

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 934712 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **934712**

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

C08F 2/44

C08F 20/26

G02B 1/04

C08F 2/46 (2006.01)

C08F 20/10 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **25.10.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.10.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.04.1994**

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

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

26.10.1992 US 966232

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Johnson & Johnson Vision Products Inc., 4500 Salisbury Road, Suite 300, Jacksonville, FL 32216,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Molock, Frank F., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Ford, James D., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä värillisen piilolinssin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av en färgad kontaktlins

Menetelmä värillisen piilolinssin valmistamiseksi

Keksinnön tausta

Tämä keksintö koskee menetelmää värin aikaansaamiseksi piilolinssiin. Erityisemmin se koskee parannettua menetelmää väriaineen levittämiseksi tasaisesti läpikotaisin pehmeään hydrogeeliseen piilolinssiin.

Tavanomainen menetelmä tasaisesti levinneen värjäyksen aikaansaamiseksi pehmeään piilolinssiin, on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 4 468 229. Yleisesti ottaen, linssi kastetaan ensin väriaineen vesiliuokseen, ja sitten väriaine sidotaan linssiin erillisessä liuoksessa. Linssi koostuu tyypillisesti hydrofiilisestä polymeeristä joka on saatu aikaan polymeroimalla hydrofiilisiä monomeerejä. Väriaineen sitominen linssiin suoritetaan kontaktoimalla kastettua linssiä emäksen vesiliuoksella ennen lopullista hydratointivaihetta, jonka tarkoituksena on tuottaa pehmeään hydrogeeliseen linssiin haluttu vesimäärä hyväksyttävässä pH-arvossa.

Väriaineet, joita käytetään tavanomaisessa menetelmässä, on tyypillisesti johdettu halogeenitriatsiinista, kuten dihalogeenitriatsiinista tai monohalogeenitriatsiinista, erityisesti vesiliukoisista diklooritriatsiineista. Diklooritriatsiini- tai monohalogeenitriatsiini väriaineet, joissa on esimerkiksi sulfonaattifunktionaalisuuksia, ovat vesiliukoisia, joten on välttämätöntä, että tapahtuu sitoutuminen sen hydrofiilisen polymeerin kanssa, josta linssi muodostuu, ennen lopullista hydratointivaihetta. Muussa tapauksessa väriaine saattaa liikkua linssin sisällä muodostaen epätasaisen jakautumisen, tai huuhtoutua pois linssistä käyttäjän silmään.

Väriaine joka antaa tavanomaisella menetelmällä valmistetulle pehmeälle linssille värin, ei ainoastaan ole dispergoituneena linssiin, vaan se ei myöskään kulkeudu linssin sisällä tai huuhtoudu pois linssistä, sen jälkeen

kun sidos on muodostunut. Värjätty linssi on myös stabiili vesipohjaisessa väliaineessa ja toistuvien lämpötilasykli-
 lien jälkeen, olosuhteissa jotka ovat läsnä päivittäisessä
 käytössä ja puhdistuksessa. Tavanomainen menetelmä vaatii,
 5 että linssi kastetaan väriainetta sisältävään liuokseen,
 jonka pitoisuus on tietty, ja sähkönjohtokyky on tietty,
 jotta väriaine diffusoituisi polymeeriin. Sähkönjohtokyky
 on tärkeä, koska linssin paisumista voidaan säädellä va-
 litsemalla erilaisia suolan pitoisuuksia. On myös tärkeää,
 10 että väriaineen pitoisuus ja aika jonka linssi viettää
 väriainekylvyssä, on tarkasti säädetty, koska diffuusioki-
 netiikka määrittelee värjätyn piilolinssin voimakkuuden.
 Tavanomaisessa menetelmässä käytetään värikylvyssä korkeaa
 väriaineen pitoisuutta, jotta jatkuvaa värjäystä voidaan
 15 hallita. Valitettavasti tämä menetelmä on hankala ja se
 vaatii useita vaiheita, erityisesti teollisen mittakaavan
 tuotannossa, koska on välttämätöntä kastaa linssi tietyssä
 pitoisuudessa olevaan väriaineliuokseen tietyksi ajaksi
 jotta saadaan aikaan väriaineen dispersio linssissä. Tämän
 20 vuoksi, johtuen tästä vaikeudesta, on etsitty vaihtoehtoi-
 sia menetelmiä.

US-patentti 4 157 892 kuvaa väriaineen kanssa reak-
 tiivisen funktionaalisuuden lisäämistä polymeeriin, josta
 linssi on valmistettu. Funktionalisoitu polymeeri valmis-
 25 tetaan antamalla "kytkijämonomeerin" reagoida tavanomaisen
 hydrofiilisen monomeerin kanssa. Tällä kytkijämonomeerillä
 on suuri todennäköisyys muuttaa polymeerin fysikaalisia
 ominaisuuksia. Funktionalisoidusta polymeeristä valmistet-
 tu linssi upotetaan diatsoniumväriaineen liuokseen, jossa
 30 väriaine sitten sitoutuu polymeeriin. Vaikka riittävästi
 sitoutumista tapahtuukin, vaatii tämä menetelmä silti val-
 miin linssin kastamisen väriaineen liuokseen.

Toinen mielenkiitoinen menetelmä värin antamiseksi
 pehmeälle linssille on kuvattu US-patentissa 4 640 805.
 35 Tämä patentti kuvaa värjätyn linssin valmistamista käyt-

täen tavanomaista pyörövalutekniikkaa. Väriainepigmentin suspensiota nestemäisessä monomeerissä levitetään muotin pinnalle ennen monomeerimassan polymerointia pyörövalu-
 5 muotissa. Vaikka tämä menetelmä tarjoaa yksinkertaisen tavan antaa linssin pinnalle väri, vaatii se, että muottiin on meistetty tai painettu erityinen geometria ja tila.

On tehty yrityksiä sisällyttää väriaine linssiin polymeroimalla hydrofiilinen monomeeri, josta linssi valmistetaan, väriaineen läsnä ollessa. Esimerkiksi US-patentissa 4 252 421 kuvataan hydrofiilisen monomeerin polymerointia veteen liukenemattoman ftalosyaniiniväriaineen läsnä ollessa. Väriaineen on tarkoitus jäädä lopullisen, hydratoituneen linssin sisään johtuen sen yhteensopimattomuudesta veden kanssa. Valitettavasti väriaine huuhtoutuu
 10 ulos linssistä joka on valmistettu polymeroimalla tavallisimmin käytettyä hydrofiilistä monomeeriä, hydroksietyyli-
 15 metakrylaattia (HEMA), kun linssi on täydellisesti hydratoitu ja siinä on yli noin 40 paino-% vettä. Tämä on vielä
 20 suurempi ongelma tätä enemmän vettä sisältävillä materiaaleilla.

Patentti '421 kuvaa myös väriaineen funktionalisointia polymeroituvalla vinyyliryhmällä, ja sen jälkeen funktionalisoidun väriaineen sitomista linssin muodostavien
 25 monomeerien polymeroitumisen aikana. Vaikka tämä eliminoi jälkisitomisvaiheen tarpeen, vaikuttaa se haitallisesti linssin vesipitoisuuteen, elle ftalosyaniiniväriaineen ytimeen lisätä hydrofiilisiä $-SO_3H$ - tai $-SO_3Na$ -ryhmiä (kuten on kuvattu patentin palstassa 8). Tämä yksinkertaisesti lisää uuden työlään vaiheen valmistusmenetelmään sellaisen piilolinssin valmistamiseksi, joka sopii pidennetyn
 30 käytön sovelluksiin.

Samaan tapaan, EP-patenttihakemus 0 369 376 kuvaa sellaisen varautumattoman antrakininoniväriaineen käyttöä,
 35 joka on funktionalisoitu polymeroituvalla ryhmällä, funk-

tionalisoidun väriaineen sitoutumisen hydrofiilisen monomeerin polymeroinnin aikana helpottamiseksi. Valitettavasti varautumaton väriaine johtaa pienempään vesiliukoisuuteen, mahdollisesti olemattomaan, mikä vuorostaan rajoittaa sitä väriainepitoisuutta joka voi olla läsnä linssissä. Mikä kuitenkin tärkeämpää, funktionalisoitu antrakinoniväriaine on tässä tapauksessa väistämättömästi difunktionaalinen väriaine. Tämä difunktionaalisuus tuottaa itse asiassa väriaineen joka on silloitusaine. Tuloksena tästä linssin vesipitoisuus alenee lisää, ja linssit jotka on valmistettu tämän difunktionaalisen väriaineen kanssa, ovat hyväksymiskelvottoman hauraita kun väriaineen pitoisuutta linssissä lisätään.

Lopuksi, vielä eräs yritys antaa piilolinssille väri, on kuvattu US-patentissa 4 639 105. Tämä patentti kuvaa nestemäisen monomeerin, liukoisen väriaineen ja pigmenttipartikkeleiden seoksen pyörövalamista sellaisen linssin valmistamiseksi, jossa on värin vaihteluita jotka saadaan aikaan pigmenttipartikkeleiden liikkumisessa pyörövalun aikana. Vaikka tämä patentti esittää, että väriaineet eivät liiku, ei siinä kerrota mitä tiettyjä väriaineita on käytetty, ja uskotaan, että tällaiset väriaineet itse asiassa kyllä liikkuvat tai huuhtoutuvat käytön aikana, ellei käytettyä väriainetta ole funktionalisoitu polymeroituvilla ryhmillä kuten edellä kuvattiin. Lisäksi tällainen linssi on sopimaton niihin sovelluksiin, joissa väriaineen tai värjäävän aineen tasainen jakautuminen on välttämätön tai haluttu.

Aikaisemmin alalla esiintyneiden heikkouksien vuoksi tarvitaan menetelmä vesiliukoisen väriaineen levittämiseksi tasaisesti läpikotaisin pehmeään piilolinssiin, ilman että tarvitaan vaihetta jossa valmis linssi upotetaan väriaineen liuokseen. Lisäksi tällainen menetelmä olisi äärimmäisen toivottava, mikäli sitä voitaisiin käyttää sellaisen värjätyyn piilolinssin valmistamiseen, jolla on

olennaisesti samanlaiset fysikaaliset ja optiset ominaisuudet kuin tavanomaisella värjäämättömällä linssillä. Erityisesti tarvitaan värjättyä piilolinssiä, jonka vesipitoisuus ja joustavuus ovat samanlaiset kuin tavanomaisella värjäämättömällä linssillä.

Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö on parannettu menetelmä sellaisen pehmeän, hydrogeelisen piilolasin valmistamiseksi, jossa on väriainetta dispergoituneena olennaiselta osin tasaisesti koko linssiin. Tämä keksintö on parannus tällaisen linssin tavalliseen valmistusmenetelmään, jossa linssi saadaan polymeroimalla hydrofiilistä monomeeriä ja linssi värjätään värjäyksen kannalta tehokkaalla määrällä vesiliukoista halogeenitriatsiiniväriainetta. Parannus käsittää sen, että väriaineen annetaan reagoida hydrofiilisen monomeerin kanssa ennen monomeerin polymerointia. Reaktio tapahtuu olosuhteissa jotka ovat tehokkaat sellaisen reaktiivisen väriaineen valmistamiseksi, joka on pääasiassa monofunktionaalinen väriaine. Sitten hydrofiilinen monomeeri polymeroidaan reaktiivisen väriaineen homogeenisen liuoksen ollessa läsnä monomeerissä.

Tämän keksinnön mukainen parannettu menetelmä eliminoi tarpeen upottaa linssi väriaineen vesiliuokseen sen jälkeen kun on polymeroitu hydrofiilistä monomeeriä, josta lopullinen linssi on saatu. Lisäksi on tarpeetonta sitoa väriainetta linssiin sen jälkeen kun linssi on muodostettu. Tämä johtuu siitä, että monofunktionaalinen väriaine reagoi linssin polymeerirungon kanssa ja sitoutuu siihen. Tämän vuoksi on tarpeetonta pestä linssiä suurilla tilavuusmäärillä emäksen vesiliuosta väriaineen sitomiseksi linssiin.

Väriaine dispergoituu linssiin tasaisesti, eikä se huuhtoudu ulos linssistä käyttäjän silmään tai kulkeudu linssin sisällä muodostaen väriaineen epätasaista jakautumista linssissä. Lisäksi se väriaineen määrä joka tarvi-

taan saavuttamaan haluttu linssin värjäytymisaste on merkittävästi pienempi kuin se määrä joka tarvitaan kun lopullinen linssi kastetaan väriaineen liuoksessa tavanomaisissa menetelmissä.

5 Värjäyksen voimakkuutta linssissä voidaan säätää tarkasti riippuen monofunktionaalisen väriaineen pitoisuudesta hydrofiilisessa monomeerissä. Tämä poikkeaa tavanomaisesta menetelmästä, joka vaatii tarkan säädön, ei ainoastaan väriaineen pitoisuudessa vesipohjaisessa kasto-
10 liuoksessa, vaan myös linssin kastoajassa tähän vesiliuokseen.

Lisäksi värjätyin linssin fysikaaliset ja optiset ominaisuudet ovat olennaiselta osin samanlaiset kuin vastaavan linssin fysikaaliset ja optiset ominaisuudet ilman
15 väriaineen lisäystä. Esimerkiksi käsittelyominaisuuksia, käyttömukavuutta, ja linssin kirkkautta ei uhraata kun väriaine lisätään linssiin käyttäen tämän keksinnön mukaista parannettua menetelmää. Merkittävintä on, että väriaineen vesiliukoinen luonne ja se seikka, että se ei toimi silloittavana aineena johtuen sen hallitsevasta monofunktionaalisuudesta, mahdollistaa lisättyjen määrien väriainetta
20 sisällyttämisen linssiin uhraamatta linssin vesipitoisuutta ja käsittelyominaisuuksia, esim. joustavuutta.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

25 Edullinen halogeenitriatsiiniväriaineiden luokka ovat dihalogeenitriatsiiniväriaineet, erityisesti diklooritriatsiiniväriaineet, joissa on ainakin yksi sulfonaattifunktionaalisuus muuttamassa väriaineen vesiliukoiseksi. Tällaisia diklooritriatsiiniväriaineita on kuvattu esimerkiksi
30 US-patenteissa 4 559 959 ja 4 891 046, joista molemmat sisällytetään tähän viitteiksi. Edullisin diklooritriatsiiniväriaine on Color Index Reactive Blue 4. Monoklooritriatsiiniväriaineita, joissa on ainakin yksi sulfonaattifunktionaalisuus, kuten Reactive Blue nro 2, voidaan
35 myös sisällyttää linssimateriaaliin. Vesiliukoisia väriai-

neita, joita voidaan käyttää Color Index Reactive Blue 4:n lisäksi, ovat Procion Blue MRS; Fiber Reactive Brilliant Blue MRS; 2-antraseenisulfonihapon 1-amino-4-(3-((4,6-dikloori-s-triatsin-2-yyli)amino)-4-sulfoaniliino)-9,10-dihydro-9,10-diokso, dinatriumsuola; 2-antraseenisulfonihapon 1-amino-4-(3-((4,6-dikloori-1,3,5-triatsin-2-yyli)amino)-4-sulfofenyyli)amino)-9,10-dihydro-9,10-diokso, dinatriumsuola; ja 2-antraseenisulfonihapon 1-amino-4-(3-((4,6-dikloori-s-triatsin-2-yyli)amino)-4-sulfoaniliino)-9,10-dihydro-9,10-diokso.

Olosuhteet vesiliukoisen halogeenitriatsiiniväriaineen reaktiolle hydrofiilisen monomeerin kanssa pääasiassa monofunktionaalisen väriaineen valmistamiseksi, riippuvat valitusta monomeeristä ja käytetyn halogeenitriatsiiniväriaineen tyypistä. Nämä olosuhteet voidaan helposti määrittää empiirisesti.

Reaktiivinen väriaine on "pääasiassa" monofunktionaalista, jos reaktion tuloksena vähintään 50 %:lla aktiivisista väriaineyhdisteistä on ainoastaan yksi reaktiivinen funktionaalisuuskohta joka on peräisin väriaineen reaktiosta hydrofiilisen monomeerin kanssa. Mikäli enemmän kuin 50 % aktiivisista väriaineyhdisteistä olisi difunktionaalisia, toimis väriaine silloitusaineena joka vaikuttaisi haitallisesti lopullisen linssin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Edullisesti vähintään 80 % aktiivisista väriaineyhdisteistä on monofunktionaalisia. Ideaalisesti ainakin 95 % väriaineesta on monofunktionaalista.

Väriaineen reaktio monomeerin kanssa tapahtuu hyödyllisesti sellaisen orgaanisen Lewis-emäsluottimen läsnä ollessa, joka kykenee liuottamaan monomeerin ja väriaineen. Reaktio voidaan viedä nopeammin loppuun, jos reaktioseokseen lisätään ekvimolaarinen määrä tai molaarinen ylimäärä monomeeriä. Reaktiolämpötila kohotetaan edullisesti huoneenlämpötilan yläpuolelle, esim. 35 - 70 °C:seen, noin 16 - 32 tunniksi. Kun reaktio on lopussa,

seos neutraloidaan edullisesti pH-arvoon joka on välillä 5 - 8. Ylimääräiset reagenssit, liuotin ja sivutuotteet voidaan poistaa reaktiivisista väriaineyhdisteistä käyttäen tavanomaisia menetelmiä. Lewis-emäsluotin toimii
 5 inerttinä laimennusaineena monomeerin ja väriaineen väliselle reaktiolle. Esimerkkejä sopivista liuottimista ovat pyridiini, tetrahydrofuraani (THF) ja dimetyylisulfoksidi (DMSO). Edullinen liuotin on kuitenkin vesiliuos emäksettä, edullisesti alkali- tai maa-alkalimetallikarbonaatista
 10 tai -fosfaatista.

Tässä käytettynä termi pehmeä hydrogeelinen piilolinssi viittaa geelimäiseen linssiin joka on saatu polymeroimalla monomeeristä koostumusta joka sisältää hydrofiilistä monomeeriä. Hydrofiilinen monomeeri viittaa mihin
 15 tahansa monomeeriin joka polymeroitaessa tuottaa tuloksena hydrofiilistä polymeeriä joka kykenee muodostamaan hydrogeelin kontaktoitaessa sitä vedellä. Esimerkkejä hydrofiilisistä monomeereistä ovat, mutta ei näihin rajoittuen, akryyli- tai metakryylihapon hydroksiesterit, N,N-dimetyyliakryyliamidi (DMA), N-vinyylipyrrolidoni (NVP), ja styreenisulfonihappo, sekä muut alalla tunnetut hydrofiiliset monomeerit. Seuraavaksi muodostettu polymeerinen linssi
 20 paisutetaan huomattavalla vesimäärällä hydrogeelilinssin muodostamiseksi, tyypillisesti yli 30 %:lla, ja edullisesti vähintään 65 %:lla vettä.

Edullinen hydrofiilinen monomeeri on akryyli- tai metakryylihapon hydroksiesteri. Esimerkkejä akryyli- ja metakryylihappojen hydroksiestereistä ovat, mutta ei näihin rajoittuen, hydroksietyylietakrylaatti (HEMA), hydroksietyyliakrylaatti (HEA), glyseryylietakrylaatti, hydroksipropylietakrylaatti, hydroksipropyliakrylaatti ja hydroksitrimetyleeniakrylaatti. Edullisin akryyli- tai metakryylihapon hydroksiesteri on HEMA, joka on tavallisin
 30 min käytetty monomeeri pehmeiden hydrogeelisten piilolinssien valmistuksessa.

Hydrofiilinen monomeeri kopolymeroidaan edullisesti komonomeerien kanssa monomeerireaktioseoksessa erityisten parannusten aikaansaamiseksi kemiallisissa ja fysikaalisissa ominaisuuksissa, riippuen toivotusta erityisestä käyttötarkoituksesta. Esimerkiksi, linssin tasapainovesi-
 5 pitoisuutta voidaan lisätä jos komonomeerinä käytetään metakryylihappoa (MAA). Lisäksi polyfunktionaalisia silloittavia monomeerejä, kuten etyleeniglykolidimetakrylaattia (EGDMA) ja trimetylolipropaanitrimetakrylaattia
 10 (TMPTMA) voidaan käyttää komonomeereinä suhteellisen pieninä määrinä reaktioseoksessa parantamassa linssin mittastabiilisuutta ja muita fysikaalisia ominaisuuksia. Samalla tavoin, muita komponentteja voidaan lisätä erityisiä käyttötarkoituksia varten, esimerkiksi antamaan linssille
 15 UV-absorbointiominaisuuksia.

Monomeerinen reaktioseos sisältää myös initiaattoria, tavallisesti noin 0,05 - 1 %:n vapaaradikaali-initiaattoria, joka on termisesti aktivoituvaa. Tyypillisiä
 20 esimerkkejä tällaisista initiaattoreista ovat lauroyyliperoksidi, bentsoyyliperoksidi, isopropyyliperkarbonaatti, atsobisisobutyronitriili, sekä tunnetut redox-järjestelmät, kuten ammoniumpersulfaatti-natriummetabisulfiittiyhdistelmä ja vastaavat. Säteilystä ultraviolettivalolla, elektronisäteellä tai radioaktiivisella lähteellä voidaan
 25 myös käyttää initioimaan polymeroitumisreaktiota, valinnaisesti lisäämällä polymerointi-initiaattoria, esim. bentsoiinia tai sen eettereitä.

Monomeerisen reaktioseoksen polymerointi suoritetaan sen jälkeen kun seos on kontaktoitu tarvittavan määrän reaktiivista väriainetta kanssa ja on muodostunut väriaineen homogeeninen liuos seoksessa. Se aikamäärä, joka
 30 tarvitaan homogeenisen liuoksen muodostumiseen, voidaan helposti määrittää empiirisesti.

Reaktioseokseen lisättävä reaktiivisen väriaineen
 35 määrä on sellainen määrä väriainetta joka on tehokas anta-

maan linssille halutun värjäytymisen tai värikkyyden asteen. Tämä määrä voidaan helposti määrittää empiirisesti, ja se riippuu linssin kehän paksuudesta, reaktiivisen monomeeriseoksen komponenteista, sekä muista tekijöistä.

5 Edullisesti tämän keksinnön mukaista parannettua menetelmää käytetään antamaan linssille näkyvyys tai käsittelyvärjäys. Tämä on sellainen määrä joka tekee mahdolliseksi käyttäjän havaita visuaalisesti linssin käytön aikana, jos se on väliaikaisesti sijoitettu väärään kohtaan, mutta määrä ei saa olla sellainen, että linssin värjätty ympäryskehä on helposti erotettavissa käyttäjän sarveiskalvosta käytön aikana. Homogeeniseen liuokseen ennen polymerointia lisättävä reaktiivisen väriaineen määrä halutun näkyvyysvärjäyksen aikaansaamiseksi riippuu merkittävästi liuokseen lisättävän väriaineen puhtaudesta, ja
10 sen vuoksi se on määritettävä empiirisesti. Yleensä sen tulisi vaihdella alueella noin 0,01 - noin 0,35 % perustuen hydrofiilisen monomeerin painoon, edullisesti noin 0,01 - noin 0,20 paino-%, kun lisättävässä väriaineessa on vähintään 20 paino-% aktiivisia väriaineyhdisteitä. Edullisin alue on noin 0,05 - noin 0,15 %.

Vaihtoehtoisesti, tämän keksinnön mukainen parannettu menetelmä tarjoaa joustavan mahdollisuuden antaa linssille parantava värjäys. Parantava värjäys yksinkertaisesti parantaa käyttäjän alkuperäistä silmän väriä siten, että esimerkiksi siniset silmät näyttävät "sinisemmiltä" kun linssissä on parantava värjäys. Homogeeniseen liuokseen parantavaa värjäystä varten lisättävä reaktiivisen väriaineen määrä on mielellään alueella noin 0,35 -
25 noin 0,75 % perustuen hydrofiilisen monomeerin painoon, edullisesti noin 0,35 - noin 0,50 paino-%, kun lisättävässä väriaineessa on vähintään 20 paino-% aktiivisia väriaineyhdisteitä. Polymerointi voidaan suorittaa inertin laimennusaineen läsnä ollessa tai ilman sitä. Jos polymerointi suoritetaan ilman laimennusaineen läsnäoloa, voi-
30
35

daan tuloksena oleva polymeerinen koostumus muovata, kuten esimerkiksi sorvileikkauksella, haluttuun linssin muotoon, ja sitten paisuttaa tarvittavalla määrällä vettä tämän operaation jälkeen. Vaihtoehtoisesti, ja edullisemmin, 5 polymerointi suoritetaan sopivan inertin laimennusaineen läsnä ollessa. Edullinen inertti laimennusaine on vedellä syrjäytyvä boorihapon esteri. Haluttujen boorihappoestereiden ominaisuuksia samoin kuin edullista esterin pitoisuutta polymerointireaktioseoksessa on kuvattu yksityiskohtaisesti US-patentissa 4 680 336, joka sisällytetään 10 tähän viitteeksi. Edulliset menetelmät halutun linssin muodostamiseksi käytettäessä laimennusainetta, käsittävät keskipakoisvalun ja valumuovauksen, esimerkiksi käyttäen muotteja joita on kuvattu US-patentissa 4 565 348, samoin 15 kuin näiden menetelmien yhdistelmät muiden tässä yleisesti esitettyjen menetelmien kanssa.

Kun polymeroitumisreaktio linssin valmistamiseksi on riittävän lopussa, voidaan linssi hydratoida sen tasapainovesipitoisuuteen. Edullisesti linssin vesipitoisuus 20 on alueella noin 35 - noin 80 paino-%, edullisemmin noin 55 - noin 65 paino-%. Tätä aluetta pidetään ideaalisena pidennetyn käytön sovelluksissa, joissa potilaan mukavuus ja käsittelyominaisuudet ovat kriittisiä ominaisuuksia.

Seuraava esimerkki on tarkoitettu kuvaamaan patentoitavaa keksintöä, eikä sen ole tarkoitettu millään tavalla rajoittavan sen suojapiiriä. Lukuisia muita suoritustuotoja jotka ovat patentoitavan keksinnön suojapiirin ja hengen sisällä, käy ilmi alan tuntijoille. 25

Esimerkin piilolinssien valmistuksessa käytetyt 30 komponentit on lyhennetty seuraavasti: 2-hydroksietyyllimetakrylaatti (HEMA), metakryylihappo (MAA), etyleeniglykolidimetakrylaatti (EGDMA), glyseriinin boorihappoesteri (0,16 moolia booria yhtä glyseriinimoolia kohti) (GBAE), etoksyloitu metyylliglukosidilauraatti (MLE-80), Reactive 35 Blue nro 4 [2-antraseenisulfonihapon 1-amino-4-(3-((4,6-

dikloori-s-triatsin-2-yyli)amino)-4-sulfoaniliino)-9,10-dihydro-9,10-diokso] (RB4) joka on diklooritriatsiiniväriaine, sekä α -hydroksi- α,α -dimetyyliasetofenoni (Darocur 1173) joka on UV-reaktiivinen initiaattori. Kaikissa esimerkeissä käytetty HEMA on erittäin puhdasta HEMA:ta, jossa on alle 0,1 paino-% epäpuhtauksia.

Koemenetelmät taulukossa 1 esitettyjen fysikaalisten ja optisten ominaisuuksien määrittämiseksi ovat seuraavanlaiset:

10 Hapen läpäisykyky

Hapen läpäisy linssin läpi on ilmoitettu Dk-arvona kerrottuna 10^{-11} :lla, yksiköissä $\text{cm}\cdot\text{ml O}_2/\text{sek}\cdot\text{ml}\cdot\text{mm Hg}$. Se on mitattu käyttäen polarografista happi-ilmaisinta joka muodostuu halkaisijaltaan 4 mm:n kultakatodista ja hopea-

15 hopeakloridi-rengasanodista.

Vetolujuusominaisuudet (moduuli, venymä ja lujuus)

Testattava linssi leikattiin halutun koepalan kokoon ja muotoon ja sen poikkipinta-ala mitattiin. Sitten näytekappale kiinnitettiin kuormakennolla varustetun ristikkäispään vakionopeusliiketyyppisen koestuslaitteen ylempään kiinnittimeen. Ristikkäispää laskettiin alkupe-

20 räiseen mittauspituuteen, ja koekappale kiinnitettiin kiinteään kiinnittimeen. Sitten koekappaletta venytettiin vakiovenytysnopeudella ja muodostuva voima-venymäkäyrä

25 tallennettiin. Venymä ilmoitettiin prosentteina ja vetomoduuli sekä lujuus ilmoitettiin yksiköissä kPa (psi (naulaa neliötuumalla)).

UV-läpäisy

Tämä menetelmä on sovellettavissa valon läpäisyn

30 linssin läpi määrittämiseen. Valonsäde (200 - 800 nm) suunnattiin linssin liuoksessa sisältävän kvartsikennon läpi. Kennosta poistuvan valon intensitetti mitattiin ja sitä verrattiin kennoon menevään (vertailu-) säteeseen. Arvot on ilmoitettu läpäisyprosentteina.

Värjäyksen stabiilisuus

Linssiä steriloidtiin autoklaavissa 30 minuutin ajan ja sen värjäytymisvoimakkuuden vähenemistä verrattiin kvalitatiivisesti autoklavoimattomaan linssiin. Tämä menettely toistettiin 5 kertaa, ja linssi joka ei menetä värjäytymisvoimakkuuttaan, läpäisee kokeen.

Esimerkki

Reaktiivisen väriaineen RB4 syntetisointi

500 ml:n pyöreäpohjaiseen kolviin pantiin 350 ml K_2CO_3 :n 5-prosenttista liuosta. Tähän lisättiin 0,10 moolia HEMA:ta, ja seosta sekoitettiin 10 minuutin ajan. Edellä mainittuun liuokseen lisättiin 0,8 mol RB4:ää. Kun väriaine oli täysin dispergoitunut, lämpötila kohotettiin välille 40 - 50 °C. Reaktiota seurattiin käyttäen kromatografista HPLC-menetelmää joka on kuvattu Hanggi et al:n artikkelissa, *Analytical Biochemistry* 149, 91 - 104 (1985), klooritri-atsiiniväriaineiden reaktion monofunktionaalisten alkoholien kanssa seuraamiseksi. Tätä menetelmää käyttäen havaittiin monosubstituoidun monoklooritriatsiini-HEMA-reaktiivisen väriaineen muodostuminen noin 42 minuutin kuluttua.

Kun riittävä konversio saavutetaan 40 - 50 tunnin kuluttua, voidaan reaktioseos suodattaa ja suodatinkakku ottaa talteen ja kuivata. Tätä suodatinkakkua voidaan käyttää "sellaisenaan" piilolinssien värjäämiseen. Suodos voidaan alipainestripata käyttäen pyöröhaihdutinta veden poistamiseksi reaktiotuotteesta. Jäljelle jäävää sinistä jauhetta voidaan käyttää linssien värjäämiseen. Epäorgaaniset aineet voidaan poistaa riippuen värjäyksen vaatimuksista. Halogeenitriatsiinin pitoisuutta voidaan kohottaa alentamalla veden määrää reaktioseoksessa. Tämä lisäisi myös väriaineen difunktionaalisen johdannaisen määrää.

Korkean vesipitoisuuden värjätyn piilolinssin valmistaminen

Seuraavat komponentit sekoitettiin homogeenisen seoksen muodostamiseksi: 58,08 osaa HEMA:ta, 0,71 osaa EGDMA:ta, 0,96 osaa MAA:ta, 0,14 osaa Darocur 1173:ea, 0,07 osaa UV-reaktiivista RB4:ää joka oli syntetisoitu kuten edellä kuvattiin, sekä 40 osaa GBAE:tä. Edellä oleva seos polymeroitiin altistamalla se UV-valolle sen ollessa piilolinssimuotissa. Muotti avattiin kun polymeroituminen oli loppunut, muovattu linssi upotettiin joko 0,50-prosentsittiseen MLE-80-vesiliuokseen tai 0,90-prosentsittiseen NaCl-liuokseen johon oli lisätty 0,50 % MLE-80:tä. Muovattut kappaleet pantiin edellä mainittuihin liuoksiin liuoksen lämpötiloissa välillä 60 - 70 °C. Näiden värjättyjen linssien fysikaaliset ja optiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 1 nimellä esimerkki 1.

Vertailutarkoituksessa on taulukossa 1 esitetty vastaavasti vertailunäytteinä A ja B värjäämättömän linssin ja tavanomaista menetelmää käyttäen värjätyn linssin fysikaaliset ja optiset ominaisuudet. Värjäämätön linssi on valmistettu olennaiselta osin identtisesti edellä kuvattuun menetelmään nähden, paitsi että väriainetta ei käytetty. Tavanomaisella menetelmällä värjätty linssi valmistettiin kastamalla ensin värjäämätön linssi RB4:n liuokseen joka sisälsi 0,50 % MLE-80:tä, ja sitten sitomalla RB4 kastettuun linssiin kontaktilla emäksen vesiliuoksen kanssa ennen lopullista hydratoimista.

Taulukko 1

Värjättyjen piilolinssien fysikaaliset ja optiset ominaisuudet

Fysikaaliset ominaisuudet

5	Ominaisuus	Esimerkki 1	Vertailu- esim. A	Vertailu- esim. B
	Vesipitoisuus; %	60	60	60
	Hapenläpäisykyky	28	26	28
	Vetomoduuli, kPa (psi)	248,2 (36)	248,2 (36)	234,4 (34)
10	Venymä, %	120	118	128
	Vetolujuus, kPa (psi)	220,6 (32)	241,3 (35)	234,4 (34)

Optiset ominaisuudet

	UV-läpäisyn minimi, %	85	85	85
15	Värjäysstabiilisuus	kyllä	--	kyllä

Taulukossa 1 esitetyt tulokset osoittavat, että Tämän keksinnön mukaisella parannetulla menetelmällä valmistetun värjätyn piilolinssin fysikaaliset ja optiset ominaisuudet ovat olennaiselta osin samat kuin nämä ominaisuudet vastaavalla värjäämättömällä piilolinssillä ja piilolinssillä joka on värjätty tavanomaisella menetelmällä.

Patenttivaatimukset:

1. Parannettu menetelmä pehmeän, hydrogeelisen piilolinssin valmistamiseksi, missä väriainetta on dispergoituneena olennaiselta osin tasaisesti koko linssiin, menetelmässä joka on tyyppiä jossa linssi saadaan polymeroimalla hydrofiilistä monomeeriä ja linssi on värjätty värjäävästi tehokkaalla määrällä vesiliukoista halogeenitriatsiiniväriainetta, t u n n e t t u siitä, että parannus käsittää:

a) väriaineen reaktion hydrofiilisen monomeerin kanssa ennen monomeerin polymerointia olosuhteissa, jotka ovat tehokkaat sellaisen reaktiivisen väriaineen valmistamiseksi, joka on pääasiassa monofunktionaalinen väriaine, ja

b) hydrofiilisen monomeerin polymeroimisen reaktiivisen väriaineen homogeenisen liuoksen ollessa läsnä monomeerissä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogeenitriatsiiniväriaine on dihalogeenitriatsiiniväriaine.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dihalogeenitriatsiiniväriaine on diklooritriatsiiniväriaine jossa on ainakin yksi sulfo-naattifunktionaalisuus.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että diklooritriatsiiniväriaine on Color Index Reactive Blue 4, Procion Brilliant Blue MRS tai Procion Blue MRX.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiivisen väriaineen määrä homogeenisessa liuoksessa on välillä noin 0,01 - noin 0,20 % perustuen hydrofiilisen monomeerin painoon, jotta linssiin saataisiin näkyvyysvärjäys.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että reaktiivisen väriaineen määrä
homogeenisessa liuoksessa on välillä noin 0,35 - noin
0,75 % perustuen hydrofiilisen monomeerin painoon, jotta
5 linssiin saataisiin parantava värjäys.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hydrofiilinen monomeeri on
akryyli- tai metakryylihapon hydroksiesteri.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä,
10 t u n n e t t u siitä, että hydroksiesteri on HEMA.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että linssi on satu polymeroimalla
HEMA:ta, MAA:ta, EGDMA:ta ja TMPTA:ta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
15 t u n n e t t u siitä, että linssin vesipitoisuus tasa-
painossa on välillä noin 35 - noin 80 paino-%.