

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 924592 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **924592**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08G 61/06
G02C 7/04**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.10.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.10.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.04.1993**

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

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

14.10.1991 CH 3003/91

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • CIBA-GEIGY AG, TOWN UNKNOWN, SVEITSI, (CH)

2 • Max-Planck-Gesellschaft Zur Förderung Der Wissenschaften E.V., Bunsenstrasse 10, 3400 Göttingen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Herbrechtsmeier, Peter, Königstein, SAKSA, (DE)

2 • Schäfer, Horst, Germany, SAKSA, (DE)

3 • Seiferling, Bernhard, Goldbach, SAKSA, (DE)

4 • Schlüter, Arnulf-Dieter, BRD, SAKSA, (DE)

5 • Bothe, Harald, BRD, SAKSA, (DE)

6 • Freudenberger, Rainer, BRD, SAKSA, (DE)

(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

Propellaaneja sisältävät kopolymeerit ja niistä valmistetut piilolinssit

Kopolymerer innehållande propellaner och kontaktlinser därav

Propellaaneja sisältävät kopolymeerit ja niistä valmistetut piilolinssit

Tämä keksintö koskee propellaaneihin perustuvia kopolymeerejä, menetelmiä niiden valmistamiseksi, piilolinssejä, jotka koostuvat osittain tai olennaisesti tällaisista kopolymeereistä, menetelmiä näiden piilolinssien valmistamiseksi ja mainittujen kopolymerien käyttö piilolinssien tai muiden esineiden valmistamiseksi.

Keksinnön mukaisille piilolinsseille, kuten myös niiden perustana oleville kopolymeereille on tunnusomaista komoneerien valinnasta riippuen hyvä kovuus tai veden imeytyminen. Joka tapauksessa niiden hapen läpipäästökyky on hyvä.

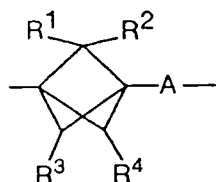
Nämä edut saadaan aikaan siten, että kopolymerien valmistamiseksi käytetään monomeerejä, jotka sisältävät trisyklisen rengasjärjestelmän. Tässä rengasjärjestelmässä kysymys on [1.1.1]propellaaneista. Propellaanien lisäksi käytetään yhtä tai useampaa kopolymeroitavaa vinyylimonomeeriä, kuten esim. siloksaanimonovinyyli­komponentteja, siloksaanioligovinyyli­komponentteja, hydrofobisia vinyyli­komponentteja, kuten fluoripitoisia vinyyliyhdisteitä tai vinyyliyhdisteitä, joissa on kookas hiilivetytähde, tai hydrofiilisiä vinyyli­komponentteja.

Kopolymeroitavat vinyylimonomeerit ovat etenkin akrylaatteja tai metakrylaatteja. Mitkä niistä kopolymeroidaan propellaanien kanssa, riippuu pitkälti muodostettavien kopolymerien ja piilolinssien halutuista ominaisuuksista. Siten kookkaita hiilivetytähdeitä sisältävät vinyylimonomeerit parantavat kovuutta ja turpoavissa järjestelmissä jäykkyyttä. Kookkaiden ryhmien johdosta tällaiset tuotteet ovat pitkälti amorfisia. Tämä on etenkin edullista hyvän läpinäkyvyyden ja hapen läpäisevyyden suhteen. Eräs toinen

läpäisevyyden parannus voidaan saada aikaan käyttämällä siloksaanipitoisia vinyyli­komponentteja tai fluoripitoisia vinyyli­komponentteja. Sitä vastoin hydrofiiliset vinyyli­komponentit saavat aikaan komonomeereinä sen, että saadaan hyvin kostuvia kopolymeerejä tai piilolinsssejä. Hydrofiilisten komonomeerien korkeammassa konsentraatiossa voi esiintyä tuotteiden konsentraatiosta riippuvaista vesiliu­koisuutta. Verkouttamalla saadaan sitä vastoin tällaisessa tapauksessa turpoavia kopolymeerejä tai piilolinsssejä.

Propellaa­nit voidaan kopolymerisoida vinyylimonomeerien kanssa ja ne muodostavat tällöin etenkin 1:1-additiotuo­teita, joissa vuorottelevat yksiköt, jotka muodostetaan propellaa­nista, ja yksiköt, jotka muodostetaan vinyylimo­nomeeristä. Muutamat tällaiset kopolymeerit ovat jo tun­nettuja. Siten on esim. esitetty akryylinitriilin kanssa muodostettu kopolymeeri julkaisussa K. Opitz ja A.-D. Schlüter, Angew. Chemie 101, 513 (1989), edelleen maleii­nihappoanhydridin kanssa muodostettu kopolymeeri julkai­lussa J.-M. Gosau ja A.-D. Schlüter, Chem. Ber. 123 (1990) 2449. Mainituille kopolymeereille ei ole tähän asti tullut tunnetuksi mitään teknisiä käyttötarkoituksia.

Tämän keksinnön olennainen päämäärä on kohdistettu siihen, että osittain jo tunnettuja kopolymeerejä voidaan käyttää piilolinssien valmistamiseksi. Keksinnön ensimmäinen suo­ritusmuoto koskee siten piilolinssiä, joka on valmistettu kopolymeeristä, joka sisältää kaavan I



(I)

mukaisia yksikköjä, jossa kaavassa R¹ ja R² merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, alkyyliä, alkoksialkyyliä,

organosilyylialkyyliä tai organosilyyliä, R^3 ja R^4 merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista, korkeintaan 8 hiiliatomia sisältävää alkyleenitähdettä, ja A merkitsee kaksiarvoista substituotua 1,2-etyleenitähdettä, joka muodostuu kopolymeroitavasta vinyylimonomeeristään, että vinyylidiksoissidos on korvattu yksinkertaisella sidoksella.

Tämän keksinnön puitteissa käytetyillä yleisillä käsitteillä on etenkin seuraava merkitys:

Tähteet ja ryhmät, jotka on merkitty käsitteellä "alempi", kuten alempialkyyli, alempialkoksi jne., tarkoittavat ryhmiä ja tähteitä, joissa on korkeintaan 7 hiiliatomia, etenkin korkeintaan 4 hiiliatomia.

Alkyyli on etenkin korkeintaan 15 hiiliatomia sisältävä alkyyli, etenkin alempialkyyli ja se merkitsee esim. metyyliä, etyyliä, propyyliä, butyyliä, tert.-butyyliä, pentyyliä, oktyyliä tai dekyyliä.

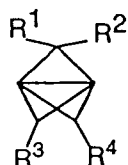
Alkoksi on etenkin alempialkoksi ja se merkitsee esim. metoksia, etoksia, propoksia, butoksia tai tert.-butoksia. Alkoksiaalkyyli merkitsee etenkin kaikkiaan 14, etenkin korkeintaan 10 hiiliatomia sisältävää alempialkoksiaalempialkyyliä. Esimerkkeinä tästä mainittakoon metoksimetyyli, etoksietyyli, etoksibutyli ja propoksibutyli.

Organosilyylialkyyli on etenkin yhden tai useamman kerran trialempialkyylisilyylillä, esim. trimetyylisilyylillä, tai fenyylidialempialkyylisilyylillä, esim. fenyylidimetyylisilyylillä substituotu alempialkyyli. Esimerkkeinä mainittakoon trimetyylisilyylimetyyli, trimetyylisilyylietyyli, trimetyylisilyylibutyli, trietyylisilyylietyyli, tert.-butyylidimetyylisilyylietyyli, tert.-butyylidimetyylisilyylimetyyli tai fenyylidimetyylisilyylimetyyli.

Organosilyyli on etenkin yhden tai useamman kerran tri-alempialkyyllillä, esim. trimetyyllillä tai fenyyli-alempialkyyllillä, esim. fenyyli-alempialkyyllillä substituoitu pii. Esimerkkeinä mainittakoon trimetyyllisilyyli, trietyyllisilyyli, tert.-butyyli-alempialkyyllisilyyli tai fenyyli-alempialkyyllisilyyli.

Tähteillä R^3 ja R^4 yhdessä muodostettu kaksiarvoinen, korkeintaan 8 hiiliatomia sisältävä alkyleenitähde on etenkin alempialkyleenitähde, joka erottaa 2 - 5 hiiliatomilla, etenkin 3 tai 4 hiiliatomilla toisistaan ne molemmat atomit, joihin R^3 ja R^4 ovat sitoutuneet. Esimerkkeinä mainittakoon 1,3-propyleeni, 1,3-butyleeni, 1,4-butyleeni, 3-metyyli-1,5-pentyleeni tai 1,5-pentyleeni.

Monomeerit, joista lähdetään kaavan I mukaisen bisyklisen osan valmistamiseksi keksinnön mukaisia kopolymeerejä tai piilolinssejä varten, ovat kaavan II



(II)

mukaisia yhdisteitä, joissa tähteillä R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 on kaavan I yhteydessä esitetty merkitys. Nämä yhdisteet, niin kutsutut [1.1.1]propellaanit, ovat sinänsä tunnettuja ja ne voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla.

Edullisia kaavan II mukaisia yhdisteitä, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisesti, ovat sellaiset, joissa R^1 ja R^2 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, alempialkyyliä tai alempialkoksia-alempialkyyliä ja R^3 ja R^4 merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista alempialkyleenitähdettä.

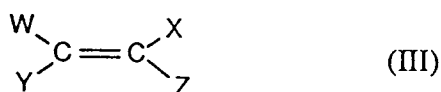
Etenkin edullisia keksinnön mukaisesti käyttökelpoisia kaavan II yhdisteitä ovat sellaiset, joissa R^1 ja R^2 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä tai alempialkyyliä ja R^3 ja R^4 merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista alempialkyleenitähdettä, joka erottaa 2 - 5 hiiliatomilla, etenkin 3 tai 4 hiiliatomilla toisistaan ne molemmat atomit, joihin R^3 ja R^4 ovat sitoutuneet.

Aivan erityisen edullisia keksinnön mukaisesti käyttökelpoisia kaavan II mukaisia yhdisteitä ovat sellaiset, joissa R^1 merkitsee vetyä, R^2 merkitsee vetyä tai alempialkyyliä ja R^3 ja R^4 merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista alempialkyleenitähdettä, joka erottaa 3 tai 4 hiiliatomilla toisistaan ne molemmat atomit, joihin R^3 ja R^4 ovat sitoutuneet.

Edellä kaavan II mukaisille yhdisteille esitetyt edulliset merkitykset koskevat myös kaavan I mukaisia kopolymeerejä ja piilolinssejä, jotka sisältävät kaavan I mukaisia kopolymeerejä.

Kopolymeroitavalla vinyylimonomeerillä tarkoitetaan tämän keksinnön puitteissa etenkin monomeeriä, joka sisältää vinyyliryhmän ja mainittiin jo kopolymeraattien yhteydessä, joita käytetään piilolinsseihin. Vinyyliryhmällä ei tarkoiteta tässä yhteydessä yksinomaan vinyyliryhmittymää " $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ", vaan yleensä jokaista ryhmittymää, jossa on hiili-hiili-kaksoissidos. Vinyylimonomeereissä sanaosan "vinyyli" erityisen edullisia merkityksiä selviää kaavan III mukaisten yhdisteiden yhteydessä esitettävistä selityksistä. Kopolymeroitavia vinyylimonomeerejä tämän keksinnön merkityksessä on julkaistu jo esimerkiksi julkaisuissa EP-A-374,752, EP-A-417,235 ja EP-A-455,587.

Etenkin monomeerit, joista lähdetään kaavan I mukaisen osan A valmistamiseksi keksinnön mukaisia kopolymeerejä tai piilolinssejä varten, ovat kaavan III



mukaisia yhdisteitä, jotka, kirjaimella A symbolisoituna, liitetään osakaavan IV



muodossa kaavan I mukaiseen kopolymeeriin, jolloin substituentteilla W, X, Y ja Z on seuraavat merkitykset: kolme näistä substituentteista merkitsee vetyä ja neljäs substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen tähde tai aryyli, tai kaksi näistä substituentteista merkitsee vetyä, kolmas merkitsee alempialkyyliä ja neljäs substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen tähde tai aryyli, tai kaksi näistä substituentteista merkitsee vetyä ja molemmat muut substituentit muodostavat yhdessä hiilivetysillan, joka on kesketytymätön tai katkaistu yhdellä tai kahdella heteroatomilla, tai molemmat muut substituentit merkitsevät toisistaan riippumatta asyyliä. Kaavan III mukaiset monomeerit ovat joko hydrofiilisiä vinyylimonomeerejä tai hydrofobisia vinyylimonomeerejä.

Aryyli merkitsee etenkin 6 - 15 hiiliatomia sisältävää aromaattista hiilivetytähdettä, kuten fenyyliä tai fenyyliä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla, etenkin korkeintaan kolmella tähteellä, kuten alempialkyyllillä, alempialkoksilla, halogeenilla, aminolla tai hydroksilla. Esimerkkeinä ovat fenyyli tai tolyyli.

Halogeeni merkitsee etenkin klooria, bromia tai fluoria, mutta se voi olla myös jodi.

Heterosyklinen tähde on etenkin 5- tai 6-jäseninen aro-
maattinen tai tyydyttynyt rengas, jossa on yksi tai kaksi
heteroatomia, kuten happi- tai typpiatomia, etenkin yksi
tai kaksi typpiatomia. Tähän kuuluvat myös laktaamit.

Hiilivetysilta, joka on keskeytymätön tai katkaistu yhdel-
lä tai kahdella heteroatomilla, merkitsee etenkin alempi-
alkyleeniä tai hapella tai typellä katkaistua alempialky-
leeniä. Typellä katkaistu alempialkyleeni voi olla myös
substituoitu, esim. alempialkyyllillä. Esimerkkeinä ovat
1,3-propyleeni, 2-atsa-1,3-propyleeni tai N-metyyli-2-at-
sa-1,3-propyleeni.

Asyyli merkitsee karboksia, aroyyliä, sykloalkanoyyliä tai
alkanoyyliä ja etenkin karboksia, substituimatonta tai
substituotua aryylioksikarbonyyliä, substituimatonta tai
substituotua sykloalkyylioksikarbonyyliä tai substituo-
imatonta tai substituotua alkoksikarbonyyliä.

Aroyyli merkitsee esimerkiksi bentsoyyliä tai yhdellä tai
useammalla, etenkin korkeintaan kolmella tähteellä, kuten
alempialkyyllillä, alempialkoksilla, halogeenilla tai hyd-
roksilla substituotua bentsoyyliä, mutta se voi merkitä
myös fenyyliisulfonyyliä tai fenyylioksisulfonyyliä sekä
alempialkyyllillä, alempialkoksilla, halogeenilla tai hyd-
roksilla substituotua fenyyliisulfonyyliä tai fenyylioksi-
sulfonyyliä.

Alkanoyyli merkitsee etenkin alempialkanoyyliä ja se on
esim. asetyyli, propanoyyli tai butanoyyli.

Sykloalkanoyyli on etenkin korkeintaan 8 hiiliatomia si-
sältävä sykloalkyylioksikarbonyyli ja merkitsee esim. syk-
loheksyylioksikarbonyyliä.

Substituimaton alkoksikarbonyyli on etenkin alempialkok-
sikarbonyyli ja merkitsee esim. metoksikarbonyyliä, etok-

sikarbonyyliä, propyylioksikarbonyyliä, butoksikarbonyyliä, tert-butoksikarbonyyliä, tert-butyyylimetyylioksikarbonyyliä tai 2-etyyliheksyylioksikarbonyyliä.

Substituoimaton aryylioksikarbonyyli on etenkin fenyylioksikarbonyyli.

Substituoitu aryylioksikarbonyyli on etenkin yhdellä tai useammalla, etenkin korkeintaan kolmella tähteellä, kuten alempialkyyllillä, alempialkoksilla, halogeenilla tai hydroksilla substituoitu fenyylioksikarbonyyli.

Substituoitu alkoksikarbonyyli on substituoitu etenkin hydrofobisilla ryhmillä, kuten halogeenilla, esim. fluorilla, siloksaaniryhmillä tai hydrofiilillä ryhmillä, kuten hydroksilla, aminolla, mono- tai dialempialkyyliaminolla. Substituoidun alkoksikarbonyylin, kuten myös substituoidun aryylioksikarbonyylin ja substituoidun sykloalkyylioksikarbonyylin merkityksiä esitetään viitteellisesti seuraavassa kaavan III mukaisten erityisesti sopivien vinyyli- ja akrylaattimonomeerien selityksessä.

Keksinnön mukaisesti käyttökelpoiset hydrofiiliset vinyyli- ja akrylaattimonomeerit ovat etenkin kaavan III mukaisia akrylaatteja ja metakrylaatteja, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka on sidottu hapen kautta tähteeseen Z^2 , ja Z^2 merkitsee vesiliukoiseksi tekevällä ryhmällä, kuten karboksilla, hydroksilla tai tert-aminolla, esim. tert-alempialkyyliaminolla, jossa on 1 - 7 hiiliatomia alempialkyyli- tai alkyyliryhmää kohden, 2 - 100 toistuvaa yksikköä, etenkin 2 - 40 toistuvaa yksikköä sisältävällä polyetyleenioksidiryhmällä tai sulfaatti-, fosfaatti-, sulfonaatti- tai fosfonaattiryhmällä yhden tai useamman kerran substituoitua, 1 - 10 hiiliatomia sisältävää hiilivetytähdettä, kuten esim. vastaavasti substituoitua alkyyl-, sykloal-

kyyli- tai fenyyli- tai tällöin tällaisten tähtien yhdis-
telmää, kuten fenyylialkyyliä tai alkyyli- sykloalkyyliä;
edelleen kaavan III mukaisia akryyliamideja ja metakryyli-
amideja, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee
vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee aminokarbonyyliä tai di-
alempialkyyliaminokarbonyyliä;

kaavan III mukaisia aryyliamideja ja metakryyliamideja, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee monosubstituoitua aminokarbonyyliä, joka on substituoitu jollakin edellä määritellyllä ryhmällä Z² tai alempialkyyllillä;

kaavan III mukaisia maleinaatteja ja fumaraatteja, joissa W ja X (tai W ja Z) merkitsevät vetyä ja Y ja Z (tai X ja Y) merkitsevät toisistaan riippumatta ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^2 on edellä määriteltä merkitys;

kaavan III mukaisia krotonaatteja, joissa W ja X merkitse-
vät vetyä, Y merkitsee metyyliä ja Z merkitsee ryhmää
-Z¹-Z², jossa tähteillä Z¹ ja Z² on edellä määritelty
merkitys;

kaavan III mukaisia vinyylieettereitä, joissa W, X ja Y merkitsevät vetyä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 merkitsee happea ja tähteellä Z^2 on edellä määriteltä merkitys;

kaavan III mukaisia vinyyli-substituoituja viisi- tai kuusijäsenisiä, yksi tai kaksi typpiatomia sisältäviä heterosyklejä sekä N-vinyylilaktaameja, kuten N-vinyyli-2-pyrrolidoni, joissa W, X ja Y merkitsevät vetyä ja Z merkitsee viisi- tai kuusijäsenistä heterosyklistä, yksi tai kaksi typpiatomia sisältävää tähdettä, sekä laktaamin typen kautta sidottua tähdettä, kuten 2-pyrrolidonin tähdettä; ja kaavan II mukaisia vinyylisesti tyydyttymättömiä, kaikkiaan 3 - 10 hiiliatomia sisältäviä karboksyylihappoja, kuten metakryylihappo, krotonihappo, fumaarihappo tai kanelihappo.

Etenkin edullisia ovat esim. hydroksilla substituoidut C_2 - C_4 -alkyyli(met)akrylaatit, viisi-...seitsemänjäseniset

N-vinyylilaktaamit, N,N-di-C₁-C₄-alkyyli(met)akryyliamidit ja vinyylisesti tyydyttymättömät, kaikkiaan 3 - 5 hiili-atomia sisältävät karboksyylihapot.

Käyttökelpoisia vesiliukoisia monomeerejä ovat: 2-hydroksietyyli-, 2- ja 3-hydroksipropyyli-, 2,3-dihydroksipropyyli-, polyetoksietyyli- ja polyetoksipropyyliakrylaattit ja -metakrylaattit sekä vastaavat akryyliamidit ja metakryyliamidit, akryyliamidi ja metakryyliamidi, N-metyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, bisasetoni-akryyliamidi, 2-hydroksietyyliakryyliamidi, dimetyyliakryyliamidi ja -metakryyliamidi sekä metyloliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, N,N-dimetyyli- ja N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaatti ja -metakrylaatti sekä vastaavat akryyliamidit ja metakryyliamidit, N-tert-butyyliaminoetyylimetakrylaatti ja -metakryyliamidi, 2- ja 4-vinyylipyridiini, 4- ja 2-metyyli-5-vinyylipyridiini, N-metyyli-4-vinyylipiperidiini, 1-vinyyli- ja 2-metyyli-1-vinyyli-imidatsoli, dimetyyliallyyliamiini ja metyyliallyyliamiini sekä para-, meta- ja orto-aminostyreeni, dimetyyliaminoetyylivinyylieetteri, N-vinyylipyrrolidoni ja 2-pyrrolidinoetyylimetakrylaatti, akryyli- ja metakryylihapot, itakonihapot, kanelihapot, krotonihapot, fumaarihapot, maleiinihapot ja niiden hydroksialempialkyyli- ja -diesterit, kuten 2-hydroksietyyli- ja di-(2-hydroksi)-etyylifumaraatti, -maleinaatti ja -itakonaatti, sekä 3-hydroksipropyyli-butyylifumaraatti ja di-polyalkoksyalkyyli-fumaraatti, -maleinaatti ja -itakonaatti, maleiinihapoanhydridi, N-metyyli-maleiinihapoimidi, natriumakrylaatti ja -metakrylaatti, 2-metakryloyylioksietyylisulfonihapot, 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihapot, 2-fosfatoetyylimetakrylaatti, vinyylisulfonihapot, fenyylivinyylisulfonaatti, natriumvinyylisulfonaatti, p-styreenisulfonihapot, natrium-p-styreenisulfonaatti ja allyylisulfonihapot, N-vinyylipyrrolidoni, N-vinyylipyridoni, N-vinylikaprolaktaami, edelleen kationisten monomeerien kvaternisoidut johdannaiset, jotka saadaan

kvaternoimalla valituilla alkylointiaineilla, esim. halogenoiduilla hiilivedyillä, kuten metyylijodidilla, bent-syylikloridilla tai heksadekyylikloridilla, epoksiedeilla, kuten glysidolilla, epikloorihydriinillä tai etyleenioksidilla, akryylihapolla, dimetyylisulfaattilla, metyyლისulfaattilla tai propaanisulfonylilla.

Tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisten vesiliukoisten monomeerien täydellinen luettelo on esitetty julkaisussa: R. H. Yocum ja E. B. Nyquist, Functional Monomers [funktionaaliset monomeerit], osa 1, s. 424 - 440 (M. Dekker, N.Y. 1973).

Edullisia hydrofiilisiä vinyylimonomeerejä ovat 2-hydroksietyylimetakrylaatti, N-vinyyli-2-pyrrolidoni, N,N-dimetyyliakryyliamidi sekä akryyli- ja metakryylihapo.

Hydrofobisina vinyylimonomeereinä, joita käytetään mahdollisesti keksinnön mukaisesti, tulevat kysymykseen esimerkiksi:

kaavan III mukaiset akrylaatit ja metakrylaatit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka on sidottu hapen kautta tähteeseen Z^3 , ja Z^3 merkitsee lineaarista tai haarautunutta alifaattista, sykloalifaattista tai aromaattista ryhmää, jossa on 1 - 21 hiiliatomia, kuten esim. vastaavasti substituoitua alkyyli-, sykloalkyyli- tai fenyylialkyyliä tai tällaisten tähteiden yhdistelmää, kuten fenyylialkyyliä tai alkyylisykloalkyyliä, joka voi sisältää eetteri- tai tioeetterisidoksia, sulfoksidi- tai sulfoniryhmiä tai karbonyyliryhmän, tai Z^3 on heterosyklinen ryhmä, joka sisältää happi-, rikki- tai typpiatomeja ja 5 tai 6 tai, mikäli se on bisyklinen, jopa 10 rengasatomia, tai polypropyeenioksidi- tai poly-n-butylenioksidiryhmä, jossa on 2 - 50 toistuvaa alkoksiyksik-

köä, tai Z^3 on alkyyliryhmä, jossa on 1 - 12 hiiliatomia ja joka sisältää halogeeniatomeja, etenkin fluoriatomeja, tai Z^3 on siloksaaniryhmä, jossa on 1 - 6 Si-atomia; kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee monosubstituoitua aminokarbonyyliä, joka on substituoitu jollakin edellä määritellyllä ryhmällä Z^3 ;

kaavan III mukaiset maleinaatit ja fumaraatit, joissa W ja X (tai W ja Z) merkitsevät vetyä ja Y ja Z (tai X ja Y) merkitsevät toisistaan riippumatta ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset itakonaatit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys ja Z merkitsee ryhmää $-CH_2-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset krotonaatit, joissa W ja X merkitsevät vetyä, Y merkitsee metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset vinyyliesterit, joissa W, Y ja X merkitsevät vetyä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka on sidottu hiilen kautta tähteeseen Z^3 , ja tähteellä Z^3 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset vinyylieetterit, joissa W, X ja Y merkitsevät vetyä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 merkitsee happea ja tähteellä Z^3 on edellä määritelty merkitys.

Edullisia ovat etenkin vinyylisesti tyydyttymättömien, 3 - 5 hiiliatomia sisältävien karboksyylihappojen C_1 - C_4 -alkyyliesterit tai C_5 - C_7 -sykloalkyyliesterit.

Sopivien hydrofobisten monomeerien esimerkkejä ovat: metyyli-, etyyli-, propyyli-, isopropyyli-, butyyli-, isobutyli-, tert-butyyli-, etoksietyyli-, metoksietyyli-,

bentsyyli-, fenyyli-, sykloheksyyli-, trimetyyllisykloheksyyli-, isobornyyli-, disyklopentadienyyli-, norbornyyli-metyyli-, sykloodekyyli-, 1,1,3,3-tetrametyyllibutyli-, n-butyli-, n-oktyli-, 2-etyyliheksyyli-, dekyli-, dodekyyli-, tridekyyli-, oktadekyyli-, glysidyyli-, etyyli-tyy-etyyli-, furfuryyli-, tri-, tetra- ja pentasiloksanyyli-propyyli-akrylaatit ja -metakrylaatit, sekä vastaavat amidit; N-(1,1-dimetyyli-3-oksobutyli)-akryyliamidi; mono- ja dimetyyli-fumaraatti, -maleaatti ja -itakonaatti; di-etyyllifumaraatti; isopropyyli- ja di-isopropyyli-fumaraatti ja -itakonaatti; mono- ja difenyyli- ja metyyli-fenyyli-fumaraatti ja -itakonaatti; metyyli- ja etyylikrotonaatti; metyyli-vinyylieetteri ja metoksietyyli-vinyylieetteri; vinyyliaasetaatti, vinyylipropionaatti, vinyylibentsoaatti, akryli-nitriili, vinylideenikloridi, styreeni, α -metyyli-styreeni ja tert-butyylistyreeni.

Edullisia hydrofobisia vinyylimonomeerejä ovat metyyli-metakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, isopropyyli-metakrylaatti, isobutyylimetakrylaatti, sykloheksyylimetakrylaatti tai näiden seos.

Edellä mainituista vinyylimonomeereistä on keksinnön yhteydessä mainittava etenkin kolme hydrofobisten vinyylimonomeerien erityistä tyyppiä, nimittäin siloksaanimonovinyyli-komponentit, fluoripitoiset vinyyliyhdisteet ja kookaan hiilivetytähteen sisältävät vinyyliyhdisteet.

Etenkin edullisia siloksaanimonovinyyli-komponentteja ovat kaavan III mukaiset yhdisteet, joissa X ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^4$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka on sidottu hapen kautta tähteeseen Z^4 , ja jossa Z^4 merkitsee yhden tai useamman kerran, esim. kolme - yhdeksän kertaa trialempialkyyli-silylioksilla substituoitua silyyli-alempialkyyliä. Silyyli-alempialkyyliillä tarkoitetaan tässä yhteydessä yhdellä

tai useammalla piiatomilla substituoitua alempialkyleeni-
tähdettä, jonka vapaat valenssit piiatomeissa on tyydytet-
ty etenkin alempialkyyilisilyylioksilla. Erityisesti koros-
tettavia yksittäisyhdisteitä ovat esimerkiksi tris(trime-
tyyllisiloksi)silyylipropyylimetakrylaatti ja tris(trime-
tyyllisiloksi)siloksi)silyylipropyylimetakrylaatti.

Etenkin edullisia fluoripitoisia vinyyliyhdisteitä ovat
kaavan III mukaiset yhdisteet, joissa W ja Y merkitsevät
vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee ryh-
mää $-Z^1-Z^5$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka on sidottu hapen kaut-
ta tähteeseen Z^5 , ja jossa Z^5 merkitsee fluorilla substi-
tuoitua alkyyliä, etenkin alempialkyyliä. Erityisiä esi-
merkkejä näistä ovat 2,2,2-trifluorietyyylimetakrylaatti,
2,2,3,3-tetrafluoripropyylimetakrylaatti, 2,2,3,3,4,4,5,5-
oktafluoripentyyylimetakrylaatti ja heksafluori-isopropyy-
limetakrylaatti.

Etenkin edullisia, kookkaan hiilivetytähteen sisältäviä
vinyyliyhdisteitä ovat kaavan III mukaiset yhdisteet,
joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai me-
tyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^6$, jossa Z^1 on $-COO-$,
joka on sidottu hapen kautta tähteeseen Z^6 , ja jossa Z^6
merkitsee alempialkyyllillä substituoitua sykloalkyyliä,
alempialkyyllillä substituoitua sykloalkyylialempialkyyliä,
substituimatonta tai alempialkyyllillä substituoitua di-
tai oligosykloalkyyliä, substituimatonta tai alempialkyy-
lillä substituoitua di- tai oligosykloalkyyli-alempialkyy-
liä tai vähintään yhden tert-butyyli-ryhmän sisältävää
 C_5-C_{10} -alkyyliä, joka on substituimaton tai sykloalkyy-
lillä substituoitu.

Alempialkyyllillä substituoitu sykloalkyyli Z^6 on esim.
vastaavasti substituoitu C_5-C_7 -sykloalkyyli, kuten syklo-
pentyyli, sykloheksyyli tai sykloheptyyli, joka on kul-
loinkin substituoitu yhdellä - viidellä alempialkyyli-ryh-

mällä. Substituentteina ovat edullisia C_1 - C_4 -alkyyli-ryhmät, etenkin metyyli. Etenkin sykloalkyyli Z^6 on substituoitu vähintään yhden kerran, etenkin useamman kerran 3-asemassa alempialkyyllillä. Erityisen sopiva on kaksi - neljä kertaa alempialkyyllillä, esim. metyyllillä substituoitu sykloheksyyli, esim. 3,5-dimetyylisykloheksyyli, 3,3,5-trimetyylisykloheksyyli tai 3,3,5,5-tetrametyylisykloheksyyli.

Alempialkyyllillä substituoitu sykloalkyylialempialkyyli Z^6 merkitsee edellä määriteltäviä tähteitä, jotka on sidottu alempialkyylin, etenkin metyylin kautta, siis esim. trimetyylisykloheksyyli-metyyliä, kuten 3,3,5-trimetyylisykloheksyyli-metyyliä.

Substituoimattomalla tai alempialkyyllillä substituoidulla di- tai oligosykloalkyyllillä Z^6 tarkoitetaan substituoimattomia tai alempialkyyllillä substituoituja di-, tri- tai tetrasyklisiä hiilivetytähteitä. Näissä tähteissä on rengasta kohden etenkin viisi tai kuusi rengasjäsentä. Rengasjäsenien summa on määrältään etenkin seitsemän - 12 hiiliatomia. Edullisia tähteitä Z^6 ovat esimerkiksi bisyklo[2.2.1]heptyyli, bisyklo[2.2.2]oktyyli, trisyklo[5.2.1.0^{2,6}]dekyyli, adamantyyli, bornyyli tai isobornyyli.

Substituoimaton tai alempialkyyllillä substituoitu di- tai oligosykloalkyylialempialkyyli Z^6 merkitsee edellisessä kappaleessa määriteltäviä tähteitä, jotka on sidottu alempialkyylin, etenkin metyylin kautta, siis esim. trisyklo[5.2.1.0^{2,6}]dekyylimetyyliä tai adamantyyli-metyyliä.

Vähintään yhden tert-butyyli-ryhmän sisältävä C_5 - C_{10} -alkyyli, joka on substituoimaton tai sykloalkyyllillä substituoitu, merkitsee etenkin tert-butyyli- C_1 - C_6 -alkyyliä, kuten tert-butyyli-metyyliä, 2-tert-butyyli-metyyliä tai 2-tert-butyyli-2-sykloheksyyli-metyyliä.

Erityisesti korostettavia yksittäisyhdisteitä ovat 3,3,5-trimetyylisykloheksyylimetakrylaatti, isobornyylimetakrylaatti, neopentyylimetakrylaatti ja trisyklo[5.2.1.0]dekyylimetakrylaatti.

Kaavan I mukaisia yksikköjä sisältävät kopolymeerit ja niistä valmistetut piilolinssit sisältävät mahdollisesti myös oligo-vinyylisiä komonomeerejä verkkoutusaineena.

Sopivia verkkoutusaineita ovat etenkin diolefiiniset monomeerit, esim. allyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, etyleeniglykoli-, dietyleeniglykoli-, trietyleeniglykoli-, tetraetyleeniglykoli- ja yleensä polyetyleenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, 1,4-butaanidioli- ja polynbutyleenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, propyleeniglykoli- ja polypropyleenioksidiglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, tiodietyleeniglykolidiakrylaatti ja -dimetakrylaatti, di-(2-hydroksietyyli)-sulfonidiakrylaatti ja -dimetakrylaatti, neopentyyliglykolidiakrylaatti ja -dimetakrylaatti, trimetylolipropaani-tri- ja -tetra-akrylaatti, pentaerytriitti-tri- ja -tetra-akrylaatti, divinyylibentseeni, divinyylieetteri, divinyylisulfoni, disiloksanyyli-bis-3-hydroksi-propyyliidiakrylaatti tai -metakrylaatti ja läheiset yhdisteet. Etenkin edullinen on etyleeniglykolidimetakrylaatti.

Verkkoutusaineina tulevat kysymykseen myös oligovinyylimakromeerit, esim. divinyylimakromeerit, joita on esitetty esim. julkaisussa US-A-4,136,250. Edelleen verkkoutusaineiksi soveltuvat keksinnön yhteydessä myös oligovinyylisiloksaaniyhdisteet, esim. bis(met)akryylioksi-alempialkyyli-siloksaanit, joissa on korkeintaan 10 piiatomia. Esimerkkeinä näistä mainittakoon 3,5-bis(3-metakryylioksisipropyyli)-3,5-bis(trimetyylisiloksi)-1,1,1,7,7,7-heksametyylitetrasiloksaani ja 1,3-dimetakryylioksisipropyyli-tetrametyylidisiloksaani.

Kaavan III mukaisille yhdisteille ja myös verkkoutusaineille edellä esitetyt edulliset merkitykset pätevät myös kaavan I mukaisille kopolymeereille ja kaavan I mukaisia kopolymeerejä sisältäville keksinnön mukaisille piilolinseille.

Kaavan III mukaiset yhdisteet ovat myös tunnettuja tai ne voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla.

Kaavan I mukaisia yksikköjä sisältävästä kopolymeeristä valmistettujen piilolinssien lisäksi tämä keksintö koskee myös perustana olevia kaavan I mukaisia kopolymeerejä, mikäli nämä ovat vielä uusia. Näitä ovat kaavan I mukaiset kopolymeerit lukuunottamatta tetrasyklo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]-oktaanin (kaavan II mukainen yhdiste, jossa R¹ ja R² merkitsevät vetyä ja R³ ja R⁴ merkitsevät yhdessä 1,3-propyleeniä) ja akryylnitriilin, trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaanin ja akryylnitriilin, 2-pentyyli-trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaanin ja akryylnitriilin sekä trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaanin ja maleiinihappoanhydridin välisiä 1:1-kopolymeerejä.

Kopolymeerit ovat tavanomaisesti vuorottelevia kopolymeerejä, joissa molemmat kaavassa I esitetyt osat ("A" ja propellaani) toistuvat säännöllisesti ilman, että näitä osia erotetaan muilla osilla toisistaan. Mukaan kuuluvat kuitenkin myös ternaariset tai kvaternaariset kopolymeerit sekä niistä valmistetut piilolinssit, jotka voidaan valmistaa esimerkiksi kahdesta erilaisesta kaavan II mukaisesta yhdisteestä ja kaavan III mukaisesta yhdisteestä, tai kaavan II mukaisesti yhdisteestä ja kahdesta erilaisesta kaavan III mukaisesta yhdisteestä. Tällaisissa kopolymeereissä voi olla puolestaan vuorottelevia rakenteita, esim. vuorottelevia möhkäleitä, jotka koostuvat propellaanista ja ensimmäisestä komonomeeristä sekä propellaanista ja toisesta komonomeeristä tai myös ensimmäisestä ja toi-

sesta komonomeeristä, tai tästä poikkeavia rakenteita, kuten esim. epäsäännöllisiä rakenteita tai propellaanista, ensimmäisestä ja toisesta komonomeeristä koostuvia kolmoissekvenssejä.

Keksinnön mukaisten kopolymeerien valmistus tapahtuu sinänsä tunnetulla tavalla. Siten kaavan II ja III mukaiset monomeerit voidaan kopolymeroida huoneen lämpötilassa sopivan liuottimen läsnäollessa. Sopiva liuotin on esimerkiksi hiillivety, kuten heksaani, bentseeni tai tolueeni, tai eetteri, kuten dietyylieetteri tai tetrahydrofuraani. Liuottimen poistamisen jälkeen saadaan näin esimerkiksi kalvo, joka voidaan muovata piilolinssiksi. Polymerointia voidaan nopeuttaa myös jollakin seuraavassa selitetyllä tavalla.

Keksinnön mukaiset polymeerit tuotetaan esim. valopolymeeroinnin, termisen polymeeroinnin tai radikaalikopolymeeroinnin avulla, joko massassa tai liuottimien pienien määrien läsnäollessa. Polymerointi suoritetaan tarkoituksenmukaisesti lämmössä, etenkin vapaita radikaaleja muodostavan initiaattorin läsnäollessa, esimerkiksi n. 30° - n. 105°C:n lämpötilassa. Nämä initiaattorit ovat etenkin peroksideja tai atsokatalysaattoreita, joiden puoliintumisaika on vähintään 20 minuuttia polymerointilämpötilassa. Käyttökelpoisten peroksiyhdisteiden tyypillisiä esimerkkejä ovat isopropyyliperkarbonaatti, tert-butyyliperoktoatti, bentsoyyliperoksidi, lauroyyliperoksidi, dekanoyyliperoksidi, asetyyliperoksidi, meripihkahappoperoksidi, metyylietyyliketoniperoksidi, tert-butyyliperoksiasetaatti, propionyyliperoksidi, 2,4-diklooribentsoyyliperoksidi, tert-butyyliperoksipivalaatti, pelargonyyliperoksidi, 2,5-dimetyyli-2,5-bis-(2-etyyliheksanoyyliperoksi)-heksaani, p-klooribentsoyyliperoksidi, tert-butyyliperoksibutyraatti, tert-butyyliperoksimaleiinihappo, tert-butyyliperoksiisopropylikarbonaatti ja bis-(1-hydroksisykloheksyyli)-peroksidi.

Atsoyhdisteitä ovat 2,2'-atso-bis-isobutyronitriili, 2,2'-atso-bis-(2,4-dimetyylivaleronitriili), 1,1'-atso-bis-(sykloheksaanikarbonitriili) ja 2,2'-atso-bis-(2,4-dimetyyli-4-metoksivaleronitriili).

Sopivia initiaattoreita ovat valoinitaattorit, bentsoiini-eetterit, Darocure-tyypit (Merck) tai Irgacure-tyypit (Ciba-Geigy).

Tällöin voidaan käyttää myös muita, vapaita radikaaleja muodostavia mekanismeja, kuten säteilytystä esim. röntgensäteillä, elektronisäteillä ja UV-säteilyllä.

Initiaattorimäärä voi olla 0,01 - 1,5 paino-% suhteessa kaavojen II ja III mukaisiin aineosiin, mutta etenkin se on 0,01 - 0,5 paino-%.

Polymerointiseokset voidaan polymeroida sinänsä tunnetulla tavalla, esimerkiksi sylinterimuotissa, esimerkiksi siten, että ne alistetaan suljetuissa sylinterimäisissä muoteissa (putkissa) lämpötilaohjelmaan, jossa lämpötilaa nostetaan asteittain 30°C:sta n. 100°C:seen. Lämpötila-asteet voivat olla esim. 5 - 10°C oloajan ollessa 1 - 12 tuntia lämpötilaa kohden. Tavanomaisia ovat kaksi- ja viisituntiset jaksot, mutta yksittäisiä lämpötiloja voidaan ylläpitää myös aina 20 tuntiin asti. Tavanomaisesti temperoidaan lopuksi 1 - 15 tuntia 80 - 130°C:n lämpötiloissa.

Myös keksinnön mukaisten piilolinssien valmistus voi tapahtua sinänsä tunnetulla tavalla. Tätä varten esim. kaavan II ja III mukaiset yhdisteet polymeroidaan sylinterimäisessä muotissa ja saatavat sauvat jaetaan muotista poistamisen jälkeen levyiksi tai napeiksi, jotka voidaan työstää edelleen mekaanisesti, etenkin sorvausmenetelmällä. Tämän lisäksi keksinnön mukaiset linssit voidaan valmistaa myös muiden sinänsä tunnettujen menetelmien mukai-

sesti, kuten valamalla staattisiin muotteihin, rotaatiovalumenetelmällä, puristamalla, syvävetämällä, lämpömuovamalla, sorvaamalla tai lasertyöstöllä. Nämä menetelmävaiheet ovat sinänsä tunnettuja eikä niitä siten tarvitse selittää lähemmin alan ammattihenkilölle.

Valmistus tapahtuu etenkin inertissä atmosfäärissä, kun se suoritetaan avoimissa muoteissa. Tunnetusti happi estää polymerointia ja johtaa pidentyneisiin polymerointiaikoihin. Jos polymeraatin muodostamiseksi käytetään suljettuja muotteja, niin muotit koostuvat edullisesti inerteistä materiaaleista, joilla on alhainen hapen läpipäästö ja tarttumattomia ominaisuuksia. Esimerkkeinä sopivista muottimateriaaleista mainittakoon polytetrafluorietyleni, kuten Teflon[®], silikonikumi, polyetyleni, polypropyleeni ja polyesteri, kuten Mylar[®]. Käytettäessä sopivaa päästöainetta voidaan käyttää myös lasista ja metallista koostuvia muotteja.

Valaminen staattisiin muotteihin voi tuottaa välittömästi piilolinssejä esimerkiksi silloin, kun käytetään muotteja, joissa on sisäkaarre ja ulkokaarre. Siten polymeroimalla kaavojen II ja III mukaiset yhdisteet sopivissa muoteissa voidaan valmistaa piilolinssejä suoraan ("full mold"-menetelmä) tai ainoastaan yhdellä valmiilla pinnalla ("semi mold"-menetelmä).

Rotaatiovalamista (spin casting) voidaan käyttää samoin keksinnön mukaisesti siten, että kaavojen II ja III mukaisten yhdisteiden liuos sijoitetaan muottiin rotaatiovalua varten, minkä jälkeen muotti saatetaan pyörimään. Tällöin liuotin haihtuu. Valmis piilolinssi, jonka mittoja voidaan ohjata muotin mitoilla, rotaationopeudella ja muottiin sijoitetun liuoksen viskositeetillä, jää tällöin muottiin.

Puristaminen tapahtuu keksinnön mukaisesti esim. muottipuristamalla kalvo keksinnön mukaisesta kopolymeeristä. Kopolymeeristä valmistettu kalvo voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla esimerkiksi valamalla kaavojen II ja III mukaisten yhdisteiden liuos.

Esim. edellä mainitulla tavalla valmistetusta kalvosta voidaan valmistaa piilolinssi sinänsä tunnetulla tavalla syvävetämällä tai lämpömuovaamalla.

Sorvaaminen sopii samoin viimeiseksi menetelmävaiheeksi keksinnön mukaisten piilolinssien valmistamiseksi. Tämä pätee aina silloin, kun esim. jollakin edellä mainitulla menetelmällä saatava aihio tarvitsee vielä lisätyöstöä. Sorvaamisella tarkoitetaan sinänsä tunnettua lastuavaa piilolinssiaihioden työstömenetelmää. Vastaavia aihioita voidaan valmistaa esim. suulakepuristamalla pyörösauvoja ja jakamalla ne tai valamalla liuoksesta. Käsitteeseen piilolinssiaihiot kuuluvat tässä yhteydessä napit (buttons) tai semi-mold-tuotteet, kuten esim. sisäkaarreaihiot. Tyypillisten aihioden paksuus on 4 tai 6 mm ja läpimitta 10 - 17, esim. 12 tai 14 mm.

Keksinnön mukaisesti voidaan käyttää myös lasertyöstöä, jolloin lähdetään aihioista tai jollakin muulla menetelmällä valmistetuista piilolinssistä, mikäli viimeksi mainitut tarvitsevat vielä niiden pinnan ylimääräistä hienotyöstöä.

Seuraavat esimerkit selittävät keksinnön kohdetta rajoittamatta sitä kuitenkaan mahdollisesti esimerkeissä esitettyihin puitteisiin. Määrien prosentit ovat painoprosentteja, mikäli toisin ei ole nimenomaan mainittu. Lämpötilat esitetään celsius-asteina.

Esimerkki 1: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia N-metyylimaliinihappoimidiä kopolymeroidaan

dietyylieetterissä kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 75 %:n saannolla saadaan vuorotteleva kopolymeeri kalvon muodossa, hajaantumislämpötila $>250^{\circ}\text{C}$.

Esimerkki 2: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia metyyliakrylaattia kopolymeroidaan 30%:isessä bentseeniliuoksessa kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 99 %:n saannolla saadaan vuorotteleva kopolymeeri kalvon muodossa, lasittumislämpötila 53°C .

Esimerkki 3: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia metyyliimetakrylaattia kopolymeroidaan dietyylieetterissä kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 56 %:n saannolla saadaan vuorotteleva kopolymeeri kalvon muodossa, lasittumislämpötila 115°C .

Esimerkki 4: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia fenyyli-vinyylisulfonaattia kopolymeroidaan dietyylieetterissä kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 15 %:n saannolla saadaan vuorotteleva kopolymeeri kalvon muodossa, lasittumislämpötila 60°C .

Esimerkki 5: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia styreeniä kopolymeroidaan 30%:isessä bentseeniliuoksessa kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 15 %:n saannolla saadaan kopolymeeri kalvon muodossa, lasittumislämpötila 161°C .

Esimerkki 6: 100 mmoolia 2-pentyyli-trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]-pentaania ja 150 mmoolia maleiinihappodimetyyliesteriä kopolymeroidaan dietyylieetterissä kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 32 %:n saannolla saadaan vuorotteleva kopolymeeri kalvon muodossa, hajaantumislämpötila >250°C.

Esimerkki 7: 100 mmoolia 2-pentyyli-trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]-pentaania ja 150 mmoolia fenyyli-vinyylisulfonaattia kopolymeroidaan dietyylieetterissä kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 20 %:n saannolla saadaan vuorotteleva kopolymeeri kalvon muodossa, lasittumislämpötila 21°C.

Esimerkki 8: 100 mmoolia 2-pentyyli-trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]-pentaania ja 150 mmoolia vinylideenikloridia kopolymeroidaan dietyylieetterissä kahden päivän ajan huoneen lämpötilassa sulkemalla happi pois. Viskoosi liuos kaadetaan lasilevylle ja liuottimen annetaan haihtua. 35 %:n saannolla saadaan kopolymeeri kalvon muodossa, lasittumislämpötila n. 10°C.

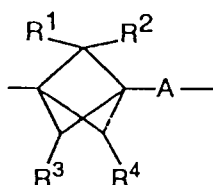
Esimerkki 9: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia etyyliakrylaattia kopolymeroidaan edellä esitetyllä tavalla. Saadaan kalvo, jonka lasittumislämpötila on 100°C. Siitä valmistetaan puristamalla piilolinssi, jonka Dk-arvo on 7 (Dk/L: 9).

Esimerkki 10: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia trifluorietyyliimetakrylaattia kopolymeroidaan edellä esitetyllä tavalla. Saadaan kalvo, jonka lasittumislämpötila on 40°C. Siitä valmistetaan puristamalla piilolinssi, jonka Dk-arvo on 10 (Dk/L: 25).

Esimerkki 11: 100 mmoolia trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaania ja 150 mmoolia tris(trimetyylisiloksi)silyylipropyyylimetakrylaattia kopolymeroidaan edellä esitetyllä tavalla. Saadaan kalvo, jonka lasittumislämpötila on 16°C. Siitä valmistetaan puristamalla piilolinssi, jonka Dk-arvo on 135 (Dk/L: 150). Vertailua varten tässä esitetään myös arvot polymetakryyliakrylaatille: lasittumislämpötila 120°C, Dk-arvo <1, läpäisykyky Dk/L samoin <1.

Patenttivaatimukset

1. Piilolinssi, joka on valmistettu kopolymeeristä, joka sisältää kaavan I



(I)

mukaisia yksikköjä, jossa kaavassa R^1 ja R^2 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, alkyyliä, alkoksialkyyliä, organosilyylialkyyliä tai organosilyyliä, R^3 ja R^4 merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista, korkeintaan 8 hiiliatomia sisältävää alkyleenitähdettä, ja A merkitsee kaksiarvoista substituotua 1,2-etyleenitähdettä, joka muodostuu kopolymeroitavasta vinyylimonomeeristä siten, että vinyylidiksoissidos on korvattu yksinkertaisella sidoksella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piilolinssi, t u n - n e t t u siitä, että R^1 ja R^2 merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, alempialkyyliä tai alempialkoksialempi-alkyyliä ja R^3 ja R^4 merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista alempialkyleenitähdettä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piilolinssi, t u n - n e t t u siitä, että R^1 merkitsee vetyä, R^2 merkitsee vetyä tai alempialkyyliä ja R^3 ja R^4 merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista alempialkyleenitähdettä, joka erottaa 3 tai 4 hiiliatomilla toisistaan ne atomit, joihin tähteet R^3 ja R^4 ovat sitoutuneet.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piilolinssi, t u n - n e t t u siitä, että kaavan I mukaisia yksikköjä sisältävä kopolymeeri on vuorotteleva kopolymeeri.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piilolinssi, t u n -
n e t t u siitä, että kaavan I mukaisella osalla, jota on
merkitty kirjaimella A, on osakaava IV

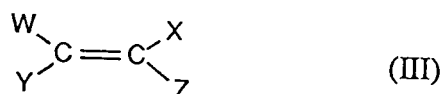


jossa substituentteilla W, X, Y ja Z on seuraavat merkityk-
set: kolme näistä substituentteista merkitsee vetyä ja nel-
jäs substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen
tähde tai aryyli, tai kaksi näistä substituentteista mer-
kitsee vetyä, kolmas merkitsee alempialkyyliä ja neljäs
substituentti on asyyli, halogeeni, heterosyklinen tähde
tai aryyli, tai kaksi näistä substituentteista merkitsee
vetyä ja molemmat muut substituentit muodostavat yhdessä
hiilivetysillan, joka on keskeytymätön tai katkaistu
yhdellä tai kahdella heteroatomilla, tai molemmat muut
substituentit merkitsevät toisistaan riippumatta asyyliä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piilolinssi, t u n -
n e t t u siitä, että se on valmistettu kopolymeeristä,
joka saadaan kaavan II



mukaisesta yhdisteestä, jossa tähteillä R^1 , R^2 , R^3 ja R^4
on patenttivaatimuksessa 1 kaavalle I esitetty merkitys,
ja kaavan III



mukaisesta yhdisteestä, jossa substituentteilla W, X, Y ja Z on patenttivaatimuksessa 5 kaavalle IV esitetyt merkitykset.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen piilolinssi, t u n - n e t t u siitä, että kaavan III mukaisina yhdisteinä on käytetty seuraavia yhdisteitä:

kaavan III mukaiset akrylaatit ja metakrylaatit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 on $-\text{COO}-$, joka on sidottu hapen kautta tähteeseen Z^2 , ja Z^2 merkitsee vesiliukoiseksi tekevällä ryhmällä, kuten karboksilla, hydroksilla tai tert-aminolla, esim. tert-alempialkyyliaminolla, jossa on 1 - 7 hiiliatomia alempialkyyliiryhmää kohden, 2 - 100 toistuvaa yksikköä, etenkin 2 - 40 toistuvaa yksikköä sisältävällä polyetyleenioksidiryhmällä tai sulfaatti-, fosfaatti-, sulfonaatti- tai fosfonaattiryhmällä yhden tai useamman kerran substituotua, 1 - 10 hiiliatomia sisältävää hiilivetytähdettä, kuten esim. vastaavasti substituotua alkyyli-, sykloalkyyli- tai fenyyliähdettä tai tällaisten tähteiden yhdistelmää, kuten fenyylialkyyliä tai alkyyli-sykloalkyyliä;

edelleen kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee aminokarbonyyliä tai di-alempialkyyliaminokarbonyyliä;

kaavan III mukaiset aryyliamidit ja metakryyliamidit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee monosubstituotua aminokarbonyyliä, joka on substituotu jollakin edellä määritellyllä ryhmällä Z^2 tai alempialkyyllillä;

kaavan III mukaiset maleinaatit ja fumaraatit, joissa W ja X (tai W ja Z) merkitsevät vetyä ja Y ja Z (tai X ja Y) merkitsevät toisistaan riippumatta ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^2 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset krotonaatit, joissa W ja X merkitsevät vetyä, Y merkitsee metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^2 on yllä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset vinyylieetterit, joissa W, X ja Y merkitsevät vetyä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^2$, jossa Z^1 merkitsee happea ja tähteillä Z^2 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset vinyyli-substituoidut viisi- tai kuusijäseniset, yksi tai kaksi typpiatomia sisältävät heterosyklit sekä N-vinyylilaktaamit, kuten N-vinyyli-2-pyrrolidoni, joissa W, X ja Y merkitsevät vetyä ja Z merkitsee viisi- tai kuusijäsenistä heterosyklistä, yksi tai kaksi typpiatomia sisältävää tähdettä, sekä laktaamin typen kautta sidottua tähdettä, kuten 2-pyrrolidonin tähdettä; ja kaavan II mukaiset vinyylisesti tyydyttymättömät, kaikkiaan 3 - 10 hiiliatomia sisältävät karboksyylihapot, kuten metakryylihappo, krotonihappo, fumaarihappo tai kanelihappo, tai

kaavan III mukaiset akrylaatit ja metakrylaatit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka on sidottu hapen kautta tähteeseen Z^3 , ja Z^3 merkitsee lineaarista tai haarautunutta alifaattista, sykloalifaattista tai aromaattista ryhmää, jossa on 1 - 21 hiiliatomia, kuten esim. vastaavasti substituoitua alkyyli-, sykloalkyyli- tai fenyylialkyyliä tai tällaisten tähteiden yhdistelmää, kuten fenyylialkyyliä tai alkyylisykloalkyyliä, joka voi sisältää eetteri- tai tioeetterisidoksia, sulfoksidi- tai sulfoniryhmiä tai karbonyyliryhmän, tai Z^3 on heterosyklinen ryhmä, joka sisältää happi-, rikki- tai typpi-atomeja ja 5 tai 6 tai, mikäli se on bisyklinen, jopa 10 rengasatomia, tai polypropyleenioksidi- tai poly-n-bu-

tyleenioksidiryhmä, jossa on 2 - 50 toistuvaa alkoksiyksikköä, tai Z^3 on alkyyliryhmä, jossa on 1 - 12 hiiliatomia ja joka sisältää halogeeniatomeja, etenkin fluoriatomeja, tai Z^3 on siloksaaniryhmä, jossa on 1 - 6 Si-atomia; kaavan III mukaiset akryyliamidit ja metakryyliamidit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee vetyä tai metyyliä ja Z merkitsee monosubstituoitua aminokarbonyyliä, joka on substituoitu jollakin edellä määritellyllä ryhmällä Z^3 ;

kaavan III mukaiset maleinaatit ja fumaraatit, joissa W ja X (tai W ja Z) merkitsevät vetyä ja Y ja Z (tai X ja Y) merkitsevät toisistaan riippumatta ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset itakonaatit, joissa W ja Y merkitsevät vetyä, X merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys ja Z merkitsee ryhmää $-CH_2-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys;

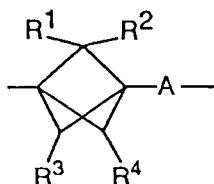
kaavan III mukaiset krotonaatit, joissa W ja X merkitsevät vetyä, Y merkitsee metyyliä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa tähteillä Z^1 ja Z^3 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset vinyyliesterit, joissa W, Y ja X merkitsevät vetyä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 on $-COO-$, joka on sidottu hiilen kautta tähteeseen Z^3 , ja tähteellä Z^3 on edellä määritelty merkitys;

kaavan III mukaiset vinyylieetterit, joissa W, X ja Y merkitsevät vetyä ja Z merkitsee ryhmää $-Z^1-Z^3$, jossa Z^1 merkitsee happea ja tähteellä Z^3 on edellä määritelty merkitys.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen piilolinssi, t u n - n e t t u siitä, että kaavan III mukaisina yhdisteinä on käytetty siloksaanimonovinyylikomponentteja, fluoripitoisia vinyyliyhdisteitä ja kookkaan hiilivetytähteen sisältäviä vinyyliyhdisteitä.

9. Kopolymeeri, joka sisältää kaavan I



(I)

mukaisia yksikköjä, jossa kaavassa R¹ ja R² merkitsevät toisistaan riippumatta vetyä, alkyyliä, alkoksialkyyliä, organosilyyialkyyliä tai organosilyyliä, R³ ja R⁴ merkitsevät kulloinkin vetyä tai yhdessä kaksiarvoista, korkeintaan 8 hiiliatomia sisältävää alkyleenitähdettä, ja A merkitsee kaksiarvoista substituoitua 1,2-etyleenitähdettä, joka muodostuu kopolymeroitavasta vinyylimonomeeristä siten, että vinyylidikaksoissidos on korvattu yksinkertaisella sidoksella, lukuunottamatta tetrasyklo-[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]oktaanin (kaavan II mukainen yhdiste, jossa R¹ ja R² merkitsevät vetyä ja R³ ja R⁴ merkitsevät yhdessä 1,3-propyleeniä) ja akryylnitriilin, trisyklo-[1.1.1.0^{1,3}]pentaanin ja akryylnitriilin, 2-pentyyli-trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaanin ja akryylnitriilin sekä trisyklo[1.1.1.0^{1,3}]pentaanin ja maleiinihappoanhydridin välisiä 1:1-kopolymeerejä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukaisen kopolymerin käyttö piilolinssien valmistamiseksi.

11. Menetelmä piilolinssien valmistamiseksi patenttivaatimuksen 9 mukaisesta kopolymeristä sinänsä tunnetulla tavalla.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Polym. Bull. 1991, 25(3), 293-2

14.5.98

L. Heik

Allekirjoitus