



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 08 775 T2 2006.08.31

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 373 339 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08F 212/08 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 08 775.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/02272

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 709 178.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/059170

(86) PCT-Anmeldetag: 24.01.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 01.08.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.01.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 18.01.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 31.08.2006

(30) Unionspriorität:

263986 P 24.01.2001 US

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(73) Patentinhaber:

Johnson & Johnson Vision Care, Inc.,  
Jacksonville, Fla., US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IE, IT

(72) Erfinder:

TONG, Tat Hung, Dayton, OH 45431, US

(54) Bezeichnung: FORMGEDÄCHTNISSTYROLCOPOLYMER

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

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

**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Formgedächtnispolymer, welches ein Reaktionsprodukt aus Styrol, eine Vinylverbindung, ein multifunktionales Vernetzungsmittel und einen Initiator umfaßt. Im besonderen ist die vorliegende Erfindung auf ein wärmeaus härtbares Formgedächtnispolymerharz gerichtet, welches Kompatibilität mit Polymeren aufweist, die als Kontaktlinsen verwendet werden und somit eine besondere Verwendbarkeit als Kontaktlinsenformkörper bei der Herstellung von Kontaktlinsen haben.

**2. Hintergrund des Standes der Technik**

**[0002]** In den letzten Jahren hat der Gebrauch von Kontaktlinsen gewaltig zugenommen. Dies hat einen entsprechenden Zuwachs bei der Entwicklung von Kontaktlinsen-Produktionskapazität bewirkt. Diese Entwicklung der Produktionskapazität ging einher mit Produktionsentwicklungen, die zu vielen Produktionsverbesserungen geführt haben, einschließlich von Verbesserungen beim entscheidenden Schritt der Ausformung der eigentlichen Kontaktlinsen.

**[0003]** Das gegenwärtige Verfahren der Ausbildung einer Kontaktlinse ist das Formen, bei welchem äußere Außen- und Inneneinsatzteile aus Metall, hergestellt mit solchen Verfahren, wie Diamantspitzendrehen für die Gewährleistung einer sehr glatten Oberfläche, äußere und innere Kunststoff-Formkörperteile aufnehmen. Die Kontaktlinse wird faktisch zwischen Außen- und Innen-Formkörperteilen aus Kunststoff ausgebildet. Es ist dieser Aspekt der Kontaktlinsenherstellung, welcher Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

**[0004]** Obwohl die Verwendung von Kunststoff-Formkörperteilen viele Qualitätsprobleme bei Kontaktlinsen eliminiert, wird diese Lösung gegenwärtig mit hohen Herstellungskosten erzielt. Insbesondere involviert der Schritt der Kontaktlinsen-Formkörpertrennung das Einführen von Aufbrechfingern zwischen äußeren und inneren Formkörperteilen. Wenn die Aufbrechfinger auseinander gedrückt werden, trennen sich die Formkörperteile. Dieses Verfahren führt jedoch zuweilen dazu, daß Kanteneinrisse oder Splitter auf den Kontaktlinsen-Formkörperteilen ausgebildet werden, was zu einer nachfolgenden Herstellung von nicht annehmbaren Kontaktlinsen führt.

**[0005]** Eine weitere Unzulänglichkeit der gegenwärtigen Kontaktlinsen-Formkörper sind die erhöhten thermodynamischen Bedingungen, unter denen sie

hergestellt werden. Die gegenwärtige Herstellung von Kontaktlinsen-Formkörpern erfolgt im Spritzgußverfahren, das bei hoher Temperatur und hohem Druck durchgeführt wird. Eine Senkung der Temperatur und des Druckes bei der Ausbildung der Kontaktlinsen-Formkörper würde die Herstellungskosten verringern und gleichzeitig für die Herstellung von Kontaktlinsen mit besserer Qualität sorgen.

**[0006]** Zusätzlich zu den oben erwähnten Produktionsproblemen, die mit der Herstellung einer speziellen Kontaktlinsengestaltung verbunden sind, muß davon ausgegangen werden, daß die gegenwärtigen Herstellungskosten, die mit der "kundenspezifischen" Art der Kontaktlinsenherstellung verbunden sind, ziemlich hoch sind. Eine große Anzahl von Spritzguß-Einsatzteilen, ein bestimmter Einsatzteiltyp für jede Art der Augenkorrektur: Brechkraft, Zylinder und Achse, muß bereitgestellt werden. Darüber hinaus erfordern weitere kundenspezifische Kontaktlinsen-Herstellungsschritte, einschließlich der Anpassung der Linse an die Hornhauttopographie oder die Korrektur der Wellenfrontaberration zusätzliche Einsatzteile.

**[0007]** Diese Notwendigkeit, eine sehr große Anzahl von Metalleinsatzteilen herzustellen, ist ein kosten- und zeitaufwendiger Prozeß. Darüber hinaus fällt ein beträchtlicher Zeit- und Kostenaufwand bei der Auswechselung von Metalleinsatzteilen während des Produktionsprozesses an. Daher ist es offensichtlich, daß auf dem Fachgebiet ein dringender Bedarf für eine Verbesserung bei Verfahren für die Ausbildung von Kontaktlinsen besteht.

**[0008]** Die Veränderung der Formen von Werkzeugen, die bei der Ausbildung von Kontaktlinsen verwendet werden, ist auf dem Fachgebiet selbstverständlich. Das U.S. Patent 6,086,204 offenbart eine erhitzte Spritzgußform, welche ihre Form verändern kann, um thermoplastische Kontaktlinsen herzustellen. Natürlich wendet sich diese Entwicklung nicht den oben angesprochenen besonderen Problemen zu. Die Spritzgußformherstellung ist nicht nur weit entfernt von der Formkörperherstellung, sondern darüber hinaus ist die anpaßbar geformte Spritzgußform des '204 Patents nicht verwendbar bei der Herstellung von wärmeaus härtbaren Kontaktlinsen.

**[0009]** Formgedächtnispolymer (SMP) wurden vor zirka 20 Jahren entwickelt, und sie waren in den vergangenen 10 Jahren Gegenstand der kommerziellen Entwicklung. SMP leiten ihren Namen von ihrer ihnen innewohnenden Fähigkeit ab, zu ihrer ursprünglichen "im Gedächtnis eingeprägten" Form zurückzukehren, nachdem sie einer Deformation der Form ausgesetzt waren. Ausgebildete SMP können zu jeder gewünschten Form unterhalb oder oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) deformiert werden. Wenn diese unterhalb des  $T_g$  ist, wird dieser Prozeß Kaltde-

formation genannt. Wenn die Deformation eines Kunststoffs oberhalb seiner  $T_g$  eintritt, wird der Prozeß als Warmdeformation bezeichnet. In jedem dieser Fälle muß das SMP unterhalb der  $T_g$  verbleiben oder auf diese abgekühlt werden, während es in der gewünschten warmgeformten Form gehalten wird, um die Deformation zu "arretieren". Sobald die Deformation arretiert worden ist, kann das Polymernetz aufgrund thermischer Barrieren nicht zu einem entspannten Zustand zurückkehren. Das SMP wird seine deformierte Form über einen unbestimmten Zeitraum hinweg beibehalten, bis es über seine  $T_g$  hinaus erhitzt wird, bei welcher die gespeicherte mechanische Spannung des SMP freigegeben wird und das SMP zu seinem ausgebildeten Zustand zurückkehrt.

**[0010]** Mehrere Polymerarten weisen Formgedächtniseigenschaften auf. Polyurethanpolymere sind wahrscheinlich die am besten bekannte und am besten erforschte Polymerart, welche Formgedächtnispolymereigenschaften aufweist. Gordon, Proc of First Intl. Conf. Shape Memory and Superelastic Tech, 115–120 (1994) und Tobushi et al., Proc of First Intl. Conf. Shape Memory and Superelastic Tech, 109–114 (1994) belegen durch Beispiele Untersuchungen, die sich mit Eigenschaften und der Anwendung von Formgedächtnispolyurethanen beschäftigen. Über ein weiteres polymeres System, das auf der Vernetzung von Polyethylenhomopolymer beruht, wurde von S. Ota, Radiat. Phys. Chem. 18, 81 (1981) berichtet. Ein Styrol-Butadien Thermoplast-Copolymersystem wurde ebenfalls durch Japan Kokai, JP 63-179955 so beschrieben, daß es Formgedächtniseigenschaften aufweist. Es wurde ebenfalls in Japan Kokai, JP 62-192440 beansprucht, daß Polyisopren Formgedächtniseigenschaften aufweist. Ein weiteres bekanntes polymeres System, offenbart durch Kagami et al., Macromol. Rapid Communication, 17, 539–543 (1996), ist die Klasse von Copolymeren von Stearylacrylat und Acrylsäure oder Acrylsäuremethylester. Andere auf dem Fachgebiet bekannte SMP Polymere schließen Artikel ein, die gebildet sind aus Norbornenen oder Dimethanoctahydronaphthalin-Homopolymeren oder Copolymeren, die im U.S. Patent 4,831,094 angeführt werden.

**[0011]** Die WO 99/46327 offenbart eine Struktur oder einen hergestellten Artikel mit Formgedächtnisverhalten, umfassend:

(A) 1 bis 100 Massenanteile (auf der Grundlage der kombinierten Gewichte der Bestandteile A und B) von zumindest einem im wesentlichen Zufalls-Mischpolymerisat mit einem  $I_2$  von 0,1 bis 1,000 g/10 min und einem  $M_w/M_n$  von 1,5 bis 20, welches umfaßt:

(1) 38 bis 65 Molprozent von Polymereinheiten, abgeleitet von:

(a) zumindest einem aromatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomer oder  
(b) zumindest einem behindert aliphatischen oder

zykloaliphatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomer; oder

(c) einer Kombination von zumindest einem aromatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomer und zumindest einem behindert aliphatischen oder zykloaliphatischen Vinyl- oder Vinyliden-Monomer, und

(2) 35 bis 62 Molprozent von Polymereinheiten, abgeleitet von Ethylen oder bei zumindest einem  $C_{3-20}$   $\alpha$ -Olefin oder einer Kombination derselben; und

(B) 0 bis 99 Massenanteile (auf der Grundlage der kombinierten Gewichte der Bestandteile A und B) von zumindest einem anderen Polymer als dem des Bestandteils A; und

(C) 0 bis 50 Massenanteile (auf der Grundlage der kombinierten Gewichte der Bestandteile A, B, C und D) von zumindest einem Klebrigmacher; und

(D) 0 bis 80 Massenanteile (auf der Grundlage der kombinierten Gewichte der Bestandteile A, B, C und D) von zumindest einem Füllmaterial.

**[0012]** Eine neue Verwendung von Formgedächtnispolymeren ist vor kurzem festgestellt worden, und zwar als Baumaterial für Kontaktlinsen-Formkörper, die bei der Herstellung von Kontaktlinsen verwendet werden. Die gleichzeitig anhängige Anmeldung WO 02/059169A1 (VTN-575), die gleichzeitig mit der vorliegenden Anmeldung eingereicht wurde, beschreibt diesen neuen Verwendungszweck. Darüber hinaus können die Formgedächtnispolymeren in einem agilen Formkörper als die Formgebungsoberfläche des agilen Formkörpers verwendet werden, wie in der WO 02/059169A1 (VTN-575) und im US Patent 6,830,712 (VTN-504) beschrieben wird.

**[0013]** Es reicht aus festzustellen, daß Formgedächtnispolymeren des Standes der Technik nicht dazu bestimmt waren, den besonderen Anforderungen zu entsprechen, die mit dem effizienten Einsatz eines Kontaktlinsen-Formkörpers verbunden sind. Aus diesem Grunde steht diese neue Anwendung der Formgedächtnispolymeren für ein wichtiges Erfordernis auf dem Fachgebiet hinsichtlich eines neuen Formgedächtnispolymer, das bei dieser Anwendung von Nutzen ist.

#### KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0014]** Ein neues Formgedächtnispolymer ist jetzt entwickelt worden, welches besondere Anwendung bei der Herstellung von Kontaktlinsen findet. Im besonderen ist das Formgedächtnispolymer der vorliegenden Erfindung besonders kompatibel mit den Polymeren, aus denen die Kontaktlinsen hergestellt werden.

**[0015]** Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird eine neue Klasse von Formgedächtnispolymer-

ren, die bei der Herstellung von Kontaktlinsen-Formkörpern nützlich sind, bereitgestellt. Dieses neue SMP wird aus einem Reaktionsprodukt aus Styrol, einer Vinylverbindung, die kein Styrol ist, einem multifunktionalen Vernetzungsmittel und einem Initiator hergestellt.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

**[0016]** Die vorliegende Erfindung verwendet in einzigartiger Weise Formgedächtnispolymer als das Baumaterial von Formkörperteilen bei der Herstellung von Kontaktlinsen. Formgedächtnispolymer, welche die zuvor erörterten Eigenschaften aufweisen, können bei der Ausbildung von Kontaktlinsen-Formkörperteilen verwendet werden. Daher können Formgedächtnispolymer verwendet werden, welche Norbornen-Homopolymer und Copolymer aus Norbornen und alkylierte, Cyano-, alkoxylierte, mono- oder di-veresterte Imide oder Karbonsäure-Derivate einschließen. Darüber hinaus können Copolymer, als ein Co-Monomer, Dimethanoctahydronaphthalin (DMON) einschließen. Alternativ können Homopolymer von DMON sowie Copolymer von DMON und Styrol, Azenaphthalin oder Dicyclopentadien, welche hydrogeniert oder halogeniert sein können, verwendet werden.

**[0017]** Obwohl diese bekannten Formgedächtnispolymer innerhalb der Absicht der vorliegenden Erfindung liegen, wird bevorzugt, daß das Formgedächtnispolymer, welches bei der Ausbildung der Kontaktlinsen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ein neues SMP ist, ein Copolymer aus Styrol und einer Vinylverbindung, die kein Styrol ist.

**[0018]** Dieses neue Copolymer wird hergestellt aus einem Reaktionsgemisch, welches zusätzlich zu Styrol und der Vinylverbindung ein Vernetzungsmittel und einen Initiator einschließt. In der Tat kann durch sorgfältige Zubereitung des Reaktionsgemisches die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des sich ergebenden Formgedächtnispolymer synthetisiert werden, um der Betriebstemperatur des Kontaktlinsen-Fertigungsverfahrens zu entsprechen.

**[0019]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schließt das Reaktionsgemisch zusätzlich zum ersten Monomer, welches Styrol ist, das zweite Monomer ein, welches eine Vinylverbindung ist, die kein Styrol ist, das Vernetzungsmittel, welches eine multifunktionale Verbindung ist, und einen Initiator, einen fünften Bestandteil, ein modifizierendes Polymer.

**[0020]** Das zweite Monomer, eine Vinylverbindung, welche kein Styrol ist, ist vorzugsweise Vinylneodecanoat, Vinylbenzoat, Vinylpropionat, Vinylstearat, ein Methylstyrol, welches ein Gemisch sein kann, 3-Methylstyrol oder 4-Methylstyrol, ein Vinylpyridin,

welches ein Gemisch sein kann, 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin oder 4-Vinylpyridin, Vinyllaurat, Vinylbutyrate, Vinylacetate, Vinylstearate, Vinyl 2-Furat, Vinylphenylacetate, Vinylcarbazol, 4-Vinylbenzylacetate, 4-Vinylbenzoësäure, Vinylmethylsulfon, Vinyloctadecylether, Vinylisoctylether, N-Vinyl-2-Pyrrolidon, N-Vinyl-N-Methylacetamid, 1-Vinylimidazol, N-Vinylformamid, N-Vinylcaprolactam, Vinylazolacton, N-Vinylurea, 4-(Vinyloxy)butylstearate, 4-(Vinyloxy)butylbenzoate, 4-(Vinyloxymethyl)cyclohexylmethylbenzoate, Acrylsäuremethylester, Methylmethacrylate, Butylacrylate, t-Butylacrylate, Butylmethacrylate, t-Butylmethacrylate, Hexylacrylate, Acrylsäure, Methacrylsäure, Benzylacrylate, Benzylmethacrylate, 2-n-Butoxyethylmethacrylate, 2-Cyanoethylacrylate, Cyclohexylacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Decylacrylate, Dicyclopentenylacrylate, Dicyclopentyloxyethylmethacrylate, Dodecylacrylate, Dodecylmethacrylate, 2-Ethoxyethylmethacrylate, 2-Ethylhexylacrylate, Ethylmethacrylate, 2-Hydroxyethylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylate, Isobornylacrylate, Isobornylmethacrylate, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylacrylate, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylate, 2-Methoxyethylacrylate, 2-Methoxyethylmethacrylate, 2-Methoxypropylacrylate, 2-Methoxypropylmethacrylate, Octylmethacrylate, 2-Phenoxyethylacrylate, 2-Phenoxyethylmethacrylate, Phenyl-acrylate, 2-Phenylethylacrylate, 2-Phenylethylmethacrylate, Phenylmethacrylate, Propylacrylate, Propylmethacrylate, Stearylacrylate, Stearyl-methacrylate, 2,4,6-Tribromphenylacrylate, Undecylacrylate oder Undecylmethacrylate.

**[0021]** Von den Vinylverbindungen, die für die Verwendung im Reaktionsgemisch des Formgedächtnispolymer der vorliegenden Erfindung bevorzugt werden, werden Vinylneodecanoat, Vinylbenzoate, Vinylpropionat, Vinylstearat, ein Methylstyrol, 4-(Vinyloxy)butylstearat oder ein Vinylpyridin besonders bevorzugt.

**[0022]** Das Vernetzungsmittel des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches ist multifunktional, d.h. das Vernetzungsmittel ist eine Verbindung, welche eine polymerisierbare Funktionalität von zumindest 2 hat. In der Tat werden difunktionale Vernetzungsmittel bevorzugt. Vernetzungsmittel innerhalb des Schutzmangs der vorliegenden Erfindung schließen ein: Diallylfumarate, Diallyldiglycolcarbonat, Allylmethacrylate, Diallylphthalate, Diallylsuberat, Diallyltetrabromphthalate, Diethylenglycoldiacrylate, Diethylenglycoldimethacrylate, Diethylenglycoldivinylether, N,N'-Dimethacryloylpiperazine, 2,2-Dimethylpropandiol-dimethacrylate, Dipentaerythritolpentaacrylate, Di-propylene-glycoldimethacrylate, Di-trimethylolpropante-traacrylate, Divinylglycol, Divinylsebacate, Glyceroltrimethacrylate, 1,5-Hexadiene, 1,6-Hexandioldiacrylate, 1,6-Hexandioldiacrylate, 1,6-Hexandioldimethacrylate, N,N'-Methylenbis(methacrylamide), 1,9-Nonanediolmethacrylate, Pentaerythritoltetraacrylate, Pentaerythritoltriacrylate, Pentaerythritoltriallylether, 1,5-Pentarie-

diodimethacrylat, Poly(propylenglycol)dimethacrylat, Tetrathylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Triethylengylcoldivinylether, 1,1,1-Trimethylolethantrimethacrylat, 1,1,1-Trimethylol-propandiallyether, 1,1,1-Trimethylolpropantriacylat, 1,1,1-Trimethylolpropantrimethacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, Divinylbenzol, bis(2-Methacryloxyethyl)phosphat, 2,2-bis(4-Methacryloxyphenyl)propan, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldivinylether, 1,4-Cyclohexandioldimethacrylat, bis[4-(Vinyloxy)butyl]isophthalat, bis[4-(Vinyloxymethyl)cyclohexylmethyl]glutarat, bis[-(Vinyloxy)butyl]succinat, bis((4-((Vinyloxy)methyl)cyclohexyl)methyl)isophthalat, bis(4-(Vinyloxy)butyl)terephthalat, bis[[4-(Vinyloxy)methyl)cyclohexyl]methyl]terephthalat, bis[4-Vinyloxy)butyl]adipat, bis[4-(Vinyloxy)butyl](Methylendi-1,4-phenylene)biscarbamat, bis[4-(Vinyloxy)butyl](4-Methyl-1,3-phenylene)biscarbamat, bis[4-(Vinyloxy)butyl]1,6-hexandylbiscarbamat oder tris[4-(Vinyloxy)butyl]trimellitat.

**[0023]** Von diesen bevorzugten Vernetzungsmitteln werden Divinylbenzol, bis[4-(Vinyloxy)butyl]terephthalat und bis[[4-(Vinyloxy)methyl)cyclohexyl]methyl]terephthalat besonders bevorzugt. Von diesen wird Divinylbenzol als Vernetzungsmittel noch mehr bevorzugt.

**[0024]** Der Initiator des Reaktionsgemisches kann ein freies Radikal oder ein ionischer Initiator sein.

**[0025]** Freie Radikale Initiatoren innerhalb des Schutzmangels der vorliegenden Erfindung schließen organische Peroxide und Azo-Verbindungen ein. Obwohl jedes der im Handel erhältlichen organischen Peroxide verwendet werden kann, werden Tertbutylperoxid, Tertbutylhydroperoxid, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid und Lauroylperoxid besonders bevorzugt. In ähnlicher Weise wird, obwohl alle im Handel erhältlichen Azoinitiatormerbindungen verwendet werden können, 2,2'-Azobisisobutyronitril besonders bevorzugt. Die ionischen Initiatoren sind vorzugsweise kationische Initiatoren. Bevorzugte kationische Initiatoren schließen Bortrifluorid, Bortrifluoridiethyletherat, Aluminiumtrichlorid und Zinn(IV)-Chlorid ein.

**[0026]** Wie oben angegeben, kann das SMP-Reaktionsgemisch eine fünfte, optionale Komponente einschließen. Diese fünfte Komponente des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches ist optional. Diese optionale Komponente ist ein modifizierendes Polymer. Das modifizierende Polymer agiert als ein Viskositätsregler und verleiht zusätzlich dem sich ergebenden Formgedächtnispolymer die erforderliche Festigkeit. Die erforderliche Festigkeit des ausgeharrten Formgedächtnispolymer-Erzeugnisses ist eine

Festigkeit, welche den quantitativen Anforderungen entspricht, die in den ASTM Standardtestverfahren D5045 und D6068 dargelegt sind.

**[0027]** Das modifizierende Polymer des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches ist ein thermoplastisches Polymer, welches mit dem Polymer kompatibel ist, das durch das Reaktionsprodukt von Styrol und einer Vinylverbindung ausgebildet wird. Bevorzugte kompatible Polymere schließen Olefin-Polymere und Styrol-Polymere ein. Besonders bevorzugte kompatible Polymere schließen Polystyrol, Poly(styrol-co-butadien), Polyethylen und Polypropylen ein. Von diesen wird Polystyrol als das modifizierende Polymer im Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisch besonders bevorzugt.

**[0028]** Die Bestandteile des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches liegen dergestalt vor, daß der Styrolmonomerbestandteil zirka 30% bis zirka 95% ausmacht, das Vinylmonomer zirka 5% bis zirka 60% darstellt, das Vernetzungsmittel zirka 0,5% bis zirka 5% darstellt, der Initiator in einer Konzentration im Bereich von zirka 0,1% bis zirka 4% vorliegt, und das modifizierende Polymer, falls es vorliegt, zirka 0,5% bis zirka 60% ausmacht, wobei alle oben angeführten Prozentsätze Massenanteile in Prozent sind, auf der Grundlage des Gesamtgewichts des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches.

**[0029]** Vorzugsweise liegen die Bestandteile des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches in den folgenden Konzentrationsbereichen vor, welche wiederum als Massenanteile angegeben werden, auf der Grundlage des Gesamtgewichts des Reaktionsgemisches: Styrol-Monomer, zirka 40% bis zirka 85%; Vinylmonomer, zirka 5% bis zirka 20%; Vernetzungsmittel, zirka 0,6% bis zirka 3%; Initiator, zirka 0,5% bis zirka 3%; und modifizierendes Polymer, falls vorliegend, zirka 5% bis zirka 50%.

**[0030]** Noch bevorzugter schließen die Bestandteile des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches zirka 50% bis zirka 80% Styrol-Monomer, zirka 5% bis zirka 14% Vinyl-Monomer, zirka 1% bis zirka 2,5 Initiator und, falls vorliegend, zirka 10% bis zirka 40% modifizierendes Polymer ein. Wie zuvor sind diese Prozentsätze Massenanteile in Prozent, auf der Grundlage des Gesamtgewichts des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches.

**[0031]** Da Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisch wird polymerisiert durch die Vornahme einer Reaktion des Gemisches bei einer Temperatur im Bereich von zirka 20°C bis zirka 150°C und einem Druck im Bereich von zirka 14,7 Psi bis zirka 50 Psi über einen Zeitraum von zirka 2 Sekunden bis 4 Tagen, um ein vernetztes Formgedächtnispolymer herzustellen.

**[0032]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform tritt

die Polymerisationsreaktion zur Herstellung von wärmeaus härtbarem Formgedächtnispolymer der vorliegenden Erfindung bei einer Temperatur im Bereich von zirka 50°C bis zirka 110°C und bei einem Druck von zirka 14,7 Psi bis zirka 25 Psi über einen Zeitraum von zirka 1 Minute bis 3 Tagen ein.

**[0033]** Noch bevorzugter sind die Polymerisationsreaktionsbedingungen, unter denen das wärmeaus härtbare Formgedächtnispolymer aus dem Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisch ausgebildet wird, eine Temperatur im Bereich von zirka 65°C bis zirka 75°C, ein Druck im Bereich von zirka 14,7 Psi über einen Zeitraum von zirka 4 Stunden bis zirka 1,25 Tage.

**[0034]** Das Formgedächtnisphänomen in der Nähe des  $T_g$  und die Möglichkeit, den Wert des  $T_g$  durch die Abänderung der Zusammensetzung über einen sehr breiten Bereich von Temperaturen hinweg einzustellen, gestattet es, zahlreiche Anwendungen bei unterschiedlichen Verwendungszwecken ins Auge zu fassen, bei denen die Thermoumkehrbarkeit einer geometrischen Form das angestrebte Ziel ist. Die nachfolgenden Verwendungszwecke für das Formgedächtnispolymer der vorliegenden Erfindung werden als Richtschnur und in einer nicht einschränkenden Weise angeführt:

Formkörper für die Herstellung von ophthalmischen Linsen, zum Beispiel die Herstellung von Kontaktlinsen, Brillengläsern oder Augenlinsen; verformbare Oberfläche eines agilen Formkörpers, zum Beispiel für die Herstellung von ophthalmischen Linsen; Formkörper für die Herstellung von Verbundwerkstoff; strukturelle Einsatzvorrichtungen für Fernsteueranlagen; Spiele und Spielzeug; Haushaltartikel; Kunst- und Schmuckgegenstände; medizinische und paramedizinische Instrumente und Geräte; wärmeempfindliche Instrumente und Sicherheitsvorrichtungen; Büroausstattung; Gartengeräte; Bildungsartikel; Scherz- und Spaßartikel sowie Neuheiten; Bauzubehör; Hygieneartikel; Kraftfahrzeugzubehör; Folien und Lagen für einschiebbare Gehäuse und Verpackung; Kupplungsmaterial für Rohre mit unterschiedlichem Durchmesser; Baukästenzubehör; Faltspiele; Modellbauzubehör; Spielsachen für das Baden; Stiefel- und Schuheinlagen; Skizubehör; Saugvorrichtungen für Staubsauger; Zubehör für Gebäckherstellung; Campingartikel; anpaßungsfähige Kleiderbügel; einschiebbare Folien und Netze; sensitive Jalouisen; Isolier- und Blockierverbindungen; Sicherungen; Alarmvorrichtungen; Skulpturenzubehör; anpassungsfähiges Frisierzubehör; Tafeln für Braille, welche gelöscht werden können; medizinische Prothesen, orthopädische Artikel; Möbel; verformbare Lineale; und wiedergewinnbare Druckformen.

**[0035]** Die nachstehenden Beispiele werden angegeben, um den Schutzmfang der vorliegenden Erfindung zu veranschaulichen. Da diese Beispiele nur

für Veranschaulichungszwecke angeführt werden, sollte die Erfindung nicht als auf diese beschränkt betrachtet werden.

## BEISPIEL 1

**[0036]** Ein polymeres Reaktionsgemisch wurde durch das Mischen von Vinylneodecanoat (7%), Divinylbenzol (1%) und Styrol (90%) in willkürlicher Reihenfolge zubereitet, um eine klare Lösung zu erzielen. Benzoylperoxid (2%) wurde dann der sich ergebenden Lösung hinzugefügt (alle Prozentsätze der Zusammensetzung sind Massenanteile in Prozent). Die sich ergebende Lösung wurde vor ihrer Verwendung in einem Kühlschrank kühl gehalten. Für die Herstellung des Formgedächtnispolymer (SMP) wurde das oben zubereitete Reaktionsgemisch mit einer Spritze in einen Formkörper eingespritzt, der mit zwei Glasplatten von 14 Zoll mal 14 Zoll, getrennt durch einen Viton-Abstandhalter, hergestellt wurde. Die beiden Glasplatten wurden durch Klemmen um ihre Kanten herum zusammengehalten. Der Viton-Abstandhalter fungiert ebenfalls als Dichtungsmasse im Formkörper. Die Probe wurde dann in einem Ofen erhitzt, der über 24 Stunden bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von 75°C gehalten wurde. Nachdem die Probe über den festgelegten Zeitraum hinweg wärmeausgehärtet wurde, wurde sie aus dem Ofen entnommen und sofort in ein Warmwasserbad verbracht. Die Temperatur des verwendeten Wassers betrug zirka 60°C. Die ausgebildete dünne SMP-Lage wurde unter warmem Wasser aus der Form entnommen, indem eine leichte Aufbrechkraft auf die Ränder des Formkörpers ausgeübt wurde. Die freigegebene dünne SMP-Lage konnte dann trocknen und auf Raumtemperatur abkühlen.

**[0037]** Zum Abschluß dieses Polymerisationsverfahrens wurde eine klare dünne Lage von wärmeausgehärtetem Formgedächtnispolymer erhalten.

## BEISPIEL 2

**[0038]** Ein polymeres Reaktionsgemisch wurde durch das Mischen von Vinylneodecanoat (7%), Divinylbenzol (1%) und Styrol (60%) in willkürlicher Reihenfolge zubereitet, um eine farblose Lösung zu erzielen. Polystyrolgranulat (30%) wurde dann der sich ergebenden Lösung hinzugefügt. Das sich ergebende Gemisch konnte sich dann bei Raumtemperatur setzen, mit einem gelegentlichen Umrühren, bis sich das gesamte Polystyrolgranulat aufgelöst hatte, um eine klare, viskose Lösung zu ergeben. Benzoylperoxid (2%) wurde dann der sich ergebenden Lösung hinzugefügt (alle Prozentsätze der Zusammensetzung sind Massenanteile in Prozent). Das sich ergebende Gemisch wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 15 Minuten einer Ultraschallbehandlung ausgesetzt, um eine klare Lösung zu ergeben. Die sich ergebende Lösung wurde vor ihrer Ver-

wendung in einem Kühlschrank kühl gehalten. Für die Herstellung des Formgedächtnispolymer (SMP) wurde das oben zubereitete Reaktionsgemisch mit einer Spritze in einen Formkörper eingespritzt, der mit zwei Glasplatten von 14 Zoll mal 14 Zoll, getrennt durch einen Viton-Abstandhalter, hergestellt wurde. Die beiden Glasplatten wurden durch Klemmen um ihre Kanten herum zusammengehalten. Der Viton-Abstandhalter fungiert ebenfalls als Dichtungsmasse im Formkörper. Die Probe wurde dann bei 75°C bei atmosphärischem Druck über 24 Stunden erhitzt. Nachdem die Probe über den festgelegten Zeitraum hinweg wärmeausgehärtet wurde, wurde sie aus dem Ofen entnommen und sofort in ein Warmwasserbad verbracht. Die Temperatur des verwendeten Wassers betrug zirka 60°C. Die ausgebildete dünne SMP-Lage wurde unter warmem Wasser aus der Form entnommen, indem eine leichte Aufbrechkraft auf die Ränder des Formkörpers ausgeübt wurde. Die freigegebene dünne SMP-Lage konnte dann trocknen und auf Raumtemperatur abkühlen.

**[0039]** Zum Abschluß dieses Polymerisationsverfahrens wurde eine klare dünne Lage von wärmeausgehärtetem Formgedächtnispolymer erhalten.

**[0040]** Die oben erwähnte Ausführungsform und die angegebenen Beispiele werden angeführt, um den Schutzmfang der vorliegenden Erfindung zu veranschaulichen. Diese Ausführungsformen und Beispiele werden andere Ausführungsformen und Beispiele für Fachleute offensichtlich machen. Diese anderen Ausführungsformen und Beispiele befinden sich innerhalb der Absicht der vorliegenden Erfindung. Daher sollte die vorliegende Erfindung lediglich durch die beigefügten Ansprüche eingeschränkt werden.

### Patentansprüche

1. Formgedächtnispolymer, das ein Reaktionsprodukt aus Styrol, einer Vinylverbindung, die kein Styrol ist, einem multifunktionalen Vernetzungsmittel und einem Initiator umfaßt.

2. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt ein modifizierendes Polymer umfaßt.

3. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylverbindung Vinylneodecanoat, Vinylbenzoat, Vinylpropionat, Vinylstearat, ein Methylstyrol, 4-(Vinyloxy)butylstearat oder ein Vinylpyridin ist.

4. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel difunktional ist.

5. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das difunktionale Vernet-

zungsmittel Divinylbenzol, bis(4-Vinyloxy)butyl)terephthalat oder bis(4-((Vinyloxy)methyl)cyclohexyl)methylterephthalat ist.

6. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator ein freier Radikal-Initiator oder ein ionischer Initiator ist.

7. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator ein freier Radikal-Initiator ist.

8. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der freie Radikal-Initiator ein organisches Peroxid ist.

9. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator ein kanonischer Initiator ist.

10. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte modifizierende Polymer ein thermoplastisches Polymer ist, das kompatibel ist mit dem besagten Polymer, das durch das Reaktionsprodukt des besagten Styrols und der besagten Vinylverbindung ausgebildet wird.

11. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das multifunktionale Vernetzungsmittel difunktional ist, und daß der Initiator ein freier Radikal-Initiator oder ein kationischer Initiator ist.

12. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das difunktionale Vernetzungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Divinylbenzol, bis[4-(Vinyloxy)butyl]terephthalat und bis[(4-[Vinyloxy)methyl]cyclohexyl]methylterephthalat.

13. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der freie Radikal-Initiator oder der kationische Initiator ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, Laurylperoxid, 2,2'-Azobisisobutyronitril, Bortrifluorid, Bortrifluoriddiethyletherat, Aluminiumtrifluorid und Zinn(IV)-Chlorid.

14. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Reaktionsprodukt ein Thermoplast umfaßt, das kompatibel ist mit dem Reaktionsprodukt des Styrols und der Vinylverbindung.

15. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast Polystyrol oder ein Polyolefin ist.

16. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylverbindung Vinylneodecanoat ist, daß das difunktionale Vernetzungsmittel Divinylbenzol ist und daß der Initiator ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Di-cumylperoxid, Benzoylperoxid und Lauroylbenzol.

17. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Reaktionsprodukt Polystyrol umfaßt.

18. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch polymerisiert wird bei einer Temperatur im Bereich von zirka 20°C und zirka 150°C und einem Druck im Bereich von 14,7 psi und 50 psi über einen Zeitraum im Bereich von zirka 2 Sekunden und zirka 4 Tagen.

19. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol zirka 30% bis zirka 95% umfaßt; daß die Vinylverbindung zirka 5% bis zirka 60% umfaßt; daß das difunktionale Vernetzungsmittel zirka 0,5% bis zirka 5% umfaßt, und daß der Initiator zirka 0,1% bis zirka 4% umfaßt, wobei diese Prozentsätze Massenanteile in Prozent sind, auf der Grundlage des Gesamtgewichts des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches.

20. Formgedächtnispolymer nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol zirka 40% bis zirka 85% umfaßt; daß die Vinylverbindung zirka 5% bis zirka 20% umfaßt; daß das difunktionale Vernetzungsmittel zirka 0,6% bis zirka 3% umfaßt, und daß der Initiator zirka 0,5% bis zirka 3% umfaßt, und der Thermoplast zirka 5% bis zirka 50% umfaßt, wobei diese Prozentsätze Massenanteile in Prozent sind, auf der Grundlage des Gesamtgewichts des Formgedächtnispolymer-Reaktionsgemisches.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen