



H U 0 0 0 2 2 1 0 5 6 B 1

(19) Országkód

HU

MAGYAR
KÖZTÁRSASÁGMAGYAR
SZABADALMI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

221 056 B1

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 02297

(22) A bejelentés napja: 1994. 08. 04.

(30) Elsőbbségi adatok:

02350/93 1993. 08. 06. CH

(51) Int. Cl.⁷

C 08 F 16/06

C 08 J 3/28

G 02 C 7/04

(40) A közzététel napja: 1995. 08. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2002. 07. 29.

(72) Feltaláló:

dr. Müller, Beat, Marly (CH)

(73) Szabadalmas:

NOVARTIS AG, Bazel (CH)

(74) Képviselő:

S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

**Prepolimer, abból előállított fénnel térhálósított polimerek,
eljárás a polimer előállítására, a polimerből képzett formatest
és eljárás a formatest előállítására**

KIVONAT

A találmány tárgya prepolimer, ami egy legalább 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol) származéka.

A találmány szerinti prepolimer a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva körülbelül 0,5 – körülbelül 80% (I) általános képletű egységet tartalmaz –, ahol a képletben

R jelentése alkilencsoport,

R¹ jelentése hidrogénatom vagy rövid szénláncú alkilcsoport,

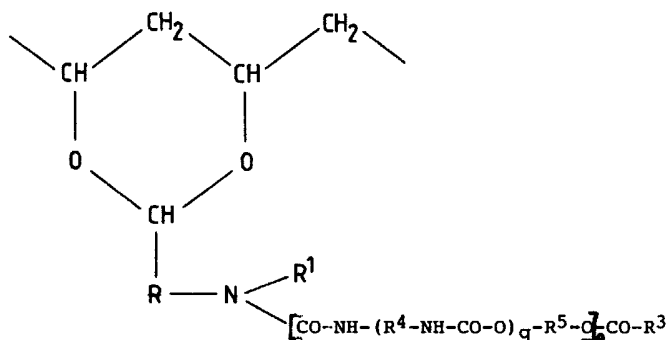
p értéke 0 vagy 1,

q értéke 0 vagy 1,

R³ jelentése olefinesen telítetlen, kopolimerizálható csoport,

R⁴ és R⁵ jelentése egymástól függetlenül alkilencsoport; arilencsoport; telített, kétértékű, cikloalifás csoport; arilén-alkilén- vagy alkilén-arilén-csoport; vagy arilén-alkilén-arilén-csoport.

A találmány kiterjed a prepolimerből fénnel való térhálósítással előállított polimerre, a polimer előállítására, a polimerből képzett formatestre és a formatest előállítására is.



(I)

A találmány tárgya prepolimerek, kiváltképpen olyan poli(vinil-alkohol)-alapúak, melyek gyűrűs acetálcsoportokat és térhálósítható csoportokat tartalmaznak, térhálós polimerek, ezekből az új prepolimerekből előállított homo- vagy kopolimerek, eljárás az új polimerek és az ezekből előállítható homo- és kopolimerek előállítására, nevezett homo- vagy kopolimerekből előállított formatestek, kiváltképpen ezekből a homo- vagy kopolimerekből előállított kontaktlencsék és eljárás kontaktlencsék előállítására nevezett homo- vagy kopolimerek felhasználásával.

A poli(vinil-alkohol)-alapú lencsék már ismertek. Így például a 216 074 publikációs számú európai szabadalmi bejelentésben olyan poli(vinil-alkohol)-t tartalmazó kontaktlencsék kerülnek leírásra, ami uretáncsoportokon keresztül kötött (met)akriloilcsoportokkal rendelkezik. A 189 375 publikációs számú európai szabadalmi bejelentésben poliepoxiidokkal térhálósított poli(vinil-alkohol)-ból készült lencsék kerülnek leírásra.

Továbbá már ismert néhány olyan speciális acetál is, ami térhálósítható csoportokat tartalmaz. Ezzel kapcsolatban utalunk például a 201 693, 215 245 és 211 432 publikációs számú európai szabadalmi bejelentésekre. A 201 693 publikációs számú európai szabadalmi bejelentésben többek között olyan, 2–11 szénatommal rendelkező, elágazás nélküli aldehidek acetáljai kerülnek leírásra, melyek a lánc végén egy aminocsoportot hordoznak, amely aminocsoport C_3-C_{24} -olefinszerűen telítetlen szerves csoporttal szubsztituált. Ez a szerves csoport olyan tulajdonsággal rendelkezik, hogy a nitrogénatomtól elektronokat von el, továbbá az olefinszerűen telítetlen tulajdonság miatt polimerizálható. A 201 693 publikációs számú európai szabadalmi bejelentésben az előzőekben leírt, egy 1,2-diollal, egy 1,3-diollal, egy poli(vinil-alkohol)-lal vagy egy cellulózzal rendelkező acetálok reakciótermékei is igénylésre kerülnek. De ilyen termékek nem kerülnek konkrétan leírásra.

Ha a 201 693 publikációs számú európai szabadalmi bejelentés szerinti egyik acetál egyáltalán például poli(vinil-alkohol)-lal kapcsolatban említésre kerül, amint az többek között fenti szabadalmi bejelentés 17. példájában történik, akkor az olefincsoportján keresztül polimerizálható acetált először például vinil-acetáttal kopolimerizálják. Az így kapott kopolimert azután poli(vinil-alkohol)-lal reagáltatják, és 5,43 pH-értékű, 11 640 mPa·s viszkozitású, 37 tömeg% szilárd anyagot tartalmazó emulziót kapnak.

Ezzel szemben jelen találmány többek között 1,3-diol-alapvázat tartalmazó prepolimerekre irányul, ahol az 1,3-diol-egységek bizonyos százalékát 1,3-dioxánná alakítjuk át, ami a 2. helyzetben polimerizálható, de nem polimerizált maradékkal rendelkezik. A polimerizálható maradék kiváltképpen olyan amino-alkilmaradék, melynek nitrogénatomján polimerizálható csoport kötött. Ugyancsak jelen találmány tárgyát képezik nevezett prepolimerek térhálósított homo- vagy kopolimerjei, eljárás az új prepolimerek és az ezekből kapható homo- és kopolimerek előállítására, nevezett homo- vagy kopolimerekből előállított formatestek, kiváltképp

pen ezekből a homo- vagy kopolimerekből előállított kontaktlencsék és eljárás kontaktlencsék előállítására nevezett homo- vagy kopolimerek felhasználásával.

A találmány szerinti prepolimer esetében előnyösen legalább körülbelül 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol)-származékról van szó, ami körülbelül 0,5–80% – a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (I) képletű egységet tartalmaz –, ahol R maximum 8 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilén helyén áll, R^1 hidrogén vagy rövid szénláncú alkil helyén áll, és R^2 olefinszerűen telítetlen, elektronvonzó, kopolimerizálható, előnyösen maximum 25 szénatommal rendelkező maradékot jelent.

R^2 például R^3-CO- képletű, olefinszerűen telítetlen acilmaradék helyén áll, ahol R^3 2–24 szénatommal, előnyösen 2–8 szénatommal, különösen előnyösen 2–4 szénatommal rendelkező, olefinszerűen telítetlen, kopolimerizálható maradékot jelent. Egy másik kivitelezési formában az R^2 maradék egy (II) képletű maradék helyén áll, ahol q 0 vagy 1 helyén áll, és R^4 és R^5 egymástól függetlenül 2–8 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilént, 6–12 szénatommal rendelkező arilént, 6–10 szénatommal rendelkező, telített, kétértékű cikloalifás csoportot, 7–14 szénatommal rendelkező arilén-alkilént vagy alkilén-arilént vagy 13–16 szénatommal rendelkező arilén-alilén-arilént jelent, és ahol R^3 az előzőekben megadott jelentéssel bír.

A találmány szerinti prepolimer esetében így kiváltképpen legalább körülbelül 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol)-származékról van szó, ami körülbelül 0,5–80% – a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (III) képletű egységet tartalmaz, ahol R rövid szénláncú alkilén helyén áll, R^1 hidrogén vagy rövid szénláncú alkil helyén áll, p értéke 0 vagy 1, q értéke 0 vagy 1, R^3 2–8 szénatommal rendelkező, olefinszerűen telítetlen, kopolimerizálható maradékot jelent, és R^4 és R^5 egymástól függetlenül 2–8 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilént, 6–12 szénatommal rendelkező arilént, 6–10 szénatommal rendelkező, telített, kétértékű, cikloalifás csoportot, 7–14 szénatommal rendelkező arilén-alkilént vagy alkilén-arilént vagy 13–16 szénatommal rendelkező arilén-alkilén-arilént jelent.

Az R rövid szénláncú alkilén előnyösen maximum 8 szénatommal rendelkezik, és egyenes láncú vagy elágazó lehet. A megfelelő példák oktilént, hexilént, pentilént, butilént, propilént, etilént, metilént, 2-propilént, 2-butilént vagy 3-petilént foglalják magukba. Az R rövid szénláncú alkilén előnyösen maximum 6, különösen előnyösen maximum 4 szénatommal rendelkezik. Különösen előnyben részesül a metilén és butilén jelentés.

R^1 előnyösen hidrogént vagy legfeljebb 7, kiváltképpen legfeljebb 4 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkil, kiváltképpen hidrogént jelent.

Az R^4 vagy R^5 rövid szénláncú alkilén előnyösen 2–6 szénatommal rendelkezik, és kiváltképpen egyenes láncú. Az alkalmas példák propilént, butilént, hexilént, dimetil-etilént, és különösen előnyösen etilént foglalják magukba.

Az R⁴ vagy R⁵ arilén előnyösen fenilén, ami szubsztituáltan vagy rövid szénláncú alkillal vagy rövid szénláncú alkoxival szubsztituált, kiváltképpen 1,3-fenilén vagy 1,4-fenilén vagy metil-1,4-fenilén.

R⁴ vagy R⁵ telített, bivalens, cikloalifás csoport előnyösen ciklohexilén vagy ciklohexilén-rövid alkilén, például ciklohexilén-metilén, ami szubsztituátlan vagy egy vagy több metilcsoporttal szubsztituált, mint például trimetil-ciklohexilén-metilén, például a bivalens izofonmaradék.

Az R⁴ vagy R⁵ alkilén-arilén vagy arilén-alkilén arilénegysége előnyösen fenilén, szubsztituátlan vagy rövid szénláncú alkillal vagy rövid szénláncú alkoxival szubsztituált, ebből az alkilénegység előnyösen rövid szénláncú alkilén, mint metilén vagy etilén, kiváltképpen metilén. Így az ilyen R⁴ vagy R⁵ maradékok előnyösen fenilén-metilén vagy metilén-fenilén.

Az R⁴ vagy R⁵ arilén-alkilén-arilén előnyösen az alkilénegységben legfeljebb 4 szénatommal rendelkező fenilén-rövid alkilén-fenilén, például fenilén-etilén-fenilén.

Az R⁴ és R⁵ maradék egymástól függetlenül előnyösen 2–6 szénatommal rendelkező, rövid szénláncú alkilént, fenilént, szubsztituátlan vagy rövid szénláncú alkillal szubsztituált, ciklohexilént vagy ciklohexilén-rövid alkilént, szubsztituátlan vagy rövid szénláncú alkillal szubsztituált, fenilén-rövid alkilént, rövid alkilén-fenilént vagy fenilén-rövid alkilén-fenilént jelent.

A „rövid szénláncú” vagy „rövid” fogalom e találmány keretében a maradékok és vegyületek vonatkozásában, amennyiben eltérően nem definiáljuk, legfeljebb 7 szénatommal, előnyösen legfeljebb 4 szénatommal rendelkező maradékokat vagy vegyületeket jelent.

A rövid szénláncú alkil kiváltképpen legfeljebb 7 szénatommal, előnyösen legfeljebb 4 szénatommal rendelkezik és például metil, etil, propil, butil vagy terc-butil.

A rövid szénláncú alkoxi kiváltképpen legfeljebb 7 szénatommal, előnyösen legfeljebb 4 szénatommal rendelkezik, és például metoxi, etoxi, propoxi, butoxi vagy terc-butoxi.

Az olefinszerűen telítetlen, kopolimerizálható, 2–24 szénatommal rendelkező R³ maradék előnyösen 2–24 szénatommal rendelkező alkenilt, kiváltképpen 2–8 szénatommal rendelkező alkenilt és különösen előnyösen 2–4 szénatommal rendelkező alkenilt jelent, például etenilt, 2-propenilt, 3-propenilt, 2-butenilt, hexenilt, oktenilt vagy dodecenilt. Előnyben részesül az etenil és 2-propenil jelentés úgy, hogy a –CO–R³ csoport az akrilsav vagy metakrilsav acilmaradékát jelenti.

A bivalens –R⁴–NH–CO–O– csoport akkor van jelent, ha q 1 helyén áll, és nincs jelen, ha q 0-t jelent. Előnyben részesülnek azok a prepolimerek, ahol q 0-t jelent.

A bivalens –CO–NH–(R⁴–NH–CO–O)_q–R⁵–O– csoport akkor van jelen, ha p 1 helyén áll, és akkor nincs jelen, ha p 0-t jelent. Előnyben részesülnek azok a prepolimerek, ahol p 0-t jelent.

Azokban a prepolimerekben, amelyekben p 1-et jelent, a q index előnyösen 0. Kiváltképpen azok a prepo-

limerek részesülnek előnyben, ahol p 1-et jelent, a q index 0-t jelent, és R⁵ rövid szénláncú alkilén helyén áll.

Előnyben részesített találmány szerinti prepolimer esetén így kiváltképpen egy legalább körülbelül 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol)-származékról van szó, ami körülbelül 0,5–80% – a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (III) képletű egységet tartalmaz, ahol R legfeljebb 6 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilén helyén áll, p 0-t jelent, és R³ 2–8 szénatommal rendelkező alkenilt jelent.

Egy további előnyben részesített találmány szerinti prepolimer esetén kiváltképpen egy, legalább körülbelül 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol)-származékról van szó, ami körülbelül 0,5–80%-os – a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (III) képletű egységet tartalmaz, ahol R legfeljebb 6 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilén helyén áll, p 1-et jelent, q 0-t jelent, R⁵ 2–6 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilén helyén áll, és R³ 2–8 szénatommal rendelkező alkenilt jelent.

Egy további előnyben részesített találmány szerinti prepolimer esetén kiváltképpen egy, legalább körülbelül 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol)-származékról van szó, ami körülbelül 0,5–80% – a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (III) képletű egységet tartalmaz, ahol R legfeljebb 6 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilén helyén áll, p 1-et jelent, q 1-et jelent, R⁴ 2–6 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilén, szubsztituátlan vagy rövid szénláncú alkillal szubsztituált fenilén, szubsztituátlan vagy rövid szénláncú alkillal szubsztituált ciklohexilén vagy ciklohexilén-rövid alkilén, fenilén-rövid alkilén, rövid alkilén-fenilén vagy fenilén-rövid alkilén-fenilén helyén áll, R⁵ 2–6 szénatommal rendelkező rövid szénláncú alkilén helyén áll, és R³ 2–8 szénatommal rendelkező alkenilt jelent.

A találmány szerinti prepolimerek előnyösen legalább körülbelül 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol)-származékok, ami körülbelül 0,5–80% – a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (III) képletű egységet tartalmaz, kiváltképpen körülbelül 1–50%, még előnyösebben körülbelül 1–25%, előnyösen körülbelül 2–15% és különösen előnyösen körülbelül 3–10%. A kontaktlencsék előállítására szolgáló találmány szerinti prepolimerek kiváltképpen körülbelül 0,5–25% – a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (III) képletű egységet tartalmaznak, kiváltképpen körülbelül 1–15%, különösen előnyösen körülbelül 2–12%.

A találmány szerint kapható poli(vinil-alkohol)-ok molekulatömege legalább 10 000. A poli(vinil-alkohol)-ok molekulatömegének felső határa legfeljebb 1 000 000 lehet. Előnyösen a poli(vinil-alkohol)-ok molekulatömege legfeljebb 300 000, kiváltképpen legfeljebb körülbelül 100 000 és egészen különösen előnyösen legfeljebb körülbelül 50 000.

Szokásos módon a találmány szerint megfelelő poli(vinil-alkohol)-ok főként poli-(2-hidroxi)-etilén-szerkezettel rendelkeznek. A találmány szerint előállí-

tott poli(vinil-alkohol)-ok azonban 1,2-glikolén formájú hidroxicsoporthal is rendelkezhetnek, mint 1,2-dihidroxietilén kopolimerregységei, ahogyan ezek például vinil-acetát-vinilén-karbonát-kopolimerek lúgos hidrolízisével állíthatók elő.

Továbbá a találmány szerint kapott poli(vinil-alkohol)-ok tartalmazhatják etilén, propilén, akrilamid, metakrilamid, dimetakrilamid, hidroxietil-metakrilát, metil-metakrilát, metil-akrilát, etil-akrilát, vinil-pirrolidon, hidroxietil-akrilát, allil-alkohol, sztirol kopolimerregységeit vagy hasonló, szokásos módon alkalmazott komonomereként alacsony hányadban, például legfeljebb 20%-ban, előnyösen legfeljebb 5%-ban.

Felhasználhatók a kereskedelemben kapható poli(vinil-alkohol)-ok, mint például az Air Products cég Vinol® 107 terméke (MS=22 000–31 000, 98–98,8%-ban hidrolizált), Polysciences 4397 (MS=25 000, 98,5%-ban hidrolizált), BF 14 a Chan Chun cégtől, Elvanol® 90–50 a DuPont cégtől, UF-120 az Unitika cégtől, Noviol® 4–88, 10–98 és 20–98 a Hoechst cégtől. Egyéb gyártók például Nippon Gohsei (Gohsenol®), Monsanto (Gelvatol®), Wacker (Polyviol®) vagy a Kuraray, Denki és Shin-Etsu japán gyártók.

Amint már említettük, hidrolizált vinil-acetát kopolimerjei is felhasználhatók, melyek például hidrolizált etilén-vinil-acetátként (EVA) állíthatók elő, vagy vinil-klorid-vinil-acetát, N-vinil-pirrolidon-vinil-acetát és maleinsavanhidrid-vinil-acetát.

Poli(vinil-alkohol) előállítása szokásos módon a megfelelő homopolimer poli(vinil-acetát) hidrolízisével történik. Egy előnyben részesített kivitelezési formában a találmány szerint kapott poli(vinil-alkohol) 50%-nál kevesebb poli(vinil-acetát)-egységet tartalmaz, kiváltképpen 20%-nál kevesebb poli(vinil-acetát)-egységet. A maradék acetátegységek előnyben részesített mennyisége a találmány szerint előállított poli(vinil-alkohol)-ban – a vinil-alkohol-egységek és acetátegységek összegére vonatkoztatva – körülbelül 3–20%, előnyösen körülbelül 5–16% és kiváltképpen körülbelül 10–14%.

A (III) képletű egységeket tartalmazó vegyületek önmagában ismert módon állíthatók elő. Például egy legalább körülbelül 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol)-t, ami (IV) képletű egységeket tartalmaz, körülbelül 0,5–80% – a (IV) képletű vegyület hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva – (V) képletű vegyülettel –, ahol R' és R'' egymástól függetlenül hidrogént, rövid szénláncú alkilt vagy rövid szénláncú alkanóilt, mint acetilt vagy propionilt jelent, és a többi változó jelentése a (III) képletnél megadott – reagáltatunk, kiváltképpen savas közegben.

Másik változat szerint egy legalább 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol), ami (IV) képletű egységeket tartalmaz, reagáltatható egy (VI) képletű vegyülettel – ahol a változók az (V) képletű vegyületnél megadottakkal megegyeznek –, kiváltképpen savas körülmények között, és az így kapott gyűrűs acetát ezt követően egy (VII) képletű vegyülettel reagáltatható –, ahol a változók az (V) képletű vegyületnél megadottakkal megegyeznek.

Másik változat szerint a (IV) képletű vegyületből és (VI) képletű vegyületből az előzőekben leírtak szerint előállítható termék reagáltatható egy (VIII) képletű vegyülettel, ahol R³ például 2–8 szénatommal rendelkező alkenilt jelent, és X egy reakcióképes csoport helyén áll, például éterezett vagy észterezett hidroxil, például halogén, kiváltképpen klór.

Azok az (V) képletű vegyületek, ahol p 0 helyén áll, például a 201 693 publikációs számú európai szabadalmi bejelentésből ismertek. (VI) képletű vegyületek is leírásra kerültek ott. A (VII) képletű vegyületek önmagukban ismertek vagy önmagában ismert módon előállíthatók. Példa olyan (VII) képletű vegyületre, ahol q 0 helyén áll, izocianato-etil-metakrilát. Példa olyan (VII) képletű vegyületre, ahol q 1 helyén áll, izoforondiizocianát reakcióterméke 0,5 ekvivalens hidroxietil-metakriláttal. A (VIII) képletű vegyületek önmagukban ismertek, tipikus képviselőjük a metakrilóil-klorid. Azok az (V) képletű vegyületek, ahol p és/vagy q 1 helyén áll, az előzőekben említett vegyületekből önmagában ismert módon állíthatók elő, például egy (VI) képletű vegyület izocianato-etil-metakriláttal való reagáltatásával vagy egy (VI) képletű vegyület izoforondiizocianáttal való reagáltatásával, amit előtte 0,5 ekvivalens hidroxietil-metakriláttal termináltunk.

Meglepő módon az (I), illetve (III) képletű prepolimerek rendkívül stabilak. Ez a szakember számára váratlan, mert például a hosszabb funkcionális csoportokat tartalmazó akrilátokat általában stabilizálni kell. Ha az ilyen vegyületek nem kerülnek stabilizálásra, általában gyors polimerizáció lép fel. De spontán térhálósodás homopolimerizáció által a találmány szerinti prepolimerekkel nem történik. Az (I), illetve (III) képletű prepolimerek ezenkívül önmagukban ismert módon tisztíthatók, például acetonnal való kicsapattal, dialízissel vagy ultraszűréssel, ahol az ultraszűrés különösen előnyben részesül. Ezzel a tisztítási eljárással az (I), illetve (III) képletű prepolimerek igen tiszta formában, például koncentrált vizes oldatban tarthatók, melyek reakciótermékektől, mint sóktól, és kiindulási anyagoktól vagy egyéb nem polimer alkotórésztől mentesek vagy legalábbis lényegében mentesek.

A találmány szerinti prepolimerek előnyben részesített tisztítási eljárása, az ultraszűrés, önmagában ismert módon végezhető el. Ennek során fennáll annak lehetősége, hogy az ultraszűrést ismételt elvégezzük, például 2–10-szer. Választás szerint az ultraszűrés folyamatosan is végezhető, míg a kívánt tisztasági fokot el nem érjük. A kívánt tisztasági fok elvileg tetszőleges magasnak választható. A tisztasági fok megfelelő mérése például az oldat konyhasótartalma, ami önmagában ismert módon egyszerűen megállapítható.

Az (I), illetve (III) képletű találmány szerinti prepolimerek másrészt rendkívül hatékonyan és célirányosan térhálósíthatók, kiváltképpen fénnyel való térhálósítással.

Jelen találmány további tárgya így olyan polimerre irányul, amit egy (I), illetve (III) képletű egységeket tartalmazó prepolimer fénnyel való térhálósításával állíthatunk elő, további viniles komonomer távollétében vagy jelenlétében. Ezek a polimerek vízben nem oldhatók.

A fényvel való térhálósítás során megfelelő módon fotoiniciátor kerül hozzáadásra, ami radikális térhálósítást indíthat el. Ennek példái a szakember számára ismertek, megfelelő fotoiniciátorként speciálisan benzoin-metil-étert, 1-hidroxi-ciklohexil-fenil-ketont, Darocure 1173-at vagy az Irgacure-típusokat nevezhetjük meg. A térhálósítás azután aktiváló sugárzással, mint például ultraibolya sugárzással vagy ionizáló sugárzással, mint például gamma-sugárzással vagy röntgensugárzással váltható ki.

A fotopolimerizáció megfelelő módon oldószerben történik. Oldószernek elvileg minden olyan oldószer alkalmas, ami a poli(vinil-alkohol)-t és az adott esetben kiegészítőleg alkalmazott viniles komonomereket oldja, például víz, alkoholok, mint rövid szénláncú alkoholok, például etanol vagy metanol, továbbá karbonsavamidok, mint dimetil-formamid vagy dimetil-szulfoxid, ugyanígy az alkalmas oldószerek elegyei, mint például víz és alkohol elegye, mint például víz-etanol vagy víz-metanol elegye.

A fényvel való térhálósítás előnyösen közvetlenül a találmány szerinti prepolimer vizes oldatából történik, amit az előnyben részesített tisztítólépés, az ultraszűrés eredményeként kaphatunk meg, adott esetben további viniles komonomer hozzáadása után. Például a fényvel való térhálósítás körülbelül 15–40 t%-os vizes oldattal végezhető.

A találmány szerinti polimerek előállítására irányuló eljárás például azzal jellemezhető, hogy egy (I), illetve (III) képletű egységeket tartalmazó prepolimert, kiváltképpen lényegében tiszta formában, azaz például egyszeri vagy többszöri ultraszűrés után, előnyösen oldatban, kiváltképpen vizes oldatban, további viniles komonomer távollétében vagy jelenlétében, fényvel térhálósítunk.

A viniles komonomer, amit a találmány szerint a fényvel való térhálósításnál kiegészítőleg alkalmazhatunk, lehet hidrofí, hidrofób vagy hidrofób és hidrofí viniles monomer keveréke. A megfelelő viniles monomerek kiváltképpen azokat foglalják magukba, melyek szokásos módon kontaktlencsék előállításánál kerülnek felhasználásra. Hidrofí viniles monomer alatt olyan monomer értendő, amely homopolimerként jellemző módon olyan polimert eredményez, ami vízben oldható, vagy legalább 10 tömegszázalék vizet tud abszorbeálni. Ezzel megegyező módon hidrofób viniles monomer alatt olyan monomer értendő, amely homopolimerként jellemző módon olyan polimert eredményez, ami vízben nem oldható, és 10 tömegszázaléknál kevesebb vizet tud abszorbeálni.

Általában körülbelül 0,01–80 egység jellegzetes viniles komonomer reagál (I), illetve (III) képletű egységenként.

Ha viniles komonomert használunk, a térhálósított, találmány szerinti polimerek előnyösen körülbelül 1–15%, különösen előnyösen körülbelül 3–8% (I), illetve (III) képletű egységet tartalmaznak, a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva, melyek körülbelül 0,1–80 egység viniles monomerrel kerülnek reagáltatásra.

A viniles komonomerek részaránya, amennyiben ezek alkalmazásra kerülnek, előnyösen 0,5–80 egység (I) képletű egységenként, kiváltképpen 1–80 egység viniles komonomer (I) képletű egységenként, és különösen előnyösen 5–20 egység (I) képletű egységenként.

Előnyben részesül továbbá hidrofób viniles komonomer felhasználása vagy hidrofób viniles komonomer és hidrofí viniles komonomer keverékének felhasználása, ahol ez a keverék legalább 50 tömegszázalék hidrofób viniles komonomert tartalmaz. Ily módon a polimer mechanikai tulajdonságai javulnak anélkül, hogy a víztartalom jelentősen csökkenne. Elvileg azonban fennáll, hogy mind hagyományos hidrofób viniles komonomerek, mind hidrofí viniles komonomerek alkalmasak az (I) képletű csoportokat tartalmazó poli(vinil-alkohol)-lal való kopolimerizációra.

Az alkalmas hidrofób viniles komonomerek, a felsorolás teljessége nélkül, a következők: C_1 – C_{18} -alkil-akrilátok és metakrilátok, C_3 – C_{18} -alkil-akril-amidok és -metakril-amidok, akril-nitril, metakril-nitril, vinil- C_1 – C_{18} -alkanoátok, C_2 – C_{18} -alkének, C_2 – C_{18} -haloalkének, sztirol, C_1 – C_6 -alkil-sztirol, vinil-alkil-éter, melyekben az alkilrész 1–6 szénatommal rendelkezik, C_2 – C_{10} -perfluor-alkil-akrilátok és -metakrilátok vagy megfelelően részlegesen fluorozott akrilátok és -metakrilátok, C_3 – C_{12} -perfluor-alkil-etil-tiokarbonil-amino-etil-akrilátok és -metakrilátok, akril-oxi és metakril-oxi-alkil-sziloxánok, N-vinil-karbazol, maleinsav, fumársav, itakonsav, mezakonsav és hasonló C_1 – C_{12} -alkil-észtere. Előnyben részesülnek például a 3–5 szénatommal rendelkező, vinilesen telítetlen karbonsavak C_1 – C_4 -alkil-észterei vagy a maximum 5 szénatommal rendelkező karbonsavak vinil-észterei.

Példák a megfelelő hidrofób viniles komonomerekre a következők: metil-akrilát, etil-akrilát, propil-akrilát, izopropil-akrilát, ciklohexil-akrilát, 2-etil-hexilakrilát, metil-metakrilát, etil-metakrilát, propil-metakrilát, vinil-acetát, vinil-propionát, vinil-butirát, vinil-valerát, sztirol, kloroprén, vinil-klorid, vinilidén-klorid, akril-nitril, 1-buten, butadién, metakril-nitril, vinil-toluol, vinil-etiléter, perfluor-hexiletil-tiokarbonil-aminoetil-metakrilát, izobornil-metakrilát, trifluor-etil-metakrilát, hexafluor-izopropil-metakrilát, hexafluor-butil-metakrilát, trisztrimetil-szilil-oxi-szilil-propil-metakrilát, 3-metakril-oxi-propil-pentametil-disziloxán és bisz-(metakril-oxi-propil)-tetrametil-disziloxán.

A megfelelő hidrofí viniles komonomerek, a felsorolás teljessége nélkül, a következők: hidroxival szubsztituált rövid szénláncú alkil-akrilátok és -metakrilátok, akril-amid, metakril-amid, rövid szénláncú alkil-akril-amidok és -metakril-amidok, etoxilált akrilátok és metakrilátok, hidroxival szubsztituált rövid szénláncú alkil-akril-amidok és metakril-amidok, hidroxival szubsztituált rövid szénláncú alkil-vinil-éter, nátrium-etilén-szulfonát, nátrium-sztirol-szulfonát, 2-akril-amido-2-metil-propán-szulfonsav, N-vinil-pirrol, N-vinil-szukcinimid, N-vinil-pirrolidon, 2- vagy 4-vinil-piridin, akrilsav, metakrilsav, amino- (ahol az „amino” kifejezés kvaterner ammóniumot is magába foglal), mono-rövid alkil-amino- vagy di-rövid alkil-ami-

no-rövid alkil-akrilátok és -metakrilátok, allil-alkohol és hasonló. Előnyben részesülnek például hidroxival szubsztituált C_2-C_4 -alkil-(met)akrilátok, öt-hétagú N-vinil-laktámok, N,N-di- C_1-C_4 -alkil-(met)akril-ami-
dok és összesen 3-5 szénatommal rendelkező, vi-
nilesen telítetlen karbonsavak.

Példák a megfelelő hidrofilviniles komonomerekre a következők: hidrox-etil-metakrilát, hidrox-etil-akrilát, akril-amid, metakril-amid, dimetil-akril-amid, allil-alko-
hol, vinil-piridin, vinil-pirrolidon, glicerín-metakrilát, N-(1,1-dimetil-3-oxobutyl)-akril-amid és hasonló.

Előnyben részesített hidrofóbviniles komonomerek metil-metakrilát és vinil-acetát.

Előnyben részesített hidrofilviniles komonomerek 2-hidrox-etil-metakrilát, N-vinil-pirrolidon és akril-amid.

A találmány szerinti prepolimerek önmagában ismert módon formázott idomokká, kiváltképpen kontaktlencsévé dolgozhatók fel, például ha a találmány szerinti prepolimerek fényvel való térhálósítása megfelelő kontaktlencseformában történik. Így a találmány további tárgya olyan formatestekre irányul, melyek lényegében a találmány szerinti polimerből állnak. További példák találmány szerinti formatestekre a kontaktlencsén kívül: bio-orvosi vagy speciálisan szemészeti formates-
tek, például intraokuláris lencsék, szemészeti kötések, a sebészeten felhasználható formatestek, mint szívbil-
lentyűk, művi artériák vagy hasonló, továbbá filmek vagy membránok, például membránok diffúziókontroll-
hoz, fényvel strukturálható fóliák információátvitelre vagy fotorezisztens anyagok, például membránok vagy formatestek marató-ellenálláshoz vagy szitanyomó-
ellenálláshoz.

A találmány egy speciális kivitelezési formája kontaktlencsére irányul, ami találmány szerinti polimert tartalmaz vagy nagyrészt vagy teljes egészében találmány szerinti polimerből áll. Ezek a kontaktlencsék szokatlan és rendkívül előnyös tulajdonságok egész sorát vonultat-
ják fel. E tulajdonságok közül említésre érdemes például kiváló elviselhetősége az emberi szaruhártya szá-
mára, aminek alapja a víztartalom, az oxigénáteresztés és a mechanikai tulajdonságok kiegyensúlyozott ará-
nya. Ezenkívül a találmány szerinti kontaktlencsék formatartása igen jó. Például körülbelül 120 °C-on történő autoklavozás után sem mutatható ki alakváltozás.

Kiemelhetjük továbbá, hogy a találmány szerinti kontaktlencsék, azaz kiváltképpen azok, amelyek (I) képletű egységeket tartalmazó prepolimerből előállított polimert tartalmaznak, a technika állásával ellentétben nagyon egyszerű és hatékony módon állíthatók elő. Ez több tényezőn alapul. Egyrészt a kiindulási anyagok kedvező áron szerezhetők be vagy állíthatók elő. Másrészt az az előny kínálkozik, hogy a prepolimerek meg-
lepő módon stabilak, így nagyfokú tisztításnak vethe-
tők alá. Ebből következően a térhálósításhoz olyan pre-
polimer alkalmazható, amit gyakorlatilag utólag nem szükséges tisztítani, mint kiváltképpen nem polimeri-
zált alkotórészek költséges kivonása. Továbbá a po-
limerizáció vizes oldatban történhet, így későbbi hidra-
tációs műveletre nincs szükség. Végül a fényvel való polimerizáció rövid idő alatt megy végbe, így a talá-

mány szerinti kontaktlencsék előállítási folyamata e szempontból is rendkívül gazdaságosan alakítható.

Az előzőekben felsorolt összes előny természetesen nemcsak kontaktlencsére érvényes, hanem más, találmány szerinti formatestekre is. A találmány szerinti formatestek előállításánál fennálló különböző előnyös szempontok összegzéséből az a következtetés vonható le, hogy a találmány szerinti formatestek különösen alkal-
masak tömegcikknek, mint például kontaktlencsének, amit rövid ideig hordanak, majd új lencsére cserélnek.

Jelen találmány további tárgya találmány szerinti formatestek, kiváltképpen találmány szerinti kontaktlencsék előállítása. A következőkben ezeket az eljárásokat kontaktlencsék példáján szemléltetjük. De ezek az eljárások egyéb, találmány szerinti formatestekre is alkalmazhatók.

A találmány szerinti kontaktlencsék önmagában ismert módon állíthatók elő, mint például hagyományos „spin-casting-mold”-ban, mint például a 3,408,429 szá-
mú egyesült államokbeli szabadalomban leírásra ke-
rült, vagy az úgynevezett Full-Mold-eljárással statikus formában, ahogyan az például a 4,347,198 számú egye-
sült államokbeli szabadalomban leírásra került.

A következő példákban a mennyiségi adatok, beleértve a %-os értékeket is, ha kihangsúlyozottan más-
képp nem adjuk meg, akkor tömegadatok, a hőmérsék-
leteket Celsius-fokban adjuk meg. A példák nem alkal-
masak arra, hogy a találmányt bármilyen módon, pél-
dául a példák terjedelmére vonatkozóan korlátozzák.

1a) példa

200 rész diklór-metánban levő 105,14 rész amino-
acetaldehid-dimetil-acetálhoz és 101,2 rész trietil-
aminhoz jégűtés mellett legfeljebb 15 °C-on, 4 óra
alatt hozzácepegtetünk 105 rész diklór-metánban ol-
dott 104,5 rész metakrilolil-kloridot. A reakció befejező-
dése után a diklór-metán-fázist 200 rész vízzel, majd
200 rész 1 N HCl-oldattal, azután kétszer 200 rész víz-
zel mossuk. Víztmentes magnézium-szulfáttal való szá-
rítás után a diklór-metán-fázist bepároljuk, és 0,1% - a
reakciótermékre vonatkoztatva - 2,6-di-tercbutil-p-
krezollal stabilizáljuk. 90 °C/10⁻³ mbar mellett történő
desztillálás után 112 g metakril-amido-acetaldehid-
dimetil-acetált kapunk szintelen folyadék formájában,
forráspont 92 °C/10⁻³ mbar (65% kihozatal).

1b) példa

52,6 g amino-acetaldehid-dimetil acetált 150 ml ion-
mentesített vízben feloldunk, és jégűtés mellett 5 °C-
ra hűtünk. Ezt követően egyidejűleg 50 ml metakrilsav-
kloridot és 50 ml 30%-os nátronlúgot 40 perc alatt hoz-
záadunk úgy, hogy a pH-érték 10 maradjon, és a hőmér-
séklet ne emelkedjen 20 °C fölé. A hozzáadás befejezé-
se után gázkromatográfiával a megmaradt amino-
acetaldehid-dimetil-acetál-tartalmat 0,18%-ban határo-
zuk meg. 2,2 ml metakrilsav-klorid és 2,0 ml 30%-os
nátronlúgot további hozzáadásával az amint teljesen átala-
kítjuk. Ezt követően az oldatot 1 N sósavval semlegesít-
jük (pH=7). A vizes fázist 50 ml petrol-éterrel extrahál-
juk, és vízzel mossuk. A petroléter fázis 3,4 g mellékter-
méket tartalmaz. A vizes fázisokat egyesítjük, és

402,8 g 20%-os metakril-amido-acetaldehid-dimetil-acetát-oldatot kapunk. A termék gázkromatogram szerint 98,2%-os.

2. példa

10 rész, 22 000 molekulatömegű és 97,5–99,5% elszappanosítási fokú poli(vinil-alkohol)-t 90 rész vízben feloldunk, és 2,5 rész metakril-amido-acetaldehid-dimetil-acetállal összekeverünk, és 10 rész koncentrált sósavval savanyítunk. Az oldatot 0,02 rész 2,6-di-terc-butil-p-krezollal stabilizáljuk. Szobahőmérsékleten történő hűsítés keverés után az oldatot 10%-os nátronlúggal pH=7-re állítjuk be, majd hétszer 3 kD-s membránon keresztül ultraszűrjük (arány 1:3). Bepárlás után poli(vinil-alkohol) metakril-amido-acetaldehid-1,3-acetáljának 18,8%-os vizes oldatát kapjuk, viszkozitása 25 °C-on 2240 mPa·s.

3. példa

10 rész, a 2. példa szerint kapott poli(vinil-alkohol) metakril-amido-acetaldehid-1,3-acetáljának oldatát fotokémiai módszerrel térhálósítjuk úgy, hogy 0,034 rész Darocure 1173-mal (CIBA-GEIGY) összekeverjük. Ezt az elegyet 100 mikrométer vastagságú rétegekben két üveglap között a Staub cég 5000 wattos megvilágító-berendezésével 200 impulzussal megvilágítjuk. Ennek eredményeként 31% szilárd anyagot tartalmazó, szilárd, átlátszó fóliát kapunk.

4. példa

110 g poli(vinil-alkohol)-t (Moviol 4–88, Hoechst) 440 g ionmentesített vízben 90 °C-on feloldunk, és 22 °C-ra hűtünk. Hozzáadjuk metakril-amido-acetaldehid-dimetil-acetát 100,15 g 20,6%-os vizes oldatát, 38,5 g tömény sósavat (37% p. a., Merck) és a 44,7 g ionmentesített vizet. Az elegyet szobahőmérsékleten 22 órán keresztül keverjük, majd 5%-os NaOH-oldattal pH=7,0-re állítjuk be. Az oldatot ionmentesített vízzel 3 literre hígítjuk, leszűrjük, és a Filtron cég 1-KD-Omega-Membran szűrőjével ultraszűrjük. Miután a háromszoros mintamennyiség áthatolt, az oldat betömnyedik. Poli(vinil-alkohol) metakril-amido-acetaldehid-1,3-acetáljának 660 g, 17,9%-os oldatát kapjuk, aminek viszkozitása 210 mPa·s. A polimer inherens viszkozitása 0,319. A nitrogéntartalom 0,96%. NMR-vizsgálat alapján az OH-csoportok 11 mol%-át acetálozzuk, és az OH-csoportok 5 mol%-át acetilezzük. A vizes polimeroldat csökkentett nyomáson és légáramban való koncentrálásával 30,8%-os oldatot kapunk, aminek viszkozitása 3699 mPa·s.

5. példa

133,3 g 15%-os poli(vinil-alkohol)-oldatot (Moviol 4–38, Hoechst) elegyítünk 66,6 g ionmentesített vízzel, 3,3 g monomer 4-metakril-amido-butiraldehid-dietil-acetállal és 20,0 g tömény sósavval (37% p. a., Merck), és szobahőmérsékleten 8 órán keresztül keverjük. Ezt követően az oldatot 5%-os nátronlúggal pH=7-re állítjuk be. A Filtron cég 3 KD-Omega-Membran szűrőjén való ultraszűrés után, aminek során a polimeroldat

nátrium-klorid-tartalma 2,07-ről 0,04-ra csökken, a poli(vinil-alkohol) metakril-amido-butiraldehid-1,3-acetáljának 20%-os polimeroldatát kapjuk, viszkozitása 400 mPa·s. A polimer inherens viszkozitása 0,332. A nitrogéntartalom 0,41%. NMR-vizsgálat alapján az OH-csoportok 7,5 mol%-át acetálcsoportokká alakítjuk, és az OH-csoportok 7,3 mol%-át acetátcsoportokká alakítjuk.

6. példa

200 g 10%-os poli(vinil-alkohol)-oldatot (Moviol 4–88, Hoechst) elegyítünk 2,4 g (14,8 mmol) aminobutiraldehid-dietil-acetállal (Fluka) és 20 g tömény sósavval (37% p. a., Merck). Az oldatot 48 órán keresztül szobahőmérsékleten keverjük, majd 10%-os nátronlúggal semlegesítjük. Az oldatot 400 ml-re hígítjuk. Ebből az oldatból 200 ml-t a 7. példa szerint tovább feldolgozunk. A maradék 200 ml oldatot 0,85 g (8,1 mmol) metakrilsav-kloriddal (Fluka) elkeverjük, és a pH-értéket 2 N nátronlúggal pH=10-en tartjuk. Szobahőmérsékleten 30 perc múlva a pH-értéket 7,0-re állítjuk be, és az oldatot a Filtron cég 3-KD-Omega-Membran szűrőjén keresztül az 5. példa szerint tisztítjuk. Töményítés után a poli(vinil-alkohol) metakril-amido-butiraldehid-1,3-acetáljának 27,6%-os polimeroldatát kapjuk, viszkozitása 2920 mPa·s. A polimer inherens viszkozitása 0,435. A nitrogéntartalom 0,59%.

7. példa

200 ml, a 6. példában szereplő polimeroldatot elegyítünk 1,3 g (8,5 mmol) 2-izocianato-etil-metakriláttal, és 2 N nátronlúggal a pH-értéket 10-en tartjuk. Szobahőmérsékleten 15 perc múlva az oldatot 2N sósavval semlegesítjük, és a 6. példában leírtakkal azonos módon ultraszűrjük. Töményítés után a poli(vinil-alkohol) 4-(2-metakriloil-etil-ureido)-butiraldehid-1,3-acetáljának 27,1%-os polimeroldatát kapjuk, viszkozitása 2320 mPa·s. A polimer inherens viszkozitása 0,390. A nitrogéntartalom 1,9%.

8. példa

A 4. példa szerinti, mintegy 3600 mPa·s viszkozitású, 30,3%-os polimeroldatot elegyítjük 0,7% Darocure 1173-mal (a polimertartalomra vonatkoztatva). Az oldatot polipropilénből készült, átlátszó kontaktlencseformába töltjük, a formát lezárjuk. 200 W-os Oriol UV-lámpával az oldatot 6 másodpercen keresztül 13 cm távolságból megvilágítjuk. A formát kinyitjuk, és a kész kontaktlencse kivehető. A kontaktlencse átlátszó, és víztartalma 61%. A modulus 0,9 mPa, a szakadási nyúlás 50%. A kontaktlencse 121 °C-on 40 perc alatt autoklávozható. Az így kezelt kontaktlencsén nem mutatható ki alakváltozás.

9. példa

10,00 g 27,1%-os, 7. példa szerinti polimeroldatot elegyítünk 0,0268 g Darocure 1173-mal (0,7% a polimertartalomra vonatkoztatva) és 0,922 g metil-metakriláttal. 2,3 g metanol hozzáadása után tiszta oldatot kapunk. Ezt az oldatot a 8. példában leírtakkal azonos módon 200 W-os Oriol-lámpával 14 másodpercen keresztül

tül megvilágítjuk. Átlátszó kontaktlencsét kapunk, melynek víztartalma 70,4%.

10. példa

12,82 g 24,16%-os, a 4. példa szerinti prepolimer-oldatot elegyítünk 1,04 akril-amiddal és 0,03 g Darocure 1173-mal. Ezt követően a tiszta oldatot a 8. példában leírtakkal azonos módon 200 W-os Oriel-lámpával 14 másodpercen keresztül megvilágítjuk. Kontaktlencsét kapunk, melynek víztartalma 64,4%.

11. példa

Egy keverővel és hűtéssel ellátott 3 literes reaktorban 300 g vízben és 700 g jégben feloldunk 220 g (5,5 mol) nátrium-hidroxidot. A nátronlúgot 10 °C-ra hűtjük, hozzáadunk 526 g (5,0 mol) amino-acetaldehid-dimetil-acetált és 50 mg 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxil (gyök-inhibitor). Ehhez az oldathoz lassan, 3,5 óra alatt 10 °C-on hozzáadunk 548,6 g (5,5 mol) metakrilsav-kloridot. A hozzáadás befejezése után a pH-érték lassan 7,2-re csökken, és gázkromatográfiával már nem mutatható ki amin. A reakcióelegyet 500 ml pterol-éterrel extraháljuk, hogy a szennyeződések eltávolítsuk, a vizes fázist konyhasóval telítjük, és háromszor 500 ml terc-butil-metil-éterrel extraháljuk. A szerves fázist magnézium-szulfáttal szárítjuk, leszűrjük, és rotációs bepárlóval bepároljuk. A kapott 882,2 g sárgás olajat Ultraturax segítségével lassan 2000 ml petroléterbe -10 °C-on bekeverjük. A termék kristályosodik, leszűrjük és megszáritjuk. 713,8 g metakrilamido-acetaldehid-dimetil-acetált kapunk (az elméleti mennyiség 86%-a), olvadáspont 30–32 °C, gázkromatográfia szerint a termék 99,7%-os.

12. példa

Egy keverővel és hűtéssel ellátott egyliteres reaktorban 40 g (1,0 mol) nátrium-hidroxidot feloldunk 100 g vízben és 200 g jégben. A nátronlúgot 10 °C-ra hűtjük, hozzáadunk 105,1 g (1,0 mol) amino-acetaldehid-dimetil-acetált és 10 mg 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxil inhibitor. Ehhez az oldathoz lassan, 2 óra alatt, 10 °C-on hozzáadunk 99,5 g (1,1 mol) akrilsav-kloridot. A pH-érték lassan csökken, és végül pH=7-re áll be. Gázkromatográfia alapján amin már nem mutatható ki. A reakcióelegyet konyhasóval telítjük, és háromszor 200 ml terc-butil-metil-éterrel extraháljuk. A szerves fázist szárítjuk, szűrjük, és rotációs párolón bepároljuk. A kapott olajat petrol-éterrel háromszor extraháljuk, és ezt követően ismét rotációs párolón szárítjuk. 130 g akril-amido-acetaldehid-dimetil-acetált kapunk (az elméleti mennyiség 81%-a) olaj formájában, gázkromatográfia szerint a termék 99%-os.

13. példa

Általános előállítási módszer PVA és acetálok vagy aldehidek reakciójához magas acetáttartalmú reakciótermékek előállításához.

Egy kétliteres, keverővel és hőmérővel ellátott, két-köpenyes reaktorba helyezünk 300 g PVA-t (például Moviol Hoechst 4–88), hozzáadunk 800 g ionmentesí-

tett vizet, és keverés mellett 95 °C-ra melegítjük. Egy óra múlva minden tisztára feloldódik, és az oldatot 20 °C-ra hűtjük. Hozzáadunk 27 g (0,155 mol) metakril-amido-acetaldehid-dimetil-acetált (a 11. példából), 440 g ecetsavat, 100 g tömény sósavat (37%) és annyi ionmentesített vizet, hogy összesen 2000 g reakcióoldat keletkezzen (a konkrét esetben: 333 g). Az elegyet 20 órán keresztül 20 °C-on keverjük, az acetáttartalom változása az ecetsav titrálásával határozható meg.

10 Az elválasztás ultraszűrőssel történhet: a reakcióelegyet 15 °C-ra hűtjük, és vizes NaOH-val (5%) pH=3,6-re állítjuk be. A polimeroldatot 0,45 µm szűrőn leszűrjük, és ultraszűrőssel tisztítjuk. Az ultraszűrés a Filtron cég 1 KD-Omega-Membran szűrőjével történik. Az ultraszűrést 0,004% maradék konyhasó tartalomig folytatjuk. A tisztítás befejezése előtt az oldatot 0,1 N nátronlúggal pH=7-re állítjuk be. Töményítés után 1995 g 14,54%-os polimeroldatot kapunk (az elméleti mennyiség 92%-a); nitrogéntartalom (Kjendahl-meghatározás)=0,683%, acetáttartalom (meghatározás hidrolízissel)=2,34 mAe/g, inherens viszkozitás: 0,310, ket-tős kötések: 0,5 mAe/g (meghatározás mikrohidralissal), szabad hidroxicsoportok (meghatározás reacetilezéssel): 15,3 mAe/g, GPC-analízis (vízben): 25 MS (moltömeg szerinti moltömeg)=19 101, MN (szám szerinti moltömeg)=7522, MS/MN=2,54.

30 Az elválasztás kicsapattással is történhet: A reakcióelegyet trietil-aminnal pH=3,6-ra állítjuk be, és acetonban 1:10 térfogatarányban kicsapattjuk. A csapadékot leválasztjuk, kétszer etanollal és egyszer acetonnal diszpergáljuk, és szárítjuk. Az így kapott termék ugyanazokkal a tulajdonságokkal rendelkezik, mint az ultraszűrőssel kapott.

14. példa

Általános előállítási módszer PVA és acetálok vagy aldehidek reakciójához alacsony acetáttartalmú reakciótermékek előállításához.

40 Egy kétliteres, keverővel és hőmérővel ellátott, két-köpenyes reaktorba helyezünk 300 g PVA-t (például Moviol HCecht 4–88), és hozzáadunk 800 g ionmentesített vizet, és keverés mellett 95 °C-ra melegítjük. Egy óra múlva minden tisztára feloldódik, és az oldatot 20 °C-ra hűtjük. Hozzáadunk 27 g (0,155 mol) metakril-amido-acetaldehid-dimetil-acetált (a 11. példából), 200 g tömény sósavat (37%) és annyi ionmentesített vizet, hogy összesen 2000 g reakcióoldat keletkezzen (a konkrét esetben: 673 g). Az elegyet 20 °C-on keverjük. 20 óra múlva a reakcióoldat mintáját NaOH-dal titráljuk, és meghatározzuk a PVA hidrolízisfokát: 45 HCl=1,034 mAe/g, ecetsav=0,265 mAe/g, ami megfelel 3,5 mol% maradék acetátnak. A reakcióelegyet még két órán keresztül 25 °C-on tovább keverjük, és újra titráljuk: HCl=1,034 mAe/g, ecetsav=0,277 mAe/g, ami 50 2,93 mol% maradék acetátnak felel meg.

60 Az elválasztás ultraszűrőssel történhet: A reakcióelegyet 15 °C-ra hűtjük, és vizes NaOH-dal (5%) pH=7-re állítjuk be. A polimeroldatot 0,45 µm szűrőn leszűrjük, és ultraszűrőssel tisztítjuk. Az ultraszűrés a Filtron cég 1 KD Omega Membran szűrőjével történik.

Az ultraszűrést 0,002% maradék konyhasótartalomig folytatjuk. 1800 g 14,02%-os polimeroldat keletkezik (az elméleti mennyiség 86%-a); nitrogéntartalom (Kjendahl-meghatározás)=0,741%, acetáttartalom (titrálás után)=0,605 mAe/g, ami 2,91 mol%-nak felel meg, inherens viszkozitás: 0,327, kettős kötések: 0,61 mAe/g (meghatározás mikrohidrálással), szabad hidroxicsoportok (meghatározás reacetilezéssel): 18,13 mAe/g, GPC-analízis (vízben): MS=22 007, MN=9743, MS/MN=2,26.

Az elválasztás kicsapatással is történhet: a reakcióelegyet trietil-aminnal pH=3,6-ra állítjuk be, és acetonban 1:10 térfogatarányban kicsapatjuk. A csapadékot leválasztjuk, kétszer etanollal és egyszer acetonnal diszpergáljuk, és szárítjuk. Az így kapott termék az ultraszűréssel kapottal összehasonlítható.

15. példa

Kontaktlencsék előállítása

A következőkben felsorolt polimerek 30%-os oldatát elkeverjük 0,3% (a polimertartalomra vonatkoztatva) Irgacure 2959 fotoiniciátorral. Polipropilénből készült átlátszó kontaktlencseformában az oldatokat egy 200 W-os Oriel UV-lámpával (150 mW/cm²) 6 másodpercen keresztül megvilágítjuk. A lencsét eltávolítjuk a formából. Átlátszóak, és a következőkben felsorolt tulajdonságokkal rendelkeznek.

15a)–15j) példa: PVA (4–88) Moviol Hoechst reakciótermékei, 12 mol% maradék acetát, MS=19 115, MN=7887, MS/MN=2,43, inherens viszkozitás=0,358, a 13., illetve 14. példa előállítási módszere szerint, elválasztás ultraszűréssel:

15a): 30 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 13. példa szerint, hozzáadott ecetsav: 700 g, inherens viszkozitás: 0,278,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 1,34%,
Acetáltartalom: 0,96 mAe/g,
Acetáttartalom: 19 mol%,
MS: 17 412, MN: 6273,
MS/MN: 2,77

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 38,4%-ra változik.

15b): 24 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 13. példa szerint, hozzáadott ecetsav: 300 g, inherens viszkozitás: 0,329,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 0,64%,
Acetáltartalom: 0,45 mAe/g,
Acetáttartalom: 9 mol%.

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 29,5%-ra változik.

15c): 24 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 13. példa szerint, hozzáadott ecetsav: 700 g, inherens viszkozitás: 0,331,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 0,58%,
Acetáltartalom: 0,42 mAe/g,
Acetáttartalom: 17,5 mol%,
MS: 18 861, MN: 8051,
MS/MN: 2,34,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 27,6%-ra változik.

15d): 30 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 13. példa szerint, hozzáadott ecetsav: 500 g, inherens viszkozitás: 0,327,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 0,753%,
Acetáltartalom: 0,54 mAe/g,
Acetáttartalom: 12,5 mol%,
MS: 19 463, MN: 8064,
MS/MN: 2,41,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 30,0%-ra változik.

15e): 56 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 13. példa szerint, hozzáadott ecetsav: 1000 g,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 1,208%,
Acetáltartalom: 0,86 mAe/g,
Acetáttartalom: 26 mol%,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 36,7%-ra változik.

15f): 24 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 14. példa szerint, ecetsav-hozzáadás nincs, inherens viszkozitás: 0,321,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 0,659%,
Acetáltartalom: 0,46 mAe/g,
Acetáttartalom: 5,9 mol%,
MS: 27 121, MN: 6490,
MS/MN: 4,18,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 30,0%-ra változik.

15g): 48 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 14. példa szerint, ecetsav-hozzáadás nincs,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 1,23%,
Acetáltartalom: 0,88 mAe/g,
Acetáttartalom: 6,6 mol%,
MS: 18 833, MN: 7047,
MS/MN: 2,66,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 36,7%-ra változik.

15h): 27 g acetál a 11. példából, előállítási módszer a 14. példa szerint, ecetsav-hozzáadás nincs, inherens viszkozitás: 0,31,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 0,638%,
Acetáltartalom: 0,53 mAe/g,
Acetáttartalom: 2,9 mol%,
MS: 19 101, MN: 7522,
MS/MN: 2,54,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 30,0%.

15i): 31 g acetál a 12. példából, előállítási módszer a 14. példa szerint, ecetsav-hozzáadás nincs,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 1,41%,
Acetáltartalom: 1,00 mAe/g,
Acetáttartalom: 6,2 mol%,
MS: 19 101, MN: 7522,
MS/MN: 2,54,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 37,0%-ra változik.

15j): 23 g acetál a 12. példából, előállítási módszer a 14. példa szerint, ecetsav-hozzáadás nincs, inherens viszkozitás: 0,352,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 0,62%,
Acetáltartalom: 0,44 mAe/g,
Acetáttartalom: 5,8 mol%,

15k)–15l) példa: PVA (8–88) Moviol Hoechst reakciótermékei, 12 mol% maradék acetát, MS=49 000, MN=19 600, MS/MN=2,5, inherens viszkozitás=0,546, a 13. példa előállítás módszere szerint, elválasztás ultraszűréssel.

15k): 53 g acetát a 11. példából, hozzáadott ecetsav: 400 g,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 1,31%,
Acetáltartalom: 0,94 mAE/g,
Acetáttartalom: 3,9 mol%,

15l): 30 g acetát a 11. példából, hozzáadott ecetsav: 490 g, inherens viszkozitás: 0,495,

Prepolimer adatai (szól): N-tartalom: 0,747%,
Acetáltartalom: 0,54 mAE/g,
Acetáttartalom: 13,6 mol%,
MS: 44 334, MN: 17 293,
MS/MN: 2,56,

Szilárdanyag-tartalom: Szól állapotban 30%, gél állapotban 30,5%-ra változik.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Prepolimer, ami egy legalább 2000 molekulatömegű poli(vinil-alkohol) származéka, *azzal jellemezve*, hogy a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva körülbelül 0,5 – körülbelül 80% (I) általános képletű egységet tartalmaz –, ahol a képletben

R jelentése legfeljebb 8 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoport,

R¹ jelentése hidrogénatom vagy rövid szénláncú alkilcsoport,

p értéke 0 vagy 1,

q értéke 0 vagy 1,

R³ jelentése olefinesen telítetlen, kopolimerizálható, 2–8 szénatomos csoport,

R⁴ és R⁵ jelentése egymástól függetlenül 2–8 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoport; 6–12 szénatomos arilcsoport; telített, kétértékű, 6–10 szénatomos cikloalifás csoport; 7–14 szénatomos arilén-alkilén- vagy alkilén-arilén-csoport; vagy 13–16 szénatomos arilén-alkilén-arilén-csoport.

2. Az 1. igénypont szerinti prepolimer, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű egységben

R jelentése legfeljebb 6 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoport,

p értéke 0,

R³ jelentése 2–8 szénatomos alkenilcsoport,

a többi helyettesítők jelentése az 1. igénypontban megadott.

3. Az 1. igénypont szerinti prepolimer, *azzal jellemezve*, hogy

R jelentése legfeljebb 6 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoport,

p értéke 1,

q értéke 0,

R⁵ jelentése 2–6 szénatomos rövid szénláncú alkilén-csoport,

R³ jelentése 2–8 szénatomos alkenilcsoport,

R¹ és R⁴ jelentése az 1. igénypontban megadott.

4. Az 1. igénypont szerinti prepolimer, *azzal jellemezve*, hogy

R jelentése legfeljebb 6 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoport,

5 p értéke 1,

q értéke 1,

R⁴ jelentése 2–6 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoport; helyettesítetlen vagy rövid szénláncú alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport; helyettesítetlen vagy rövid szénláncú alkilcsoporttal helyettesített ciklohexilén- vagy ciklohexilén-(rövid szénláncú alkilén)-csoport; fenilén-(rövid szénláncú alkilén)-csoport; (rövid szénláncú alkilén)-fenilén- vagy fenilén-(rövid szénláncú alkilén)-fenilén-csoport,

R⁵ jelentése 2–6 szénatomos rövid szénláncú alkilcsoport,

R³ jelentése 2–8 szénatomos alkenilcsoport,

R¹ jelentése az 1. igénypontban megadott.

20 5. Az 1. igénypont szerinti prepolimer, *azzal jellemezve*, hogy a poli(vinil-alkohol) hidroxilcsoportjainak számára vonatkoztatva körülbelül 1–körülbelül 15% (I) általános képletű egységet tartalmaz.

25 6. Polimer, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti prepolimer fénnel, egy további viniles komonomer jelenlétében vagy távollétében végzett térhálósításával állítottuk elő.

7. A 6. igénypont szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy egy, lényegében tiszta formában lévő, 1. igénypont szerinti prepolimer fénnel, egy további viniles komonomer jelenlétében vagy távollétében végzett térhálósításával állítottuk elő.

30 8. A 7. igénypont szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy a prepolimert 1–10-szeri ultraszűréssel alakítjuk lényegében tiszta formájúvá.

35 9. A 6. igénypont szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti prepolimer fénnel, egy további viniles komonomer távollétében végzett térhálósításával állítottuk elő.

40 10. A 6. igénypont szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti prepolimer fénnel, egy további viniles komonomer 1 (I) általános képletű egységre számított 0,5–80, előnyösen 1–30, legelőnyösebben 5–20 egységnyi mennyiségének jelenlétében végzett térhálósításával állítottuk elő.

45 11. Eljárás egy 6. igénypont szerinti polimer előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti prepolimert egy további viniles komonomer jelenlétében vagy távollétében fénnel térhálósítunk.

50 12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a prepolimert lényegében tiszta formában alkalmazzuk.

55 13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a prepolimert 1–10-szeri ultraszűréssel alakítjuk lényegében tiszta formájúvá.

14. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldatban, különösen vizes oldatban hajtjuk végre.

60 15. Formatest, amely lényegében egy 6. igénypont szerinti polimerből áll.

16. A 15. igénypont szerinti formatest, *azzal jellemezve*, hogy az egy kontaktlencse.

17. Eljárás egy 15. igénypont szerinti formatest előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti prepolimert egy további viniles kopolimer jelenlétében vagy távollétében egy zárt formában fénnel térhálósítunk.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy 1. igénypont szerinti prepolimert egy további viniles kopolimer jelenlétében vagy távollétében egy zárt kontaktlencse formában, „full-mold” eljárással fénnel térhálósítva egy 16. igénypont szerinti kontaktlencsét állítunk elő.

