



F10000986318

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

98631

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 07 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 08F 283/12, 8/00, C 08J 7/02, 7/16,
G 02C 7/04, G 02B 1/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	900136
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	10.01.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	10.01.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	14.07.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.04.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
13.01.89 US 297018 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Ciba-Geigy AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basel, Switzerland, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Janssen, Robert A., 2845 Abbottswell Drive, Alpharetta, GA 30201, USA, (US)
 2. Freeman, Ellen M., 754 Charles Allan Drive, Apt. B, Atlanta, GA 30308, USA, (US)
 3. McCraw, Jr., Earl C., 5049 Old Ivy Road, Duluth, GA 30136, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä muovattujen polymeerisubstraattien pintaominaisuuksien muuttamiseksi
Förfarande för modifiering av ytegenskaperna hos formade polymersubstrat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3676190 (C 08f 15/00), US A 4311573 (C 08F 2/10), US A 4589964 (C 08F 291/18)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä esimuovattun polymeerisen substraatin pintaominaisuuksien muuttamiseksi siten, että substraattiin saadaan hydrofiilisyyttä, hydrofobisuutta tai muita toivottuja ominaisuuksia, jossa menetelmässä sanotun esimuovattun substraatin pinta peroksoidaan ja hydroperoksoidaan käyttämällä otsonia ja valittujen eteenisesti tydyttymättömien monomeerien seuraavaksi tapahtuva oksaspolymerointi ohjataan olennaisesti pelkästään sanotun substraatin pintaan substraatin pintaominaisuuksien toivotun muuttamisen aikaansaamiseksi siten, että substraatin rakenteellinen integriteetti säilytetään. Näin muunnetut substraatit ovat hyödyllisiä biomedisiinisissä laitteissa, puoliläpäisevissä kalvoissa, ohuissa kalvoissa, kuiduissa ja erityisesti piilolinseissä.

Uppfinningen avser ett förfarande för modifiering av ytegenskaperna av ett förformat polymeriskt substrat så, att substratet blir hydrofilt, hydrofobt eller får andra önskade egenskaper, i vilket förfarande ytan av det nämnda förformade substratet peroxideras och hydroperoxideras genom att använda ozon och den efterföljande ympolymerisationen av valda eteniskt omättade monomerer styrs väsentligen endast till ytan av det nämnda substratet för att åstadkomma den önskade modifieringen av substratets ytegenskaper så, att substratets strukturella integritet bevaras. På detta sätt är modifierade substrat nyttiga i biomedicinska anordningar, i halvgenomträngliga membraner, filmer, fibrer och speciellt i kontaktlinser.

Menetelmä muovattujen polymeerisubstraattien pintaominaisuuksien muuttamiseksi - Förfarande för modifiering av ytegenskaperna hos formade polymersubstrat

5

Tämän keksinnön kohteina ovat menetelmä esimuovattujen polymeerisubstraattien pintojen muuntamiseksi valittujen eteenisesti tyydyttymättömien monomeerien näillä pinnoilla tapahtuvan ohjatun oksaspolymeroinnin avulla sekä sanotun menetelmän avulla valmistettavat tuotteet.

10

Oksaspolymerointi on ollut sinänsä alalla jo kauan tunnettu, ja monet oksaskopolymeerit, kuten ABS-hartsit (akryylnitriili/butadieeni/styreenihartsit) ovat saavuttaneet huomattavaa kaupallista menestystä.

15

Alalla on myös ollut tunnettua, että erilaisia vinyylimonomeerejä voidaan oksaspolymeroida polymeerisubstraateille, jotka on ensin käsitelty ionisoivalla säteilyllä hapen tai otsonin läsnäollessa peroksiryhmien muodostamiseksi sanotun substraatin pinnalle. US-patenteissa n:o 3,008,920 ja 3,070,573 kuvataan valittujen monomeerien oksastus otsonoiduille polymeerisubstraateille.

20

Vaikka tällainen menetelmä saattaa vaikuttaa yleis-
menetelmältä, jonka avulla minkä tahansa polymeerisubstraatin pintaominaisuuksia voidaan haluttaessa muuntaa, näin ei ole asianlaita, kuten US-patenteissa n:o 4,311,573 ja 4,589,964 on selvitetty.

25

30

Tällaisen oksaspolymeroinnin tavoitteena on muuntaa polymeerisubstraatin pinta aiheuttamatta suuria muutoksia koko substraatin fysikaalisiin ominaisuuksiin.

35

Ongelmia syntyy, kun tällainen oksaspolymerointimenetelmä toteutetaan. Yhtenä vakavana ongelmana on vinyylimonomeerin oksaspolymerointi substraatille halutulla tavalla ilman vinyylimonomeerin samanaikaista ja ei-toivottavaa

homopolymerisaatiota. Tämä ongelma voidaan minimoida suori-
ittamalla oksaspolymeroointiprosessi metallin redoksijär-
jestelmän läsnäollessa, jossa vaihtuvavalenssinen metal-
lin ioni on pelkistetyssä tilassa, jolloin mikä tahansa
5 mukana oleva hydroksyylin vapaa radikaali muuntuu hydrok-
syyli-ioniksi ja samanaikaisen homopolymerisaation ongel-
ma minimoituu. Ks. US-patentit n:o 3,008,920; 4,311,573
ja 4,589,964.

10 US-patenteissa n:o 4,311,573 ja 4,589,964 selvitetään,
että toinen esimuovatus polymeerisubstraatin pintaoksa-
stuksessa esiintyvä ongelma koskee oksastussyvyyden- ja
tiheyden säätöä. Jos substraatin bulkkiominaisuudet ha-
lutaan säilyttää, oksastussyvyys ei saisi olla suurempi
15 kuin mitä tarvitaan kappaleen pintaominaisuuksien muunta-
miseen. Liian syvät oksastukset, riittämättömän tiheät
oksastukset toivotun ominaisuuden muuntamisen aikaansaa-
miseksi ja substraattikappaleen paisuminen ja degradaatio
prosessin aikana ovat tätä yleismenetelmää haittaavia
20 vakavia ongelmia.

US-patenteissa n:o 4,311, 573 ja 4,589,964 esitetään me-
netelmä, jonka tarkoituksena on homopolymerisaation eh-
käiseminen, oksastussyvyyden säätäminen ja oksaspolyme-
25 roinnin kiihdyttäminen oksastustiheyden lisäämiseksi suo-
rittamalla oksaspolymerointi vaihtuvan metallin ionin
(raudan) ja kompleksointiaineen ("neliömäisen hapon",
engl. squaric acid = 3,4-dihydroksi-3-syklobuteeni-1,2-
dioni) läsnäollessa sanottujen ionien liikkuvuuden sää-
30 tämiseksi.

Tämän menetelmän avulla US-patenttien n:o 4,311,573 ja
4,589,964 menetelmiä voidaan parantaa säätämällä subst-
raatilla tapahtuvan oksaspolymeroinnin syvyyttä kyllästä-
35 mällä polymeerisubstraatti, jolla oksastus tulee tapahtu-
maan, nesteellä, johon eteenisestä tyydyttymätön monomee-
rijärjestelmä ei liukene. Tässä prosessissa ei tarvita

kompleksointiainetta, kuten "neliömäistä happoa".

Keksinnön yhtenä tavoitteena on saada aikaan joustava menetelmä esimuovatus polymeerisen substraatin pintaominaisuuksien muuntamiseksi, jotta tälle pinnalle saadaan toivotut ominaisuudet.

Keksinnön toisena tavoitteena on valmistaa piilolinssejä, biomedisiinisiä laitteita tai muita hyödyllisiä materiaaleja keksinnön mukaisen menetelmän avulla.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä esimuovatus, hiilivetyryhmän jossakin kohtaa rakenteessaan sisältävän polymeerisubstraatin pintaominaisuuksien muuntamiseksi oksaspolymeroimalla mainittuun, polymeerin pinnalla peroksi- ja hydroperoksiryhmiä sisältävään substraattiin eteenisesti tyydyttymätön monomeeri, jotta substraattiin saadaan aikaan hydrofiilisyyttä, hydrofobisuutta tai muita toivottuja ominaisuuksia, joka menetelmä käsittää seuraavaa:

saatetaan polymeerisubstraatti kosketukseen liuoksen kanssa, joka on ketjunsiirtoaine tai sisältää ketjunsiirtoaineen, joka on primäärinen tai sekundaarinen C_1 - C_4 -alkanoli, sanotun polymeerin kyllästämiseksi tai paisuttamiseksi, joka sanottu liuos ei liukene otsonointivaiheessa myöhemmin käytettävään perhalogenoituun nestemäiseen aineeseen, mikä rajoittaa myöhemmän hydroperoksoinnin ja peroksoinnin sanotun polymeerin pintaan,

otsonoidaan kyllästetty tai paisunut polymeeri otsonilla, joka on liuotettu perhalogenoituun nestemäiseen aineeseen, joka ei liukene ketjunsiirtoaineena olevaan tai ketjunsiirtoaineen sisältävään liuokseen, ja

eteenisesti tyydyttymätön monomeeri oksaspolymeroidaan olennaisesti ainoastaan polymeerisubstraatin pinnalle.

Kun substraatti on ollut alttiina otsonille, sen pinnalla on sekä peroksi- (-O-O-) että hydroperoksiryhmiä (-OOH). Kun peroksiryhmät hajoavat termisesti tai muulla tavoin, ne halkeavat kahdeksi aktiiviseksi vapaaksi radikaaliksi, jotka kiinnittyvät polymeerisubstraatin pintaan, jolloin pintaan saadaan paikkoja, joista oksaspolymerointi eteenisestä tyydyttymättömällä monomeerilla voi alkaa.

Kun hydroperoksiryhmät hajoavat termisesti tai muulla tavoin, ne halkeavat toisaalta myös kahdeksi aktiiviseksi vapaaksi radikaaliksi. Toinen kiinnittyy polymeeripintaan ja pystyy aloittamaan sillä tapahtuvan oksaspolymeroinnin, kun taas toinen on vapaa hydroksyyiliradikaali, joka ei kiinnity pintaan. Viimeksimainittu vapaa radikaali pystyy aloittamaan monomeerin homopolymerisaation, ellei tällaista homopolymerisaatiota estetä tai ehkäistä.

US-patenteissa n:o 3,008,920 ja 4,589,964 esitetään, että kuparin, raudan tai muun vaihtuvavalenssisen metallin ionit, kuten koboltin, mangaanin, molybdeenin, tinan, indiumin, ceriumin, kromin, talliumin ja vanadiinin ionit, on tehokas homopolymerisaatiota ehkäisevä aine. Tällaisen metallin ionin tuottava suositeltava metallisuola on ferroammoniumsulfaatti, vaikka muitakin rautasuoloja, kuten ferrosulfaattia, ferrokloridia, ferrojodidia ja ferrobromidia, voidaan käyttää.

Nämä alempivalenssiset (-ro)-suolat, esim. ferroammoniumsulfaatti, reagoivat hydroksyylin vapaan radikaalin kanssa redoksijärjestelmässä ja tuottavat hydroksyyiliradikaalin ja hapettuneen (-ri)-suolan, kuten ferriammoniumsulfaatin. Koska hydroksyylin vapaan radikaalin pitoisuus on näin minimoitu tai eliminoitu, homopolymerisaatiolle, joka on nyt tehokkaasti ehkäistetty, ei ole olemassa initiatoria.

Koska substraatin pintaan kiinnittymättömän homopolymeeri-

rin läsnäolo ei ole yleensä toivottavaa ja johtaa herkästi tapahtuvaan uuttumiseen (engl. high extractables) ja epästabiliileihin pintaominaisuuksiin, tämän prosessin oksaspolymerointivaiheessa käytetään yleensä homopolymerisaatiota ehkäisevää ainetta.

Vaikka ferro-ioni ehkäisee homopolymerisaatiota, sen käyttö on rajoitettua, koska tällaiset ionit tunkeutuvat myöhemmin polymeeriseen substraattiin ja antavat toivottavan oksaspolymeroinnin tapahtua ei-toivottavassa paikassa, nimittäin substraatin sisäosassa.

Tämän oksaspolymeroinnin väärään paikkaan kohdistuva vaikutus vääristää substraattia ja aiheuttaa samalla fysikaalisten ominaisuuksien ja muotokestävyyden sekä integriteetin menetyksen. Tällainen vääristyminen ei ole yleensä ilmeisistä syistä toivottavaa, ja piilolinssi-alalla sitä ei hyväksytä lainkaan.

Esimuovattu polymeerinen substraatti, jota voidaan käyttää tässä menetelmässä, voi olla mikä tahansa valmistettu polymeerinen tuote, kuten ohut kalvo, kuitu, kalvo, laite tai esine, mukaanlukien piilolinssit, joiden pintaominaisuuksia on jollakin tavalla muunnettava, jotta voidaan saada aikaan hydrofiilisyyttä, hydrofobisuutta, värjättävyyttä (värin sävytystä), läpikuultamattomuutta, diffraktioeroja, kostutettavuutta, sitoutumisominaisuuksia, hapen läpäisevyyttä, bakterisidisia ominaisuuksia, liukautta ja vastaavaa.

Ainoa vaatimus on, että polymeerilla, josta valmiit tuotteet on tehty, on itsellään oltava jossakin kohtaa rakennettaan hiilivetyryhmä, jolloin se mukautuu peroksointiin ja hydroperoksointiin tullessaan alttiiksi otsonille peroksi- ja hydroperoksiryhmien muodostamiseksi esimuovatus polymeerisen substraatin pinnalle.

- Tämän keksinnön yhteydessä hyödyllisiä polymeerisia materiaaleja ovat mm. polyolefiinit, polyesterit, polyamidit, selluloosat, polyuretaanit, ei-silikoniset hydrogeelit, hydrofiiliset polysiloksaanit, hydrofobiset polysiloksaanit, poly(alkeenioksidi)yksikköjä sisältävät polymeerit, polykarbonaatit, silikonikautsu, luonnon- ja tekokautsu, epoksihartsit, polyvinyylikloridi, polystyreeni, poly(metyylimetakrylaatti) ja kopolymeerit sekä vastaavat.
- 10 Peroksi- ja hydroperoksiryhmät tuodaan esimuovatus polymeerisen substraatin pinnalle sopivasti saattamalla sanottu substraatti otsonin (O_3) alaiseksi. Tämä voidaan saada aikaan ripustamalla, sijoittamalla tai muutoin kiinnittämällä esimuovattu substraatti sopivasti kammioon
- 15 tai astiaan siten, että muunnettavat pinnat ovat läheisessä kosketuksessa kaasumaisessa kantoaineessa, kuten otsonoidussa ilmassa tai otsonoidussa hapessa, olevan otsonin kanssa tai perhalogenoituun liuottimeen liuotetun otsonin kanssa niin kauan, että se saa aikaan otsonin
- 20 riittävän kiinnittymisen polymeerin pintaan toivottujen peroksi- ja hydroperoksiryhmien muodostamiseksi. Tämä tarvittava aika on yleensä alle tunnin, tavallisesti noin 30 minuuttia.
- 25 Reaktiolämpötila ei yleensä ole kriittinen, ja reaktio voidaan suorittaa laajalla lämpötila-alueella noin 0-100 °C. Ympäristön lämpötilat ovat suositeltavia käytännöllisyytensä vuoksi.
- 30 Jotta polymeerisubstraatin ja otsonin välistä reaktiota hydroperoksoidun substraatin muodostamiseksi voitaisiin helpottaa, on suositeltavaa toteuttaa reaktio pienen kosteusmäärän läsnäollessa. Hydrogeelimateriaalien yhteydessä polymeerinen substraatti on itse asiassa tyydytettävä
- 35 vedellä ennen otsonoinnin suorittamista.

Otsoni voidaan valmistaa sopivasti seoksena kantokaasun

5 kanssa ohjaamalla happea sisältävä kaasu, kuten ilma tai puhdas happi, standardiotsonigeneraattorin läpi. Ilman ollessa kyseessä otsonia syntyy yleensä noin 2 paino-%. Puhtaan hapen ollessa kyseessä otsonia syntyy tavallises-
ti noin 4 paino-%.

Otsonigeneraattorin valmistama otsoni liuotetaan perhalo-
genoituun liuottimeen, kuten hiilitetrakloridiin, 1,1,2-
trikloori-1,2,2-trifluorietaaniin, oktafluorisyklobutaa-
10 niin, perfluoriheksaaniin, perfluoriheptaaniin, perfluori-
ri-(1,3-dimetyylisykloheksaaniin), perfluorisykloheksaa-
niin, 1,1,1-trikloori-2,2,2-trifluorietaaniin, 1,1,1,2-
tetrakloori-2,2-difluorietaaniin ja 1,1,2,2-tetrakloo-
ri-1,2-difluorietaaniin. Hiilitetrakloridi, perfluori-
15 (1,3-dimetyylisykloheksaani), 1,1,2-trikloori-1,2,2-tri-
fluorietaani tai perfluoriheksaani ovat suositeltavia
perhalogenoituja liuottimia.

Tämän keksinnön mukaan esimuovattu polymeerisubstraatti
20 kyllästetään tai paisutetaan ensin liuoksen kanssa, joka
on ketjunsiiirtoaine tai sisältää ketjunsiiirtoaineen, en-
nen kuin sitä seuraava otsonointivaihe suoritetaan käyt-
tämällä perhalogenoituun liuottimeen liuotettua otsonia.
Ketjunsiiirtoaineen sisältävä liuos ei liukene otsonin
25 sisältävään nestemäiseen aineeseen. Yllämainitut liuotti-
met ja erityisesti perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaani)
ovat perhalogenoituja liuottimia.

Ketjunsiiirtoaine on primaarinen tai sekundaarinen 1-4
30 hiiliatomin alkanoli, kuten metanoli, etanoli, n-pro-
panoli, isopropanoli, n-butanoli, sekundaarinen butyy-
lialkoholi tai isobutyylialkoholi. Ketjunsiiirtoaineen
sisältävä liuos voi sisältää myös vettä tai tertiaarisen
alemmman alkanolin, kuten tertiaarisen butyylialkoholien,
35 joka auttaa ketjunsiiirtoaineen liuottamisessa.

Vaikka muut materiaalit, kuten merkaptaanit, ovat myös

hyödyllisiä ketjunsiiirtoaineita, merkaptaneja ei voida vakavasti harkita tähän tarkoitukseen esteettisistä syistä (huonot hajuominaisuudet).

- 5 Isopropanoli on erityisen suositeltava ketjunsiiirtoaine tämän prosessin yhteydessä.

Tämän keksinnön mukaan saadaan kaksi etua erityisesti silloin, kun substraatit ovat hydrogeelejä.

10

Nämä ovat:

- 1) Otsonointi tapahtuu polymeerisubstraatilla paisuneessa tai laajentuneessa tilassa. Seuraavaksi suoritettava oksaspolymerointi voi tapahtua tällöin substraatin ollessa jo normaalissa fysikaalisessa tilassa ja koossa, jossa lopullista tuotetta, ts. biomedisiinistä laitetta, piilolinssiä, jne., käytetään, jolloin muutoin käytön aikana mahdollisesti esiintyvät rakenne- ja muodonmuutokset mii-
- 15
- 20 nimoituvat.

- 2) Primaarinen tai sekundaarinen alkoholi toimii ketjunsiiirtoaineena. Tällaisen materiaalin läsnäolo paisuneen polymeerisubstraatin sisällä auttaa estämään oksaspolymerointia polymeerisubstraatin sisäosassa tämän prosessin myöhemmässä vaiheessa rajoittamalla peroksoitumisen ja hydroperoksoitumisen substraatin pintaan.
- 25

- Tähän keksintöön kuuluu myös polysiloksaanipolymeerisubstraattien, erityisesti piilolinssien, otsonointi perhalogenuidun hiilivetynesteen, erityisesti 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaanin, läsnäollessa. Polysiloksaanipiilolinssieillä on suuri pintatahmeus, joka saa ne tarttumaan toisiinsa kaasumaisissa tai vesimäisissä aineissa tapahtuvan otsonoinnin yhteydessä, mikä aiheuttaa sanotuille linssieille korvaamatonta vahinkoa, kun niitä yritetään irrottaa toisistaan.
- 30
- 35

Polysiloksaani paisuu perhalogenoidussa hiilivetynestees-
sä ja otsoni liukenee erittäin hyvin sanottuun nestee-
seen, mikä johtaa, vedessä tapahtuvaan otsonointiin ver-
rattuna, peroksi- ja hydroperoksipaikkojen suureen (jopa
5 13-kertaiseen) lisääntymiseen myöhemmin tapahtuvaan ok-
saspolymerointiin soveltuvien polysiloksaanilinssien pin-
nalle.

Kun esimuovattu polymeerinen substraatti on saatettu alt-
10 tiiksi otsonille jossakin kaasumaisessa tai nestemäisessä
aineessa, otsonoidun substraatin annetaan kuivua ilmassa
ympäristön lämpötilassa jäännösotsonin eliminoimiseksi.
Vaikka otsonointi on tapahtunut pääasiassa alttiina ole-
vien pintojen tietyissä paikoissa, joitakin peroksi- ja
15 hydroperoksiryhmiä voi olla myös missä tahansa edullisis-
sa, otsonin käytettävissä olevissa sisäraoissa tai
-syvennyksissä.

Koska otsonoitu substraatti sisältää peroksi- ja hydro-
20 peroksiryhmiä, jotka ovat epästabiileja korkeissa lämpö-
tiloissa, otsonoitua substraattia voidaan pitää pitkiä
aikoja (useita kuukausia) alhaisessa lämpötilassa (0-20
°C) typen ilmakehässä peroksi- tai vetyperoksiryhmiä me-
nettämättä.

25 Jotta kaikkien polymeerin ominaisuuksien, mukaanlukien
itse substraatin perusintegriteetin, ei-toivottavat muu-
tokset voidaan estää, on suositeltavaa estää tai ainakin
minimoida muuntuvan monomeerin mikä tahansa myöhemmin
30 tapahtuva oksastus oksaspolymeroinnin välityksellä missä
tahansa muualla esimuovatus polymeerin substraatilla
paitsi sanotun substraatin pinnalla.

Jotta oksastusmonomeerin työntymisen huomattavan syvälle
35 polymeerisubstraattiin voidaan estää, otsonoitu subs-
traatti voidaan jäännösotsonin poistamista varten tapah-
tuvan ilmakehän kuivauksen jälkeen käsitellä useilla reiteillä

ennen kuin oksaspolymeroointia yritetään. Otsonoitu substraatti puhdistetaan joka tapauksessa typellä siten, että myöhempi oksaspolymerointi pääsee tapahtumaan.

- 5 Jos otsonoidun substraatin penetraation ei oleteta muodostavan ongelmaa vinyylimonomeerin substraatin luonteen vuoksi, jota käytetään oksaspolymeroinnissa koon, molekyylipainon, polariteetin, jne. vuoksi, ilmakeivattua, typellä puhdistettua otsonoitua substraattia voidaan
10 käyttää suoraan oksaspolymerointivaiheeseen tarvitsematta aiheettomasti pelätä oksasmonomeerin huomattavaa sisäistä tunkeutumista substraattiin.

- Tapauksissa, joissa vinyylioksasmonomeerin tällainen
15 tunkeutuminen muodostaisi mahdollisen ongelman, ilmakeivattu otsonoitu substraatti puhdistetaan typellä ja kylästetään sen jälkeen nesteellä substraatin sisärakojen ja -syvennysten täyttämiseksi. Neste valitaan siten, että oksasmonomeerijärjestelmä ei siihen olennaisesti liukene.
20 Oksasmonomeeri on näin ollen olennaisesti poissuljettu substraatilla tapahtuvasta oksastuksesta kaikissa muissa paikoissa paitsi sanotun substraatin pinnalla. Näin saadaan aikaan helppo menetelmä oksastuksen ohjaamiseksi niille tarkasti määrätyille alueille, joissa substraatin
25 pinnan muuntamisen halutaan tapahtuvan, ja substraatin yleiset fysikaaliset ominaisuudet jätetään samalla koskematta.

- Kyllästävä neste voi olla käytettävän oksasmonomeerijärjestelmän liukenemisominaisuuksista riippuen vesi, orgaaninen hiilivety, perhalogenoitu hiilivety tai nesteiden seos.
30

- Otsonoidun substraatin kyllästämiseen hyödylliset orgaaniset hiilivetynesteet ovat inerttejä vinyylipolymerisätiölle ja sisältävät alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten heksaanin, heptaanin, syk-
35

loheksaanin, tolueenin ja ksyleenin.

Otsonoidun substraatin kyllästämiseen hyödyllisiä perhalogenoituja hiilivetyjä ovat mm. hiilitetrakloridi,
5 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaani, oktafluorisyklobutaani, perfluoriheksaani, perfluoriheptaani, perfluorisykloheksaani, 1,1,1-trikloori-2,2,2-trifluorietaani, perfluori-(dimetyylisykloheksaani), 1,1,1,2-tetrakloori-2,2-difluorietaani ja 1,1,2,2-tetrakloori-1,2-difluorietaani.
10

Ainoastaan suhteellisen pieni määrä materiaalia (painoprosentteina) on yleensä oksastettava polymeerisubstraatin pinnalle, jotta voitaisiin saada aikaan substraatin
15 pintaominaisuuksien toivottu muunnos.

Oksaspolymerointi suoritetaan yleensä käyttämällä eteenisesti tyydyttymättömän monomeerin vesiliuosta tai monomeerien seosta, joka pystyy käymään läpi oksaslisäpolymeroinnin substraatin pintaan. Tapauksissa, joissa monomeeri ei liukene helposti veteen, käytetään lisäliuotinta, suositeltavasti tertiaarista butyylialkoholia, joka lisää monomeerin liukenevuutta vesimäiseen oksaspolymerointijärjestelmään.
20

25 Oksaspolymeroitiseos voi sisältää haluttaessa katalyyttisen määrän vinyyliyhdisteiden polymeroinnissa tavallisesti käytettävää katalyyttiä, suositeltavasti vapaan radikaalin katalyyttiä. Erityisen mielenkiintoisia ovat tavanomaiset peroksi- ja atsokatalyytit, kuten vetyperoksidi, bentsoyyliperoksidi, tertiaarinen butyyliperoktoatti tai atsobis(isobutyronitriili). Lisäinitiaattoria ei monissakaan tapauksissa tarvita johtuen otsonoidun substraatin luontaisesta aktiviteetista peroksi- ja hydroperoksiryhmiensä kanssa.
30
35

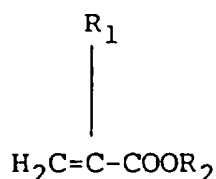
Oksaspolymerointi voidaan suorittaa lisäksi valokemialli-

sesti säteilyttämällä fotoinitiaattorin kanssa tai ilman sitä, jos näin on mainittu.

Monomeerin tai monomeerien valinta riippuu substraatin luonteesta ja toivottavasta tietystä pintamuunnoksesta. Monomeerit voivat siis olla hydrofiilisiä, hydrofobisia, silloittajia, värjäysaineita (engl. dyesites), bakterisidisia tai niillä voi olla useita muita ominaisuuksia, joita tarvitaan toivotun muunnoksen aikaansaamiseksi.

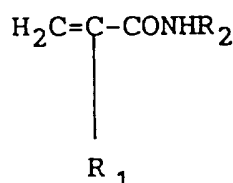
Sopivia hydrofiilisiä monomeerejä ovat yleensä vesiliukoiset tavanomaiset vinyylimonomeerit, kuten:

akrylaatit ja metakrylaatit, joiden yleisrakenne on



jossa R_1 on vety tai metyyli ja R_2 on vety tai alifaattinen korkeintaan noin 10 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla veteen liukeinevalla ryhmällä, kuten karboksilla, hydroksilla, aminolla, alempi alkyyliminolla, alempidialkyyliminolla, tai polyeteenioksidiryhmällä, jossa on 2- noin 100 toistoyksikköä, tai se on substituoitu yhdellä tai useammalla sulfaatti-, fosfaatti-, sulfonaatti-, fosfonaatti-, karboksamido, sulfonamido- tai fosfonamidoryhmällä, tai niiden seokset;

akryyliamidit ja metakryyliamidit, joiden kaava on



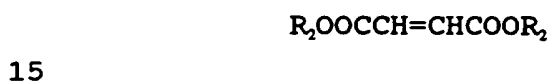
jossa R_1 ja R_2 tarkoittavat samaa kuin edellä;

akryyliamidit ja metakryyliamidit, joiden kaava on



10 jossa R_3 on 1-3 hiiliatomia sisältävä alempi alkyylili ja R_1 tarkoittaa samaa kuin edellä;

maleaattit ja fumaraattit, joiden kaava on



jossa R_2 tarkoittaa samaa kuin edellä;

vinyylietterit, joiden kaava on



jossa R_2 tarkoittaa samaa kuin edellä;

alifaattiset vinyyliyhdisteet, joiden kaava on



30 jossa R_1 tarkoittaa samaa kuin edellä ja R_2 tarkoittaa samaa kuin edellä sillä edellytyksellä, että R_2 on muu kuin vety; ja

vinyyllillä substituoidut heterosykliset yhdisteet, kuten vinyylipyridiinit, -piperidiinit ja -imidatsolit ja N-vinyyliaktaamit, kuten N-vinyyli-2-pyrrolidoni.

35 Hyödyllisiä vesiliukoisia monomeerejä ovat seuraavat, vaikkeivät ne kaikki koostu yllämainituista yleiskaavois-

ta: 2-hydroksietyyli-; 2- ja 3-hydroksipropyyli-; 2,3-dihydroksipropyyli-; polyetoksietyyli-; ja polyetoksipropyyliakrylaatit, -metakrylaatit, -akryyliamidit ja -metakryyliamidit; akryyliamidi, metakryyliamidi, N-metyyliakryyliamidi, N-metyylimetakryyliamidi, N,N-dimetyyliakryyliamidi, N,N-dimetyylimetakryyliamidi; N,N-dimetyyli- ja N,N-dietyyli-aminoetyyliakrylaatti ja -metakrylaatti sekä vastaavat akryyliamidit ja metakryyliamidit; 2- ja 4-vinyylipyridiini; 4- ja 2-metyyli-5-vinyylipyridiini; N-metyyli-4-vinyylipiperidiini; 2-metyyli-1-vinyyli-imidatso-
 10 li; N,N-dimetyyliallyyliamiini; dimetyyliaminoetyylivinyylieetteri; N-vinyylipyrrolidoni; akryyli- ja metakryylihappo; itakoni-, krotoni-, fumaari- ja maleiinihapot ja niiden alemmat hydroksialkyylimono- ja diesterit, kuten
 15 2-hydroksi-etyylifumaraatti ja -maleaatti, natriumakrylaatti ja -metakrylaatti; maleiinianhydridi; 2-metakryloxylioksietyylisulfonihappo ja allyylisulfonihappo.

Suosittelavia vesiliukoisia monomeerejä ovat 2-hydroksi-
 20 etyylimetakrylaatti, N,N-dimetyyliakryyliamidi, akryylihappo ja metakryylihappo ja suositeltavimmin 2-hydroksietyylimetakrylaatti.

Sopivia hydrofobisia kopolymerisoitavia monomeerejä ovat
 25 veteen liukenemattomat tavanomaiset vinyylimonomeerit, kuten

akrylaatit ja metakrylaatit, joiden yleiskaava on



jossa R_1 tarkoittaa samaa kuin edellä ja R_4 on suoraketjuinen tai haaroittunut alifaattinen, sykloalifaattinen
 35 tai aromaattinen ryhmä, jossa on korkeintaan 20 hiiliatomia ja joka on substituoimaton tai on substituoitu yhdel-

lä tai useammalla korkeintaan 12 hiiliatomia sisältävällä alkoksilla, alkanoyylioksilla tai alkyylillä, tai halogeenilla, erityisesti kloorilla tai mieluiten fluorilla tai C₃-C₃-polyalkeenioksi, jossa on 2- noin 100 yksikköä;

5

akryyliamidit ja metakryyliamidit, joiden yleiskaava on



jossa R₁ ja R₄ tarkoittavat samaa kuin edellä;

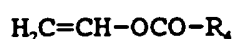
vinyylietterit, joiden kaava on

15



jossa R₄ tarkoittaa samaa kuin edellä;

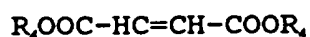
20 vinyyliesterit, joiden kaava on



jossa R₄ tarkoittaa samaa kuin edellä;

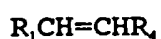
25

maleaatit ja fumaraatit, joiden kaava on



30 jossa R₄ tarkoittaa samaa kuin edellä;

ja vinyylillä substituoidut hiilivedyt, joiden kaava on



35

jossa R₁ ja R₄ tarkoittavat samaa kuin edellä.

Hyödyllisiä hydrofobisia monomeerejä ovat seuraavat, vaikkeivät ne kaikki koostu yllämainituista yleiskäyttöisistä:

- 5 metyyli-, etyyli-, propyyli-, isopropyyli-, butyyli-, etoksietyyli-, metoksietyyli-, etoksi-
propyyli-, fenyyli-, bentsyyli-, sykloheksyyli-, heksafluori-isopropyyli- tai
n-oktyyliakrylaatit ja -metakrylaatit sekä vastaavat ak-
ryyliamidit ja metakryyliamidit; dimetyylifumaraatti,
10 dimetyylimaleaatti, dietyylifumaraatti, metyylinvinyyli-
eetteri, etoksietyylinvinyylieetteri, vinyylisetaatti,
vinyylipropionaatti, vinyylibentsoaatti, akrylinitriili,
styreeni, alfa-metyyli-
styreeni, 1-hekseeni, vinyylidiklo-
ridi, vinyylimetyyliketoni, vinyylisetearaatti, 2-hekseeni
15 ja 2-etyyliheksyylimetakrylaatti.

Sopivia silloittajia ovat diolefiiniset monomeerit, kuten:

- 20 allyyliakrylaatti ja -metakrylaatti; alkeeniglykoli- ja
polyalkeeniglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, kuten
eteeniglykolidimetakrylaatti ja propeeniglykolidimetakry-
laatti; trimetylolipropaanitriakrylaatti; pentaerytoli-
tetra-akrylaatti, divinyylibentseeni; divinyylieette-
25 ri; divinyylisulfoni; bisfenoli A diakrylaatti tai -meta-
krylaatti; metyleenibisakryyliamidi; diallyylitaalaatti,
tri-allyylimelamiini; ja heksametyleenidiakrylaatti ja
-dimetakrylaatti.

- 30 Seuraavat esimerkit ovat ainoastaan havainnollistavia,
eikä niitä tule pitää millään tavoin tämän keksinnön
luonnetta tai laajuutta rajoittavina.

- 35 Esimerkki 1: Halogeenihiilessä olevan polysiloksaanin
otsonoinnin vaikutus hydroperoksidisaantoon

Vedessä olevien polysiloksaanikalvojen suhteellisten ot-

- sonointiasteiden määrittämiseksi perhalogenoituihin hiilivetyihin verrattuna saman polysiloksaanikalvon erilliset näytteet sijoitetaan veteen ja 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaaniin (Freon TF tai 113), johon standardiotsonigeneraattorissa valmistettua otsonia johdetaan huoneen lämpötilassa 30 minuutin ajan. Otsonin liukenevuus veteen on 4,5 miljoonasosaa, kun taas Freon TF:n tai 113:n liukenevuus on 491 ppm.
- 10 Vesijärjestelmässä olevien polysiloksaanikalvojen näytteet ryhmittyvät hyvin nopeasti. Sanottujen kalvojen hydroperoksidi-pitoisuuden analyysi (jodometrinen titrausmenetelmä) osoittaa, että hydroperoksidin pitoisuus on 0,924 mg/g tai 0,09%.
- 15 Freon TF- tai 113-järjestelmässä otsonoidun polysiloksaanikalvon näytteet pysyvät erillisinä, ja sanottujen kalvojen hydroperoksidipitoisuuden analyysi osoittaa, että pitoisuus on 12 mg/g tai 1,2%.
- 20 Freon-järjestelmässä olevien substraattimateriaalien otsonointi johtaa selvästi substraattimateriaalien suurempiin hydroperoksidipitoisuuksiin otsonoinnin jälkeen.
- 25 Esimerkki 2: Polysiloksaanin otsonointi (oksastusaste)
- Useita kokeita suoritetaan esimerkkiin 1 liittyen, jotta voidaan osoittaa useissa halogeenihiilissä, kuten hiilitetrakloridissa, 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaanissa (Freon 113) ja perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaanissa),
30 olevan silikonimakromeerikalvon paisutuksen vaikutus ennen otsonointia, jolloin hydroperoksaation muodostuminen kalvon pinnalle lisääntyy.
- 35 Yksi kalvonäyte sijoitetaan hiilitetraklorididekantterilasiin, toinen kalvo Freon 113 -lasiin ja kolmas kalvonäyte perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaani)-lasiin. Kun

kukin kalvo on saatettu tasapainoon, otsonointia suorite-
taan viiden minuutin ajan. Kalvoja ilmakeivataan 45 mi-
nuuttia. Kalvot sijoitetaan sen jälkeen oksastusliuok-
seen, joka sisältää 100 g deionoitua vettä, 1,0 g N,N-
5 dimetyyliakryyliamidia, 0,14 g metyleeni-bis-akryyliami-
dia ja 0,3 g ferroammoniumsulfaattiheksahydraattia puh-
distaen jatkuvasti typellä. Kalvot poistetaan kahdeksan
minuutin kuluttua oksastusliuoksesta. Kalvot ovat vään-
tyneitä, läpikuultamattomia ja hyvin liukkaita oksastuk-
10 sen syvästä ja voimakkaasta tunkeutumisesta johtuen.

Polysiloksaanikalvot, joita on otsonoitu vedessä viiden
minuutin ajan ja oksastettu yllämainituissa olosuhteissa,
ovat ainoastaan lievästi liukkaita. Sanotut kalvot eivät
15 ole erittäin oksastuneita tai vääntyneitä halogeenihii-
lessä otsonoitujen kalvojen tavoin, koska hydroperoksoin-
ti ei ole yhtä voimakasta.

Esimerkki 3: Oksaspolysiloksaanipiilolinssien arviointi

20 Polysiloksaanipiilolinssit otsonoidaan saattamalla koske-
tukseen otsonin kanssa, joka on liuotettu 1,1,2-trikloo-
ri-1,2,2-trifluorietaaniin (Freon TF tai 113), 15 minuut-
tia ympäristön lämpötilassa. Tämän jälkeen otsonoidut
25 linssit ilmakeivataan ja asetetaan takaisin Freon 113:een
paisuttamista varten.

Freon 113:lla paisutetut linssit sijoitetaan tämän jäl-
keen oksastusmonomeeriliuokseen, joka sisältää 1 g N,N-
30 dimetyyliakryyliamidia, 0,14 g eteeniglykolidimetakry-
laattia, 0,1 g ferroammoniumsulfaattiheksahydraattia 50
g:ssa vettä ja 50 g:ssa tertiaarista butyylialkoholia.
Oksaspolymeroointia suoritetaan 30 minuutin ajan ympäris-
tön lämpötiloissa typen alaisena. Oksastetut linssit
35 poistetaan tämän jälkeen monomeeriliuoksesta, uutetaan
vedellä ja hydratoidaan deionoidulla vedellä, jotta voi-
daan kokeilla, ovatko ne yleisesti hyväksyttäviä ihmis-

silmässä käytettäväksi.

Kun oksaspolysiloksaanilinssiä oli pidetty silmässä 15 minuuttia, se pysyi kirkkaana ja kostutettavana, eikä proteiini- tai lipidikerrostumista havaittu.

Oksastamaton polysiloksaaninen vertailulinssi kuivuu täysin ja muuttuu sameaksi oltuaan kosketuksessa silmän kanssa yhden minuutin ajan.

10

Esimerkki 4: Oksaskoostumuksen vaikutus kosketuskulmaan

Polysiloksaanipiilolinssit otsonoidaan ja paisutetaan Freon 113:ssa esimerkissä 3 kuvatulla tavalla. Otsonoidut ja paisutetut linssit sijoitetaan sen jälkeen yksitellen valittuihin oksastusliuoksiin esimerkin 3 mukaisesti paitsi, että sanotut liuokset sisältävät vaihtelevia määriä hydrofobista monomeeri-metyylimetakrylaattia. Oksastettujen linssien kosketuskulmat mitataan, jotta voidaan todeta metyylimetakrylaattipitoisuuden vaikutus oksastettujen linssien hydrofobisuuteen.

	Oksastusliuoksen metyyli- metakrylaattipitoisuus (grammoina)	Oksastetun linssin kosketuskulma
	0	27
	0,1	32
	0,2	32
30	0,4	34
	0,8	44
	1,0	44
	oksastamaton linssi	80

35 Oksaspolymeerin hydrofobisen ominaisuuden lisääminen polysiloksaanilinssin pinnassa lisää selvästi huomattavissa määrin linssin kosketuskulmaa ja hydrofobisuutta.

Esimerkki 5: Silikonimakromeerikalvoa otsonoidaan vedessä viisi minuuttia ympäristön lämpötilassa, kuivataan ilmassa 30 minuuttia ja sijoitetaan sen jälkeen typpipuhdistuksen alaista deionoitua vettä sisältävään dekantterilasiin 15 minuutin ajaksi. Kalvo sijoitetaan tämän jälkeen oksastusliuokseen, joka sisältää 100 g deionoitua vettä, 1,0 g N,N-dimetyyli-akryyliamidia, 0,14 g metyleeni-bisakryyliamidia ja 0,3 g ferroammoniumsulfaattiheksahydraattia. Kalvoa pidetään ennen poistamista ja arviointia oksastus-liuoksessa 15 minuuttia typen alaisena. Kalvon havaittiin olevan erittäin liukas, mutta myös samaa ja vääntynyt, mikä johtuu oksastusmateriaalin syvästä tunkeutumisesta substraattikalvoon.

15 Esimerkki 6: Tässä esimerkissä esitetään substraatin esipaisuttaminen halogeenihiilellä tai hiilivedyllä ennen oksastusta oksastuksen rajoittamiseksi näytteen pintaan.

Polysiloksaanipiilolinsskejä otsonoidaan vedessä viiden minuutin ajan ympäristön lämpötiloissa. Linsskejä kuivataan ilmassa 30 minuuttia, ennen kuin ne sijoitetaan dekantterilaseihin, jotka sisältävät hiilitetrakloridia, heksaani-a, 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaania (Freon 113) tai perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaania). Kukin lasi puhdistetaan typellä ja linsskejä pidetään upotettuna 15 minuuttia.

Paisuneet linssit sijoitetaan tämän jälkeen oksastusliuokseen, joka sisältää 100 g deionoitua vettä, 1,0 g N,N-dimetyyli-akryyliamidia, 0,14 g metyleeni-bisakryyliamidia ja 0,3 g ferroammoniumsulfaattiheksahydraattia. Oksastusta jatketaan typpipuhdistuksen alaisena 15 minuuttia.

35 Oksastetut linssit olivat kirkkaita, liukkaita ja vääntymättömiä, koska hydrofiilisen polymeerin oksastus rajoitettiin polysiloksaanipiilolinssien pintaan.

Tulokset ovat päinvastaiset kuin esimerkissä 5 valmistetun oksastetun kalvon yhteydessä, joka oli samea ja vääntynyt oksastunkeutumisesta johtuen.

5 Esimerkki 7: Piilolinssin muunnos

Polysiloksaanipiilolinsskejä käsitellään otsonilla ilmassa yhden minuutin ajan niiden pinnan otsonoimiseksi. Linssit kuivataan ilmassa ja sijoitetaan 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaaniin (Freon TF tai 113) sanottujen linssien tyydyttämiseksi ja paisuttamiseksi.

Linssit sijoitetaan tämän jälkeen typen alaisena liuokseen, joka sisältää 1,0 g N,N-dimetyyliakryyliamidia, 0,14 g metyleeni-bisakryyliamidia ja 0,3 g ferroammoniumsulfaattiheksahydraattia 100 ml:ssa vettä. Oksaspolyme-
rointia jatketaan huoneenlämmössä 15 minuuttia.

Linssit uutetaan tämän jälkeen vedellä. Oksastettujen linssien ja oksastamattoman vertailulinssin ominaisuudet esitetään alla olevassa taulukossa.

		Oksastamaton	Oksastettu
25	Linssin paksuus (mikronia)	104	102
	Happivirtaus *	0,65	0,66
	Hapen läpäisevyys **	76,6	72,8
	Kosketuskulma		
	Etenevä	94	25
30	Peräytyvä	51	25

* Happivirtaus: $\mu\text{l O}_2/\text{cm}^2\text{min}$

** Hapen läpäisevyys $\text{O}_2\text{-Dk} = \text{cm}^3 (\text{STP}) \times \text{cm}/\text{cm}^2 \times \text{sek-cm Hg}$

Esimerkki 8: Ketjunsiiirtoaineen vaikutus otsonoinnin aikana oksastuksen rajoittamiseksi substraatin pintaan

- 5 Siloksaanimakromeerikalvoa, joka on saatettu tasapainoon vesipitoisessa 10% isopropanolia sisältävässä liuoksessa (90 g vettä ja 10 g isopropyylialkoholia), kastetaan de-
10 onoitua vettä sisältävään dekantterilasiin viideksi sekunniksi, sijoitetaan perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaania) sisältävään lieriöön ja otsonoidaan viiden minuutin ajan. Kun kalvoa on kuivattu ilmassa 30 minuuttia, se sijoitetaan typpipuhdistuksen alaista deionoitua vettä sisältävään dekantterilasiin 15 minuutiksi, ennen kuin se sijoitetaan oksastusliuokseen, joka sisältää 100 g de-
15 ionoitua vettä, 1,0 g N,N-dimetyyliakryyliamidia, 0,14 g metyleeni-bisakryyliamidia ja 0,3 g ferroammoniumsulfaattiheksahydraattia.

- Oksastusta suoritetaan typen alaisena 15 minuutin ajan.
20 Tämän jälkeen kalvo poistetaan ja arvioidaan. Oksastettu kalvo on kirkas, liukas ja vääntymätön, koska oksastus on rajoitettu substraatin pintaan vesipitoisen isopropanolijärjestelmän ketjunsiiirto-ominaisuuksista johtuen.
- 25 Tulokset ovat päinvastaiset kuin esimerkissä 5 valmistetun oksastetun kalvon yhteydessä, joka on samea ja vääntynyt oksastunkeutumisesta johtuen.

- Esimerkki 9: Koe, joka osoittaa ketjunsiiirtoaineen vaikutuksen myöhemmin tapahtuvaan oksastukseen, suoritetaan
30 esimerkissä 8 esitettyä yleismenettelyä noudattaen, paitsi että aika, joka tasapainotettua silikonimakromeerikalvoa kastetaan veteen, vähennetään viidestä sekunnista kolmeen sekuntiin.

- 35 Oksastusvaiheen päätyttyä kalvo ei ole yhtä liukas kuin esimerkissä 8 saatu kalvo.

On selvää, että tasapainotetussa substraattikalvossa olevan ketjunsiiirtoaineen (tässä tapauksessa isopropanolin) määrä määrittää myöhemmin tapahtuvan oksastuksen mahdollisen määrän. Tässä tapauksessa isopropanolia ei enää
5 ole, joten oksastus vähenee.

Esimerkki 10: Ketjunsiiirtoaineen määrän vaikutus myöhemmin tapahtuvan oksastuksen määrään esitetään myös siten, että esimerkin 8 menettely toistetaan tarkasti lukuunottamatta 50% isopropanolia sisältävän vesiliuoksen (50 g vettä ja 50 g isopropyylialkoholia) pitoisuutta, jota liuosta käytetään siloksaanimakromeerikalvon tasapainotamiseen.

15 Oksastusvaiheen päätyttyä kalvo ei ole yhtä liukas kuin esimerkissä 8 saatu kalvo, mikä osoittaa, että tasapainotetussa substraatissa olevan ketjunsiiirtoaineen (tässä tapauksessa isopropanolin) määrän lisääminen vähentää myöhemmin tapahtuvan mahdollisen oksastuksen määrää.

20 Esimerkki 11: Silikonimakromeerikalvo sijoitetaan 10% isopropanolia sisältävään vesi liuokseen (90 g vettä ja 10 g isopropyylialkoholia) ja sitä otsonoidaan viiden minuutin ajan ympäristön lämpötilassa. Kun kalvoa on kuivattu ilmassa 15 minuuttia, se sijoitetaan typpipuhdistuksen alaista vettä sisältävään dekantterilasiin 15 minuutiksi. Se sijoitetaan tämän jälkeen 30 minuutiksi oksastusliuokseen, joka sisältää 100 g deionoitua vettä, 1,0 g N,N-di-metyyliakryyliamidia, 0,14 g metyleeni-bisakryyliamidia ja 0,3 g ferroammoniumsulfaattiheksahydraattia.

Tämän jälkeen kalvo poistettiin ja havaittiin kirkkaaksi ja oksastumattomaksi täysin toisin kuin esimerkin 5 oksastettu kalvo, joka on hyvin liukas, samea ja vääntynyt.

Ainoana erona esimerkin 5 ja esimerkin 11 menetelmien

välillä on, että tässä esimerkissä on käytetty enemmän ketjunsiiirtoainetta (isopropanolia), joka estää oksastuksen.

- 5 Esimerkki 12: Polysiloksaani-polyuretaanikalvo tasapainotetaan isopropyylialkoholissa ja sitä otsonoidaan 10 minuutin ajan perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaanissa) ympäristön lämpötilassa.
- 10 Vertailukalvoa, jota ei ole ensin tasapainotettu isopropanolissa, otsonoidaan myös 10 minuutin ajan perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaanissa) ympäristön lämpötilassa.
- 15 Kumpikin otsonoitu kalvo sijoitetaan tämän jälkeen vettä sisältävään dekantterilasiin. Isopropanolilla tasapainotettu kalvo pysyy kirkkaana, kun taas vertailukalvosta, jota ei ole tasapainotettu isopropanolissa, tulee hyvin samea.
- 20 Otsonoituun vertailukalvoon muodostuu polaarisia hydroperoksidiryhmiä, jotka sallivat veden oton, mikä johtaa sameuteen.
- 25 Otsonoidussa kalvossa, joka on ensin tasapainotettu isopropanolilla, hydroperoksiryhmiä ei ole, koska ketjunsiiirtoaine (isopropanoli) estää niiden muodostumisen siirtämällä vetyatomien kalvolle tuotettuun vapaaseen radikaaliin otsonoinnin aikana. Kalvo on näin ollen suojattu hydroperoksidin muodostumista vastaan, ja kalvon kirkkaus säilyy.
- 30

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä esimuovatus, hiilivetyryhmän jossakin koh-
taa rakenteessaan sisältävän polymeerisubstraatin pinta-
5 ominaisuuksien muuntamiseksi oksaspolymeroimalla mainit-
tuun, polymeerin pinnalla peroksi- ja hydroperoksiryhmiä
sisältävään substraattiin eteenisesti tyydyttymätön mono-
meeri, jotta substraattiin saadaan aikaan hydrofiilisyyt-
tä, hydrofobisuutta tai muita toivottuja ominaisuuksia,
10 **tunnettu** siitä, että

polymeerisubstraatti saatetaan kosketukseen liuoksen
kanssa, joka on ketjunsiiirtoaine tai sisältää ketjun-
siirtoaineen, joka on primaarinen tai sekundaarinen al-
15 kanoli, jossa on 1 - 4 hiiliatomia, sanotun polymeerin
kyllästämiseksi tai paisuttamiseksi, joka sanottu liuos
ei liukene otsonointivaiheessa myöhemmin käytettävään
perhalogenoituun nestemäiseen aineeseen, mikä rajoittaa
myöhemmän hydroperoksoinnin ja peroksoinnin sanotun poly-
20 meerin pintaan,

kyllästetty tai paisunut polymeeri otsonoidaan otsonilla,
joka on liuotettu perhalogenoituun nestemäiseen väliai-
neeseen, joka ei liukene ketjunsiiirtoaineena olevaan tai
25 ketjunsiiirtoaineen sisältävään liuokseen, ja

eteenisesti tyydyttymätön monomeeri oksaspolymeroidaan
olennaisesti ainoastaan polymeerisubstraatin pinnalle.

30 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu**
sitä, että ketjunsiiirtoaine liuotetaan veteen tai vesi-
pitoiseen liuokseen, joka sisältää tertiaarista butyy-
lialkoholia.

35 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu**
sitä, että ketjunsiiirtoaine on isopropanoli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että perhalogenoitu nestemäinen aine on hiilitetrakloridi, 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaani, perfluoriheksaani tai perfluori-(1,3-dimetyylisykloheksaani).

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että oksaspolymeroituvaihe suoritetaan vaihtuvan metallin ionin, joka on edullisesti raudan (ferro) ioni, läsnäollessa homopolymerisaation vaimentamiseksi eteenisesti tyydyttymättömän monomeerin oksastuksen aikana.

6 Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymeerisubstraatti on piilolinssi.

Patentkrav

1. Förfarande för modifiering av ytegenskaperna av ett förformat, en kolvätegrupp någonstans i sin struktur innehållande polymersubstrat genom att ympolymerisera i det nämnda substratet, som på ytan av polymeren innehåller peroxi- och hydroperoxigrupper, en eteniskt omättad monomer, så att substratet blir hydrofilt, hydrofobt eller får andra önskade egenskaper, **kännetecknat** därav, att

polymersubstratet bringas i kontakt med en lösning, som är en kedjeöverförare eller innehåller en kedjeöverförare, vilken är en primär eller sekundär alkanol med 1-4 kolatomer, för att mätta eller svälla nämnda polymer, varvid nämnda lösning inte upplöser sig i ett perhalogenerat flytande medel, som används senare i ett ozoniseringssteg, vilket begränsar den efterföljande hydroperoxideringen och peroxideringen på ytan av nämnda polymer,

den mättade eller svällda polymeren ozoniseras med ozon,

som är upplöst i ett perhalogenerat flytande medium, vilket inte löser sig i lösningen, som är en kedjeöverförare eller som innehåller kedjeöverföraren, och

- 5 den eteniskt omättade polymeren ymppolymeriseras väsentligen endast på ytan av polymersubstratet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att kedjeöverföraren upplöses i vatten eller i en vattenhaltig lösning, som innehåller en tertiär butylalkohol.
10

3. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att kedjeöverföraren är isopropanol.

15 4. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att det perhalogenerade flytande medlet är koltetraklorid, 1,1,2-triklor-1,2,2-trifluoetan, perfluorhexan eller perfluor-(1,3-dimetylcyklohexan).

20 5. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att ymppolymerisationssteget utförs i närvaro av en jon av en föränderlig metall, vilken jon företrädesvis är järnets (ferro)jon, för att dämpa homopolymerisation under ympning av den eteniskt omättade monomeren.

25

6. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att polymersubstratet är en kontaktlins.