja polymeereistä. Tämä pätee ensiksikin sen vuoksi, että vinyylimonomeerien ketjun pituus (katso

ryhmää $-(A)_p-$ kaavassa I) on keksinnön mukaisesti pitkälle kontrolloitavissa. Lisäksi kaavan I mukaiset kopolymerit ovat yllättäin vapaita tai ainakin pääasiassa vapaita kulloinkin käytetyn vinyylimonomeerin homopoly-
 5 meereistä, jollaisia muodostuu usein muilla kirjallisuudessa kuvatuilla radikaalisilla makroinitiaattoreilla. Nämä edulliset ominaisuudet siirtyvät keksinnön mukaisten polymeerien valmistuksen myötä näihin.

- 10 Näin keksinnön mukaiset segmentoidut kopolymerit voidaan saattaa reagoimaan suunnatusti jatkotuotteiksi eli käsitellä edelleen. Erityisen korostettavaa on se seikka, että kaavan I mukaiset silloittamattomat kopolymerit voidaan koota yksinkertaisella tavalla verkkopolymeereiksi,
 15 esimerkiksi siten, että kaavan C mukaisen yhdisteen reaktio kulloisenkin vinyylimonomeerin kanssa suoritetaan silloitteen läsnäollessa. Sellaisen silloittamisen lisäksi, tai tälle vaihtoehtoisesti, voidaan keksinnön kaavan I mukaisia kopolymerejä modifioida, kun niissä on
 20 kaavan I mukaisessa osassa $-(A)_p-$ reaktiivisia ryhmiä.

Keksinnön mukaiset verkkopolymeerit ovat täten seuraavat komponentit sisältävän polymeroitumiskykyisen seoksen polymerointituotteita:

- 25 a) kaavan C mukainen makromeeri



- 35 jossa Macro on m-arvoinen makromeeritähde, josta on poistettu m kpl ryhmiä R_x-H ,

R_x on muista riippumatta sidos, $-O-$, $-NR_N-$ tai $-S-$, jossa R_N on vety tai alempialkyyli,

PI^* on fotoinitiaattorin kahdenarvoinen tähde,

R_{aa} on fotoinitiaattorin osa, joka muodostaa fotoiniti-

- 5 aattorin hajotessa vähemmän reaktiivisen radikaalin, ja m on kokonaisluku 1 - 100,

b) kopolymeroituva vinyylimonomeeri ja

- 10 c) silloite.

Edelleen keksinnön mukaiset polymeerit ovat polymerointi-
tuotteita, jotka saadaan siten, että edellä mainitut kom-
ponentit a), b) ja c) saatetaan reagoimaan keskenään

- 15 sinänsä tunnetulla tavalla, ja erityisesti tämän jälkeen
yksityiskohtaisesti kuvatulla tavalla.

Kaavan C mukaista makromeeriä käytetään ensisijaisesti 10
- 90 paino-%:a, erityisesti 20 - 80 paino-%:a, kopolyme-

- 20 roituvaa vinyylimonomeeriä käytetään samoin ensisijaises-
ti 10 - 90 paino-%:a, erityisesti 20 - 80 paino-%:a, ja
nämä komponenttien määriä ilmaisevat paino-%:t ovat
riippuvaisia toisistaan. Silloitetta käytetään ensisijai-
sesti enintään 25 paino-%:a, erityisesti enintään 12,5
25 paino-%:a, komponenttien a) ja b) summan perusteella.

Tämä edullinen paino-%-määrä pätee myös silloitteiden
osuuksiin, jotka saadaan kopolymeroidun vinyylimonomeerin
jälkeenpäin tapahtuvalla modifioinnilla.

- 30 Edellä komponenttina c) mainittu silloite voi olla tyy-
pillinen kopolymeroituva oligovinyylinen silloite, jol-
lainen tunnetaan alalla, ja jota lisätään polymeroitumis-
kykyiseen seokseen ennen polymeroinnin aloitusta keksin-
nön mukaisten polymeerien valmistamiseksi.

35

Tälle vaihtoehtoisesti voi silloite olla oligofunktionaa-
linen yhdiste, joka reagoi yhdessä osan $-(A)_p-$ sisältämi-

en reaktiivisten ryhmien kanssa. Osassa $-(A)_p-$ olevalla reaktiivisella ryhmällä tarkoitetaan esimerkiksi OH-ryhmää, tämän kanssa yhdessä reagoiva oligofunktionaalisen yhdisteen ryhmä on esimerkiksi isosyanaattiryhmä, 5 karboksyyli-ryhmä, kuin myös anhydridi, epoksiryhmä. Sopivia oligofunktionaalisia yhdisteitä ovat tämän vuoksi esimerkiksi di-isosyanaatit, tri-isosyanaatit, dianhydridit, dikarboksyylihapot tai diepoksidit. Eräs toinen reaktiivinen ryhmä osassa $-(A)_p-$ on esimerkiksi COOH-ryhmä, täten yhdessä reagoivia ryhmiä ovat esimerkiksi 10 aminoryhmä tai hydroksiryhmä. Sopivia oligofunktionaalisia yhdisteitä ovat tämän vuoksi tässä tapauksessa esimerkiksi diamiinit, diolit tai aminoalkoholit. Ammattimies tuntee muita esimerkkejä.

15 Edelleen eräs silloitusmahdollisuus perustuu osassa $-(A)_p-$ olevien reaktiivisten ryhmien modifiointiin siten, että ne muuttuvat silloittuviksi ryhmiksi. Alla esitetään esimerkkejä sellaisista modifioinneista.

20 Sellaiset reaktiiviset ryhmät voivat olla esimerkiksi hydroksiryhmiä, jotka ovat peräisin vinyylimonomeeristä, kuten hydroksialempialkyyli(met)akrylaatista, esimerkiksi 25 2-hydroksietyyli-*met*akrylaatista tai 3-hydroksipropyylimetakrylaatista, tai polyvinyylialkoholista, jotka saadaan jälkeenpäin reagoimaan vinyyli-isosyanaatin, kuten esimerkiksi 2-isosyanaattoetyylimetakrylaatin kanssa. Vinyyli-isosyanaatin C-C-kaksoissidokset, jotka muodostettiin näin kuvatulla tavalla, sallivat silloittumisen 30 keksinnön mukaiseksi polymeeriksi ja/tai kopolymeroinnin muiden vinyylimonomeerien tai divinyylimonomeerien kanssa.

35 Sellaisten reaktiivisten ryhmien kohdalla voi olla kyse esimerkiksi isosyanaattiryhmistä, karboksyyli-ryhmistä tai epoksiryhmistä, jotka ovat peräisin vinyyli-isosyanaatista, vinyylis-karboksyylihaposta tai vinyyliepoksiyhdistees-

tä, kuten esimerkiksi 2-isosyanaattoetyylimetakrylaattista, (met)akryylihaposta tai glysidyyli(met)akrylaatista, jotka saatetaan jälkeinpäin reagoimaan hydroksialempialkyyli(met)akrylaatin, esimerkiksi 2-hydroksietyyylimetakrylaatin tai 3-hydroksipropyylimetakrylaatin kanssa. Hydroksialempialkyyli(met)akrylaatin C-C-kaksoissidokset, jotka muodostettiin näin kuvatulla tavalla, sallivat silloittumisen keksinnön mukaiseksi polymeeriksi ja/tai kopolymeroinnin muiden vinyylimonomeerien tai divinyylimonomeerien kanssa.

Määrittely "(met)akrylaatti" edustaa edellä ja alla lyhennettä ilmaisusta "metakrylaatti tai akrylaatti".

Kaikki edellä mainitut ominaisuudet tekevät keksinnön mukaiset polymeerit sopiviksi lukuisiin käyttötarkoituksiin eri tyyppisinä muotokappaleina, kuten biolääketieteellisinä materiaaleina, esimerkiksi implantteina, silmälääketieteellisinä linsseinä, erityisesti tekosarveiskalvona, silmänsisäisinä linsseinä tai, aivan erityisen edullisesti, piilolaseina, tai lääketieteellisinä instrumentteina, laitteina, membraaneina, lääkkeenantojärjestelminä tai päällysteinä epäorgaanisille tai orgaanisille materiaaleille. Tämän lisäksi kaavan I mukaiset silloittumattomat segmentoidut kopolymeerit eivät sovellu ainoastaan keksinnön mukaisten polymeerien lähtöaineiksi, vaan erinomaisesti myös päällystysmateriaaleiksi. Hydrofiilisillä komponenteilla "A" syntyy amfifiilisiä lohko-, kampa- tai tähtipolymeerejä, joilla on pintaaktiivisia ominaisuuksia, ja ne soveltuvat esimerkiksi emulgoimisaineiksi.

Tämän vuoksi tämä keksintö koskee silloittumattomassa muodossa olevia kaavan I mukaisia kopolymeerejä, erityisen edullisesti kolmilohkokopolymeerinä, kampapolymeerinä tai tähtipolymeerinä. Lisäksi tämä keksintö koskee edellä määriteltyjä verkkopolymeerejä, jotka

sisältävät mainittuja komponentteja oleellisina tai
ainoina komponentteina. Lisäksi tämä keksintö koskee
oksaskopolymeerejä, jotka perustuvat kaavan I mukaisiin
kopolymeereihin, joita on modifioitu siten, että $(-A_p-)$ -
5 osan sisältäviin tai sitten siihen reaktiivisten ryhmien
kautta lisättyihin vinyyliiryhmiin on oksastettu vinyyli-
monomeeriä tai useampia vinyylimonomeerejä. Lisäksi
keksintö koskee muotokappaleita, erityisesti piilolaseja,
jotka on valmistettu mainituista kopolymeereistä, poly-
10 meereistä tai oksaskopolymeereistä. Lisäksi keksintö
koskee menetelmiä mainittujen kopolymeerien, polymeerien
tai oksaskopolymeerien valmistamiseksi käyttämällä kuvat-
tuja lähtöaineita ja alla esitettyjä menetelmäolosuhtei-
ta. Lisäksi keksintö koskee muotokappaleiden, erityisesti
15 piilolasien valmistusta mainituista kopolymeereistä,
polymeereistä tai oksaskopolymeereistä, samoin kuin
mainittujen kopolymeerien, polymeerien tai oksaskopoly-
meerien käyttöä muotokappaleiden, erityisesti piilolasien
valmistamiseksi.

20

Kaavan A mukaisia makromeerejä ovat edullisesti kyseessä
oligomeerit tai polymeerit, joiden keskimääräinen mole-
kyylimassa on 300 - 10 000 Da, ja ne sisältävät edulli-
sesti vähintään 3, edullisemmin 3 - 50 ja erityisen
25 edullisesti 5 - 20 rakenneyksikköä. Oligomeerien ja
polymeerien välinen raja on tunnetusti liukuva eikä
tarkoin rajattavissa. Polymeerit voivat sisältää 50 - 10
000, edullisemmin 50 - 5 000 rakenneyksikköä, ja niillä
voi olla keskimääräinen molekyylimassa 10 000 - 2 000
30 000, edullisesti 10 000 - 500 000. Oligomeerit ja poly-
meerit voivat myös sisältää enintään 95 mol-%, edullisem-
min 5 - 90 mol-% komonomeerisiä rakenneyksiköitä ilman H-
aktiivisia ryhmiä (tämä pääte merkitsee tässä samaa kuin
"R_xH-ryhmät", jotka ovat edellä määritellyt, siinä suh-
35 teessa, että R_x on tässä tapauksessa eri kuin sidos),
polymeerin perusteella.

H-aktiivisia ryhmiä sisältäviä oligomeerejä ja polymeerejä voivat olla luonnolliset tai synteettiset oligomeerit tai polymeerit.

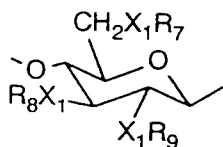
- 5 Luonnollisia oligomeerejä ja polymeerejä ovat esimerkiksi oligo- ja polysakkaridit tai niiden johdannaiset, peptidit, proteiinit, glykoproteiinit, entsyymit ja kasvutekijät. Muutamia esimerkkejä ovat syklodekstriinit, tärkkelys, hyaluronihappo, deasetyloitu hyaluronihappo, kitosaani, trehaloosi, sellobioosi, maltotrioosi, maltoheksosi, kitoheksosi, agaroosi, kitiini 50, amyloosi, glukaani, hepariini, ksylaani, pektiini, galaktaani, polygalaktosamiini, glykosaminoglykaani, dekstraani, aminoitua dekstraani, selluloosa, hydroksialkyyeliselluloosat, 10 karboksyylialkyyeliselluloosat, hepariini, fukoidaani, kondroitiniinisulfaatti, sulfatoidut polysakkaridit, mukopolysakkaridit, gelatiini, kaseiini, fibroiini, seiini, kollageeni, albumiini, globuliini, bilirubiini, ovalbumiini, keratiini, fibronektiini ja vitronektiini, 15 pepsiini, trypsiini ja lysotsyymi.

- Synteettiset oligomeerit ja polymeerit voivat olla ryhmiä -COOH, -OH, -NH₂ tai -NHR_N sisältäviä aineita, jolloin R_N on alempialkyyli, edullisesti C₁-C₆-alkyyli. Kyse voi 25 olla esimerkiksi vinyyliesterien tai -eetterien saippuoiduista polymeraateista (polyvinyylialkoholista), hydroksyloiduista polydiolefiineistä, kuten esimerkiksi polybutadieenistä, polyisopreenistä tai kloropreenistä; polyakryylihaposta ja polymetakryylihaposta samoin kuin polyakrylaateista, polymetakrylaateista, polyakryyliamideista 30 tai polymetakryyliamideista, joissa on hydroksialkyyli- tai aminoalkyyli- tai amidi-ryhmiä esteriryhmässä tai amidiryhmässä; polysiloksaaneista, joissa on hydroksialkyyli- tai aminoalkyyli-ryhmiä; polyeettereistä epoksidoista tai glysidyyliyhdisteistä ja dioleista; polyvinyylifenoleista 35 tai vinyylifenolin ja olefiinisten komonomeerien kopolyymeereistä; samoin kuin kopolymerisaateista vähintään

yhdestä monomeeristä joukosta vinyylialkoholi, vinyylipyrrolidoni, akryylihappo, metakryylihappo, tai hydroksialkyyliä tai aminoalkyyliä sisältävät akrylaatit, metakrylaatit, tai akryyliamidit tai metakryyliamidit, tai hydroksyloidut diolefiinit eteenisesti tyydyttymättömien komonomeerien, kuten esimerkiksi akrylinitriilin, olefiinien, diolefiinien, vinyylidikloridin, vinylideenidikloridin, vinyylifluoridin, vinylideenifluoridin, styreenin, α -metyylistyreenin, vinyylieetterien ja vinyyliesterien kanssa; tai polyoksa-alkeeneistä, joissa on pääte OH- tai aminoalkyylioksiryhmiä.

Edullisia oligomeerejä ja polymeerejä ovat esimerkiksi syklodekstriinit, joissa on yhteensä 6 - 8 renkaan muodostavaa glukoosirakenneyksikköä, tai hydroksialkyyli- tai aminoalkyylijohdannaiset tai glukoosi- tai maltoosisubstituoidut johdannaiset, joista vähintään yksi rakenneyksikkö on kaavan V mukainen,

20



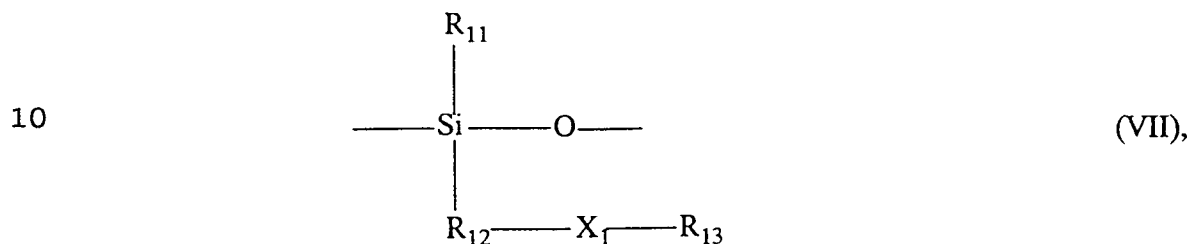
(V),

25 jossa R_7 , R_8 ja R_9 ovat toisistaan riippumatta H, C_1 - C_4 -alkyyli, erityisesti metyyli, C_2 - C_6 -asyyli, erityisesti asetyyli, C_1 - C_4 -hydroksialkyyli, erityisesti hydroksimetyyli tai 2-hydroksi-et-1-yyli, C_2 - C_{10} -aminoalkyyli ja erityisesti C_2 - C_4 -aminoalkyyli, esimerkiksi 2-amino-et-1-yyli tai 3-aminoprop-1-yyli tai 4-aminobut-1-yyli, X_1 on -O- tai $-NR_{1B}-$, jolloin syklodekstriiniyksikköä kohden yhteensä 1 - 10 ja edullisesti 1 - 6 ryhmää X_1 voi olla $-NR_{1B}-$, ja loput ryhmät X_1 ovat -O-, jolloin R_{1B} on vety tai alempialkyyli.

35

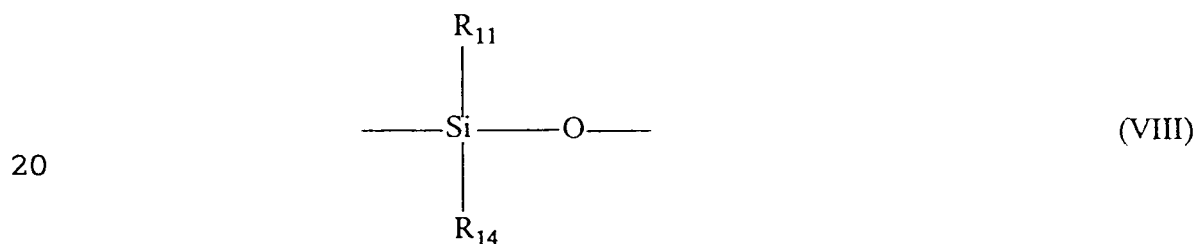
Muita edullisia oligomeerejä ja polymeerejä ovat esimerkiksi oligo- tai polysiloksaanit, joissa on OH- tai

NH₂-ryhmiä alkyyli-, alkoksialkyyli- tai aminoalkeeniryhmissä tai -sivuketjuissa. Kyseessä voi myös olla tilastolliset tai lohko-oligomeerit tai lohkopolymeerit. Edullisia oligomeerejä ja polymeerejä ovat sellaiset,
 5 jotka sisältävät a) 5 - 100 mol-% kaavan VII mukaisia rakenne-elementtejä



ja

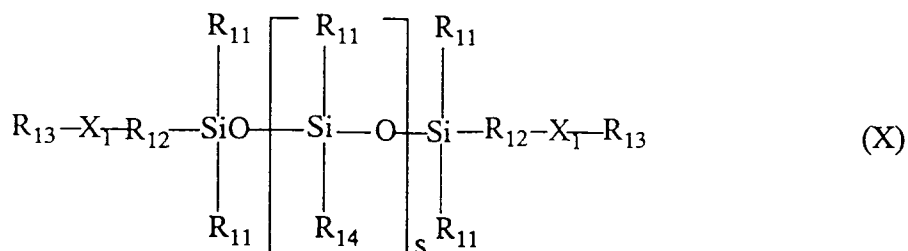
15 b) 95 - 0 mol-% kaavan VIII mukaisia rakenne-elementtejä



oligomeerin tai polymeerin pohjalta, jolloin R₁₁ on mahdollisesti osaksi tai täysin F:llä substituoitu C₁-C₄-alkyyli, alempialkenyyli, syaanialempialkyyli tai aryyli, edullisesti metyyli, etyyli, vinyyli, allyyli, syaanipropyli tai trifluorimetyyli, R₁₂ on C₂-C₆-alkeeni, edullisesti 1,3-propeeni, -(CH₂)_z-(O-CH₂-CHCH₃-)_z-, -(CH₂)_z-(O-CH₂-CH₂)_z- tai -(CH₂)_z-NH-(CH₂)_z-NH-, edullisesti -(CH₂)₃-(O-CH₂-CHCH₃-)₂- tai -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-, jolloin z on kokonaisluku 2 - 4, R₁₄ on R₁₁ tai -R₁₂-X₁-H tai -R₁₂-X₁-R₁₅-H, X₁ on -O- tai -NH-, R₁₃ on tähde R_xH, ja R₁₅ suora sidos tai ryhmä -C(O)-(CHOH)_r-CH₂-O-, jossa r on 0 tai kokonaisluku 1 - 4.

35

Edullisia oligomeerisiä tai polymeerisiä siloksaaneja ovat sellaiset, jotka ovat kaavan X mukaisia



jossa R_{11} on mahdollisesti osaksi tai täysin F:llä
 substituoitu C_1 - C_4 -alkyyli, vinyyli, allyyli tai fenyyli,
 edullisesti metyyli, R_{12} on C_2 - C_6 -alkeeni, edullisesti
 1,3-propeeni, R_{14} on R_{11} tai $-R_{12}-X_1-H$ tai $-R_{12}-X_1-R_{15}-H$, X_1
 on $-O-$ tai $-NH-$, s on kokonaisluku 1 - 1 000 ja edulli-
 sesti 1 - 150, ja R_{13} on tähtie R_xH , ja R_{15} on suora sidos
 tai ryhmä $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$, jossa r on 0 tai koko-
 naisluku 1 - 4. X_1 on tässä edullisesti $-NH-$.

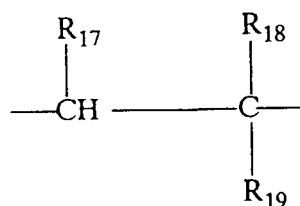
Muita edullisia oligomeerejä ja polymeerejä ovat sel-
 laiset, jotka perustuvat oligo- ja polyvinyylialkoholiin.
 Kyseessä voivat olla homopolymeerit, joissa on
 $-CH_2CH(OH)-$ rakenneyksiköitä, tai kopolymeerit, joissa on
 muita yhden- tai kahdenarvoisia rakenneyksiköitä olefiini-
 neista.

Edullisempia ovat sellaiset oligomeerit ja polymeerit,
 jotka sisältävät
 a) 5 - 100 mol-% kaavan XI mukaisia rakenneyksiköitä



ja

b) 95 - 0 mol-% kaavan XII mukaisia rakenneyksiköitä



(XII)

5

jossa R_{16} on tähde R_xH , R_{17} on H, C_1 - C_6 -alkyyli, $-COOR_{20}$ tai $-COO^-$, 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, $-COO^-$, $-COOR_{20}$,
 10 $-OCO-R_{20}$, metyylifenylyli 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} on C_1 - C_{18} -alkyyli, C_5 - C_7 -sykloalkyyli, $(C_1-C_{12}\text{-alkyyli})$ - C_5 - C_7 -sykloalkyyli, fenyyli, $(C_1-C_{12}\text{-alkyyli})$ fenyyli, bentsyyli tai $(C_1-C_{12}\text{-alkyyli})$ bentsyyli.

15

R_{17} on edullisesti H. Jos R_{17} on alkyyli, niin se on edullisesti metyyli tai etyyli. Jos R_{17} on $-COOR_{20}$, niin R_{20} on edullisesti C_1 - C_{12} -, erityisesti C_1 - C_6 -alkyyli.

20 Jos R_{18} on alkyyli, niin se on edullisesti C_1 - C_4 -alkyyli, esimerkiksi metyyli, etyyli, n-propyyli tai n-butyyli. R_{18} on edullisesti H, Cl tai C_1 - C_4 -alkyyli.

Jos R_{19} on ryhmä R_{20} -O-, niin R_{20} on edullisesti C_1 - C_{12} -,
 25 erityisesti C_1 - C_6 -alkyyli. Jos R_{19} on alkyyli, niin siinä on edullisesti 1 - 6, erityisesti 1 - 4 C-atomia. Jos R_{19} on ryhmä $-COOR_{20}$, niin R_{20} on edullisesti C_1 - C_{12} -, erityisesti C_1 - C_6 -alkyyli, syklopentyli tai sykloheksyyli. Jos R_{19} on ryhmä $-OCO-R_{20}$, niin R_{20} on edullisesti C_1 - C_{12} -,
 30 erityisesti C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli tai bentsyyli.

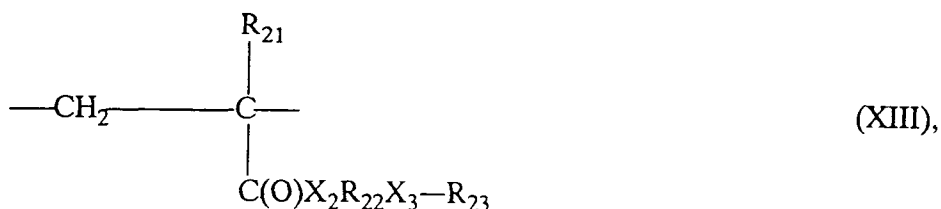
Eräässä edullisessa suoritusmuodossa R_{17} on H, R_{18} on H, F, Cl, metyyli tai etyyli, ja R_{19} on H, OH, F, Cl, CN, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_6 -alkoksi, C_1 - C_6 -hydroksialkoksi, $-COO-C_1$ -
 35 C_6 -alkyyli, $-OOC-C_1$ - C_6 -alkyyli tai fenyyli.

Erityisen 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 kokonaislukua 2 - 6.

5

Edelleen eräs edullinen oligomeerien ja polymeerien ryhmä ovat osaksi tai täysin hydroksialkyloidut oligo- tai polyakrylaatit tai -metakrylaatit tai -akryyliamidit tai -metakryyliamidit. Ne voivat sisältää esimerkiksi 5 - 100 mol-% kaavan XIII mukaisia rakenneyksiköitä

15



ja 95 - 0 mol-% kaavan XIV mukaisia rakenneyksiköitä

20



25

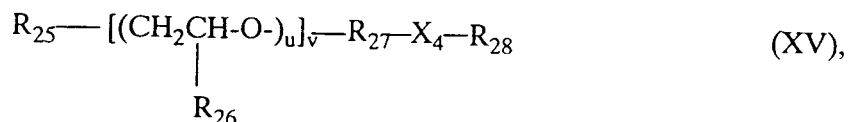
joissa R_{21} on H tai metyyli, X_2 ja X_3 ovat toisistaan riippumatta -O- tai -NH-, R_{22} on $-(CH_2)_c-$, ja c kokonaisluku 2 - 12, ensisijaisesti 2 - 6, R_{23} on kaavan R_xH mukainen tähde, R_{17} ja R_{18} ovat edellä määritellyt, ja R_{24} on sama kuin R_{19} tai $-C(O)X_2R_{22}X_3H$. Ryhmille R_{17} , R_{18} ja R_{19} pätevät edellä ilmoitetut edullisuudet. X_2 :lle ja X_3 :lle pätevät edellä ilmoitetut edullisuudet.

35

Muita edullisia oligomeerejä ja polymeerejä ovat sellaiset, jotka ovat peräisin polyalkeenioksideista. Ky-

seessä voivat olla esimerkiksi sellaiset kaavan XV mukaiset oligomeerit ja polymeerit, joissa on samoja tai erilaisia toistuvia rakenneyksiköitä $-\text{[CH}_2\text{CH(R}_{26}\text{)-O]}-$,

5



- 10 jossa R_{25} on ryhmä $\text{R}_{28}-\text{X}_4-$ tai alkoholi- tai polyoli-
tähde, jossa on 1 - 20 C-atomia, jolloin tämän tähteen
arvoisuus on 1 - v, R_{26} on H, C_1-C_8 -alkyyli, ensisijaises-
ti C_1-C_4 -alkyyli ja erityisen edullisesti metyyli, R_{27} yh-
dessä X_4 :n kanssa on suora sidos tai R_{27} on C_2-C_6 -alkeeni,
15 ensisijaisesti C_3-C_6 -alkeeni ja erityisen edullisesti
1,3-propeenit, X_4 on $-\text{O}-$ tai $-\text{NH}-$, R_{28} on kaavan R_xH mukai-
nen tähde, u on lukuarvo 3 - 10 000, edullisesti 5 - 5
000, vielä edullisemmin 5 - 1 000 ja erityisen edulli-
sesti 5 - 100, ja v on kokonaisluku 1 - 6, edullisesti 1
20 - 4.

- R_{25} voi olla alkoholin tai polyolin yhden- - neljänar-
voinen tähde. Kun ryhmä R_{25} on alkoholitähde, niin R_{25} on
ensisijaisesti suoraketjuinen tai haaroittunut C_3-C_{20} -
25 alkyyli tai -alkenylyli, C_3-C_8 - ja erityisesti C_5-C_6 -syklo-
alkyyli, $-\text{CH}_2-(\text{C}_5-\text{C}_6\text{-sykloalkyyli})$, C_6-C_{10} -aryyli ja eri-
tyisesti fenyyli ja naftyyli, C_7-C_{16} -aralkyyli ja erityi-
sesti bentsyyli ja 1-fenyyliet-2-yyli. Sykliset tai
aromaattiset tähteet voivat olla substituoituja C_1-C_{18} -
30 alkyyliillä tai C_1-C_{18} -alkoksilla.

- Kun ryhmä R_{25} on diolitähde, niin R_{25} on ensisijaisesti
haarautunut ja erityisesti suoraketjuinen C_3-C_{20} -alkeeni
tai -alkenyleeni ja edullisemmin C_3-C_{12} -alkeeni, C_3-C_8 - ja
35 erityisesti C_5-C_6 -sykloalkeeni, $-\text{CH}_2-(\text{C}_5-\text{C}_6\text{-sykloalkyyli})-$,
 $-\text{CH}_2-(\text{C}_5-\text{C}_6\text{-sykloalkyyli})-\text{CH}_2-$, C_7-C_{16} -aralkeeni ja eri-
tyisesti bentsyleeni, $-\text{CH}_2-(\text{C}_6-\text{C}_{10}\text{-aryyli})-\text{CH}_2-$ ja erityi-

sesti ksylyleenii. Sykliset tai aromaattiset tähteet voivat olla substituoituja C_1 - C_{12} -alkyyllillä tai C_1 - C_{12} -alkoksilla.

- 5 Kun ryhmä R_{25} on kolmenarvoinen tähde, niin tämä on johdettu alifaattisista tai aromaattisista trioleista. R_{25} on edullisesti kolmenarvoinen alifaattinen tähde, jossa on 3 - 12 C-atomia, ja joka on erityisesti johdettu trioleista, joissa on ensisijaisesti primäärisiä hydrok-
- 10 syyliryhmiä. Erityisen edullisesti R_{25} on $-CH_2(CH-)CH_2-$, $HC(CH_2-)_3$ tai $CH_3C(CH_2-)_3$.

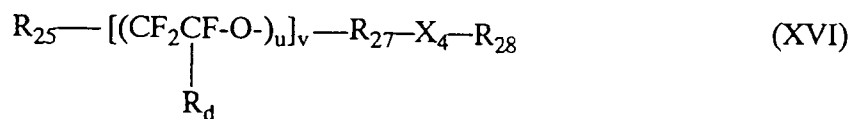
- Kun ryhmä R_{25} on neljänarvoinen tähde, niin tämä on edullisesti johdettu alifaattisista tetroleista. R_{25} on tässä
- 15 tapauksessa edullisesti $C(CH_2-)_4$.

- Edullisesti R_{25} on tähde, joka on johdettu Jeffaminesta (Texaco), pluriolista, Poloxameristä (BASF) tai poly(tetrametyleenioksidista).

20

Erityisen edullisia ovat homo- ja lohko-oligomeerit ja -polymeerit, joissa on kaavojen $-[CH_2CH_2-O]-$ tai $-[CH_2CH(CH_3)-O]-$ mukaisia rakenneyksiköitä.

- 25 Sopivia ovat myös kaavan XVI mukaiset fluoratut poly-eetterit



30

- jossa R_{27} , R_{28} , X_4 , u ja v ovat edellä määritellyt, R_{25} on edellä määritelty tai yhdenarvoinen tähde osaksi fluora-
- 35 edullisesti 1 - 12 ja erityisen edullisesti 1 - 6 C-atomia, tai kahdenarvoinen tähde osaksi fluoratusta tai perfluoratuista dioleista, joissa on 2 - 6, edullisesti 2

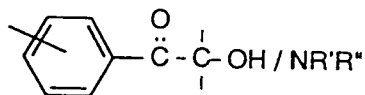
- 4 ja erityisen edullisesti 2 tai 3 C-atomia, ja R_d on F tai perfluorialkyyli, jossa on 1 - 12, edullisesti 1 - 6 ja erityisen edullisesti 1 - 4 C-atomia. R_d on erityisen edullisesti $-CF_3$.

5

Muita sopivia oligomeerejä ja polymeerejä ovat esimerkiksi polyamiinit, kuten polyvinyylimiamiini tai polyeteeni-imiini. Samoin poly- ϵ -lysiini on sopiva.

10 Kaavan B mukaisena fotoinitiaattorina on periaatteessa sopiva jokainen fotoinitiaattori, joka sisältää isosyanaattiryhmän. Sellaiset fotoinitiaattorit kuvataan esimerkiksi jo julkaisussa EP-A-632329. Sopivissa fotoinitiaattoreissa on tavallisesti rakenne-elementti

15

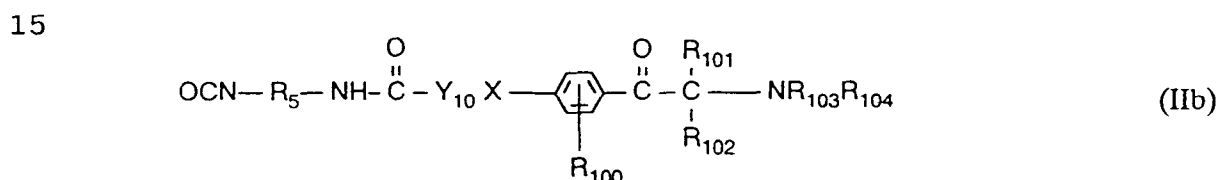
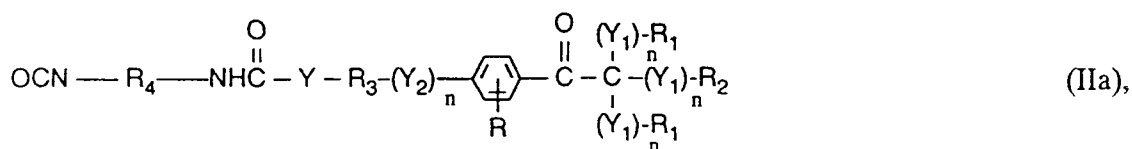


(jolloin määrittely "OH/NR'R'" " tarkoittaa, että kysymyksessä olevassa hiiliatomissa on joko OH-ryhmä tai NR'R''-ryhmä, jossa R' ja R'' ovat toisistaan riippumatta suoraketjuinen tai haarautunut alempialkyyli, joka voi olla substituoitu C_1 - C_4 -alkoksilla, aryylialempialkyyli tai alempialkenyyli; tai R' ja R'' ovat yhdessä $-(CH_2)_z-$ Y₁₁-(CH₂)_z-, jolloin Y₁₁ on suora sidos, -O-, -S-, tai -NR₁₈-, ja R₁₈ on H tai alempialkyyli, ja z on kokonaisluku 2 - 4), joka muodostaa sopivalla aktivoinnilla kaksi radikaalia, jolloin bentsoyyli-hiilen ja sp³-hiilen välinen sidos purkautuu. Tavallisesti bentsoyyli-radikaali on se reaktiivisempi osapuoli, joka normaalisti aloittaa polymeroitumisen. Muuttuja PI* kaavassa B vastaa tämän vuoksi ensisijaisesti sellaista bentsoyyli-radikaalia. Tämä bentsoyyli-radikaali on, kuten tekniikan alalla on tunnettua, substituoitu ja sisältää keksinnön mukaisesti lisäksi isosyanaattiryhmän. Edellä olevasta ilmenee, että sp³-hiiliradikaali on se vähemmän reaktiivinen osapuoli, joka ei tavallisesti myötävaikuta polymeroinnin aloituk-

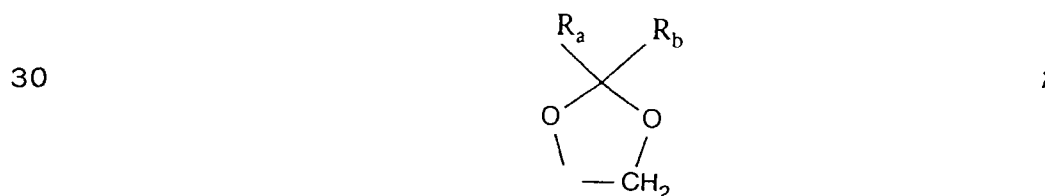
seen. Sen sijaan se reagoi edullisesti ketjunpäättäjänä. Muuttuja R_{aa} kaavassa B vastaa tämän vuoksi ensisijaisesti sellaista sp^3 -hiiliradikaalia.

- 5 Seuraavassa kuvataan erityisen edullisia keksinnön mukaisia fotoinitiaattoreita.

Keksinnön mukaisesti käytetyt kaavan I mukaiset funktionaaliset fotoinitiaattorit ovat ensisijaisesti kaavan
10 I Ia tai I Ib mukaisia yhdisteitä

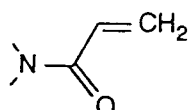


- 20 jossa Y on O, NH tai NR_{1A} ; Y_1 on O; Y_2 on -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- tai -O-C(O)-O-; luvut n ovat toisistaan riippumatta 0 tai 1; R on H, C_1 - C_{12} -alkyyli, C_1 - C_{12} -alkoksi tai C_1 - C_{12} -alkyyli-NH-; R_1 ja R_2 ovat toisistaan riippumatta H, lineaarinen tai haarautunut C_1 - C_8 -alkyyli, C_1 - C_8 -hydroksialkyyli tai C_6 - C_{10} -aryyli, tai kaksi ryhmää $R_1-(Y_1)_n$ -
25 ovat yhdessä $-(\text{CH}_2)_x-$, tai ryhmät $R_1-(Y_1)_n$ ja $R_2-(Y_1)_n$ muodostavat yhdessä seuraavan kaavan mukaisen tähteen



- 35 R_3 on suora sidos tai suoraketjuinen tai haarautunut C_1 - C_8 -alkeeni, joka on substituimaton tai -OH:lla substituoitu ja/tai jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai

- usea ryhmä -O-, -O-C(O)- tai -O-C(O)-O-; R_4 on haarautunut C_3 - C_{18} -alkeeni, substituoimaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_6 - C_{10} -aryleeni, tai substituoimaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla
- 5 substituoitu C_7 - C_{18} -aralkeeni, substituoimaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_3 - C_8 -sykloalkeeni, substituoimaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_3 - C_8 -sykloalkeeni- C_yH_{2y} - tai substituoimaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla
- 10 substituoitu $-C_yH_{2y}-(C_3-C_8\text{-sykloalkeeni})-C_yH_{2y}-$; R_5 :llä on muista riippumatta sama merkitys kuin R_4 :llä, tai se on suoraketjuinen C_3 - C_{18} -alkeeni; R_{1A} on alempialkyyli; x on kokonaisluku 3 - 5; y on kokonaisluku 1 - 6; R_a ja R_b ovat toisistaan riippumatta H, C_1 - C_8 -alkyyli, C_3 - C_8 -sykloalkyyli, bentsyyli tai fenyyli; niissä suhteissa, että n
- 15 ryhmissä $-(Y_1)_n-R_1$ on 0, kun R_2 on H; että korkeintaan kaksi Y_1 :tä $-(Y_1)_n$ -ryhmistä on 0, ja että n muissa $-(Y_1)_n$ -ryhmissä on 0; ja että n ryhmässä $-(Y_2)_n-$ on 0, kun R_3 on suora sidos; ja jossa lisäksi X on kahdenarvoinen -O-,
- 20 -NH-, -S-, alempialkeeni tai



; Y_{10} on $-O-(CH_2)_y-$ tai suora sidos,

- 25 jolloin y on kokonaisluku 1 - 6, ja sen pääte- CH_2 -ryhmä on liittynyt vierekkäiseen X:ään kaavassa IIb; R_{100} on H, C_1 - C_{12} -alkyyli, C_1 - C_{12} -alkoksi, C_1 - C_{12} -alkyyli-NH- tai $-NR_{1A}R_{1B}$, jolloin R_{1A} on alempialkyyli ja R_{1B} on H tai alempialkyyli; R_{101} on suoraketjuinen tai haarautunut
- 30 alempialkyyli, alempialkenyyli tai aryylialempialkyyli; R_{102} on R_{101} :stä riippumatta sama kuin R_{101} tai aryyli, tai R_{101} ja R_{102} ovat yhdessä $-(CH_2)_m-$, jolloin m on kokonaisluku 2 - 6; R_{103} ja R_{104} ovat toisistaan riippumatta suora-
- ketjuinen tai haarautunut alempialkyyli, joka voi olla
- 35 substituoitu C_1 - C_4 -alkoksilla, aryylialempialkyyli tai alempialkenyyli; tai R_{103} ja R_{104} ovat yhdessä $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$, jolloin Y_{11} on suora sidos, -O-, -S- tai $-NR_{1B}-$,

ja R_{1B} on H tai alempialkyyli, ja z on kokonaisluku 2 - 4.

Eräässä edullisessa suoritusmuodossa Y on O.

5

R_{1A} alkyylinä voi olla esimerkiksi metyyli, etyyli, n- tai i-propyyli, n-, i- tai t-butyli, pentyyli tai heksyyli. Edullisesti R_{1A} on metyyli.

- 10 Ryhmä R sisältää alkyylinä, alkoksina tai ryhmänä alkyyli-NH- 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, 15 butoksi ja metyyli-NH-. Erityisen edullisesti R on H.

- R_1 on alkyylinä edullisesti suoraketjuinen ja sisältää edullisesti 1 - 4 C-atomia. Muutamia esimerkkejä ovat metyyli, etyyli, n- tai i-propyyli, n-, i- tai t-butyli, 20 pentyyli, heksyyli, heptyyli ja oktyyli. Erityisen edullisesti ryhmä R_1 on metyyli tai etyyli. R_1 voi olla aryylinä esimerkiksi naftyyli ja erityisesti fenyyli. Kun molemmat ryhmät $R_1-(Y_1)_n$ - ovat yhdessä $-(CH_2)_x$ -, x on edullisesti 4 ja erityisen edullisesti 5. R_1 on hydrok- 25 sialkyylinä edullisesti suoraketjuinen ja sisältää edullisesti 1 - 4 C-atomia. Muutamia esimerkkejä ovat hydroksimetyyli ja 2-hydroksiet-1-yyli.

- R_2 :lle pätevät samat edullisuudet kuin R_1 :lle. Erityisen 30 edullisesti R_2 on H, metyyli tai etyyli.

R_a ja R_b ovat edullisesti toisistaan riippumatta H tai C_1 - C_4 -alkyyli, esimerkiksi metyyli tai etyyli.

- 35 Eräässä edullisessa alaryhmässä R_1 on edullisesti etyyli ja erityisen edullisesti metyyli tai molemmat ryhmät $R_1-(Y_1)_n$ - ovat yhdessä pentametyleenin, n ryhmässä $-(Y_1)_n$ - R_2 on

edullisesti 0, R_2 on edullisesti metyyli, hydroksimetyyli tai H, ja R on H.

- Eräässä toisessa edullisessa suoritumuodossa ryhmässä
 5 $-(Y_1)_n-R_2$ Y_1 on O, n on 1 ja R_2 on H. Tässä tapauksessa n on ryhmissä $R_1-(Y_1)_n$ erityisesti 0.

- R_3 sisältää alkeenina edullisesti 1 - 6 ja erityisen
 edullisesti 1 - 4 C-atomia, ja edullisesti alkeeni on
 10 suoraketjuinen. 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 erityisen edullisesti R_3 on etyleeni; tai suora
 15 sidos, jolloin n ryhmässä $-(Y_2)_n$ on 0.

- Kun R_3 on hydroksilla substituoitu alkeeni, voi kyseessä olla esimerkiksi erityisesti 2-hydroksi-1,3-propeeni tai myös 2-hydroksi-1,3- tai -1,4-buteeni. -O-:n keskeyttämä
 20 ja mahdollisesti -OH:lla substituoitu alkeeni on esimerkiksi $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(CH_3)CH_2-O-CH(CH_3)CH_2-]$, $-CH(CH_3)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH(C_2H_5)CH_2-]$ tai $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-$
 25 $CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ja $-CH_2CH(OH)CH_2-O-CH_2CH_2-$. -O-C(O)-:n tai -C(O)-O-:n keskeyttämä alkeeni on esimerkiksi $-CH_2CH_2-C(O)-O-CH_2-$ tai $-CH_2CH_2-O-C(O)-CH_2-$. -O-C(O)-O-:n keskeyttämä alkeeni on esimerkiksi $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2CH_2-$ tai $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2-$.

- 30 Substituentit C_1 - C_4 -alkyyli ja C_1 - C_4 -alkoksi ovat ensisijaisesti metyyli, etyyli, metoksi tai etoksi.

- R_4 sisältää haarautuneena alkeenina edullisesti 3 - 14 ja
 35 erityisen edullisesti 4 - 10 C-atomia. Esimerkkejä alkeenista ovat 1,3-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

5 2,2,3,3-tetrametyyli- tai 2,2,3,4-tetrametyyli-1,5-pentyleeni, 1,2-, 1,3-, 1,4- tai 1,5-heksyleeni, 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-

10 tai 2,2,5-trimetyyli- tai 2,3,4-trimetyyli- tai 2,2,4,5-tetrametyyli-1,6-hekseeni. Muita esimerkkejä esitetään julkaisussa EP-A-632329.

Muutamia edullisia haarautuneita alkeenitähteitä ovat

15 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 2,2,6-trimetyyli-1,7-heptyleeni, 2,2-

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

Kun R_4 on aryleeni, on kyseessä edullisesti naftyleeni ja erityisen edullisesti fenyleeni. Kun aryleeni on substituoitu, yksi substituentti on ensisijaisesti orto-asemassa isosyanaattiryhmään nähden. Esimerkkejä substituoidusta aryleenistä ovat 1-metyyli-2,4-fenyleeni, 1,5-dimetyyli-2,4-fenyleeni, 1-metoksi-2,4-fenyleeni ja 1-metyyli-2,7-naftyleeni.

30 R_4 aralkeenina on edullisesti naftyyliä alkeeni ja erityisen edullisesti fenyyliä alkeeni. Alkeeniryhmä aralkeenissa sisältää edullisesti 1 - 12, erityisen edullisesti 1 - 6 ja erityisen edullisesti 1 - 4 C-atomia.

35 Aivan erityisen edullisesti alkeeniryhmä aralkeenissa on metyleeni tai eteeni. 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 1,4-bentsyleeni.

Kun R_4 on sykloalkeeni, on kyseessä edullisesti C_5 - tai
 5 C_6 -sykloalkeeni, joka on substituoimaton tai substituoitu metyyllillä. Muutamia esimerkkejä ovat 1,3-syklobuteeni, 1,3-syklopenteeni, 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-syklopenteeni, 4-metyyli-1,3-syklohekseeni,
 10 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.

Kun R_4 on sykloalkeeni- C_yH_{2y} -, se on edullisesti syklopenteeni- C_yH_{2y} - ja erityisesti syklohekseeni- C_yH_{2y} -, joka on
 15 substituoimaton tai ensisijaisesti 1 - 3 C_1 - C_4 -alkyyllillä, erityisen edullisesti metyyllillä substituoitu. Ryhmässä $-C_yH_{2y}$ - y on edullisesti kokonaisluku 1 - 4. Edullisemmin ryhmä $-C_yH_{2y}$ - on eteeni ja erityisen edullisesti
 20 metyleeni. Muutamia esimerkkejä ovat syklo-pent-1-yyli-3-metyyleeni, 3-metyyli-syklopent-1-yyli-3-metyyleeni, 3,4-dimetyyli-syklopent-1-yyli-3-metyyleeni, 3,4,4-trimetyyli-syklopent-1-yyli-3-metyyleeni, sykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni, 3- tai 4- tai 5-metyyli-sykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni, 3,4- tai 3,5-dimetyyli-sykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni, 3,4,5- tai 3,4,4- tai 3,5,5-trimetyyli-sykloheks-1-yyli-3- tai -4-metyyleeni.

Kun R_4 on $-C_yH_{2y}$ -sykloalkeeni- C_yH_{2y} -, se on edullisesti
 30 $-C_yH_{2y}$ -syklopenteeni- C_yH_{2y} - ja erityisesti $-C_yH_{2y}$ -syklohekseeni- C_yH_{2y} -, joka on substituoimaton tai ensisijaisesti 1 - 3 C_1 - C_4 -alkyyllillä, erityisen edullisesti metyyllillä substituoitu. Ryhmässä $-C_yH_{2y}$ - y on edullisesti kokonaisluku 1 - 4. Edullisemmin ryhmät $-C_yH_{2y}$ - ovat
 35 eteeni ja erityisen edullisesti metyleeni. Muutamia esimerkkejä ovat syklopentan-1,3-dimetyyleeni, 3-metyyli-syklopentaani-1,3-dimetyyleeni, 3,4-dimetyyli-syklopenta-

ni-1,3-dimetyyleeni, 3,4,4-trimetyyli-syklopentaani-1,3-dimetyyleeni, sykloheksaani-1,3- tai -1,4-dimetyyleeni, 3- tai 4- tai 5-metyyli-sykloheksaani-1,3- tai -1,4-dimetyyleeni, 3,4- tai 3,5-dimetyyli-sykloheksaani-1,3- tai
 5 -1,4-dimetyyleeni, 3,4,5- tai 3,4,4- tai 3,5,5-trimetyyli-sykloheksaani-1,3- tai -1,4-dimetyyleeni.

Kun R_5 :llä on sama merkitys kuin R_4 :llä, pätevät myös edellä R_4 :lle esitetyt edullisuudet. R_5 suoraketjuisena
 10 alkeenina sisältää edullisesti 3 - 12 ja erityisen edullisesti 3 - 8 C-atomia. Muutamia esimerkkejä suoraketjuisesta alkeenista 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,
 15 1,14-tetradekeni ja 1,18-oktadekeeni.

Eräs edullinen ryhmän X merkitys on -O-, -NH-, -S- tai alempialkeeni. Edullisemmin X on -O- tai -S- ja erityisen edullisesti -O-.

20 Eräässä edullisessa Y_{10} :n merkityksessä indeksi y on 1 - 5, edullisemmin 2 - 4, ja erityisen edullisesti 2 - 3, niin että Y_{10} on esimerkiksi eteenioksi tai propeeniksi. Edelleen eräässä muussa edullisessa merkityksessä Y_{10} on
 25 suora sidos, jolloin X on edullisesti vähintään yksi heteroatomi tai sisältää vähintään yhden heteroatomin.

Ryhmä R_{100} sisältää alkyylinä, alkoksina, alkyyl-NH:-na tai $-NR_{1A}R_{1B}$:nä edullisesti 1 - 6 ja erityisen edullisesti
 30 1 - 4 C-atomia. Muutamia esimerkkejä ovat metyyli, etyyli, *n*- tai *i*-propyyli, *n*-, *i*- tai *t*-butyyli, pentyyli, heksyyli, oktyyli, dekyyli, dodekyyli, metoksi, etoksi, propoksi, butoksi, N,N-dimetyyliamino ja N-metyyliamino. Erityisen edullisesti R on H. Eräs edullinen $-NR_{1A}R_{1B}$:n
 35 merkitys on N,N-dimetyyliamino, N-metyyliamino, N-metyyli-N-etyyliamino, N-etyyliamino, N,N-dietyyliamino, N-isopropyyliamino tai N,N-di-isopropyyliamino.

R_{101} on edullisesti allyyli, bentsyyli, suoraketjuinen C_1 - C_4 -alkyyli, kuten esimerkiksi metyyli tai etyyli.

5 R_{102} :lla on edullisesti sama merkitys kuin R_{101} :llä, se on edullisemmin suoraketjuinen alempialkyyli, jossa on 1 - 4 C-atomia ja erityisen edullisesti 1 - 2 C-atomia. R_{102} voi aryylinä olla esimerkiksi naftyyli tai erityisesti fenyyli, joka on substituoimaton tai alempialkyyllillä tai alempialkoksilla substituoitu. Kun R_{101} ja R_{102} ovat yhdessä $-(CH_2)_m-$, m on edullisesti 4 tai 5 ja erityisen edullisesti 5.

15 R_{103} on edullisesti suoraketjuinen alempialkyyli, jossa on 1 - 4 C-atomia, bentsyyli tai allyyli, ja edullisemmin metyyli tai etyyli.

R_{104} on edullisesti suoraketjuinen alempialkyyli, jossa on 1 - 4 C-atomia, ja edullisemmin metyyli tai etyyli.

20 Kun R_{103} ja R_{104} yhdessä ovat $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$, on Y_{11} edullisesti suora sidos, -O- tai $-N(CH_3)-$, ja aivan erikoisesti -O-; z on edullisesti 2 - 3 ja erityisen edullisesti 2.

25 Eräs edullinen kaavan IIa mukaisten yhdisteiden alaryhmä ovat sellaiset, jossa ryhmissä $R_1-(Y_1)_n-$ n on 0, Y, Y_2 ja Y_1 ryhmässä $R_2-(Y_1)_n-$ ovat kukin 0, n ryhmässä $R_2-(Y_1)_n-$ on 0 tai 1, R_1 on C_1 - C_4 -alkyyli tai fenyyli, tai ryhmät $R_1-(Y_1)_n-$ ovat yhdessä tetrametyyleeni tai pentametyyleeni, R_2

30 on C_1 - C_4 -alkyyli tai H, R on vety, n ryhmässä $-(Y_2)_n$ on 0 tai 1, R_3 on suoraketjuinen tai haarautunut C_2 - C_4 -alkeeni tai suora sidos, jolloin n ryhmässä $-(Y_2)_n$ on 0, R_4 on haarautunut C_5 - C_{10} -alkeeni, fenyleeni tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu fenyleeni, bentsyleeni tai 1 - 3

35 metyyli-ryhmällä substituoitu bentsyleeni, syklohekseeni tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu syklohekseeni, sykloheksyyli- $C_YH_{2Y}-$ tai $-C_YH_{2Y}-$ sykloheksyyli- $C_YH_{2Y}-$ tai 1 -

3 metyylliryhmällä substituoitu sykloheksyyli- C_yH_{2y} - tai $-C_yH_{2y}$ -sykloheksyyli- C_yH_{2y} -, R_5 :llä on R_4 :lle ilmoitetut merkitykset, tai se on suoraketjuinen C_3 - C_{10} -alkeeni, ja y on 1 tai 2.

5

Eräs erityisen edullinen kaavan IIa mukaisten yhdisteiden alaryhmä ovat sellaiset, jossa ryhmissä $R_1-(Y_1)_n$ - ja $-(Y_2)_n$ n on 0, Y , Y_2 ja Y_1 ryhmässä $R_2-(Y_1)_n$ - ovat kukin 0, n ryhmässä $R_2-(Y_1)_n$ - on 0 tai 1, R_1 on metyyli tai fenyyli, tai ryhmät $R_1-(Y_1)_n$ - ovat yhdessä pentametyyleeni, R_2 on metyyli tai H, R on vety, n ryhmässä $-(Y_2)_n$ on 1, ja R_3 on eteeni tai n ryhmässä $-(Y_2)_n$ on 0, ja R_3 on suora sidos, R_4 on haarautunut C_6 - C_{10} -alkeeni, fenyleeni tai 1 - 3 metyylliryhmällä substituoitu fenyleeni, bentsy-
 10 leeni tai 1 - 3 metyylliryhmällä substituoitu bentsyleeni, syklohekseeni tai 1 - 3 metyylliryhmällä substituoitu syklohekseeni, sykloheksyyli- CH_2 - tai 1 - 3 metyylliryhmällä substituoitu sykloheksyyli- CH_2 -, ja R_5 :llä on R_4 :lle esitetyt merkitykset, tai se on suoraketjuinen C_5 - C_{10} -
 15 alkeeni.

20

Eräs edullinen kaavan IIb mukaisten yhdisteiden alaryhmä ovat sellaiset, jossa R_{101} on suoraketjuinen alem-
 pialkyyli, alempialkenyyli tai aryylialempialkyyli;
 25 R_{102} :lla on R_{101} :stä riippumatta sama merkitys kuin R_{101} :llä, tai se on aryyli; R_{103} ja R_{104} ovat toisistaan riippumatta suoraketjuinen tai haarautunut alempialkyyli, joka voi olla substituoitu C_1 - C_4 -alkoksilla, aryylialem-
 pialkyyli tai alempialkenyyli; tai R_{103} ja R_{104} ovat yhdessä $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z$ -, jolloin Y_{11} on suora sidos, -O-, -S-
 30 tai $-NR_{1B}$ -, ja R_{1B} on H tai alempialkyyli, ja z on kokonaisluku 2 - 4; ja R_5 on suoraketjuinen tai haarautunut C_3 - C_{18} -alkeeni, substituomaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_6 - C_{10} -aryleeni, tai substituomaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_7 - C_{18} -aralkeeni, substituomaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_{13} - C_{24} -aryleenial-

35

keeniaryleeni, substituoimaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_3 - C_8 -sykloalkeeni, substituoimaton tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu C_3 - C_8 -sykloalkeeni- C_YH_{2Y} - tai substituoimaton
 5 tai C_1 - C_4 -alkyyllillä tai C_1 - C_4 -alkoksilla substituoitu $-C_YH_{2Y}-(C_3-C_8\text{-sykloalkyleeni})-C_YH_{2Y}-$, jolloin y on kokonaisluku 1 - 6.

Eräs edullinen kaavan IIb mukaisten yhdisteiden alaryhmä
 10 ovat sellaiset, jossa X on kahdenarvoinen $-O-$, $-NH-$, $-S-$ tai $-(CH_2)_Y-$; Y_{10} on $-O-(CH_2)_Y-$ tai suora sidos, jolloin y on kokonaisluku 1 - 6, ja sen pääte- CH_2 -ryhmä on liittynyt viereisen $X:n$ kanssa kaavassa IIb; R_{100} on H , C_1 - C_{12} -alkyyli tai C_1 - C_{12} -alkoksi; R_{101} on suoraketjuinen alem-
 15 pialkyyli, alempialkenyyli tai aryylialempialkyyli; R_{102} :lla on R_{101} :stä riippumatta sama merkitys kuin R_{101} :llä, tai se on aryyli, tai R_{101} ja R_{102} yhdessä ovat $-(CH_2)_m-$, jolloin m on kokonaisluku 2 - 6; R_{103} ja R_{104} ovat toisistaan riippumatta suoraketjuinen tai haarautunut
 20 alempialkyyli, joka voi olla substituoitu C_1 - C_4 -alkoksilla, aryylialempialkyyli tai alempialkenyyli; tai R_{103} ja R_{104} yhdessä ovat $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$, jolloin Y_{11} on suora sidos, $-O-$, $-S-$, tai $-NR_{1B}-$, ja R_{1B} on H tai alempialkyyli, ja z on kokonaisluku 2 - 4; ja R_5 on haarautunut C_6 -
 25 C_{10} -alkeeni, fenyleeni tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu fenyleeni, bentsyleeni tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu bentsyleeni, syklohekseeni tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu syklohekseeni, sykloheksyleeni- CH_2- tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu syklohekseeni-
 30 $ni-CH_2-$.

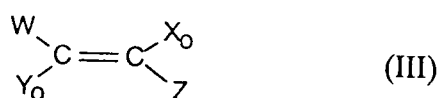
Eräs erityisen edullinen kaavan IIb mukaisten yhdisteiden alaryhmä ovat sellaiset, jossa R_{101} on metyyli, allyyli, toluyylimetyyli tai bentsyyli, R_{102} on metyyli, etyyli,
 35 bentsyyli tai fenyyli, tai R_{101} ja R_{102} ovat yhdessä penta-metyyleeni, R_{103} ja R_{104} ovat toisistaan riippumatta alempialkyyli, jossa on enintään 4 C-atomia, tai R_{103} ja R_{104}

ovat yhdessä $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, ja R_5 on haarautunut C_6 - C_{10} -
 alkeeni, fenyleeni tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu
 fenyleeni, bentsyleeni tai 1 - 3 metyyli-ryhmällä substi-
 tuoitu bentsyleeni, syklohekseeni tai 1 - 3 metyyli-ryh-
 5 mällä substituoitu syklohekseeni, syklohekseeni- CH_2- tai
 1 - 3 metyyli-ryhmällä substituoitu syklohekseeni- CH_2- .

Ryhmiä R_4 ja R_5 kohdalla ovat kyseessä erityisesti sel-
 laiset, jotka vähentävät OCN-ryhmän reaktiivisuutta, mikä
 10 saavutetaan steerisellä estolla tai elektronisella vaiku-
 tuksella vähintään yhteen viereiseen C-atomiin. Edulli-
 sesti R_4 ja R_5 ovat tämän vuoksi mm. epäsymmetrisiä täh-
 teitä, esimerkiksi α - tai erityisesti β -asemassa OCN-
 ryhmään nähden haarautunut alkeeni, tai vähintään yhteen
 15 α -asemaan määritellyllä tavalla substituoituja syklisiä
 hiilivetyitähteitä.

Kopolymeroituvalla vinyylimonomeerillä tarkoitetaan tämän
 keksinnön puitteissa erityisesti monomeeriä, joka sisäl-
 20 tää vinyyliryhmän ja joka on jo mainittu kopolymeraattien
 yhteydessä, joita käytetään piilolaseissa. Vinyyliryhmäl-
 lä ei tarkoiteta tässä yhteydessä yksinomaan vinyyliryh-
 mittymää " $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ", vaan yleisesti jokaista ryhmittymää,
 jossa on hiili-hiili-kaksoissidos. Vinyylimonomeeri-san-
 25 osan "vinyyli" erityisen edullisia merkityksiä käy ilmi
 seuraavista esimerkeistä kaavan III mukaisten yhdisteiden
 yhteydessä. Tämän keksinnön mukaisesti käytettäviä kopo-
 lymeroituvia vinyylimonomeerejä on jo esitetty esimer-
 kiksi julkaisuissa EP-A-374752, EP-A-417235 ja
 30 EP-A-455587.

Monomeerit, joista lähdetään liikkeelle keksinnön mu-
 kaisia möhkälepolymeerejä, polymeerejä tai piilolaseja
 varten tarkoitettun, kaavan I mukaisen komponentin A
 35 valmistamiseksi, ovat erityisesti kaavan III mukaisia
 yhdisteitä,



jotka, kirjaimella A symbolisoituna, kiinnittyvät kaavan I mukaiseen möhkälepolymeeriin osakaavan IV muodossa,

5



jolloin substituentteilla W, X₀, Y₀ ja Z on seuraavat merkitykset: kolme näistä substituentteista on vetyjä, ja neljäs substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen tähde tai aryyli, tai kaksi näistä substituentteista on vetyjä, kolmas on alempialkyyli, ja neljäs substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen tähde tai aryyli, tai kaksi näistä substituentteista on vetyjä ja molemmat muut substituentit muodostavat yhdessä hiilivetysillan, joka on keskeyttämätön tai yhden tai kahden heteroatomin keskeyttämä, tai molemmat muut substituentit ovat toisiinsa riippumatta asyylejä. Kaavan III mukaiset monomeerit ovat joko hydrofiilisiä vinyylimonomeerejä tai hydrofobisia vinyylimonomeerejä.

Aryyli on erityisesti aromaattinen hiilivetytähde, jossa on 6 - 15 hiiliatomia, kuten fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla, erityisesti enintään kolmella alempialkyyli-, alempialkoksi-, halogeeni-, amino- tai hydroksityyppisellä tähteellä. Esimerkkejä ovat fenyyli tai tolyyli.

Halogeeni on erityisesti kloori, bromi tai fluori, mutta voi kuitenkin olla myös jodi.

Heterosyklinen tähde on erityisesti 5- tai 6-jäseninen aromaattinen tai tyydyttynyt rengas, jossa on yksi tai kaksi heteroatomia, kuten happi- tai typpiatomia, erityisesti yksi tai kaksi typpiatomia. Näihin kuuluvat myös laktaamit.

Hiilivetysilta, joka on keskeyttämätön tai yhden tai kahden heteroatomin keskeyttämä, on erityisesti alempialkeeni tai hapen tai typen keskeyttämä alempialkeeni. Typen keskeyttämä alempialkeeni voi myös olla substitu-

5 oitu, esimerkiksi alempialkyyllillä. Esimerkkejä ovat 1,3-propeeni, 2-atsa-1,3-propeeni tai N-metyyli-2-atsa-1,3-propeeni.

Asyyli on karboksi, aroyyli, sykloalkanoyyli tai alkanoyyli ja erityisesti karboksi, substituoimaton tai

10 substituoitu aryylioksisikarbonyyli, substituoimaton tai substituoitu sykloalkyylioksisikarbonyyli tai substituoimaton tai substituoitu alkoksikarbonyyli.

15 Aroyyli on esimerkiksi bentsoyyli tai yhdellä tai usealla, erityisesti enintään kolmella alempialkyyli-, alempialkoksi-, halogeeni- tai hydroksityyppisellä tähteellä substituoitu bentsoyyli, mutta voi olla myös fenyylisulfonyyli tai fenyylioksisulfonyyli samoin kuin

20 alempialkyyllillä, alempialkoksilla, halogeenilla tai hydroksilla substituoitu fenyylisulfonyyli tai fenyylioksisulfonyyli.

Alkanoyyli on erikoisesti alempialkanoyyli ja on esimerkiksi asetyyli, propanoyyli tai butanoyyli.

25

Sykloalkanoyyli on ensisijaisesti sykloalkyylioksisikarbonyyli, jossa on enintään 8 hiiliatomia, ja se on esimerkiksi sykloheksyylioksisikarbonyyli.

30

Substituoimaton alkoksikarbonyyli on ensisijaisesti alempialkoksisikarbonyyli ja on esimerkiksi metoksikarbonyyli, etoksikarbonyyli, propyylioksisikarbonyyli, butoksikarbonyyli, tert-butoksikarbonyyli, tert-butyylimetyylioksisikarbonyyli tai 2-etyyliheksyylioksisikarbonyyli.

35

Substituoimaton aryylioksikarbonyyli on ensisijaisesti fenyylioksikarbonyyli.

Substituoitu aryylioksikarbonyyli on ensisijaisesti yhdellä tai usealla, erityisesti enintään kolmella alem-
pialkyyli-, alempialkoksi-, halogeeni- tai hydroksityyp-
pisellä tähteellä substituoitu fenyylioksikarbonyyli.

Substituoitu alkoksikarbonyyli on substituoitu ensisijai-
sesti hydrofobisilla ryhmillä, kuten halogeenilla, esi-
merkiksi fluorilla, siloksaaniryhmillä, tai hydrofiili-
sillä ryhmillä, kuten hydroksilla, aminolla, mono- tai
dialempialkyyliaminolla, isosyanaatolla, tai alempial-
keeniglykolilla. Muita substituoitun alkoksikarbonyylin,
kuten myös substituoitun aryylioksikarbonyylin ja substi-
tuoidun sykloalkyylioksikarbonyylin, merkityksiä esite-
tään lisäksi seuraavassa kaavan III mukaisten erityisen
sopivien vinyylimonomeerien kuvauksessa.

Keksinnön mukaisesti käyttökelpoiset hydrofiiliset vi-
nyylimonomeerit ovat ensisijaisesti kaavan III mukaisia
akrylaatteja ja metakrylaatteja, jossa W ja Y₀ ovat vety,
X₀ on vety tai metyyli ja Z on ryhmä -Z¹-Z², jossa Z¹ on
-COO-, joka on liittynyt hapen kautta Z²:een, ja Z² on
vesiliukoiseksi tekevällä ryhmällä kuten karboksilla,
hydroksilla tai tert-aminolla, esimerkiksi 1 - 7 hii-
liatomia kussakin alempialkyyli-ryhmässä sisältävällä
tert-alempialkyyliaminolla, 2 - 100 toistuvaa yksikköä,
edullisesti 2 - 40 toistuvaa yksikköä sisältävällä po-
lyeteenioksidiryhmällä, tai sulfaatti-, fosfaatti-,
sulfonaatti- tai fosfonaattiryhmällä yksin- tai monin-
kertaisesti substituoitu hiilivetytähde, jossa on 1 - 10
hiiliatomia, kuten esimerkiksi vastaavasti substituoitu
alkyyli-, sykloalkyyli- tai fenyyli- tai sellaisen
tähteiden yhdistelmä, kuten fenyylialkyyli tai alkyyli-
sykloalkyyli;

lisäksi kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, jossa W ja Y_0 ovat vetyjä, X_0 on vety tai metyyli ja Z on aminokarbonyyli tai dialempialkyyliamino-karbonyyli;

- 5 kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, jossa W ja Y_0 ovat vetyjä, X_0 on vety tai metyyli ja Z on monosubstituoitu aminokarbonyyli, joka on substituoitu edellä määritellyllä ryhmällä Z_2 tai alempialkyyllillä; kaavan III mukaiset maleinaatit ja fumaraatit, jossa W ja
- 10 X_0 (tai W ja Z) ovat vetyjä, ja Y_0 ja Z (tai X_0 ja Y_0) ovat toisistaan riippumatta ryhmiä $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 ja Z^2 ovat edellä määritellyt;

- kaavan III mukaiset krotonaatit, jossa W ja X_0 ovat vetyjä, Y_0 on metyyli ja Z on ryhmä $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 ja Z^2
- 15 ovat edellä määritellyt;

- kaavan III mukaiset vinyylieetterit, jossa W, X_0 ja Y_0 ovat vetyjä ja Z on ryhmä $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 on happi ja Z^2 on edellä määritelty;

- kaavan III mukaiset vinyylisubstituoidut viisi- tai kuusijäseniset heterosyklit, joissa on yksi tai kaksi typpiatomia, samoin kuin N-vinyylilaktaamit, kuten N-vinyyli-2-pyrrolidoni, jossa W, X_0 ja Y_0 ovat vetyjä ja Z on viisi- tai kuusijäseninen heterosyklinen tähde, jossa on yksi tai kaksi typpiatomia, samoin kuin typen kautta
- 25 liittynyt laktaamitähde, esimerkiksi 2-pyrrolidonitähde; ja kaavan III mukaiset vinyylisesti tyydyttymättömät karboksyylihapot, joissa on yhteensä 3 - 10 hiiliatomia, kuten metakryylihapo, krotonihapto, fumaarihapto tai kanelihapto.

- 30 Edullisia ovat esimerkiksi hydroksilla substituoidut C_2 - C_4 -alkyyli(met)akrylaatit, viisi- - seitsemänjäseniset N-vinyylilaktaamit, N,N-di- C_1 - C_4 -alkyyli(met)akryyliamidit ja vinyylisesti tyydyttymättömät karboksyylihapot, joissa
- 35 on yhteensä 3 - 5 hiiliatomia.

Käyttökelpoisiin vesiliukoisiin monomeereihin kuuluvat:
 2-hydroksietyyli-, 2- ja 3-hydroksipropyyli-, 2,3-di-
 hydroksipropyyli-, polyetoksietyyli- ja polyetoksipropyy-
 liakrylaatit ja -metakrylaatit samoin kuin vastaavat
 5 akryyliamidit ja metakryyliamidit, akryyliamidi ja me-
 takryyliamidi, N-metyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi,
 bisasetoniakryyliamidi, 2-hydroksietyyliakryyliamidi,
 dimetyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi samoin kuin
 metyloliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, N,N-dimetyyli-
 10 ja N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaatti ja -metakrylaatti
 samoin kuin vastaavat akryyliamidit ja metakryyliamidit,
 N-*tert*-butyyliaminoetyylietakrylaatti ja -metakryyliami-
 di, 2- ja 4-vinyylipyridiini, 4- ja 2-metyyli-5-vinyyli-
 pyridiini, N-metyyli-4-vinyylipiperidiini, 1-vinyyli- ja
 15 2-metyyli-1-vinyyli-imidatsoli, dimetyyli-allyyliamiini
 ja metyyliidiallyyliamiini samoin kuin *para*-, *meta*- ja
orto-aminostyreeni, dimetyyli-aminoetyylivinyylieetteri,
 N-vinyylipyrrolidoni ja 2-pyrrolidinoetyylietakrylaatti,
 akryyli- ja metakryylihapo, itakonihapo, kanelihapto,
 20 krotonihapto, fumaarihapto, maleiinihapto ja niiden hyd-
 roksialempialkyyliimono- ja -diesterit, kuten 2-hydrok-
 sietyyli- ja di-(2-hydroksietyylietumaraatti, -maleinaatti
 ja -itakonaatti, samoin kuin 3-hydroksipropyylibutyylifu-
 maraatti ja di-polyalkoksiakyylietumaraatit, -maleinaatit
 25 ja -itakonaatit, maleiinihaptoanhydridi, N-metyylimale-
 iinihaptoimidi, natriumakrylaatti ja -metakrylaatti, 2-
 metakryloyylioksietyylisulfonihapto, 2-akryyli-amido-2-
 metyylietropaanisulfonihapto, 2-fosfetoetyylietakrylaat-
 ti, vinyylisulfonihapto, fenyylietinyylisulfonaatti,
 30 natriumvinyylisulfonaatti, *p*-styreenisulfonihapto, nat-
 rium-*p*-styreenisulfonaatti ja allyylisulfonihapto, N-
 vinyylipyrrolidoni, N-vinyylipyridoni, N-vinyylietaprolak-
 taami, lisäksi kationisten monomeerien kvaternisoidut
 johdannaiset, jotka saadaan kvaternisoimalla valituilla
 35 alkylointiaineilla, esimerkiksi halogenoiduilla hiilive-
 dyillä, kuten metyylijodidilla, bentsyylikloridilla tai
 heksadekyylikloridilla, epoksieilla, kuten glysidolilla,

epikloorihydriinillä tai eteenioksidilla, akryylihapolla, dimetyylisulfaattilla, metyyllisulfaattilla ja propaanisul-tonilla.

- 5 Täydellisempi luettelo tämän keksinnön yhteydessä käyt-
tökelpoisista, vesiliukoisista monomeereistä esitetään
teoksessa: R.H. Yocum ja E.B. Nyquist, Functional Mono-
mers [funktionaaliset monomeerit], osa 1, s. 424-440 (M.
Dekker, N.Y. 1973).

10

Edullisia hydrofiilisiä vinyylimonomeerejä ovat 2-hyd-
roksietyylietakrylaatti, 3-hydroksipropylietakrylaat-
ti, N-vinyyli-2-pyrrolidoni, polyeteeniglykolimetakry-
laatti, erityisesti sellainen, jossa on eteeniglykoli-
15 osuus, jonka molekyylimassa on noin 400, N,N-dimetyy-
liakryyliamidi samoin kuin akryyli- ja metakryylihappo.

20

Hydrofobisina vinyylimonomeereinä, joita mahdollisesti
käytetään keksinnön mukaisesti, tulevat kyseeseen esi-
merkiksi:

25

Kaavan III mukaiset akrylaatit ja metakrylaatit, jossa W
ja Y₀ ovat vetyjä, X₀ on vety tai metyyli, ja Z on ryhmä
-Z¹-Z³, jossa Z¹ on -COO-, joka on liittynyt hapen kautta
25 Z³:een, ja Z³ on suoraketjuinen tai haarautunut alifaat-
tinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen ryhmä, jossa on
1 - 21 hiiliatomia, kuten esimerkiksi vastaavasti substi-
tuoitu alkyyli-, sykloalkyyli- tai fenyyli- tai
sellaisten tähteiden yhdistelmä, kuten fenyylialkyyli tai
30 alkyylisykloalkyyli, jotka voivat sisältää eetteri- tai
tioeetterisidoksia, sulfoksidin tai sulfoniryhmiä tai
karbonyyliryhmän; tai Z³ on heterosyklinen ryhmä, joka
sisältää happi-, rikki- tai typpi-atomeja ja 5 tai 6, tai
mikäli se on bisyklinen, enintään 10 rengasatomia, tai
35 polypropeenioksidi- tai poly-n-buteenioksidiryhmän, jossa
on 2 - 50 toistuvaa alkoksiyksikköä, tai Z³ on 1 - 12
hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, joka sisältää halo-

- geeniatomeja, erityisesti fluoriatomeja, tai Z^3 on siloksaaniryhmä, jossa on 1 - 6 Si-atomia;
- kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, jossa W ja Y_0 ovat vetyjä, X_0 on vety tai metyyli ja Z on
- 5 monosubstituoitu aminokarbonyyli, joka on substituoitu edellä määritellyllä ryhmällä Z^3 ;
- kaavan III mukaiset maleinaatit ja fumaraatit, jossa W ja X_0 (tai W ja Z) ovat vetyjä, ja Y_0 ja Z (tai X_0 ja Y_0) ovat toisistaan riippumatta ryhmiä $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 ja Z^3
- 10 ovat edellä määritellyt;
- kaavan III mukaiset itakonaatit, jossa W ja Y_0 ovat vetyjä, X_0 on ryhmä $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 ja Z^3 ovat edellä määritellyt, ja Z on ryhmä $-CH_2-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 ja Z^3 ovat edellä määritellyt;
- 15 kaavan III mukaiset krotonaatit, jossa W ja X_0 ovat vetyjä, Y_0 on metyyli, ja Z on ryhmä $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 ja Z^3 ovat edellä määritellyt;
- kaavan III mukaiset vinyyliesterit, jossa W, Y_0 , ja X_0 ovat vetyjä, ja Z on ryhmä $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka
- 20 on liittynyt hiilen kautta Z^3 :een, ja Z^3 on edellä määritelty;
- kaavan III mukaiset vinyylieetterit, jossa W, X_0 ja Y_0 ovat vetyjä ja Z on ryhmä $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 on happi, ja Z^3 on edellä määritelty;
- 25
- Edullisia ovat erityisesti vinyylisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen, joissa on 3 - 5 hiiliatomia, C_1 - C_4 -alkyyliesterit tai C_5 - C_7 -sykloalkyyliesterit.
- 30
- Esimerkkejä sopivista hydrofobisista monomeereistä ovat: metyyli-, etyyli-, propyyli-, isopropyyli-, butyyli-, isobutyyli-, tert-butyyli-, etoksietyyli-, metoksietyyli-, bentsyyli-, fenyyli-, sykloheksyyli-, trimetyylisykloheksyyli-, isobornyyli-, disyklopentadienyyli-, norbornyylimetyyli-, sykloodekyyli-, 1,1,3,3-tetrametyylibutyyli-, n-butyyli-, n-oktyyli-, 2-etyyliheksyyli-, dekyyli-, dodekyyli-, tridekyyli-, oktadekyyli-, glysidyyli-,
- 35

ettyylitioettyli-, furfuryyli-, tri-, tetra- ja pentasiloksanyylylipropyyliakrylaatit ja -metakrylaatit, samoin kuin vastaavat amidit; N-(1,1-dimetyyli-3-oksobutyli)-akryyliamidi; mono- ja dimetyylifumaraatti, -maleaatti ja -itakonaatti; dietyylifumaraatti; isopropyyli- ja di-isopropyylylifumaraatti ja -itakonaatti; mono- ja difenyyli- ja metyylylifenyylifumaraatti ja -itakonaatti; metyyli- ja etyylikrotonaatti; metyylivinyylieetteri ja metoksietyylivinyylieetteri; vinyyliaasettaatti, vinyylipropionaatti, vinyylibentsoaatti, akryylnitriili, vinylideenikloridi, styreeni, α -metyylistyreeni ja tert-butyylistyreeni.

Edullisia hydrofobisia vinyylimonomeerejä ovat metyyli-
metakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, isopropyyli-
metakrylaatti, isobutyylimetakrylaatti ja/tai sykloheksyyli-
metakrylaatti.

Edellä mainituista vinyylimonomeereistä ovat keksinnön
yhteydessä maininnan arvoisia erityisesti kaksi erityistä
hydrofobisten vinyylimonomeerien tyyppiä, ts. silok-
saanimonovinyylikomponentit ja fluoripitoiset vinyyliyh-
disteet.

Erityisen edullisia siloksaanimonovinyylikomponentteja
ovat kaavan III mukaiset yhdisteet, jossa W ja Y_0 ovat
vetyjä, X_0 on vety tai metyyli, ja Z on ryhmä $-Z^1-Z^4$, jos-
sa Z^1 on $-COO-$, joka on liittynyt hapen kautta Z^4 :ään ja
jossa Z^4 on yksin- tai moninkertaisesti, esimerkiksi
kolme- - yhdeksänkertaisesti trialempialkyylisilyyliok-
silla substituoitu silyylialempialkyyli. Silyylialemp-
ialkyyllillä ymmärretään tässä yhteydessä yhdellä tai
usealla piiatomilla substituoitua alempialkyyliähdettä,
jonka vapaat valenssit piiatomeissa on tyydytetty eri-
tyisesti trialempialkyylisilyylioksilla. Erityisesti
korostettavia yksittäisiä yhdisteitä ovat esimerkiksi

tris(trimetyylisiloksi)silyylipropyylimetakrylaatti ja tris(tris(trimetyylisiloksi)siloksi)silyylipropyylimetakrylaatti.

- 5 Erityisen edullisia fluoripitoisia vinyyliyhdisteitä ovat kaavan III mukaiset yhdisteet, jossa W ja Y_o ovat vetyjä, X_o on vety tai metyyli ja Z on ryhmä -Z¹-Z⁵, jossa Z¹ on -COO-, joka on liittynyt hapen kautta Z⁵:een ja jossa Z⁵ on fluorilla substituoitu alkyylili, erityisesti alempialkyylili. Erityisiä esimerkkejä näistä ovat 2,2,2-trifluorietyylimetakrylaatti, 2,2,3,3-tetrafluoripropyylimetakrylaatti, 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoripentyylimetakrylaatti ja heksafluori-isopropyylimetakrylaatti.
- 10
- 15 Kuten jo mainittiin, ovat erityisen edullisia kaavan I mukaiset kopolymeerit, jotka ovat kolmilohkokopolymeerejä, kampapolymeerejä tai tähtipolymeerejä. Kaikille näistä kolmesta kaavan I mukaisten kopolymeerien tyypistä, mutta erityisesti kolmilohkokopolymeereille pätee,
- 20 että erityisen edullisia ovat sellaiset, joissa Macro on polysiloksaani- tai fluorattu polyeetteritähde ja osa A on johdettu hydrofiilisestä vinyylimonomeeristä, jossa on reaktiivinen ryhmä. Reaktiivinen ryhmä on erityisesti hydroksi tai isosyanaatto. Esimerkkejä vinyylimonomeereistä, joissa on sellaisia ryhmiä, ovat hydroksialempialkyylimetakrylaatit tai isosyanaattoalempialkyylimetakrylaatti, kuten erityisesti hydroksietyylimetakrylaatti tai isosyanaattoetyylimetakrylaatti.
- 25
- 30 Edelleen edullisia ovat kaavan I mukaiset kopolymeerit, erityisesti kolmilohkokopolymeerit, jossa Macro on polysiloksaanin tai fluoratun polyeetterin tähde ja osa A on johdettu hydrofiilisestä vinyylimonomeeristä, jossa ei ole mitään reaktiivista ryhmää. Eräs sellainen vinyylimonomeeri on erityisesti vinyylilaktaami, ennen kaikkea N-vinyylipyrrolidoni. Edelleen ovat edullisia myös kaavan I mukaiset kopolymeerit, erityisesti kolmilohkokopolymeere-
- 35

rit, jossa Macro on hydrofiilisen makromeerin tähde, kuten edellä on määriteltä, ja osa A on johdettu hydrofobisesta vinyylimonomeeristä.

- 5 Kuten jo mainittiin, keksinnön mukaiset polymeerit valmistetaan ensisijaisesti kaavan C mukaisesta yhdisteestä ja vinyylimonomeeristä silloitteen läsnäollessa.

Sopivia silloitteita ovat erityisesti oligo-olefiiniset, 10 erityisesti diolefiiniset monomeerit, esimerkiksi allyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, eteeniglykoli-, di-eteeniglykoli-, trieteeniglykoli-, tetraeteeniglykoli- ja yleisesti polyeteenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, 1,4-butaanidioli- ja poly-n-buteenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, propeeniglykoli- ja polypropeenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, tiodieteeniglykolidiakrylaatti ja -dimetakrylaatti, di-(2-hydroksietyyli)-sulfonidiakrylaatti ja -dimetakrylaatti, neopentyyliglykolidiakrylaatti ja 20 -dimetakrylaatti, trimetylolipropaanitri- ja -tetraakrylaatti, pentaerytritolitri- ja -tetraakrylaatti, divinyylibentseeni, divinyylieetteri, divinyylisulfoni, disiloksanyyli-bis-3-hydroksipropyylidiakrylaatti tai -metakrylaatti ja näiden sukuiset yhdisteet. Eteeniglykolidimetakrylaatti on edullinen. 25

Silloitteina tulevat kyseeseen myös oligovinyylimakromeerit, esimerkiksi divinyylimakromeerit, joita kuvataan esimerkiksi julkaisussa US-A-4,136,250. Lisäksi ovat 30 keksinnön yhteydessä silloitteina sopivia myös oligovinyylisiloksaaniyhdisteet, esimerkiksi bis(met)akryylioksialempialkyyilisiloksaanit, joissa on enintään 10 piiatomia. Esimerkkejä näistä ovat 3,5-bis(3-metakroyylioksiopropyli)-3,5-bis(trimetyylisiloksi)-1,1,1,7,7,7-heksametyylitetrasiloksaani ja 1,3-dimetakryylioksiopropyylitetrametyylidisiloksaani. 35

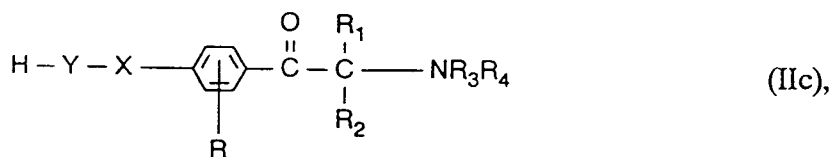
Keksinnön mukaisten kopolymeerien, polymeerien ja oksakopolymeerien valmistuksessa käytettävät lähtöaineet, esimerkiksi kaavojen A, B, III mukaiset, ja silloitteet ovat sinänsä tunnettuja ja/tai tässä kuvattuja.

5

Kaavan II mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla saattamalla di-isosyanaatit reagoimaan vastaavien H-happamien fotoinitiaattorien kanssa. Saatu-
 10 jen yhdisteiden saannot ovat korkeita ja ne ovat erittäin puhtaita jopa silloin, kun fotoinitiaattorissa on samanaikaisesti läsnä kaksi eri lailla reaktiivista H-hapanta ryhmää, esimerkiksi kaksi OH-ryhmää. Erityisen edullista on käyttää di-isosyanaatteja, joissa on erilaisen reaktiivisuuden omaavia isosyanaattiryhmiä, koska tällöin
 15 isomeerien ja diadduktien muodostuminen estyy pitkälle. Erilaisen reaktiivisuuden voi aiheuttaa esimerkiksi edellä kuvatulla tavalla steerinen estyminen. Erilainen reaktiivisuus voidaan saavuttaa myös naamioimalla di-isosyanaatissa oleva isosyanaattiryhmä, esimerkiksi
 20 karboksyylihapoilla tai hydroksyyliamiinilla. Kaavan IIa mukaiset yhdisteet tunnetaan julkaisusta EP-A-632329.

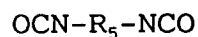
Kaavan IIb mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa siten, että, kaavan IIc mukainen yhdiste

25



30

jossa ryhmillä X, Y, R, R₁, R₂, R₃ ja R₄ on edellä ilmoitetut merkitykset, saatetaan reagoimaan ensisijaisesti inertissä orgaanisessa liuottimessa kaavan IIId mukaisen di-isosyanaatin tai sellaisen mahdollisesti mononaamioi-
 35 dun di-isosyanaatin kanssa,



(IIId),

jossa ryhmällä R_5 on edellä esitetty merkitys.

Naamiointiaineita tunnetaan uretaanikemiasta. Kyseessä
 voivat olla esimerkiksi fenolit (kresoli, ksyleneoli),
 5 laktaamit (ϵ -kaprolaktaami), oksiimit (asetoksiimi,
 bentsofenonioksiimi), H-aktiiviset metyleeniyhdisteet
 (dietyylimalonaatti, etyyliasetoasetaatti), pyratsolit
 tai bentstriatsolit. Naamiointiaineita kuvaa esimerkiksi
 Z. W. Wicks, Jr. teoksessa Progress in Organic Coatings,
 10 9 (1981), s. 3-28.

Kaavan IIc tyyppiä olevat eduktit ovat tunnettuja, ja
 niitä kuvataan esimerkiksi julkaisuissa EP-A-284561,
 EP-A-117233 tai EP-A-088050.

15

Sopivia inerttejä liuottimia ovat aproottiset poolittomat
 tai pooliset liuottimet, kuten esimerkiksi hiilivedyt
 (petrolieetteri, metyyli sykloheksaani, bentseeni, toluee-
 ni, ksyleeni), halogeenihiilivedyt (kloroformi, mety-
 20 leenikloridi, trikloorietaani, tetrakloorietaani, kloori-
 bentseeni), eetterit (dietylieetteri, dibutyylieetteri,
 eteeniglykolidimetyylieetteri, dieteeniglykolidimetyyli-
 eetteri, tetrahydrofuraani (THF), dioksaani), ketonit
 (asetoni, dibutyylketoni, metyyli-isobutyylketoni),
 25 karboksyylihapoesterit ja laktonit (etyliasetaatti,
 butyrolaktoni, valerolaktoni), alkyloidut karboksyylihap-
 poamidit (N,N-dimetyyliasetamidi (DMA) tai N,N-dimetyyli-
 formamidi (DMF), N-metyyli-2-pyrrolidoni (NMP)), nitrii-
 lit (asetonitriili), sulfonit ja sulfoksidit (dimetyy-
 30 lisulfoksidi (DMSO), tetrametyleenisulfoni). Edullisesti
 käytetään polaarisia liuottimia.

Reagoivia aineita käytetään edullisesti ekvimolaariset
 määrät. Reaktion lämpötila voi olla esimerkiksi 0 - 200
 35 °C. Katalysaattoreita käytettäessä lämpötilat voivat olla
 tarkoituksenmukaisesti alueella -20 - 60 °C, ja ensisi-
 jaisesti alueella -10 - 50 °C. Sopivia katalysaattoreita

ovat esimerkiksi karboksyylihapponen metallisuolat, kuten alkalimetallisuolat, tertiääriset amiinit, esimerkiksi $(C_1-C_6\text{-alkyyli})_3N$ (trietyyliamiini, tri-n-butyliamiini), N-metyylipyrrolidiini, N-metyylimorfoliini, N,N-dimetyylipiperidiini, pyridiini ja 1,4-diatsabisyklo-oktaani. Erityisen tehokkaiksi ovat osoittautuneet tinayhdisteet, erityisesti karboksyylihapponen alkyylitinasuolat, kuten esimerkiksi dibutyylitinaadilaauraatti, tai esimerkiksi tinadioktoatti.

10

Mikäli kaavan IIc mukaisissa yhdisteissä on vapaita NH-ryhmiä, niin nämä voidaan ensin suojata di-isosyanaatin kanssa reagoimisen aikana sopivilla suojaryhmillä, ja vapauttaa sitten jälleen suojaryhmät lohkaisemalla.

15

Sopivat suojaryhmät ovat ammattimiehen tunteamia. Edustavia esimerkkejä esitetään esimerkiksi T.W. Greenen teoksessa "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1981.

20

Valmistettujen yhdisteiden eristys ja puhdistus tapahtuu tunnetuilla menetelmillä, kuten esimerkiksi uuttamalla, kiteyttämällä, uudelleenkiteyttämällä tai kromatografisilla puhdistusmenetelmillä. Satujen yhdisteiden saannot ovat korkeita ja ne ovat erittäin puhtaita. Saannot

25

voivat olla optimoimattomissa menetelmissä yli 85 % teoreettisesta.

30

Kaavan A mukaisen makromeerin reaktio kaavan B mukaisen fotoinitiaattorin kanssa voi tapahtua yksinkertaisesti ja uretaanikemiasta sinänsä tunnetulla tavalla.

35

Kaavan A mukaisesta makromeeristä ja kaavan B mukaisesta fotoinitiaattorista muodostuneen reaktiotuotteen reaktio vinyylimonomeerin kanssa, joka liittyy kopolymeeriin komponenttina "A", voi samoin tapahtua sinänsä tunnetulla tavalla. Siten voidaan kaavan A mukaisesta makromeeristä ja kaavan B mukaisesta fotoinitiaattorista muodostunut

- reaktiotuote kopolymeroida vinyylimonomeerin kanssa, joka liittyy kopolymeeriin komponenttina "A", huoneenlämpötilassa tai korkeintaan mahdollisesti käytetyn liuottimen kiehumispisteeseessä sopivan liuottimen puuttuessa tai
- 5 läsnäollessa. Eräs sopiva liuotin on esimerkiksi hiilive-
ty, kuten heksaani, bentseeni tai tolueeni, tai eetteri,
kuten dietyylieetteri tai tetrahydrofuraani, tai alkoho-
li, kuten etanoli tai isopropanoli, tai amidi, kuten N-
metyylipyrrolidoni, tai dimetyylisulfoksidi, tai usean
- 10 tällaisen liuottimen seos. Puhdistus tapahtuu sinänsä
tunnetulla tavalla. Silloittumisreaktion keksinnön mukai-
siksi polymeereiksi tai oksaspolymeereiksi voidaan peri-
aatteessa käyttää samoja olosuhteita.
- 15 Mainittuun oksaspolymerointiin sopivia olefiineja ovat
esimerkiksi akryyliamidi, N,N-dimetyyliakryyliamidi,
metakryyliamidi, hydroksietyyli-
metakrylaatti, glyseryyli-
metakrylaatti, oligoeteenioksidimono- ja -bisakrylaa-
tit, eteeniglykolidimetakrylaatti, metyleenibisakryy-
20 liamidi, vinyyliakrolaktaami, akryylihappo, metakryyli-
happo, fumaarihappomonovinyyli-
esteri, vinyylitrifluori-
asetatti ja vinyleenikarbonaatti, jolloin reaktiiviset
esterit voidaan mahdollisesti hydrolysoida seuraavaksi.
- 25 Määrätyissä tapauksissa voi olla eduksi käyttää kahden
tai useamman fotoinitiaattorin seoksia. Tietysti voidaan
käyttää myös tunnettujen fotoinitiaattorien seoksia,
esimerkiksi seoksia, joissa on bentsofenonia, aseto-
fenonijohdannaisia, bentsoiinieettereitä tai bentsiilike-
30 taaleja.
- Fotopolymeroinnin nopeuttamiseksi voidaan lisätä amii-
neja, kuten esimerkiksi trietanoliamiinia, N-metyyli-
dietanoliamiinia, p-dimetyyliaminobentsoehappoetyyli-
35 esterä tai Michlerin ketonia. Amiinin vaikutusta voi-
daan voimistaa lisäämällä bentsofenonin tyyppisiä aro-
maattisia ketoneja.

Fotopolymerointia voidaan edelleen nopeuttaa lisäämällä fotoherkistimiä, jotka siirtävät tai laajentavat spektriherkkyyttä. Nämä ovat erityisesti aromaattisia karbonyyliyhdisteitä, kuten esimerkiksi bentsofenoni-, tioksantoni-, antrakinoni- ja 3-asyylikumariinijohdannaisia samoin kuin 3-(aroyylimetyyleeni)tiatsoliineja.

Fotoinitiaattorien tehoa voidaan parantaa lisäämällä titanoseenijohdannaisia, joissa on fluoriorgaanisia tähteitä ja joita kuvataan julkaisuissa EP-A-122,223 ja EP-A-186,626, esimerkiksi määrä 1 - 20 %. Esimerkkejä sellaisista titanoseeneista ovat bis(metyylisyklopentadienyli)-bis(2,3,6-trifluorifenyyli)titaani, bis(syklopentadienyli)-bis-(4-dibutyylimino-2,3,5,6-tetrafluorifenyyli)-titaani, bis(metyylisyklopentadienyli)-2-(trifluorimetyyli)fenyyli-titaani-isosyanaatti, bis(syklopentadienyli)-2-(trifluorimetyyli)fenyyli-titaani-trifluoriasetaatti tai bis(metyylisyklopentadienyli)-bis(4-dekyylioksi-2,3,5,6-tetrafluorifenyyli)-titaani. Näihin seoksiin soveltuvat ennen kaikkea nestemäiset α -aminoketonit.

Keksinnön mukaisista segmentoiduista kopolymeereistä ja erityisesti keksinnön mukaisista polymeereistä voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla muotokappaleita, erityisesti piilolaseja. Tätä varten keksinnön mukaisia polymeerejä polymeroidaan esimerkiksi sylinterimäisessä muodossa, ja saatavat sauvat halkaistaan muotin poiston jälkeen kiekkoiksi tai napeiksi, joita voidaan työstää edelleen mekaanisesti, erityisesti sorvausmenetelmällä. Tämän lisäksi voidaan keksinnön mukaisia muotokappaleita, tai linssejä, valmistaa myös muilla sinänsä tunnetuilla menetelmillä, kuten valamalla staattisissa muoteissa, rotaatiovalulla, puristamalla, syvävedolla, lämpömuovauksella, sorvaamalla tai lasertyöstöllä. Nämä menetelmävaiheet ovat sinänsä tunnettuja, eikä niitä sen vuoksi tarvitse selittää ammattimiehelle yksityiskohtaisesti.

Valmistus tapahtuu ensisijaisesti inertissä ilmakehässä, kun se suoritetaan avoimissa muoteissa. Happi estää tunnetusti polymerointia ja johtaa polymerointiaikojen pitenemiseen. Jos polymeraatin muodostukseen käytetään

5 umpinaisia muotteja, niin muotit koostuvat edullisesti inerteistä materiaaleista, joilla on alhainen hapenläpäisevyys ja tarttumattomuusominaisuuksia. Esimerkkejä sopivista muottimateriaaleista ovat polytetrafluorieteeni, kuten Teflon®, silikonikumi, polyeteeni, polypropeeni

10 ja polyesteri, kuten Mylar®. Sopivaa muotistairrotusainetta käytettäessä ovat käyttökelpoisia myös lasista ja metallista valmistetut muotit.

Valamalla staattisissa muoteissa piilolasit voidaan saada

15 suoraan, kun käytetään esimerkiksi muotteja, jotka ovat koveria ja kuperia. Siten piilolasit voidaan valmistaa polymeroimalla sopivissa muoteissa suoraan ("full mold"-menetelmä) tai vain yhdellä valmiilla pinnalla ("semi mold"-menetelmä).

20 Samoin keksinnön mukaisesti voidaan käyttää rotaatiovalua (spin casting), jossa keksinnön mukaisten lähtöaineiden liuosta lisätään rotaatiovalumuottiin, minkä jälkeen muotti saatetaan pyörimään. Tällöin liuotin haihtuu.

25 Valmis piilolinssi, jonka mittoja voidaan säätää muotin mitoilla, pyörimisnopeudella ja lisätyn liuottimen viskositeetilla, jää muotoon.

Puristaminen suoritetaan keksinnön mukaisesti esimerkiksi

30 keksinnön mukaisesta polymeeristä olevan kalvon muotitipuristuksella. Polymeeristä oleva kalvo voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla, esimerkiksi liuosta valamalla.

35 Esimerkiksi edellä mainitulla tavalla valmistetusta kalvosta voidaan valmistaa piilolasi myös sinänsä tunnetulla tavalla syvävedolla tai lämpömuovauksella.

Samoin sorvaus on käytettävissä keksinnön mukaisten piilolasien valmistuksen viimeisenä menetelmävaiheena. Tämä pätee aina silloin, kun esimerkiksi yhdellä edellä mainituista menetelmistä saatava aihio tarvitsee vielä

5 lisäkäsittelyä. Sorvauksella tarkoitetaan piilolasiaihioiden sinänsä tunnettua lastua irrottavaa työstömenetelmää. Vastaavia aihioita voidaan valmistaa esimerkiksi suulakepuristamalla pyöreitä sauvoja ja niitä osiin jakamalla tai valamalla liuoksesta. Käsitteeseen piilolasiaihiot kuuluvat tässä yhteydessä napit (buttons) tai

10 semimold-tuotteet, kuten esimerkiksi koverat aihiot. Tyypillisten aihoiden paksuudet ovat 4 tai 6 mm ja halkaisija 10 - 17, esimerkiksi 12 tai 14 mm. Pehmeät materiaalit voi olla tarpeellista jäähdyttää ennen vastaavaa työstöä, erityisesti pehmenemispisteen alapuolel-

15 le, ja tähän vaadittavia lämpötiloja ylläpitää tarvittaessa työstön aikana.

Keksinnön mukaisesti voidaan käyttää myös lasertyöstöä, jossa lähdetään aihioista tai jollakin muista menetelmistä valmistetuista piilolaseista, mikäli viimeksi mainitut tarvitsevat vielä pinnan lisähienotyöstöä.

20

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön kohdetta rajoittamatta sitä kuitenkaan vain esimerkkien laajuuteen. Määrien yhteydessä ilmoitetut prosentit ovat paino-%:eja, ellei muuta ole nimenomaisesti ilmoitettu. Ellei muuta ilmoiteta, lämpötilat ovat seuraavissa esimerkeissä yksikössä °C, molekyylimassat, kuten myös muuten tässä

25 kuvauksessa, ovat keskimääräisiä molekyylimassoja (merkintä: "Mw"), ellei muuta nimenomaisesti ilmoiteta.

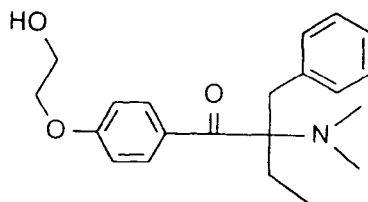
30

A-Esimerkit: Atsa-fotoinitiaattorien valmistus

35 Esimerkki A1

2-dimetyyliamino-2-bentsyyli-1-(4-(2-hydroksietoksi)-fenyyli)-butan-1-oni.

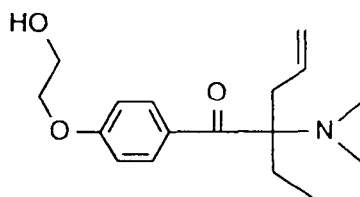
47



- 5 Otsikkoyhdisteen valmistus tapahtuu julkaisussa EP-A-284561 kuvattuun synteesiin nojautuen.

Esimerkki A2

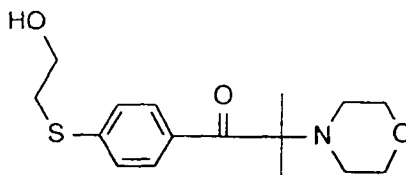
- 2-etyyli-2-dimetyyliamino-1-(4-(2-hydroksietoksi)fenyyli)-pent-4-en-1-oni.



- 15 Otsikkoyhdiste valmistetaan esimerkille A1 analogisesti kvantitatiivisella saannolla. Jäljelle jää kellertäviä kiteitä, joiden sp. on 80 - 82 °C.

Esimerkki A3

- 20 1-(4-(2-hydroksietyyllitio)fenyyli)-2-metyyli-2-morfolino-propan-1-oni.

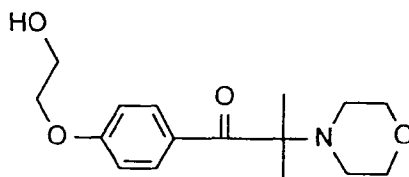


25

- Otsikkoyhdisteen valmistus on kuvattu julkaisussa EP-A-088050.

Esimerkki A4

- 30 1-(4-(2-hydroksietoksi)fenyyli)-2-metyyli-2-morfolino-propan-1-oni.

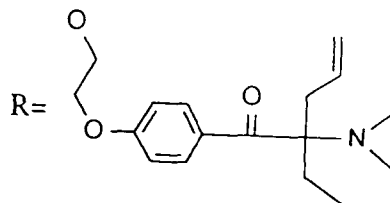
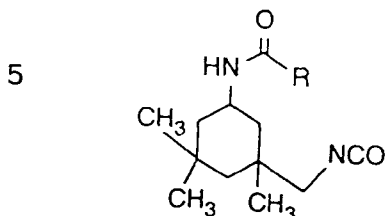


35

- Otsikkoyhdiste valmistetaan esimerkille A5 analogisesti.

Esimerkki A5

Seuraavan yhdisteen valmistus:

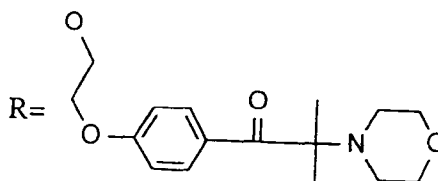
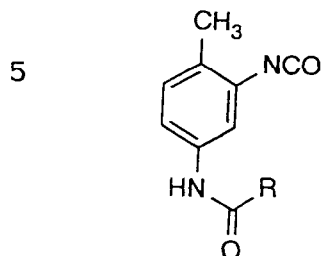


- 10 100-ml:isessä kolvissa, joka on varustettu palautus-
 jäähdyttimellä, lämpömittarilla, sekoittimella ja ty-
 penlisäysputkella, liuotetaan 2,92 g (10 mmol) 2-etyyli-
 2-dimetyyliamino-1-(4-(2-hydroksietoksi)-fenyyli)-pent-4-
 en-1-onia (esimerkistä A2) 30 ml:aan kuivaa metyleeniklo-
 15 ridia, ja sekoitetaan 2,22 g:n (10 mmol) kanssa IPDI:tä,
 joka on liuotettu 30 ml:aan kuivaa metyleenikloridia.
 Tähän lisätään 2,0 mg DBTDL-katalysaattoria, ja sekoite-
 taan 72 tuntia huoneenlämpötilassa. Reaktion kulkua
 seurataan DC:llä (eluentti on tolueeni/asetoni 6:1).
 20 Tämän jälkeen reaktioliuos sekoitetaan veteen. Orgaaninen
 faasi erotetaan, ja pestään vielä kahdesti vedellä.
 Orgaaninen faasi kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan
 kiertohaihduttimella. Jäljelle jäävä jäännös puhdistetaan
 pylväskromatografialla (tolueeni/asetoni 6:1). Jäljelle
 25 jää 3,4 g (66 %) keltaista öljyä. Rakenne varmistetaan
 $^1\text{H-NMR}$:llä, IR:llä ja alkuaineanalyysillä.

Esimerkki A6

- Esimerkille A5 analogisesti valmistetaan seuraava iso-
 30 syanaatti 1,17 g:sta (4 mmol) 1-(4-(2-hydroksietoksi)-
 fenyyli)-2-metyyli-2-morfolino-propan-1-onia (esimerkistä
 A4), 0,7 g:sta (4 mmol) 2,4-TDI:tä DBTDL:n kanssa kata-
 lysaattorina metyleenikloridissa. Reaktioseokseen (RG)
 lisätään 50 ml eetteriä ja 200 ml petrolieetteriä, minkä
 35 jälkeen kohdeyhdiste saostuu kiteisessä muodossa. Tämä
 suodatetaan pois, pestään petrolieetterillä ja kuivataan

sitten tyhjössä. Saadaan seuraava yhdiste, jonka sp. on 97 - 102 °C:

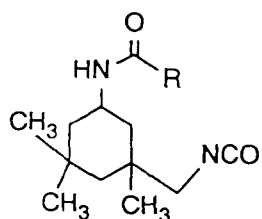


10

Esimerkit A7 ja A8

Seuraavat yhdisteet valmistetaan esimerkille A5 analo-
gisesti:

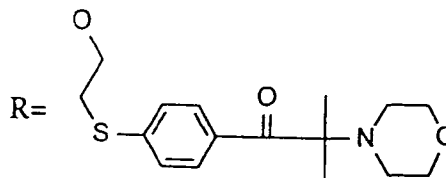
15



jolloin R edustaa seuraavia tähteitä:

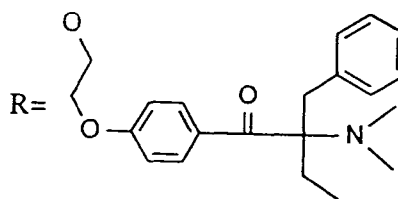
20

Esimerkki n:o A7



25

Esimerkki n:o A8

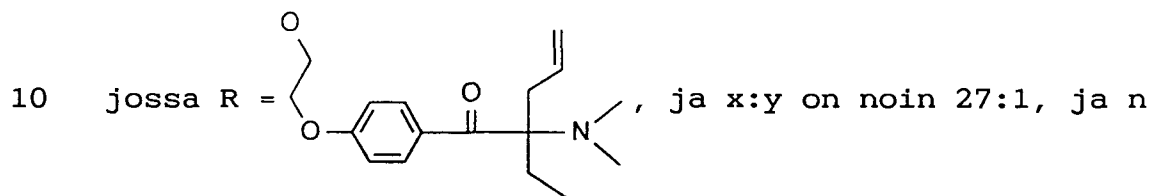
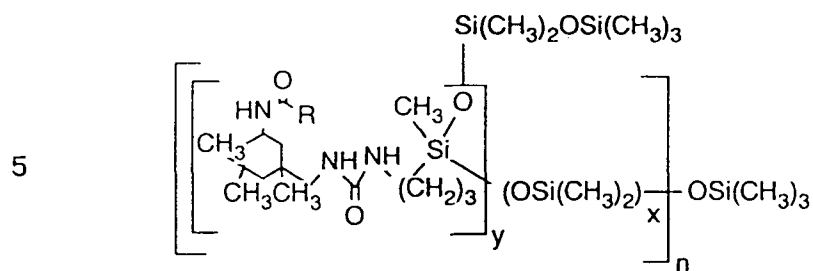


30

B-Esimerkit: Makrofotoinitiaattorien valmistus:

Esimerkki B1

Oligomeerisen fotoinitiaattorin valmistus:



on 5.

15 Esimerkin A5 mukaiseen laitteeseen lisätään 0,7 g (1,3 mmol) esimerkin A5 isosyanaattia, 20 ml kuivaa metyleenikloridia ja 2,55 g (0,51 mVal NH₂/g) aminoalkyyli-

20 polysiloksaani KF 8003:a (Shin Etsu, Japani). Reaktioseosta sekoitetaan 2 tuntia huoneenlämpötilassa ja 20 min 40 °C:ssa. Tämän jälkeen liuotin poistetaan kiertohaihduttamalla. Jäännös vapautetaan liuotinjäänteistä suurtyhjössä (40 °C, 0,1 Pa). Otsikkoyhdiste saadaan kvantitatiivisella saannolla. IR-spektrissä ei ole lainkaan OCN-vyöhykettä.

25

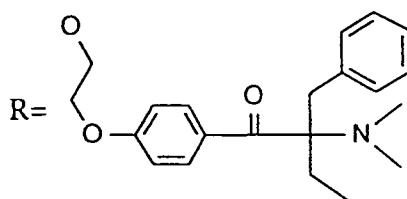
Esimerkki B2

Valmistetaan esimerkin B1 mukaisen rakenteen omaavaa oligomeeristä fotoinitiattoa esimerkillä B1 analogisesti lähtien 0,76 g:sta (1,3 mmol) esimerkin A8 isosy-

30 naattia ja 2,55 g:sta (0,51 mVal NH₂/g) aminoalkyyli-

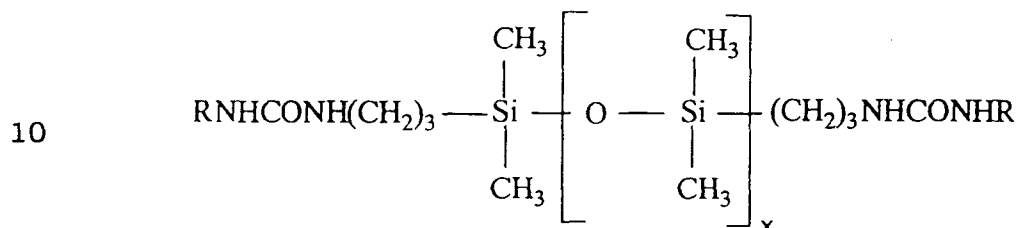
polysiloksaani KF 8003:a (Shin Etsu, Japani), jolloin ryhmällä R on seuraava merkitys:

35



Esimerkki B3

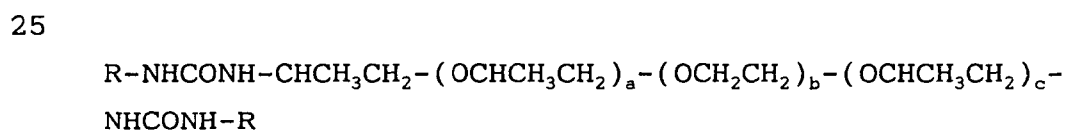
Valmistetaan esimerkille B1 analogisesti seuraavan rakenteen mukaista oligomeeristä fotoinitiaattoria lähtien 0,55 g:sta (0,97 mmol) esimerkin A8 isosyanaattia ja 1,47 g:sta (0,7 mVal NH₂/g) aminoalkyyliipolysiloksaani X-22-161B:tä (Shin Etsu, Japani):



jolloin x on noin 38, ja R vastaa esimerkin A8 otsikkoyhdisteen isosyanaatilla pienentynyttä tähdettä.

Esimerkki B4

Esimerkille B1 analogisesti liuos, jossa on 1,0 g (1,95 mmol) esimerkin A5 isosyanaattia 20 ml:ssa kuivaa asetonitriiliä, sekoitetaan 2,24 g:n (0,84 mVal NH₂/g) kanssa Jeffamine ED 2001:tä (Texaco, USA) 30 ml:ssa kuivaa asetonitriiliä, ja sekoitetaan 24 tuntia huoneenlämpötilassa. Jatkokäsittelyn jälkeen saadaan 3,2 g (99 %) seuraavaa fotoinitiaattoria:

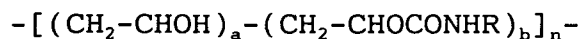


jossa a + c = 2,5 ja b = 40,5, ja R vastaa esimerkin A5 otsikkoyhdisteen isosyanaatilla pientynyttä tähdettä.

Esimerkki B5

Esimerkin A5 mukaisessa laitteessa liuotetaan typen alla 1,65 g polyvinyylialkoholia (PVA) (Serva® 03/20, molekyylimassa noin 13 000) 80 °C:ssa kuivaan NMP:hen. Sitten jäähdytetään huoneenlämpötilaan, ja sekoitetaan liuoksen kanssa, jossa on 1,0 g (1,88 mmol) esimerkin A7 isosya-

naattia 10 ml:ssa kuivaa NMP:tä ja 5 mg:n kanssa DBTDL:ää katalyysaattorina. Sitten tätä seosta lämmitetään 48 tunnin ajan 40 °C:seen. Tämän ajan jälkeen IR:llä ei voida osoittaa lainkaan OCN:ää kohdassa 2250 cm⁻¹. Reak-
 5 tioseos jäähdytetään huoneenlämpötilaan, ja sitä sekoite-
 taan 700 ml:n kanssa dietyylieetteriä, jolloin tuote
 saostuu liuoksesta. Suodatetaan, jälkipestäään dietyyli-
 eetterillä ja kuivataan sitten suurtyhjössä. Jäljelle jää
 1,9 g valkoista tuotetta, joka sisältää alkuaineanalyysin
 10 mukaan 2,20 % S:ää. ¹H-NMR vastaa seuraavaa rakennetta:



jossa n on noin 10 ja a:b = 20:1; ja R vastaa esimerkin
 15 A7 otsikkoyhdisteen isosyanaatilla pienentyntä täh-
 dettä.

Esimerkki B6, B7 ja B8

Esimerkille B5 analogisesti saatetaan kaksi hydroksial-
 20 kyyli-substituoitua polydimetyylisiloksaania (KF-6002/ KF-
 6001) ja yksi dekstraani reagoimaan esimerkin A7 isosya-
 naatin kanssa. Seuraavat parametrit kuvaavat näitä yhdis-
 teitä. Saannot olivat kaikissa noin 90 %. Näiden yhdis-
 teiden rikkipitoisuus määritetään polttoanalyysillä
 25 (taulukon viimeinen sarake).

Esimerkin A7 isosyanaatti	OH-makromeeri	Liuotin	S-pitoisuus (%) laskettu/saatu
0,5 g (0,94 mmol)	KF-6002, Shin-Etsu, JP 1,5 g (0,63 Val OH/g)	THF	1,50/1,38
30 0,5 g (0,94 mmol)	KF-6001, Shin-Etsu, JP 0,85 g (1,1 m Val OH/g)	THF	2,22/2,08
0,5 g (0,94 mmol)	Dextran 8, Serva G 2,3 g, Mw ≈ 8 - 12 000	DMSO	1,08/0,99

35 Esimerkki B9

Esimerkille B5 analogisesti liuotetaan 3,23 g kollageenia
 (Serva 17440, Mw ≈ 80 000) 12 tunnin aikana DMSO:hon, ja
 sekoitetaan sitten 1,0 g:n (1,9 mmol) kanssa esimerkin A8

isosyanaattia 10 ml:ssa DMSO:ta. Sekoitetaan 72 tuntia huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen reaktioseos laimennetaan 500 ml:lla metanolia, jolloin tuote saostuu. Tämä suodatetaan pois ja jälkipestään useita kertoja kuivalla THF:llä. Sitten kuivataan suurtyhjössä (0,1 Pa, huoneenlämpötila, 72 tuntia). Jäljelle jää 2,8 g keltaisenvalkoista tuotetta, jonka IR-spektri ja ^1H -NMR vastaa odotettua rakennetta.

10 Esimerkki B10

Moleminpuolisesti isoforondi-isosyanaattipitoisella fotoinitiaattorilla päätetyn perfluoripolyeetterimakromeerin (Fomblin ZDOL 1X 1000) valmistus

- 15 100-ml:isessä kolvissa, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla, sekoittimella ja typenlisäysputkella, liuotetaan 4,46 g (0,01 mol) reaktiivista fotoinitiaattoria (valmistettu julkaisun EP-A-632329
- 20 esimerkin A1 mukaan) 10 g:aan kuivaa THF:ää, ja sekoitetaan 5,73 g:n (0,005 mol) kanssa Fomblin ZDOL TX 1000:ta, Mw = 1146 (Ausimont SpA, Milano, Italia). Tähän lisätään 2 mg katalysaattoria DBTDL, ja sekoitetaan 72 tuntia 40 °C:ssa. Tämän reaktioajan jälkeen ei IR-spektroskopiolla voida enää osoittaa lainkaan reagoimatonta isosyanaattia.
- 25 Jäähdytetään huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen liuotin poistetaan kiertohaihduttimella haihduttamalla. Saadaan suuriviskoosista, väritöntä öljyä, joka vapautetaan vielä suurtyhjössä liuottimen jäänteistä. Tuotteen rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä.

30

C-esimerkit: Lineaaristen kolmilohkomakromeerien valmistus

Esimerkki C1:

- 35 Ruskeassa pyöreäpohjaisessa kolvissa, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, sekoittimella ja argoninlisäysputkella, liuotetaan 800 mg (0,2 mmol) julkaisun EP-A-

632329 esimerkin B6 makrofotoinitiaattoria 4 ml:aan kuivaa THF:ää argonin alla. Tähän lisätään 2,95 g (20 mmol) juuri tislattua 2-hydroksipropyylimetakrylaattia (2-HPMA), ja sekoitetaan 60 min ajan. Sitten kolvi kaste-
 5 taan sisältöineen nestetyppeen 10 minuutiksi, ja tästä jäätyneestä liuoksesta poistetaan 15 min ajan kaasua alennetussa paineessa [4 Pa (0,004 mbar)]. Tyhjö poistetaan argonilla, ja liuos lämmitetään huoneenlämpötilaan, ja liuokseen ohjataan 15 min ajan argonkaasua. Suodate-
 10 taan suodattimella, jonka huokoskoko on 0,45 µm, minkä jälkeen puhtaita polypropeenimuotteja täytetään typen alla tällä liuoksella (noin 200 µl liuosta/muotti), suljetaan, ja säteilytetään 20 min ajan UV-valolla (12 mW/cm²). Sitten suuriviskositeettista polymeeriliuosta
 15 sisältävät muotit vapautetaan kuivauskaapissa 40 °C:ssa THF:stä. Jäljelle jää kirkkaita, läpinäkyviä pikkukiekkoja (disks), jotka ovat etanoliin liukoisia. Kolmilohko-makromeerin molekyylimassa on GPC-analyysin mukaan 18 700. Tällöin pannaan merkille, että GPC osoittaa, että
 20 muodostuu pelkästään kolmilohkokopolymeerejä ja ettei tällöin havaita lainkaan käytetyn vinyylimonomeerin homopolymeeriä sivutuotteena.

Esimerkki C2:

25 Esimerkille C1 analogisesti liuotetaan 1,96 g (0,5 mmol) julkaisun EP-A-632329 esimerkin B6 mukaista siloksaani-makrofotoinitiaattoria 4 ml:aan kuivaa THF:ää inertissä kaasuilmakehässä. Tähän lisätään 720 mg (5 mmol) juuri tislattua 2-HPMA:ta, ja sekoitetaan 60 min ajan. Seuraava
 30 näytteenvalmistus on samanlainen kuin esimerkissä C1. Tämän kolmilohkomakromeerin molekyylimassa on GPC-analyysin mukaan 7 800. Tällöin pannaan merkille, että GPC osoittaa, että muodostuu pelkästään kolmilohkokopolymeerejä ja ettei tällöin havaita lainkaan käytetyn vinyylimonomeerin homopolymeeriä sivutuotteena.
 35

Esimerkit C3 - C9:

Valmistetaan esimerkin C1 mukaan muita kolmilohkomakromeerejä eri makrofotoinitiaattoreilla (katso B-esimerkejä) samoin kuin eri tyyppisten ja eri koostumukset omaavien komonomeerien kanssa. Seuraava taulukkomuotoinen esitys sisältää tärkeimmät parametrit (lyhenteillä on seuraavat merkitykset: HEMA = 2-hydroksietyyli-
 5 metakrylaatti, 2-HPMA = 2-hydroksipropyylimetakrylaatti, PME 400 = polyeteeniglykoli(Mw 400)metakrylaatti, NVP = N-viny-
 10 li-2-pyrrolidoni):

Esimerkki C3:

	Makroinitiaattori ("MI"):	julkaisun EP-A-632329 mukainen B10,
15	Komonomeeri:	HEMA,
	MI/komonomeeri-suhde (mol/mol)	1:13,
	Liuotin, konsentraatio:	etanoli, 33-%:inen,
	Säteilytysaika (min):	20,
20	Tuotteen Mw GPC:n mukaan:	3 547.

Esimerkki C4:

	Makroinitiaattori ("MI"):	julkaisun EP-A-632329 mukainen B10,
25	Komonomeeri:	PME 400,
	MI/komonomeeri-suhde (mol/mol)	1:100,
	Liuotin, konsentraatio:	THF, 50 %_inen,
	Säteilytysaika (min):	25,
30	Tuotteen Mw GPC:n mukaan:	39 620.

Esimerkki C5

Makroinitiaattori ("MI"): julkaisun EP-A-632329 mukai-
nen B6,

Komonomeeri: HEMA,

5 MI/komonomeeri-suhde

(mol/mol) 1:10,

Liuotin, konsentraatio: THF, 50 %:inen,

Säteilytysaika (min): 25,

Tuotteen Mw GPC:n mukaan: 13 590.

10

Esimerkki C6:

Makroinitiaattori ("MI"): julkaisun EP-A-632329 mukai-
nen B2,

Komonomeeri: 2-HPMA,

15 MI/komonomeeri-suhde

(mol/mol) 1:35,

Liuotin, konsentraatio: THF, 35 %:inen,

Säteilytysaika (min): 20,

Tuotteen Mw GPC:n mukaan: 26 600.

20

Esimerkki C7:

Makroinitiaattori ("MI"): julkaisun EP-A-632329 mukai-
nen B2,

Komonomeeri: PME 400,

25 MI/komonomeeri-suhde

(mol/mol) 1:100,

Liuotin, konsentraatio: THF, 50 %:inen,

Säteilytysaika (min): 25,

Tuotteen Mw GPC:n mukaan: 97 651.

30

Esimerkki C8:

Makroinitiaattori ("MI"): B10,
 Komonomeeri: 2-HPMA,
 MI/komonomeeri-suhde
 5 (mol/mol) 1:6,
 Liuotin, konsentraatio: THF, 30 %:inen,
 Säteilytysaika (min): 20,
 Tuotteen Mw GPC:n mukaan: 1 900.

10 Esimerkki C9:

Makroinitiaattori ("MI"): B4
 Komonomeeri: NVP,
 MI/komonomeeri-suhde
 (mol/mol) 1:10,
 15 Liuotin, konsentraatio: etanoli, 30 %:inen,
 Säteilytysaika (min): 20,
 Tuotteen Mw GPC:n mukaan: 2 960.

Esimerkki C10:

- 20 2,0 g makroinitiaattoria esimerkistä B3 liuotetaan typen
 alla 3 ml:aan kuivaa THF:ää. 2 g tätä liuosta sekoitetaan
 0,9 g:n (8 mmol) kanssa juuri tislattua NVP:tä ja ohja-
 taan läpi typpikaasua 30 min ajan. Sitten puhtaat poly-
 propeenimuotit täytetään typen alla tällä liuoksella
 25 (noin 200 µl liuosta/muotti), suljetaan, ja niitä sätei-
 lytetään 10 min ajan UV-valolla (12,5 mW/cm²). Sitten
 suuriviskositeettista polymeeriliuosta sisältävät muotit
 vapautetaan THF:stä kuivauskaapissa 40 °C:ssa. Jäljelle
 jää kirkkaita, hieman keltaisia kiekkoja (disks), jotka
 30 ovat etanoliin liukoisia. Molekyyli­massa on GPC:n mukaan
 noin 5 800.

Esimerkki C11:

- 35 Valmistetaan esimerkille C10 analogisesti läpinäkyviä,
 hieman sameita kiekkoja seoksesta, jossa on 2,0 g mak-
 roinitiaattoria esimerkistä B3 ja 0,9 g (8,15 mmol) di-

metyyliakryyliamidia (DMA). Tämän kolmilohkomakromeerin molekyylimassa on GPC:n mukaan 5 560.

D-esimerkit: Silloitettujen kiekkojen tai linssien valmistus

Esimerkki D1:

2,0 g (0,5 mmol) julkaisun EP-A-632329 B6:n mukaista makrofotoinitiaattoria liuotetaan 20-ml:isessä pyöreäpohjaisessa kolvissa typpi-ilmakehässä 3 ml:aan etanolia. Lisätään 2,6 g (0,02 mol) HEMA:ta ja 0,4 g (8 %) eteeniglykolidimetakrylaattia (EGDMA) silloitteeksi, minkä jälkeen reaktioseosta sekoitetaan 2 tuntia typen alla. Sitten liuos jäädytetään nestetypellä, ja poistetaan kaasua 15 min ajan suurtyhjössä [4 Pa (0,004 mbar)]. Seuraava näytteen valmistus samoin kuin polymerointi suoritetaan hansikaslaatikon sisällä hapettomissa olosuhteissa. Reaktioseosta sekoitetaan ensin 15 min, sitten mikro-suodatetaan (0,45-µm suodatin), ja täytetään seuraavaksi propeenimuotteihin. Voidaan käyttää sekä piilolasimuotteja että pyöreille pikkukiekoille (disks) tarkoitettuja muotteja. Sitten suljettuja muotteja säteilytetään tätä varten järjestetyssä UV-uunissa 20 min ajan UV-intensiteetillä 12,5 mW/cm². Valmiita kiekkoja tai linssejä uutetaan 24 tuntia etanolissa, ja kuivataan suurtyhjössä 40 °C:ssa ja 0,13 Pa:ssa (10⁻³ torr). Kiekkojen E-moduuli on 2,1 MPa ja happiläpäisevyys 98 barreiria.

Esimerkki D2:

Valmistetaan esimerkille D1 analogisesti linssejä ja kiekkoja 2,0 g:sta (0,5 mmol) julkaisun EP-A-632329 esimerkin B6 mukaista makroinitiaattoria, 1,3 g:sta (10 mmol) HEMA:ta, 0,23 g:sta (6,5 %) EGDMA:ta ja 3 ml:sta isopropanolia.

Esimerkki D3:

Valmistetaan esimerkille D1 analogisesti linssejä 1 g:sta
(0,25 mmol) julkaisun EP-A-632329 esimerkin B6 mukaista
makroinitiaattoria, 1 g:sta (10 mmol) DMA:ta, 0,2 g:sta
5 (9 %) EGDMA:ta ja 2,2 g isopropanolia.

Esimerkki D4:

Valmistetaan esimerkille D1 analogisesti 3,45 g:sta
esimerkin B1 makroinitiaattoria, 5,95 g:sta 3-[tris-
10 (trimetyylisiloksi)-silyyli]propyylimetakrylaattia
(TRIS), 0,6 g:sta NVP:tä ja 0,5 g:sta (4,75 %) EGDMA:ta,
jolloin TRIS ja NVP toimivat vastaavan makroinitiaattorin
liuottimina.

15 Esimerkki D5:

Valmistetaan esimerkille D1 analogisesti kiekkoja 3,92
g:sta (1 mmol) esimerkin B3 makroinitiaattoria, 3,92
g:sta (8 mmol) PME 400:aa, ja 0,5 g:sta (6 %) EGDMA:ta.
Liuottimena käytetään THF:ää (5 ml).

20

Esimerkki D6:

Valmistetaan esimerkille D1 analogisesti kiekkoja 1,0
g:sta (0,5 mmol) esimerkin B10 makroinitiaattoria, 0,28
g:sta (2,5 mmol) NVP:tä, 0,1 g:sta (7,2 %) EGDMA:ta ja 1
25 g:sta THF:ää.

Seuraavassa katsauksessa esitetään tulokseksi saatujen
linssien ja kiekkojen ominaisuudet:

30	Esimerkki	Veden-		
		otto	E-moduuli	Murtovenymä
		(%)	(MPa)	(%)
	D2	25,2	2,8	140
	D3	39,1	3,6	69
35	D4	5,2	0,1	97,4
	D5	41,1	0,8	144
	D6	4,0	3,0	74

Esimerkki D7:

2,5 g (0,3 mmol) julkaisun EP-A-632329 esimerkin B5 makroinitiaattoria liuotetaan typen alla 4 ml:aan kuivaa etanolia. Tähän lisätään 2,4 g (0,018 mol) juuri tislattua HEMA:ta ja 0,4 g (7,5 %) EGDMA-silloitetta. Sitten reaktioseosta sekoitetaan 30 min ajan typen alla, ja ohajataan seuraavaksi läpi typpikaasua 15 min ajan. Sitten liuos suodatetaan pulloon (huokoskoko 0,45 μm). Puhtaat polypropeenimuotit täytetään liuoksella typen alla (200 μl /muotti), sitten muotit suljetaan ja niitä säteilytetään 25 min ajan UV-valolla. Muotit avataan, ja muotinpuolikkaat, jotka sisältävät linssit, pannaan etanolihauteeseen, jolloin linssit irtoavat muotinpuoliskoista. Sitten linssejä uutetaan vielä 24 tuntia etanolissa, ja kuivataan seuraavaksi suurtyhjiössä [0,01 Pa (10^{-4} torr)]. Linssit autoklavoidaan, minkä jälkeen ne analysoidaan. Linssien hapenläpäisevyys on 91,3 barreria ja kontaktikulma 110° [eteenpäin (advancing)] ja 102° [taakse päin (receding)].

20

Esimerkki D8

0,16 g esimerkin B5 makrofotoinitiaattoria liuotetaan typen alla 0,82 g:aan liuosta, jossa on N-metyyli pyrrolidonia (NMP) DMSO:ssa (70:12). Tähän lisätään 20 μg EGDMA-silloitetta, ja siihen ohjataan sitten typpikaasua 20 min ajan. Sitten liuos suodatetaan pulloon (teflon-suodatin, jonka huokoskoko on 0,45 μm). Tällä liuoksella täytetään typen alla puhtaita PP-muotteja (180 - 200 μl /muotti), muotit suljetaan, ja niitä säteilytetään 30 min ajan UV-valolla (12 mW/cm^2). Muotit avataan, ja muotinpuoliskot, jotka sisältävät linssit, pannaan etanolihauteeseen, jolloin läpinäkyvät, heikosti keltaiset linssit irtoavat muotinpuoliskoista. Sitten linssejä uutetaan vielä 24 tuntia etanolissa, ja ne kuivataan seuraavaksi tyhjiössä.

35

Esimerkki D9

Esimerkille D8 analogisesti valmistetaan piilolaseja 0,1 g:sta esimerkin B5 makrofotoinitiaattoria, 0,5 g:sta DMSO:ta, 0,4 g:sta NVP:tä ja 20 µg:sta EGDMA:ta.

5

Esimerkki D10

0,25 g esimerkin B8 makrofotoinitiaattoria liuotetaan typen alla 0,5 g:aan kuivaa DMSO:ta. Tähän lisätään 0,25 g HEMA:ta ja 20 µg EGDMA-silloitetta. Seuraavaksi ohjataan 30 min ajan typpikaasua. Sitten liuos suodatetaan (huokoskoko 0,45 µm) ja kaadetaan typen alla puhtaisiin PP-muotteihin. Säteilystetään ja jatkokäsitellään kuten esimerkissä D8.

15 Seuraavassa taulukossa esitetään tietoja näin valmistettujen piilolasien parametreista (jolloin "venymää" kutsutaan myös "murtovenymäksi"):

	Esimerkki	Veden-	Venymä	E-moduuli
20		otto (%)	(%)	(MPa)
	D8	178	490	0,04
	D9	441	73	0,24
	D10	19	67	0,52

25 Esimerkki D11:

Suoritetaan polymerointi esimerkille D8 analogisesti seuraavalla koostumuksella: esimerkin B4 makroinitiaattoria (20 %), DMA:ta (20 %), TRIS:iä (5 %), EGDMA:ta (5 %). Polymerointi suoritetaan NMP:n ja DMSO:n sijasta etanolissa (40%:ista). Linssien vedenotto on 160 % ja E-moduuli 0,34 MPa.

30

Esimerkki D12:

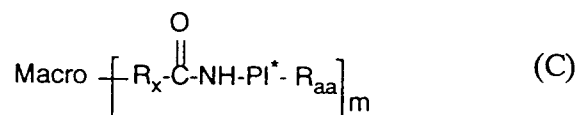
2,5 g esimerkissä C5 kuvattuja kolmilohkokopolymeerejä
35 - jotka koostuvat keskuspolysiloksaanilohkosta ja kahdesta terminaalisisestä poly-HEMA-lohkosta - liuotetaan kuivatun typen alla 3,5 ml:aan kuivaa THF:ää ja sekoi-

- tetaan 0,08 g:n kanssa 2-isosyanaattoetyylimetakrylaattia (IEM) ja 5 mg:n kanssa dibutyylitinadilauraattia. Seosta sekoitetaan 24 tuntia 40 °C:ssa, kunnes kaikki IEM on reagoinut (IR-spektri). Sitten valmistetaan piilolasiformulaatiota lisäämällä 0,25 g DMA:ta ja 150 mg Irgacure 184:ää fotoinitiaattoriksi. Tätä formulaatiota käytetään esimerkin D1 mukaan pehmeiden piilolasien valmistukseen. Näin saadut piilolasit autoklavoidaan, minkä jälkeen niiden hapenläpäisevyys on 87 barreria.

Patenttivaatimukset

1. Polymeeri, joka on polymeroitumiskykyisen seoksen polymerointituote, joka sisältää seuraavat komponentit:

- 5 a) kaavan (C) mukainen makromeeri



- 10 jossa Macro on m-arvoinen makromeerin tähde, josta on poistettu m kpl ryhmiä $\text{R}_x\text{-H}$,
 R_x on muista riippumatta sidos, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_\text{N}-$ tai $-\text{S}-$, jossa R_N on vety tai alempialkyyli,
 PI^* on fotoinitiaattorin kahdenarvoinen tähde,
 15 R_{aa} on fotoinitiaattorin osa, joka fotoinitiaattorin hajotessa muodostaa vähemmän reaktiivisen radikaalin, ja m on kokonaisluku 1 - 100,

b) kopolymeroituva vinyylimonomeeri ja

20

c) silloite.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n -
 n e t t u siitä, että silloite on kopolymeroituvaa
 25 oligo-olefiinista yhdistettä.

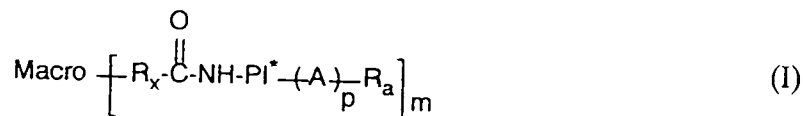
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n -
 n e t t u siitä, että silloite on oligofunktionaalista
 yhdistettä, joka reagoi yhdessä reaktiivisten ryhmien
 30 kanssa, jotka sisältyvät kopolymeroituvaan vinyyli-
 monomeeriin.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n -
 n e t t u siitä, että ainakin joitakin kopolymeroitu-
 35 vista ja jo kopolymeroiduista vinyylimonomeereistä mo-
 difioidaan polymeroinnin jälkeen kytketyssä vaiheessa

niin, että modifioidut kopolymeroidut vinyylimonomeerit voidaan silloittaa.

5. Kaavan (I) mukainen segmentoitu kopolymeeri,

5



- 10 jossa Macro on m-arvoinen makromeerin tähde, josta on poistettu m kpl ryhmiä $\text{R}_x\text{-H}$,
 R_x on muista riippumatta sidos, -O-, -NR_N- tai -S-, jossa R_N on vety tai alempialkyyli,
 PI* on fotoinitiaattorin kahdenarvoinen tähde,
 15 A on kahdenarvoinen, substituoitu 1,2-eteenitähde, joka on johdettu kopolymeroituvasta vinyylimonomeerista siten, että vinyyliaksoissidos on korvattu yksinkertaisella sidoksella,
 kukin R_a on toisistaan riippumatta yhdenarvoinen ryhmä,
 20 joka soveltuu toimimaan polymeroinnin ketjunpäättäjänä, p on m:stä riippumatta kokonaisluku 3 - 500, ja m on kokonaisluku 1 - 100.

6. Patenttivaatimuksen 5 kaavan (I) mukainen kopolymeeri,
 25 t u n n e t t u siitä, että m on 2, ja molemmat ryhmät, jotka ovat liittyneet komponenttiin "Macro", ovat liittyneet terminaalisesti komponenttiin "Macro" niin, että kyseessä on kolmilohkokopolymeeri.

- 30 7. Patenttivaatimuksen 5 kaavan (I) mukainen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että lukumäärä m ryhmiä, jotka ovat liittyneet komponenttiin "Macro", ovat kiinnittyneet vain sivuryhmiksi komponenttiin "Macro" niin, että kyseessä on kampapolymeeri.

35

8. Patenttivaatimuksen 5 kaavan (I) mukainen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että "Macro" on syklinen makro-

meeri ja m kpl ryhmiä, jotka ovat liittyneet komponenttiin "Macro", on liittynyt sivuryhmiksi komponenttiin "Macro" niin, että kyseessä on tähtipolymeeri.

- 5 9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen kopolymeeri, t u n -
n e t t u siitä, että Macro on polysiloksaanin tai fluo-
ratun polyeetterin tähde, ja osa A on johdettu hydro-
fiilisestä vinyylimonomeeristä, jossa on reaktiivinen
ryhmä.
- 10 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen kopolymeeri,
t u n n e t t u siitä, että reaktiivisen ryhmän kohdalla
on kyse hydroksista tai isosyanaatosta.
- 15 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kopolymeeri,
t u n n e t t u siitä, että vinyylimonomeeri on hydrok-
sialempialkyyli(met)akrylaattia tai isosyanaattoalempial-
kyyli(met)akrylaattia.
- 20 12. Patenttivaatimuksen 6 mukainen kopolymeeri,
t u n n e t t u siitä, että Macro on polysiloksaanin tai
fluoraturun polyeetterin tähde, ja osa A on johdettu hyd-
rofiilisestä vinyylimonomeeristä, jossa ei ole mitään
reaktiivista ryhmää.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen kopolymeeri,
t u n n e t t u siitä, että vinyylimonomeeri on vinyyl-
laktaami.
- 30 14. Patenttivaatimuksen 6 mukainen kopolymeeri,
t u n n e t t u siitä, että Macro on hydrofiilisen
makromeerin tähde, ja osa A on johdettu hydrofobisesta
vinyylimonomeeristä.
- 35 15. Muotokappale, t u n n e t t u siitä, että se si-
sältää patenttivaatimuksen 1 mukaista polymeeriä.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen muotokappale,
t u n n e t t u siitä, että kyseessä on piilolasi.

17. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeerin käyttö,
5 muotokappaleiden valmistamiseksi.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen käyttö, t u n -
n e t t u siitä, että muotokappale on piilolasi.

10 19. Menetelmä piilolasin valmistamiseksi, t u n n e t -
t u siitä, että valmistetaan patenttivaatimuksen 1 mu-
kainen polymeeri piilolasin muotoon tai muutetaan se
piilolasin muotoon.

15 20. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeerin
valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kopoly-
meroidaan ja silloitetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisia
komponentteja a), b) ja c),
tai että kopolymeroidaan patenttivaatimuksen 1 mukaisia
20 komponentteja a) ja b), ja saatu patenttivaatimuksen 5
kaavan (I) mukainen yhdiste silloitetaan saattamalla se
reagoimaan oligofunktionaalisen yhdisteen kanssa, joka
sisältää ryhmiä, jotka reagoivat yhdessä osaan $-(A)_p$ -
sisältyvien reaktiivisten ryhmien kanssa,
25 tai että kopolymeroidaan patenttivaatimuksen 1 mukaisia
komponentteja a) ja b), modifioidaan ainakin joitakin
kopolymeroituista ja jo kopolymeroiduista vinyylimono-
meereistä polymeroinnin jälkeen kytketyssä vaiheessa
niin, että modifioidut kopolymeroidut vinyylimonomeerit
30 voidaan silloittaa, ja että ne sen jälkeen silloitetaan.

21. Menetelmä patenttivaatimuksen 5 kaavan (I) mukaisten
kopolymerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä,
että kaavan C mukaista makromeeriä, joka on määritelty
35 patenttivaatimuksessa 1, saatetaan reagoimaan p mooliek-
vivalentin kanssa vinyylimonomeeriä.