



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 311942

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 F 8/00, 16/06, G 02 B 1/04

Patentstyret

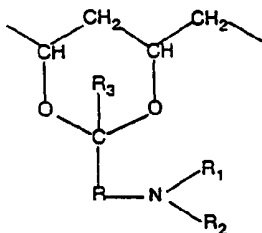
(21) Søknadsnr	19973512	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1996.01.23, PCT/EP96/00253
(22) Inng. dag	1997.07.30	(85) Videreføringsdag	1997.07.30
(24) Løpedag	1996.01.23	(30) Prioritet	1995.02.03, CH, 313/95
(41) Alm. tilgj.	1997.09.03		
(45) Meddelt dato	2002.02.18		

(71) Patenthaver	Novartis AG, CH-4002 Basel, CH
(72) Oppfinner	Beat Müller, Marly, CH
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse Tverrbindbare polymerer, fremgangsmåte for deres fremstilling samt for fremstilling av formlegemer

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag Det er beskrevet en ny fremgangsmåte for fremstilling av formlinger, spesielt kontaktlinser, hvori en tverrbindbar polymer innbefattende enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifiseringsmidler tverrbindes i oppløsning, og formlinger, spesielt kontaktlinser som kan oppnås ved denne prosessen. Det er likeledes beskrevet nye tverrbindbare polymerer som kan anvendes i fremgangsmåten, spesielt derivater av en polyvinylalkohol som har en molekylvekt på minst ca. 2000 som innbefatter fra ca. 0,5 til ca. 80%, basert på antallet hydroksylgrupper i polyvinylalkoholen, av enheter av formel I



(I)

hvori variablene er som definert i beskrivelsen, og enheter av formel IV, som definert i beskrivelsen, som inneholder en bundet fotoinitiator.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en ny fremgangsmåte for fremstilling av formlegemer, spesielt kontaktlinser, hvori en tverrbindende polymer innbefattende enhetene inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifieringsmidler, 5 tverrbindes i oppløsning, og former, spesielt kontaktlinser, som oppnås ved denne prosessen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører også nye tverrbindbare polymerer som kan anvendes i den nye prosessen, spesielt de som er basert på utgangspolymerer inneholdende 10 funksjonelle grupper, f.eks. hydroksylgrupper, på polymerkjeden eller funksjonelle grupper, f.eks. iminogruupper, i polymerkjeden eller funksjonelle grupper bundet til polymerskjelettet ved en bro, hvor disse funksjonelle gruppene tillater kovalente bindinger til forbindelser inneholdende en tverrbindbar modifikatorgruppe eller en annen modifikatorgruppe. Disse utgangspolymerene er spesielt 15 polyhydroksylforbindelser inneholdende en 1,2- og/eller 1,3-diolstruktur, så som polyvinylalkohol, eller hydrolyserte kopolymerer av vinylacetat, f.eks. kopolymerer med vinylklorid, N-vinylpyrrolidon, osv.

Oppfinnelsen vedrører videre tverrbundede polymerer, enten homopolymerer eller 20 kopolymerer, fremstilt fra disse nye tverrbindbare polymerene, en fremgangsmåte for fremstilling av de nye tverrbindbare polymerene og homopolymerene og kopolymerer som derved oppnås, former fremstilt fra nevnte homopolymerer eller kopolymerer, spesielt kontaktlinser fremstilt fra disse homopolymerene eller kopolymerene, og en fremgangsmåte for fremstilling av kontaktlinser ved anvendelse av nevnte 25 homopolymerer eller kopolymerer.

Kontaktlinser basert på polyvinylalkohol er allerede beskrevet. For eksempel beskriver EP 216 074 kontaktlinser innbefattende polyvinylalkohol inneholdende (met)akryloylgrupper bundet via uretanger. EP 189 375 beskriver kontaktlinser 30 innbefattende polyvinylalkohol tverrbundet ved hjelp av polyepoksyder.

Videre er det allerede også beskrevet visse spesifikke acetalder inneholdende tverrbindbare grupper. I denne forbindelse refereres f.eks. til EP 201 693, EP 215 245 og EP 211 432. EP 201 693 beskriver blant annet acetalder av uforgrenede aldehyder 35 inneholdende 2 til 11 karbonatomer som bærer en terminal aminogruppe som er substituert med en C₃-C₂₄ olefinisk umettet organisk rest. Denne organiske resten inneholder en funksjonalitet som trekker elektroner fra nitrogenatomet, og videre er den

olefiniske umettede funksjonaliteten polymeriserbar. EP 201 693 krever også produkter av reaksjonen av acetalene angitt ovenfor med en 1,2-diol, en 1,3-diol, en polyvinylalkohol eller en cellulose. Imidlertid er slike produkter ikke beskrevet direkte.

- 5 Dersom et av acetalene ifølge EP 201 693 overhode nevnes i forbindelse med f.eks. polyvinylalkohol, som tilfelle er blant annet i eksempel 17 av denne patentsøknaden, blir acetalen som skal polymeriseres via den olefiniske gruppen først kopolymerisert med f.eks. vinylacetat. Den resulterende kopolymeren omsettes deretter med polyvinylalkohol, og det oppnås en emulsjon som har et faststoffinnhold på 37%, en pH
10 på 5,43 og en viskositet på 11.640 cps.

- Imidlertid beskriver eller antyder ingen av disse publikasjonene den nye kombinasjonen med hvilken utgangspolymeren derivatiseres, nemlig kombinasjonen av enheter inneholdende en tverrbindbar gruppe, sammen med enheter inneholdende en bundet
15 fotoinitiator og i tillegg, om ønsket, ytterligere enheter inneholdende ytterligere modifieringsmiddel.

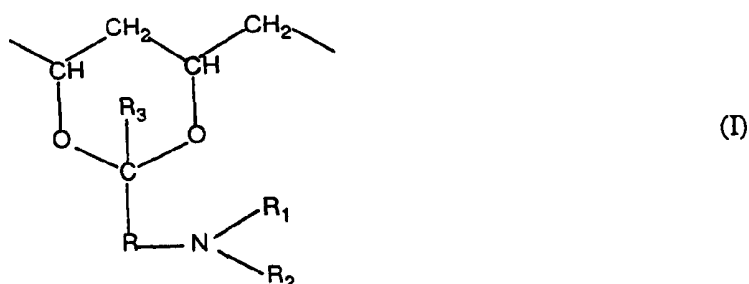
- Foreliggende oppfinnelse vedrører spesielt tverrbindbare polymerer hvori bindingen av disse enhetene til polymerryggraden av utgangspolymeren er kovalent og disse gruppene
20 er bundet irreversibelt. Egnede utgangspolymerer er spesielt hvilke som helst polymerer basert på polyhydroksylforbindelser, spesielt de som har 1,3-diol ryggrad, hvor en viss prosentandel av 1,3-diolenhetene er modifisert for å gi en 1,3-dioksan inneholdende, i 2-posisjonen, en tverrbindbar rest, en rest inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, en rest inneholdende et hvilket som helst ønsket modifieringsmiddel.
- 25 Foreliggende oppfinnelse vedrører også tverrbundede homopolymerer og kopolymerer av nevnte tverrbundne polymerer, en fremgangsmåte for fremstilling av de nye tverrbindbare polymerene og homopolymerene og kopolymerene som derved oppnås, formlinger fremstilt fra nevnte homopolymerer eller kopolymerer, spesielt kontaktlinser fremstilt fra disse homopolymerene eller kopolymerene, og en fremgangsmåte for
30 fremstilling av kontaktlinser ved anvendelse av nevnte homopolymerer eller kopolymerer.

- Ifølge oppfinnelsen er det således tilveiebrakt en tverrbindbar polymer, kjennetegnet ved at den er et derivat av en polyvinylalkohol som har en midlere molekylvekt på minst ca.
35 2000 som innbefatter fra ca. 0,5 til ca. 80%, basert på antallet hydroksylgrupper i polyvinylalkoholen, av enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter

inneholdende en bundet fotoinitiator og, hvis ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifiseringsmiddel.

Ifølge oppfinnelsen er spesielt egnede enheter inneholdende tverrbindbare grupper de av

5 formel I



10

hvor R er alkylen inneholdende opp til 12 karbonatomer, R_1 er hydrogen eller alkyl, R_2 er en olefinisk umettet, elektron-tiltrekkende, tverrbindbar rest, som fortrinnsvis inneholder opp til 25 karbonatomer, og R_3 er hydrogen, en C_1 - C_6 alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe.

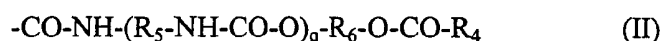
15

Ifølge oppfinnelsen er det også tilveiebrakt en tverrbindbar polymer av den ovenfor nevnte typen, kjennetegnet ved at R_2 f.eks. er en olefinisk umettet acylrest av formelen R_4 -CO-, hvori R_4 er en olefinisk umettet, tverrbindbar rest inneholdende 2 til 24 karbonatomer, fortrinnsvis inneholdende 2 til 8 karbonatomer, spesielt foretrukket inneholdende 2 til 4 karbonatomer. En spesielt foretrukket utførelsesform innbefatter en tverrbindbar polymer, kjennetegnet ved at R_4 er alkylen som har 2 – 8 karbonatomer.

20

25

En annen utførelsesform er kjennetegnet ved at resten R_2 er en rest av formel II

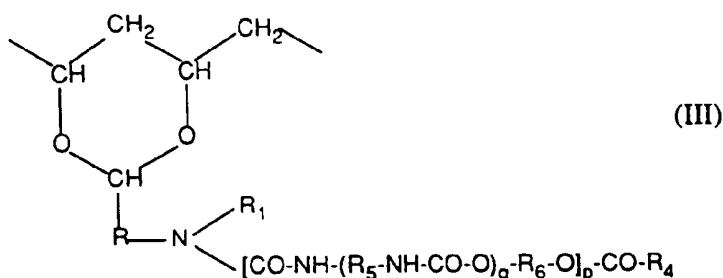


hvor q er null eller 1, og R_5 og R_6 er uavhengig av hverandre alkylen inneholdende 2 til 8 karbonatomer, arylen inneholdende 6 til 12 karbonatomer, en mettet bivalent cykloalifatisk gruppe inneholdende 6 til 10 karbonatomer, arylenalkylen eller alkylenarylen inneholdende 7 til 14 karbonatomer eller arylenalkylenarylen inneholdende 13 til 16 karbonatomer, og hvori R_4 er som definert ovenfor.

30

35

Ytterligere er det tilveiebrakt en tverrbindbar polymer, kjennetegnet ved at enhetene inneholdende en tverrbindbar gruppe er enheter med formel III



10 hvori R er alkylene med opp til 12 karbonatomer, R_1 er hydrogen eller alkylene med opp til 7 karbonatomer, p har verdien 0 eller 1, q har verdien 0 eller 1, R_4 er en olefinisk umettet, tverrbindbar rest inneholdende 2 til 8 karbonatomer, og R_5 og R_6 er uavhengig av hverandre alkylene inneholdende 2 til 8 karbonatomer, arylen inneholdende 6 til 12 karbonatomer, en mettet toverdige cykloalifatisk gruppe inneholdende 6 til 10 karbonatomer, arylenalkylene eller alkylenearylen inneholdende 7 til 14 karbonatomer eller arylenalkylenearylen inneholdende 13 til 16 karbonatomer.

20 Alkylene R har fortrinnsvis opp til 6 karbonatomer, p er null og R_4 er alkenyl med 2 til 8 karbonatomer. Det kan være lineært eller forgrenet. Egnede eksempler innbefatter oktylen, heksylen, pentylen, butylen, propylen, etylen, metylen, 2-propylen, 2-butylen og 3-pentylen. Alkylene R har spesielt foretrukket opp til 4 karbonatomer. R er spesielt foretrukket metylen eller butylen. I en ytterligere utførelsesform er R alkylene med opp til 6 karbonatomer, p er 1, q er 0, R_6 er alkylene med 2 – 6 karbonatomer og R_4 er alkenyl med 2 – 8 karbonatomer.

25 R_1 er fortrinnsvis hydrogen eller alkylene inneholdende opp til 7, spesielt opp til 4 karbonatomer, spesielt hydrogen.

30 Alkylene R_5 eller R_6 har fortrinnsvis 2 til 6 karbonatomer og er spesielt lineær. Egnede eksempler innbefatter propylen, butylen, xylen, dimetyletylen og, spesielt foretrukket, etylen.

Arylen R_5 eller R_6 er fortrinnsvis fenylene, som er usubstituert eller substituert med alkyl eller alkoksy, spesielt 1,3-fenylene, 1,4-fenylene eller metyl-1,4-fenylene.

35 En mettet toverdige cykloalifatisk gruppe R_5 eller R_6 er fortrinnsvis sykloheksylen eller sykloheksylen(alkylene), f.eks. sykloheksylenmetylen, som er usubstituert eller

substituert med en eller flere metylgrupper, f.eks. trimetylcykloheksylenmetylen, f.eks. den toverdige ionofore resten.

5 Arylenenheten i alkylenarylen eller arylenalkylen R_5 eller R_6 er fortrinnsvis fenylene, usubstituert eller substituert med alkyl eller alkoksy, og alkylenenheten deri er fortrinnsvis alkylene, så som metylen eller etylen, spesielt metylen. Rester R_5 eller R_6 av denne typen er derfor fortrinnsvis fenylene-metylen eller metylene-fenylene.

10 Arylenalkylenarylen R_5 eller R_6 er fortrinnsvis fenylene(alkylene)fenylene inneholdende opp til 4 karbonatomer i alkylenenheten, f.eks. fenyleneetylene-fenylene.

15 Restene R_5 og R_6 er, uavhengig av hverandre, fortrinnsvis alkylene inneholdende 2 til 6 karbonatomer, fenylene, usubstituert eller substituert med alkyl, sykloheksylene eller sykloheksylene(alkylene), usubstituert eller substituert med alkyl, fenylene(alkylene), (alkylene)fenylene eller fenylene(alkylene)fenylene.

Alkyl har spesielt opp til 7 karbonatomer, fortrinnsvis opp til 4 karbonatomer og er f.eks. metyl, etyl, propyl, butyl eller tert-butyl.

20 Alkoksy har spesielt opp til 7 karbonatomer, fortrinnsvis opp til 4 karbonatomer, og er f.eks. metoksy, etoksy, propoksy, butoksy eller tert-butoksy.

25 Den olefinisk umettede tverrbindbare resten R_4 som har 2 til 24 karbonatomer er fortrinnsvis alkenyl inneholdende 2 til 24 karbonatomer, spesielt alkenyl inneholdende 2 til 8 karbonatomer, spesielt foretrukket alkenyl inneholdende 2 til 4 karbonatomer, f.eks. etenyl, 2-propenyl, 3-propenyl, 2-butenyl, heksenyl, oktenyl eller dodecenyl. Etenyl og 2-propenyl er foretrukket, slik at $-CO-R_4$ gruppen er acylresten av akrylsyre eller metakrylsyre.

30 Den toverdige gruppen $-R_5-NH-CO-O-$ er tilstede dersom q er 1 og er fraværende dersom q er 0. Enheter inneholdende tverrbindbare grupper av formelen I hvori q er 0 er foretrukket.

35 Den toverdige gruppen $-CO-NH-(R_5-NH-CO-O)_q-R_6-O-$ er tilstede dersom p er 1 og fraværende dersom p er null. Enheter inneholdende tverrbindbare grupper av formel I hvori p er null er foretrukket.

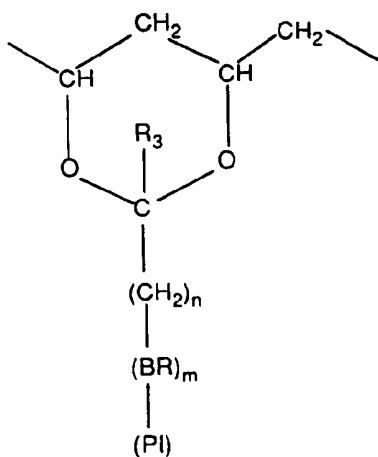
I enhetene inneholdende tverrbindbare grupper av formel I hvori p er 1, er indeksen q fortrinnsvis null. Spesiell preferanse gis til enheter inneholdende tverrbindbare grupper av formelen I hvori p er 1, indeksen q er null og R₆ er alkylen.

- 5 Som vist over, er foretrukne enheter inneholdende tverrbindbare grupper av formelen I er de som samsvarer med enheten av formel III, hvori R er alkylen inneholdende opp til 6 karbonatomer, p er null og R₄ er alkenyl inneholdende 2 til 8 karbonatomer. Ytterligere er det tilveiebrakt en tverrbindbar polymer, kjennetegnet ved at det er enheter med formel III hvori R er alkylen inneholdende opp til 6 karbonatomer, p er 1, q er 1, R₅ er C₁-C₇ alkylen inneholdende 2 til 6 karbonatomer, fenylen, usubstituert eller substituert med C₁-C₇ alkyl, cykloheksylen eller cykloheksylen(C₁-C₇ alkylen), usubstituert eller substituert med alkyl, fenylen(C₁-C₇ alkylen), (C₁-C₇ alkylen)fenylen eller fenylen(C₁-C₇ alkylen)fenylen, R₆ er alkylen inneholdende 2 til 6 karbonatomer og R₄ er alkenyl inneholdende 2 til 8 karbonatomer.

15

Ifølge oppfinnelsen tilveiebringes dessuten en tverrbindbar polymer, kjennetegnet ved at enheter som inneholder en bundet fotoinitiator er spesielt de av formel IV

20



(IV)

25

30

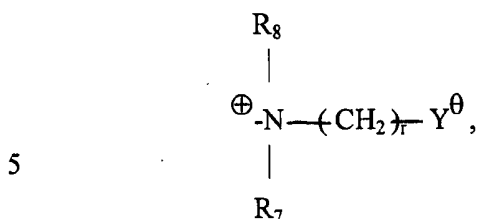
hvor

BR er en $-\text{NH}-\text{CO}-\left(\text{CH}_2\right)_6$ eller $-\text{N}-\left(\text{CH}_2\right)_r$ bro eller et kvaternært salt derav

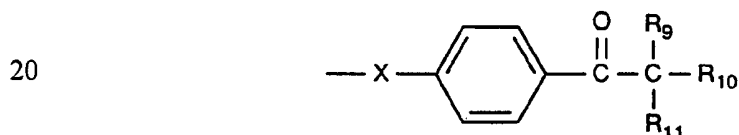
|
R₇

35

som har formelen



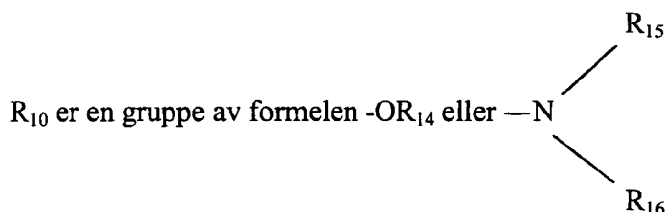
- PI er resten av en fotoinitiator, spesielt fra klassen bestående av benzoiner, så som benzoinetere, f.eks. benzoinmetyleter, benzoinetyleter, benzoinisopropyleter og benzoinfenyleter, og benzoinacetat; acetofenoner, så som acetofenon, 2,2-dimetoksyacetofenon og 1,1-dikloracetofenon; benzil, benzilketaler, så som benzil dimetylketal og benzildietiylketal; antrakinoner, så som 2-metylantrakinon, 2-etylantrakinon, 2-tert-butyl antrakinon, 1-klorantrakinon og 2-amylantrakinon; videre benzofenoner, så som benzofenon og 4,4'-bis(N,N'-dimetylamino)benzofenon;
15. tioxantoner og xantoner; akridinderivater, fenazinderivater; kinoksalinderivater og 1-aminofenylketoner og spesielt 1-hydroksyfenylketoner, spesielt de av formel V



hvor

- 25 X er -O-, -S- eller -N(R₁₂)-,
 Y er et anion, så som H₂SO₄^θ, F^θ, Cl^θ, Br^θ, I^θ, CH₃COO^θ, OH^θ, BF₄^θ, eller H₂PO₄^θ,
 R₃ er hydrogen, en C₁-C₆ alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe,
 R₇ er hydrogen, usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₁₂ alkyl; -
 (CH₂)_r-PI gruppen eller -CO-R₁₃ gruppen, hvor R₁₃ er lineær eller forgrenet C₁-C₆ alkyl
 30 som er usubstituert eller substituert med -COOH eller akrylamid, eller en usubstituert,
 lineær eller forgrenet rest av et C₃-C₈ olefin,
 R₈ er hydrogen, eller usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₄ alkyl så
 lenge som R₇ ikke er -CO-R₁₃,
 R₉ er usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₆ alkyl, usubstituert eller
 35 substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₆ alkoksi, en 6-leddet karbocyklisk eller
 heterocyklisk ring, eller en usubstituert lineær eller forgrenet rest av C₃-C₈ olefin,

8



eller aryl, spesielt fenyl,

R₁₁ er usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₆ alkyl eller C₁-C₆ alkoksy, en 6-leddet karbocyklisk eller heterocyklisk ring, en usubstituert, lineær eller
10 forgrenet rest av et C₃-C₈ olefin, eller aryl, hvor

R₉ og R₁₁ også sammen kan være ringsluttet for å danne en 5- eller 6-leddet karbocyklisk ring,

R₁₂ er hydrogen eller usubstituert, lineær eller forgrenet C₁-C₄ alkyl,

R₁₄ er hydrogen eller usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₄ alkyl,

15 R₁₅ og R₁₆ er uavhengig av hverandre usubstituert, lineær eller forgrenet C₁-C₄ alkyl, eller R₁₅ og R₁₆ kan bindes sammen for å danne en 5- eller 6-leddet heterocyklisk ring, m er 0 eller 1,

n er et tall fra 1 til 12,

o er et tall fra 1 til 6, og

20 r er et tall fra 2 til 6,

hvor substituerte radikaler er substituert spesielt med C₁-C₄ alkyl eller med C₁-C₄ alkoksy, under de følgende forutsetningene:

- dersom BR broen er et kvaternært salt, er n et tall fra 2 til 12;

- R₁₄ er ikke hydrogen dersom R₉ er en C₁-C₆ alkoksyrest; og

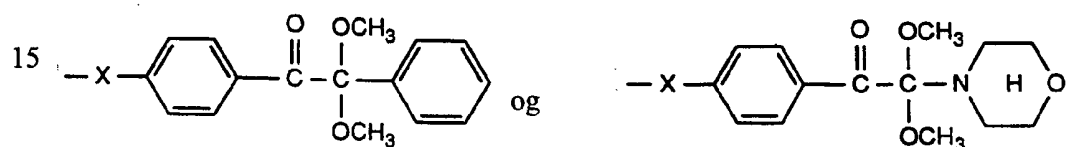
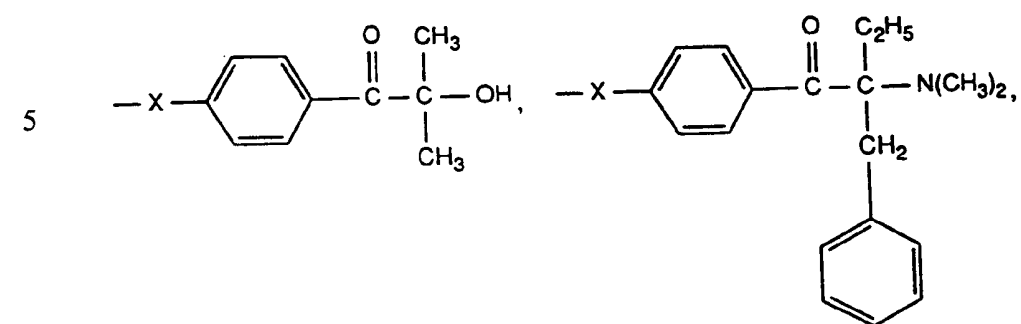
25 - R₇ er -CO-R₁₃ når n = 1.

Dersom de ovenfor nevnte substituentene R₇ til R₁₆ er alkylrester inneholdende forskjellige kjedelengder fra C₁ til C₁₂, er de lineære eller forgrenede rester, f.eks. følgende alkylrester: metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-
30 eller isoamyl, n-heksyl, 2-metylphenyl, 2,2-dimetylbutyl, n- eller isoheptyl, n- eller isooktyl, n- eller isononl, n- eller isodecl eller n- eller isododecyl.

Dersom alkyl- eller alkoksyrestene er substituerte, er egnede substituent f.eks. aryl, spesielt fenyl.

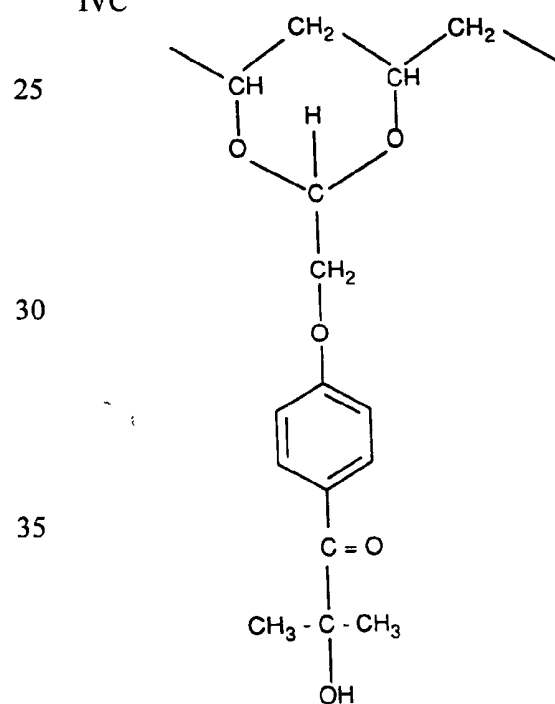
35

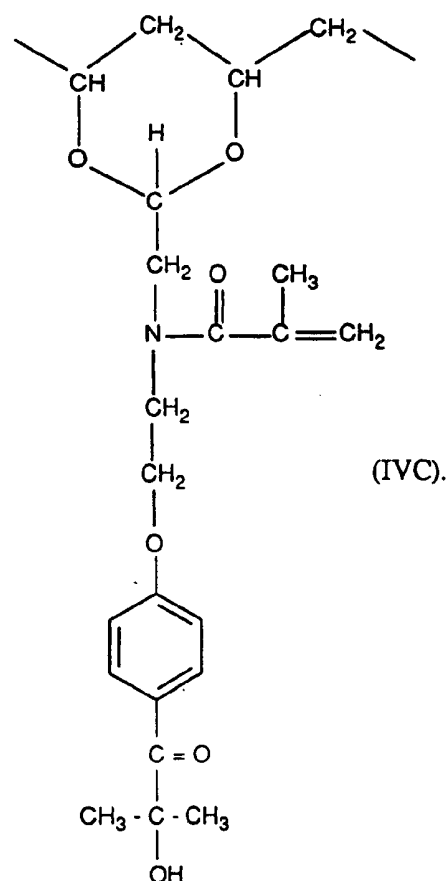
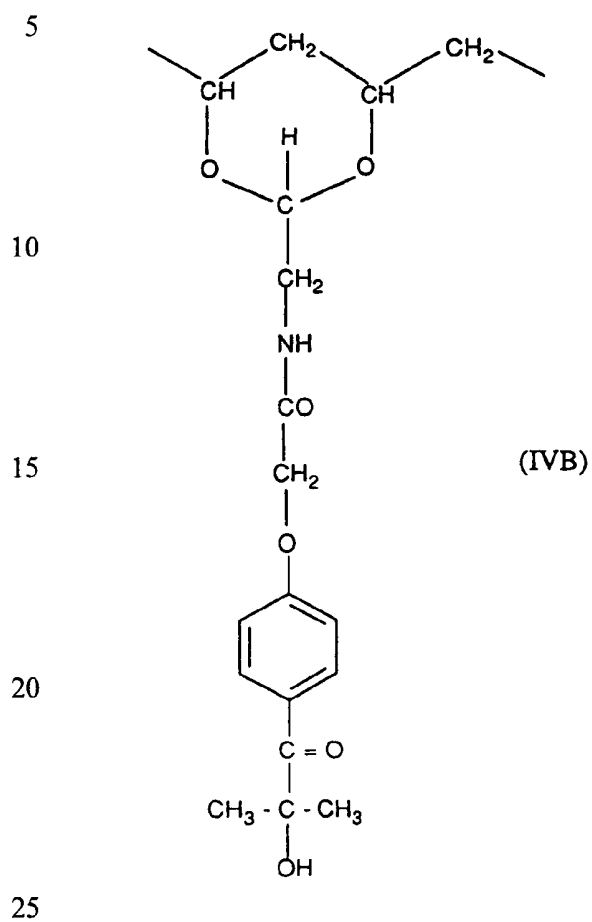
I de foretrukne enhetene av formel IV er R₃ hydrogen, n er tallet 1, m=0 og PI er en gruppe av formelen V. Eksempler på rester av formel V er følgende formler:



Spesiell preferanse gis til restene av formel V hvori X er -O-, R₉ og R₁₁ er uavhengig av
 20 hverandre usubstituert C₁-C₆ alkyl, og R₁₀ er -OH resten.

Tre meget foretrukne enheter av formelen IV samsvarer med formlene IVA, IVB og
 IVC





30

Ifølge oppfinnelsen er det også tilveiebrakt en tverrbindbar polymer, kjennetegnet ved at den innbefatter en samlet mengde på fra ca. 0,5 til ca. 25%, basert på antallet hydroksylgrupper i polyvinylalkoholen, av enheter som inneholder tverrbindbare

Y er et motion, så som $\text{H}_2\text{SO}_4^\theta$, F^θ , Cl^θ , Br^θ , I^θ , $\text{CH}_3\text{COO}^\theta$, OH^θ , BF_4^θ , eller $\text{H}_2\text{PO}_4^\theta$,

R_3 er hydrogen, en C_1 - C_6 alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe,

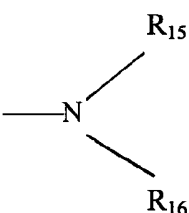
R_7 er hydrogen, usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_{12} alkyl; -

$(\text{CH}_2)_r$ -PI gruppen eller $-\text{CO}-\text{R}_{13}$ gruppen, hvori R_{13} er lineær eller forgrenet C_1 - C_6 alkyl

5 som er usubstituert eller substituert med $-\text{COOH}$ eller akrylamid, eller en usubstituert, lineær eller forgrenet rest av et C_3 - C_8 olefin,

R_8 er hydrogen, eller usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_4 alkyl så lenge som R_7 ikke er $-\text{CO}-\text{R}_{13}$,

10 R_9 er usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_6 alkyl, usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_6 alkoksy, en 6-leddet karbocyklisk eller heterocyklisk ring, eller en usubstituert lineær eller forgrenet rest av et C_3 - C_8 olefin,

15 R_{10} er en gruppe av formelen $-\text{OR}_{14}$ eller 

eller aryl,

20 R_{11} er usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_6 alkyl eller C_1 - C_6 alkoksy, en 6-leddet karbocyklisk eller heterocyklisk ring, en usubstituert, lineær eller forgrenet rest av et C_3 - C_8 olefin, eller aryl, hvor

R_9 og R_{11} også sammen kan være ringsluttet for å danne en 5- eller 6-leddet karbocyklisk ring,

R_{12} er hydrogen eller usubstituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_4 alkyl,

25 R_{14} er hydrogen eller usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_4 alkyl,

R_{15} og R_{16} er, uavhengig av hverandre, er usubstituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_4 alkyl, eller R_{15} og R_{16} er bundet sammen for å danne en 5- eller 6-leddet heterocyklisk ring,

m er 0 eller 1,

30 n er et tall fra 1 til 12,

o er et tall fra 1 til 6, og

r er et tall fra 2 til 6,

hvor substituerte rester spesielt er substituert med C_1 - C_4 alkyl eller med C_1 - C_4 alkoksy, under de følgende forutsetningene:

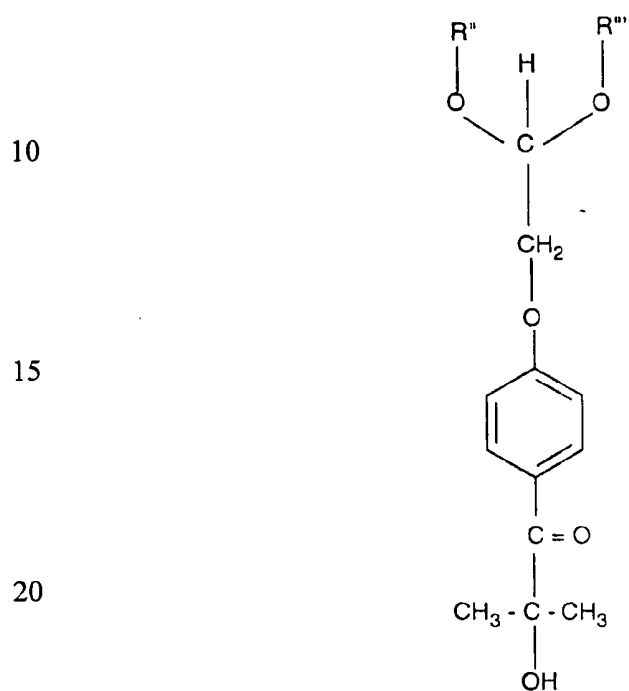
35 - dersom BR broen er et kvaternært salt, er n et tall fra 2 til 12;

- R_{14} er ikke hydrogen dersom R_9 er en C_1 - C_6 alkoksyrest; og

- R_7 er $-\text{CO}-\text{R}_{13}$ når $n = 1$.

Ytterligere utførelsesformer fremgår fra de medfølgende krav 21 – 24 og som vist nedenfor i beskrivelsen.

- 5 Dessuten er det tilveiebrakt en forbindelse, kjennetegnet ved at den samsvarer med formelen

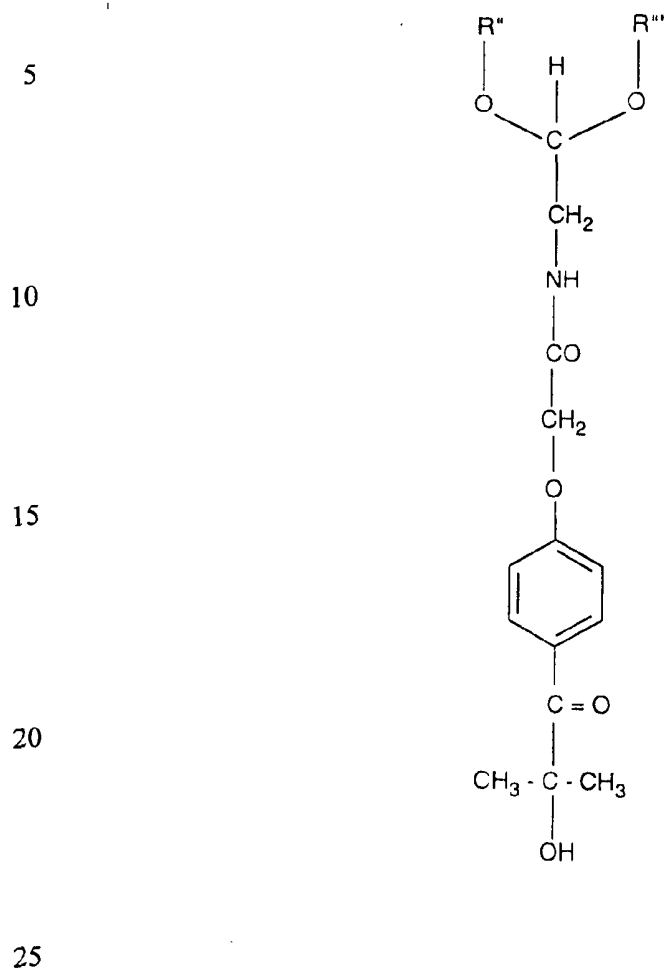


- 25 hvori R'' og R''' , uavhengig av hverandre er hydrogen, C₁-C₇-alkyl eller C₁-C₇-alkanoyl.

I tillegg er det tilveiebrakt en forbindelse, kjennetegnet ved at den samsvarer med formelen

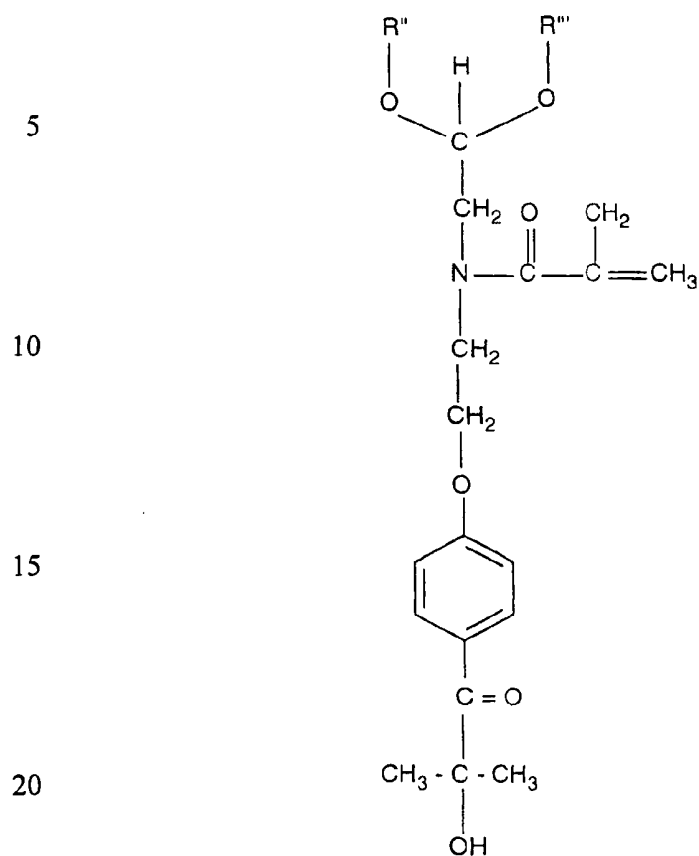
30

35



30 hvori R'' og R''', uavhengig av hverandre, er hydrogen, C₁-C₇-alkyl eller C₁-C₇-alkanoyl.

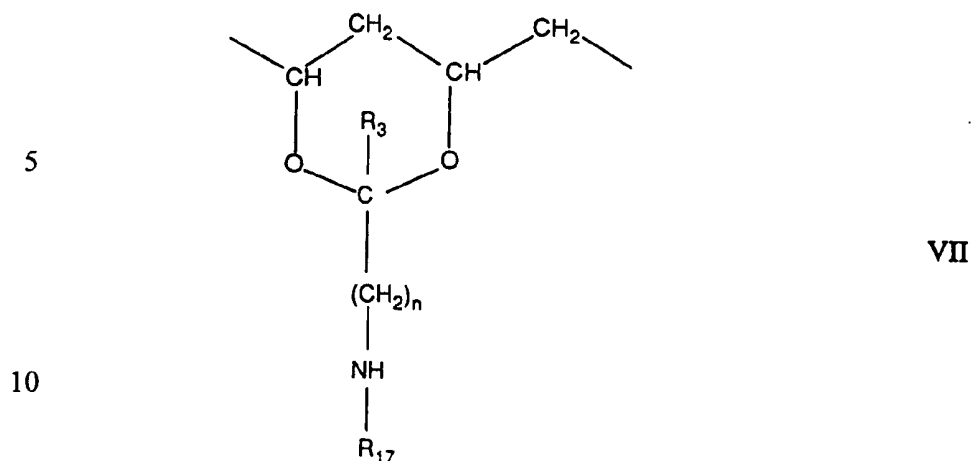
Dessuten er det tilveiebrakt en forbindelse, kjennetegnet ved at den samsvarer med formelen



25 hvori R'' og R''', uavhengig av hverandre, er hydrogen, C₁-C₇-alkyl eller C₁-C₇-alkanoyl.

Ytterligere tilveiebringes egnede enheter inneholdende et ytterligere modifiseringsmiddel er forskjellige enheter, spesielt de som inneholder sure grupper og

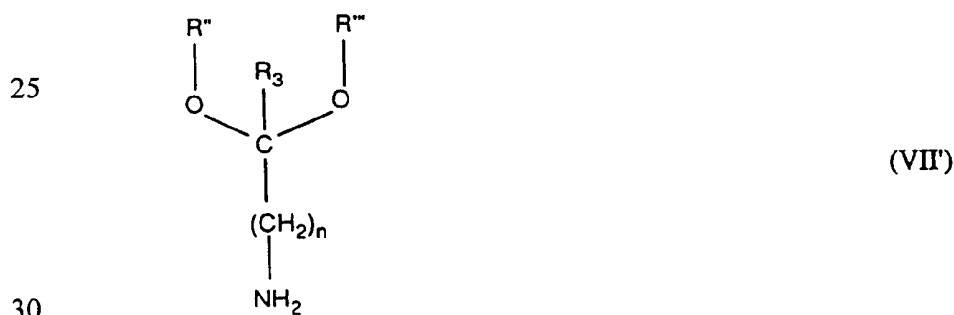
30 samsvarer med den generelle formel VII



15 hvori R_3 er hydrogen, en C_1 til C_6 alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe, n er et tall fra 1 til 12 og R_{17} er resten av en enverdig, toverdig eller treverdig, mettet eller umettet, alifatisk eller aromatisk organisk syre eller sulfonsyre.

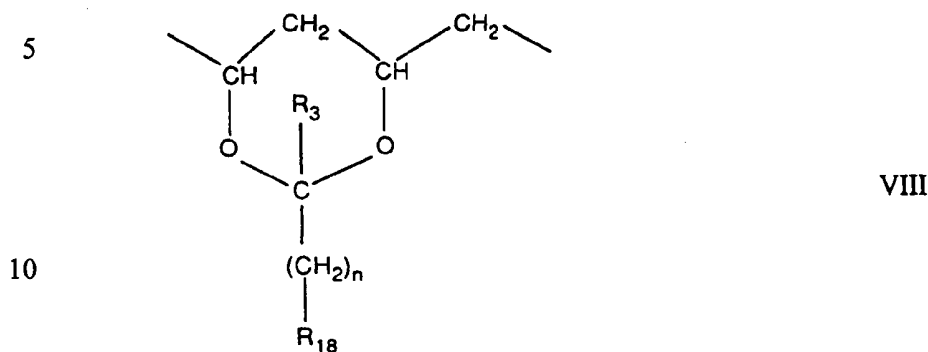
20 R_{17} er spesielt resten av kloreddiksyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, maleinsyre, fumarsyre, citrakonsyre, itakonsyre, akrylsyre eller metakrylsyre.

25 Enhetene av formel VII kan f.eks. fremstilles ved omsetning av ω -aminoalkylacetal eller ketal av formelen VII'



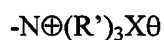
35 hvori symbolene R'' og R''' , uavhengig av hverandre, er hydrogen, C_1 - C_7 alkyl eller C_1 - C_7 alkanoyl, R_3 og n er som definert under formel VII, (ved en i og for seg kjent fremgangsmåte med start f.eks. fra aminoacetaldehyd dimetylacetal og et anhydrid av en syre, så som ravsyreanhydrid, itakonsyreanhydrid eller maleinsyreanhydrid) med en polyvinylalkohol innbefattende enheter av formelen X i surt medium.

Egnede enheter inneholdende et ytterligere modifieringsmiddel er tilsvarende f.eks. de som inneholder basiske grupper tilsvarer den generelle formelen VIII



hvor R_3 og n er som definert under formelen VII, og R_{18} er en primær, sekundær eller tertiær aminogruppe eller en kvaternær aminogruppe av formelen IX

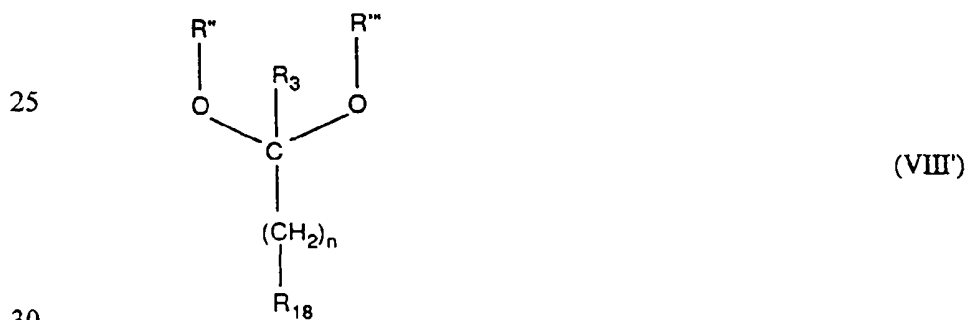
15



hvor R' er hydrogen eller, i hvert tilfelle uavhengig av de andre, en C_1 - C_4 alkylrest, og Y er som definert under formelen IV.

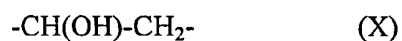
20

Disse enhetene av formel VIII oppnås f.eks. ved omsetning av ω -aminoalkylacetaler eller ketaler av formel VIII'



hvor symbolene R'' og R''' , uavhengig av hverandre, er hydrogen, alkyl eller alkanoyl, R_3 og n er som definert under formel VII, og R_{18} er som definert ovenfor, (f.eks. med utgangspunkt fra aminoacetaldehyd dimetylacetat) med en polyvinylalkohol

35 inneholdende enheter av formelen X



i surt medium.

5 De nye tverrbindbare polymerene innbefattende enheter inneholdende en tverrbindbar gruppe, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende et ytterligere modifieringsmiddel er fortrinnsvis derivater av polyvinylalkohol som har en molekylvekt på minst ca. 2000.

10 Polyhydroksylforbindelsene, spesielt polyvinylalkoholene, kan være avledet ifølge oppfinnelsen, og fortrinnsvis ha en midlere molekylvekt på minst 2000. Den øvre grensen av molekylvekten er opp til 1.000.000. De har fortrinnsvis en molekylvekt på opp til 300.000, spesielt opp til 100.000, meget foretrukket opp til ca. 50.000.

15 Polyhydroksylforbindelser som er egnede for formålene med oppfinnelsen, spesielt polyvinylalkoholer, har vanligvis hovedsakelig en poly(2-hydroksy)etylenstruktur. Imidlertid kan polyvinylalkoholene avledet i henhold til oppfinnelsen også inneholde hydroksylgrupper i form av 1,2-glykoler, så som kopolymerenheter av 1,2-dihydroksyetylen, som kan oppnås f.eks. ved alkalisk hydrolyse av vinylacetat-vinylkarbonatkopolymerer.

20 I tillegg kan polyvinylalkoholer avledet ifølge oppfinnelsen inneholde små andeler, f.eks. opp til 20%, fortrinnsvis opp til 5%, av kopolymerenheter av etylen, propylen, akrylamid, metakrylamid, dimetakrylamid, hydroksyetylmetakrylat, metylmetakrylat, metylakrylat, etylakrylat, vinylpyrrolidon, hydroksyetylakrylat, allylalkohol, styren eller
25 lignende komonomerer som er vanlig anvendt.

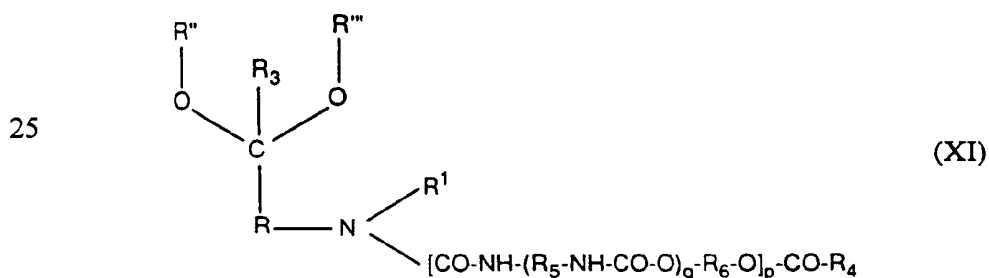
Polyvinylalkoholer (PVA) som kan anvendes som utgangspolymerer, er kommersielt tilgjengelige polyvinylalkoholer, f.eks. "Vinol 107" fra Air Products (molekylvekt = 22.000 til 31.000, 98-98,8% hydrolysert), "Polysciences 4397" (molekylvekt = 25.000,
30 98,5% hydrolysert), "BF 14" fra Chan Chun, "Elvanol 90 - 50" fra DuPont og "UF-120" fra Unitika. Andre produsenter er f.eks. Nippon Gohsei ("Gohsenol"), Monsanto ("Gelvatol"), Wacker ("Polyviol") eller de japanske produsentene Kuraray, Denki og Shin-Etsu. Imidlertid er det fordelaktig å anvende "Mowiol" produkter fra Hoechst, spesielt de av typen 3-83, 4-88, 4-98, 6-88, 6-98, 8-88, 8-98, 10-98, 20-98, 26-88 og 40-
35 88.

PVAene fremstilles ved basisk eller sur, delvis eller i det vesentlige fullstendig hydrolyse av polyvinylacetat.

Som nevnt ovenfor, er det også mulig å anvende kopolymerer av hydrolysert eller delvis hydrolysert vinylacetat, som kan oppnås f.eks. som hydrolysert etylen-vinylacetat (EVA), eller vinylklorid-vinylacetat, N-vinylpyrrolidon-vinylacetat og maleinsyre anhydrid-vinylacetat.

Polyvinylalkohol fremstilles vanligvis ved hydrolyse av det tilsvarende homopolymere vinylacetatet. I en foretrukket utførelsesform innbefatter polyvinylalkoholen avledet ifølge oppfinnelsen mindre enn 50% polyvinylacetatenheter, spesielt mindre enn 20% polyvinylacetatenheter. Foretrukne mengder av gjenværende acetatenheter i polyvinylalkoholen derivatisert ifølge oppfinnelsen er, basert på den samlede mengden av vinylalkoholenheter og acetatenheter, fra ca. 2 til 20%, fortrinnsvis fra ca. 2 til 16%, spesielt fra 2 til 12%, fortrinnsvis fra 0,5 til 3%.

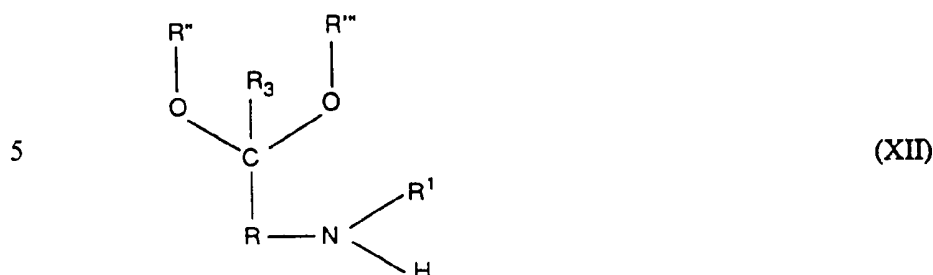
Forbindelsene innbefattende enheter av formlene I eller II kan fremstilles ved en i og for seg kjent fremgangsmåte. For eksempel kan en polyvinylalkohol som har en molekylvekt på minst ca. 2000 som innbefatter enheter av formelen X, omsettes med fra ca. 0,5 til 80%, basert på antallet hydroksylgrupper av forbindelsen med formel X, av en forbindelse av formel (XI)



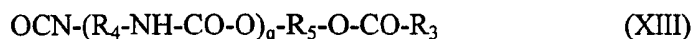
30 hvori R'' og R''', uavhengig av hverandre, er hydrogen, alkyl eller alkanoyl, så som acetyl eller propionyl, og de andre variablene er som definert under formlene I og III, spesielt i surt medium.

Spesielt kan en polyvinylalkohol som har en molekylvekt på minst ca. 2000 som innbefatter enheter av formel X omsettes med en forbindelse av formel XII

35



10 hvori variablene er som definert under forbindelsen med formel XI, spesielt under sure betingelser, og det resulterende cycliske acetal eller ketal kan omsettes med en forbindelse av formel XIII



15

hvor variablene er som definert under forbindelsen av formel XI.

Alternativt kan produktet som er oppnåelig som beskrevet ovenfor fra en forbindelse av formel X og en forbindelse av formel XII omsettes med en forbindelse av formel XIV

20



hvor R_4 f.eks. er alkenyl inneholdende 2 til 8 karbonatomer, og X er en reaktiv gruppe, f.eks. foretret eller forestret hydroksyl, eller halogen, spesielt klor.

25

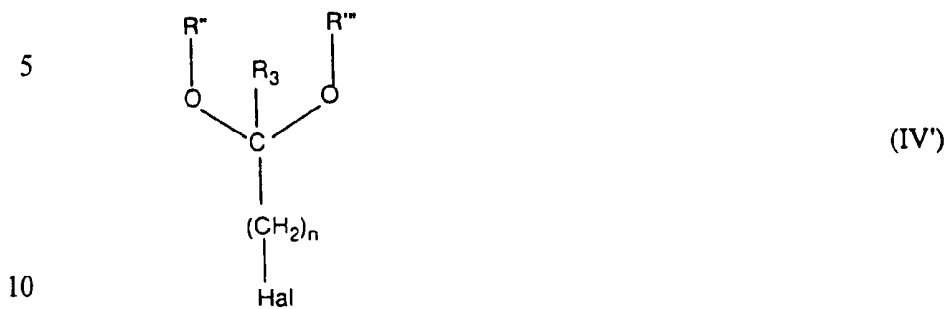
Forbindelsene med formel XI hvori p er null er f.eks. beskrevet i EP 201 693.

Forbindelser av formel XII er også beskrevet deri. Forbindelser av formel XIII er kjent per se eller kan fremstilles ved en fremgangsmåte som er kjent per se. Et eksempel på en forbindelse av formel XIII hvori q er null, er isocyanatoetylakrylat. Et eksempel på en forbindelse av formel XIII hvori q er 1, er produktet av reaksjonen av isoforon diisocyanat med 0,5 ekvivalent hydroksyetylmetakrylat. Forbindelser av formelen XIV er kjent per se, en typisk representant er metakryloylchlorid. Forbindelser med formelen XI hvori p og/eller q er 1, kan fremstilles ved en fremgangsmåte som er kjent per se fra de ovenfor nevnte forbindelsene, f.eks. ved omsetning av en forbindelse av formel XII med isocyanatoetylmetakrylat eller ved å omsette en forbindelse av formel XII med isoforondiisocyanat som på forhånd er terminert med 0,5 ekvivalenter av hydroksyetylmetakrylat.

30

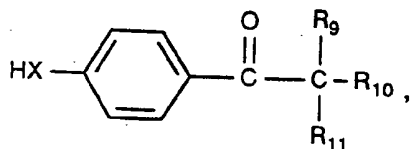
35

Enhetene av formel IV kan, i tilfellet hvor $m = 0$, oppnås f.eks. fra en forbindelse av formel IV'



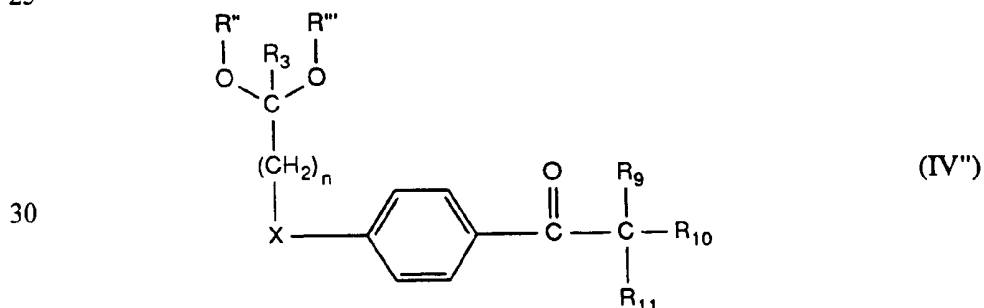
hvor symbolene R'' , R''' , R_3 og n er som definert ovenfor, og Hal er et halogenatom, spesielt Cl, f.eks. kloracetaldehyd dimetylacetal, ved omsetning med en fotoinitiator, f.eks. av formelen

15



for eksempel 2-hydroksy-1-(4-hydroksyfenyl)-2-metylpropan-1-on, ved en temperatur på opp til ca. 160°C i et aprotisk polart oppløsningsmiddel, så som dimetylsulfoksyd, med en base i nærvær av en katalysator, f.eks. tetrametylammoniumiodid, for å gi en forbindelse av formelen IV''

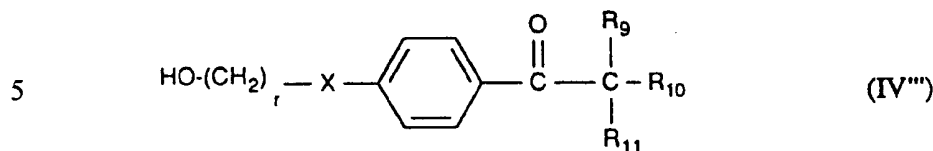
25



hvor symbolene er som definert ovenfor, etterfulgt av reaksjon med en polyvinylalkohol innbefattende enheter av formelen X i surt medium.

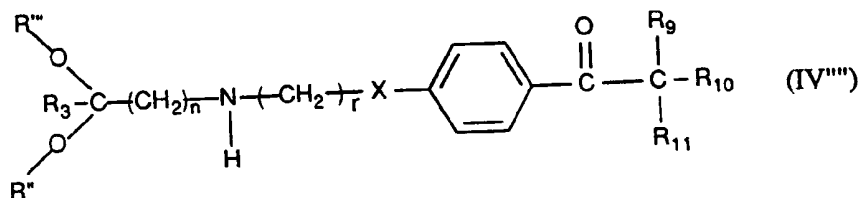
35

Enheter av formelen IV hvori $m = 1$ kan oppnås f.eks. fra forbindelser av formel IV'''



via metansulfonsyresteren, etterfulgt av omsetning med en ω -aminoalkylacetal for å gi en forbindelse av formelen IV''''

10



hvor symbolene er som definert ovenfor, om ønsket videre reaksjon av en forbindelse som innfører resten R₇, dersom denne ikke er hydrogen, og endelig reaksjon av acetalen av formel IV'''' med en polyvinylalkohol innbefattende enheter av formel X i surt medium.

20

Tverrbindbare polymerer innbefattende enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, en eter inneholdende ytterligere modifiseringsmidler kan hensiktsmessig oppnås ved hjelp av en enbeholder-prosess fra de tilsvarende ovenfor nevnte acetalene eller ketalene inneholdende en tverrbindbar gruppe av formelen XI, en bundet fotoinitiator, f.eks. av formelen VI'' eller VI''', eller et ytterligere modifiseringsmiddel, f.eks. av formelen VIII', ved omsetning med en polyvinylalkohol innbefattende enheter av formelen X i surt medium. Det er fordelaktig å utføre denne reaksjonen i fravær av UV-lys, siden ellers uønsket, for tidlig tverrbinding kan finne sted. De anvendte acetalene og ketalene kan også erstattes med de tilsvarende aldehydene eller ketonene.

25

30

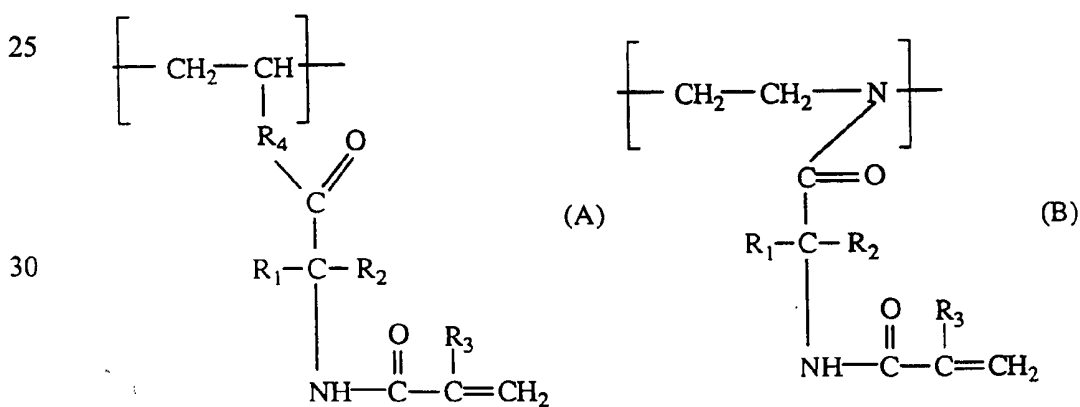
Overraskende er de tverrbindbare polymerene innbefattende enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifiseringsmidler ekstremt stabile. Dette er uventet for fagmannen siden høyere funksjonelle akrylater f.eks. vanligvis krever stabilisering. Dersom slike forbindelser ikke stabiliseres, finner rask polymerisasjon vanligvis sted.

35

- Imidlertid opptrer ikke spontan tverrbinding på grunn av homopolymerisasjon med de nye tverrbindbare polymerene. De tverrbindbare polymerene kan i tillegg renses ved en i og for seg kjent fremgangsmåte, f.eks. ved utfelling med aceton, dialyse eller ultrafiltrering, idet spesiell preferanse gis til ultrafiltrering. Denne renseoperasjonen tillater de tverrbindbare polymerene å oppnås i ekstremt ren form, f.eks. som konsentrerte vandige oppløsninger, som er frie eller i det minste vesentlig frie for reaksjonsprodukter, så som salter, og utgangsmaterialer, eller andre ikke-polymere bestanddeler.
- 10 Den foretrukne fremgangsmåten for rensingen av de nye tverrbindbare polymerene, ultrafiltrering, kan utføres ved en i og for seg kjent fremgangsmåte. Det er mulig å utføre ultrafiltreringen gjentatte ganger, f.eks. fra to til ti ganger. Alternativt kan ultrafiltreringen også utføres kontinuerlig inntil den ønskede renhetsgrad er oppnådd. Den ønskede renhetsgraden kan i prinsippet være så høy som ønsket. Et hensiktsmessig mål på renhetsgraden er f.eks. natriumkloridinnholdet av oppløsningen som lett kan bestemmes ved en i og for seg kjent fremgangsmåte.

- I tillegg til de ovenfor nevnte enhetene kan de nye vannoppløselige, tverrbindbare prepolymerene også innbefatte ytterligere modifierende enheter. Av de mange mulighetene for slike modifieringsmidler, skal følgende nevnes som eksempel:

Ytterligere enheter inneholdende tverrbindbare grupper er f.eks. de av formlene A og B



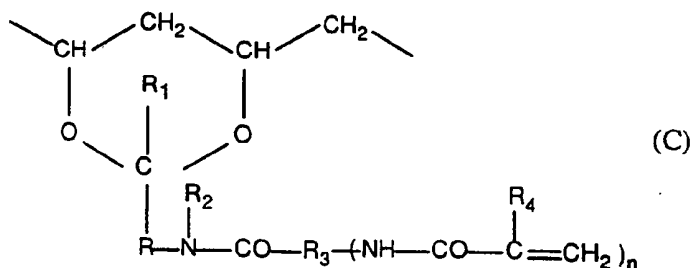
hvor

R_1 og R_2 utgjør aminosyrerester og er, uavhengig av hverandre: hydrogen, en C_1 - C_8 alkylgruppe, en arylgruppe eller cykloheksylgruppe, hvor disse gruppene er usubstituerte eller monosubstituerte eller polysubstituerte,

- 5 R_3 er hydrogen eller en C_1 - C_4 alkylgruppe, og
 R_4 er en -O- eller -NH-bro.

Ytterligere enheter inneholdende tverrbindbare grupper er f.eks. de av formel C

10



15

hvor

R er en lineær eller forgrenet toverdigg rest av en C_1 - C_{12} alkan, fortrinnsvis en C_1 - C_6 alkan,

20

R_1 er hydrogen, en C_1 - C_6 alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe, fortrinnsvis en cykloheksylgruppe,

R_2 er hydrogen eller C_1 - C_6 alkylrest,

25

R_3 er $-C=CH_2$ gruppen dersom $n = 0$, eller $-C-$ broen dersom $n = 1$,

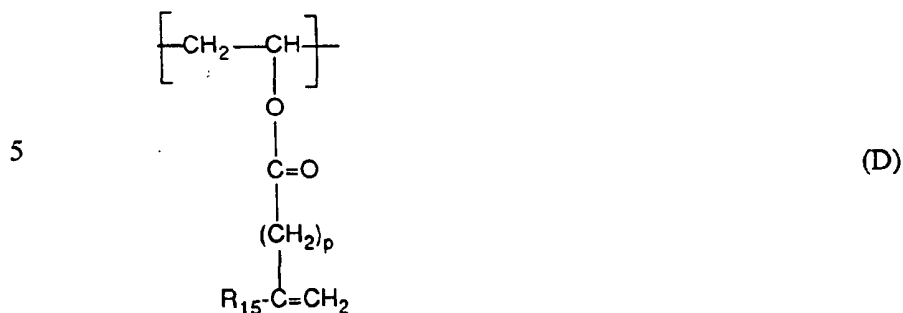
R_4 er hydrogen eller C_1 - C_4 alkyl,

30

n er 0 eller 1, fortrinnsvis 0, og
 R_{16} og R_{17} er, uavhengig av hverandre, hydrogen, lineær eller forgrenet C_1 - C_8 alkyl, aryl, fortrinnsvis fenyl, eller cykloheksyl;

eller de av formel D

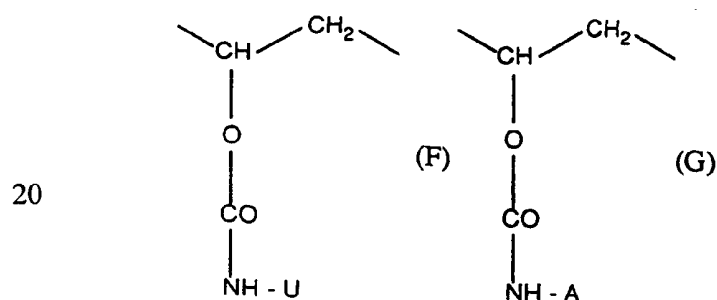
35



- 10 hvori R_{15} er hydrogen eller en C_1 - C_4 alkylgruppe, spesielt CH_3 , og p er fra 0 til 6, fortrinnsvis fra 0 til 2, spesielt 0.

Enheter som inneholder tværrindbare grupper bundet via uretan eller ytterligere modifierende grupper bundet via uretan, er de av formel F eller G

15



25

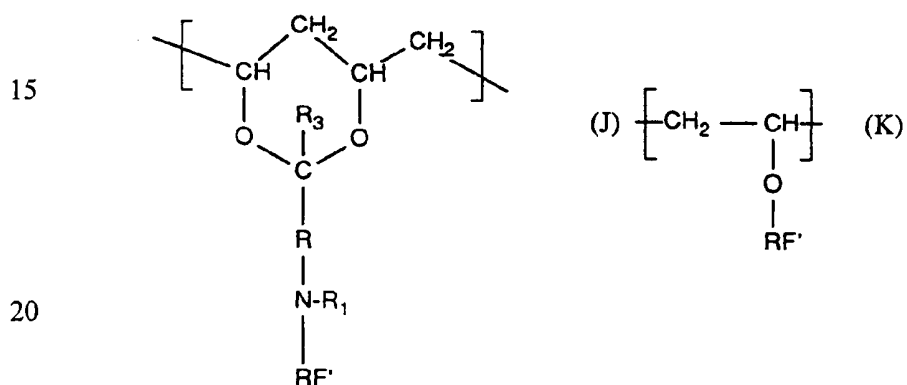
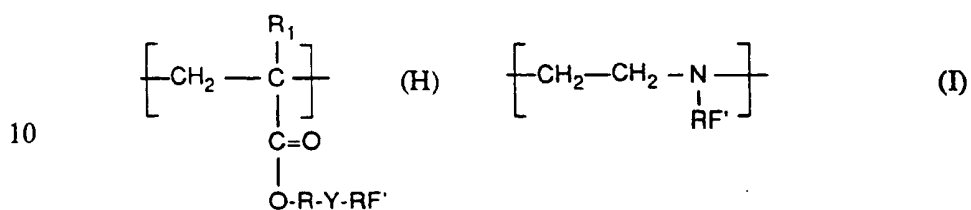
hvor



- U er $-\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2$ eller $-\text{Y}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ gruppen,
 30 X er en bro inneholdende 2 til 12 karbonatomer, spesielt en alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk bro, spesielt alkylen, cykloheksylen eller fenylen, som er usubstituert eller spesielt substituert med alkyl,
 R_2 er hydrogen eller en C_1 - C_4 alkylgruppe,
 Y er en bro inneholdende 7 til 12 karbonatomer med de samme preferansene som for X,
 35 Z er en C_2 - C_{12} alkylbro, som kan være abrupt en eller flere ganger med oksygenatomer, og

A er en organisk rest inneholdende 1 til 18 karbonatomer, spesielt en alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk rest, spesielt alkyl, cykloalkyl eller fenyyl, som er usubstituert eller spesielt substituert med alkyl.

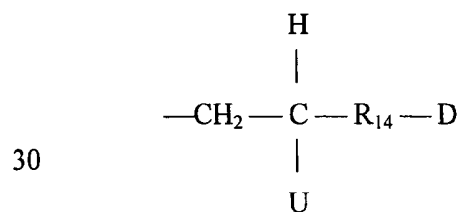
- 5 Eksempler på enheter inneholdende en kovalent bundet reaktiv fargestoffrest, er de av formlene H, I, J eller K



hvor

RF' er en rest av formelen

25



hvor

- 35 D er resten av et organisk fargestoff,
 R₁₄ er en toverdigg elektron-tiltrekkende gruppe,
 U er hydrogen eller halogen,

R er den toverdige resten av et C₁-C₁₂ alkan,
R₁ er hydrogen eller C₁-C₄ alkyl,
R₃ er hydrogen, C₁-C₆ alkyl eller cykloalkyl og
Y er -O- eller -N(R₁)-.

5

De nye tverrbindbare polymerene er vannoppløselige, men kan likevel tverrbindes på en uhyre effektiv måte, spesielt ved fototverrbinding.

- Således er det tilveiebrakt en fremgangsmåte for fremstilling av en tverrbundet polymer, kjennetegnet ved at den innbefatter fototverrbinding av en tverrbindbar polymer ifølge oppfinnelsen i nærvær eller fravær av en ytterligere vinyllisk komonomer.

15

Foretrukne trekk av ovenfor nevnte fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen fremgår av medfølgende krav 26 – 29 og som vist nedenfor i beskrivelsen.

Som vist over, vedrører derfor oppfinnelsen videre en tverrbundet polymer som kan oppnås ved fototverrbinding av en tverrbindbar polymer i nærvær eller fravær av en ytterligere vinyllisk komonomer. Disse fototverrbundede polymerene er uoppløselige i vann.

20

- I tilfellet med fototverrbinding er det vanlig å tilsette en fotoinitiator som er i stand til å initiere fri-radikal tverrbinding. Imidlertid er det ikke noe behov for å tilsette en ytterligere fotoinitiator i foreliggende prosess siden fotoinitatoren allerede er tilstede i den tverrbindbare polymeren som bundet fotoinitiator. Tverrbindingen kan utføres ved hjelp av bestråling alene, så som ved aktinisk bestråling, f.eks. ved UV-lys, eller ioniserende bestråling, f.eks. gammastråler eller røntgenstråler.

- Tverrbindingen utføres hensiktsmessig i et oppløsningsmiddel. Egnede oppløsningsmidler er i prinsippet alle de som oppløser polyvinylalkohol og hvilke som helst andre vinylliske komonomerer som i tillegg anvendes, f.eks. vann, alkoholer, så som alkanoler, f.eks. etanol eller metanol, videre karboksamider, så som dimetylformamid eller dimetylsulfoksyd, likeledes blandinger av egnede oppløsningsmidler, f.eks. blandinger av vann med en alkohol, f.eks. en vann/metanol eller vann/metanolblanding.

35

Fototverrbindingen utføres fortrinnsvis direkte fra en vandig oppløsning av de nye tverrbindbare polymerene, som kan oppnås som et resultat av det foretrukne

rensetrinnet, nemlig ultrafiltrering, om ønsket etter tilsetning av en ytterligere vinyllisk komonomer. For eksempel kan fototverrbindingen utføres fra en ca. 15 - 40% vandig oppløsning.

- 5 Fremgangsmåten for fremstilling av de nye tverrbundede polymerene innbefatter f.eks. fototverrbinding av en tverrbindbar polymer, spesielt i i det vesentlige ren form, dvs. for eksempel etter en enkelt eller gentatte ultrafiltreringer, fortrinnsvis i oppløsning, spesielt i vandig oppløsning, i nærvær eller fravær av en ytterligere vinyllisk komonomer.
- 10 Den vinylliske komonomeren som i tillegg kan anvendes ifølge oppfinnelsen i fototverrbindingen, kan være hydrofil, hydrofob eller en blanding av hydrofobe og hydrofile vinylliske monomerer. Egnede vinylliske monomerer innbefatter spesielt de som er vanlig anvendte ved fremstillingen av kontaktlinser. Betegnelsen "hydrofil vinyllisk monomer" skal bety en monomer som, som en homopolymer, typisk gir en polymer som
15 er oppløselig i vann eller i stand til å absorbere minst 10 vekt-% vann. Analogt skal betegnelsen "hydrofob vinyllisk monomer" forstås som en monomer som, som en homopolymer, typisk gir en polymer som er uoppløselig i vann eller er i stand til å absorbere mindre enn 10 vekt-% vann.
- 20 Generelt reagerer fra ca. 0,01 til 80 enheter av en typisk vinyllisk komonomer pr. enhet av formel I av de tverrbindbare polymerene.

Dersom en vinyllisk komonomer anvendes, innbefatter de tverrbundne nye polymerene fortrinnsvis fra ca. 1 til 15%, spesielt foretrukket fra ca. 3 til 8%, av enheter av
25 tverrbindbar polymer, basert på antallet hydroksylgrupper i polyvinylalkoholen som omsettes med fra ca. 0,1 til 80 enheter av den vinylliske monomerer.

Andelen av vinyllisk komonomer, om anvendt, er fortrinnsvis fra 0,5 til 80 enheter, spesielt fra 1 til 30 enheter, spesielt foretrukket fra 5 til 20 enheter, av vinyllisk
30 komonomer pr. enhet av formel I i den tverrbindbare polymeren.

Det er videre foretrukket å anvende en hydrofob vinyllisk komonomer eller en blanding av en hydrofob vinyllisk komonomer og en hydrofil vinyllisk komonomer som innbefatter minst 50 vekt-% av en hydrofob vinyllisk komonomer. Dette gjør det mulig å forbedre
35 av de mekaniske egenskapene av polymeren uten drastisk reduksjon av vanninnholdet. Imidlertid er både konvensjonelle hydrofobe vinylliske komonomer og konvensjonelle

hydrofile vinyliske komonomerer i prinsippet egnede for kopolymerisasjonen med de nye tverrbindbare polymerene.

Egnede hydrofobe vinyliske komonomerer innbefatter, uten at dette skal være en
 5 uttømmende liste, C₁-C₁₈ alkylakrylater og metakrylater, C₃-C₁₈ alkylakrylamider og
 -metakrylamider, akrylonitril, metakrylonitril, vinyl C₁-C₁₈ alkanooater, C₂-C₁₈ alkener,
 C₂-C₁₈ halogenalkener, styren, C₁-C₆ alkylstyren, vinylalkyletere hvori alkylenheden har
 1 til 6 karbonatomer, C₂-C₁₀ perfluoralkylakrylater og -metakrylater og tilsvarende
 10 partielt fluorerte akrylater og metakrylater, C₃-C₁₂ perfluoralkyl etyltiokarbonylamino-
 etylakrylater og -metakrylater, akryloksy- og metakryloksyalkylsiloksaner, N-
 vinylkarbazol, C₁-C₁₂ alkylestere av maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, mesakonsyre og
 lignende. Preferanse gis f.eks. til C₁-C₄ alkylestere av vinylisk umettede karboksylsyrer
 inneholdende 3 til 5 karbonatomer eller vinylestere av karboksylsyrer inneholdende opp
 til 5 karbonatomer.

15

Eksempler på egnede hydrofobe vinyliske komonomerer innbefatter metylakrylat,
 etylakrylat, propylakrylat, isopropylakrylat, cykloheksylakrylat, 2-etylheksylakrylat,
 metylmetakrylat, etylmetakrylat, propylmetakrylat, vinylacetat, vinylpropionat,
 vinylbutyrat, vinylvalerat, styren, kloropren, vinylklorid, vinylidenklorid, akrylonitril, 1-
 20 buten, butadien, metakrylonitril, vinyltoluen, vinyletyleter,
 perfluorheksyletyl-tiokarbonyl-aminoetyl-metakrylat, isobornyl-metakrylat, trifluoretyl-
 metakrylat, heksafluorisopropyl-metakrylat, heksafluorbutyl-metakrylat,
 tris(trimetylsilyloksy)silylpropyl-metakrylat, 3-metakryloksypropyl-
 pentametyldisiloksan og bis(metakryloksypropyl)-tetrametyldisiloksan.

25

Egnede hydrofile vinyliske komonomerer innbefatter, uten at dette er en uttømmende
 liste, hydroksy-substituerte alkylakrylater og -metakrylater, akrylamid, metakrylamid,
 alkylakrylamider og -metakrylamider, metoksylerete akrylater og -metakrylater,
 hydroksy-substituerte alkylakrylamider og -metakrylamider, hydroksy-substituerte
 30 alkylvinyleter, natriummetylsulfonat, natriumstyrensulfonat, 2-akrylamido-2-
 metylpropansulfonsyre, N-vinylpyrrol, N-vinylsuccinimid, N-vinylpyrrolidon, 2- og 4-
 vinylpyridin, akrylsyre, metakrylsyre, amino- (hvor betegnelsen "amino" også dekker
 kvaternært ammonium), mono(alkyl)amino- eller di(alkyl)amino(alkyl)akrylater og
 metakrylater, allylalkohol og lignende. Preferanse gis til f.eks. hydroksy-substituerte C₂-
 35 C₄ alkyl(met)akrylater, fem- til sju-leddete N-vinylaktamer, N,N-di- C₁-C₄
 alkyl(met)akrylamider og vinylisk umettede karboksylsyrer inneholdende totalt 3 til 5
 karbonatomer.

Eksempler på egnede hydrofile vinyliske komonomerer innbefatter hydroksyetyl metakrylat, hydroksyetyl akrylat, akrylamid, metakrylamid, dimetylakrylamid, allylalkohol, vinylpyridin, vinylpyrrolidon, glycerol metakrylat, N-(1,1-dimetyl-3-oksobutyl)akrylamid og lignende.

Foretrukne hydrofobe vinyliske komonomerer er metyl metakrylat og vinylacetat.

Foretrukne hydrofile vinyliske komonomerer er 2-hydroksyetyl metakrylat, N-vinylpyrrolidon og akrylamid.

De nye tverrbindbare polymerene innbefatter enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifiseringsmidler kan omdannes til formlinger, spesielt kontaktlinser, ved en i og for seg kjent fremgangsmåte, f.eks. ved å utføre fototverrbindingen av de nye tverrbindbare polymerene i en egnet kontaktlinseform. Oppfinnelsen vedrører derfor videre formlinger som i det vesentlige innbefatter en ny tverrbundet polymer. Ytterligere eksempler på nye formlinger, ved siden av kontaktlinser, er biomedisinske formlinger og formlinger for spesifikke oftamologiske formål, f.eks. intraokkularlinser, øyebandasjer, former som kan anvendes innen kirurgi, så som hjerteventiler, kunstige arterier og lignende, videre filmer og membraner, f.eks. membraner for diffusjonskontroll, fotostrukturerbare filmer for informasjonslagring og fotoresistmaterialer, f.eks. membraner og formlinger for etchresist og skjermtrykkingsresister.

En spesifikk utførelsesform av oppfinnelsen vedrører kontaktlinser som innbefattende eller bestående av en ny tverrbundet polymer. Kontaktlinser av denne typen har en rekke uvanlige og meget fordelaktige egenskaper, innbefattende f.eks. utmerket kompatibilitet med den menneskelige hornhinnen, basert på et balansert forhold mellom vanninnhold (ca. 50 - 90 vekt-%, spesielt 60 - 85 vekt-%), høy oksygenpermeabilitet og meget gode mekaniske egenskaper, f.eks. transparens, klarhet, frihet for spenninger og rivstyrke. I tillegg har de nye kontaktlinsene høy dimensjonsmessig stabilitet. Selv etter autoklivering en eller flere ganger, ved f.eks. ca. 120°C i ca. 30 - 40 minutter, observeres ingen endringer i form.

Det skal videre understrekes at de nye kontaktlinsene, dvs. de som innbefatter en tverrbundet polymer fremstilt fra en tverrbindbar polymer innbefattende enheter av

tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifiseringsmidler kan fremstilles meget enkelt og effektivt sammenlignet med den tidligere kjente teknikken. Dette skyldes en rekke faktorer. For det første er utgangsmaterialene, så som polymerryggradene, billige å
5 oppnå eller fremstille. For det andre er det fordelaktig at de tverrbindbare polymerene er overraskende stabile, slik at de kan underkastes meget vesentlig rensing. Tverrbindingen kan derfor utføres ved anvendelse av en tverrbindbar polymer som krever i det vesentlige ingen etterfølgende rensing, så som spesielt kompleks ekstraksjon av upolymeriserte bestanddeler. Videre kan tverrbindingen utføres i utelukkende vandig
10 oppløsning, slik at etterfølgende hydratiseringstrinn er unødvendige. Videre finner tverrbinding sted i løpet av 5 minutter, slik at fremgangsmåten for fremstilling av de nye kontaktlinsene kan utformes slik at den er uhyre økonomisk også fra dette synspunktet.

Alle de ovenfor angitte fordelene gjelder naturligvis ikke bare kontaktlinser, men også
15 de andre nevnte formlingene. Summen av de forskjellige fordelaktige trekkene ved fremstillingen av nye formlinger resulterer i at nye formlinger er spesielt egnede som masseproduserte artikler, f.eks. som kontaktlinser, som også bæres i et kort tidsrom (fra ca. 1 til 4 dager) og deretter erstattes med nye linser.

20 Ifølge oppfinnelsen er det dessuten tilveiebrakt en fremgangsmåte for fremstilling av formlegemer, kjennetegnet ved at den innbefatter de følgende trinnene:

- a) fremstilling av en i det vesentlige vandig oppløsning av en tverrbindbar polymer som innbefatter enheter som inneholder tverrbindbare grupper, enheter som inneholder en
25 bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter som inneholder ytterligere modifiseringsmidler,
- b) innføring av den resulterende oppløsningen inn i en form,
- 30 c) initiering av tverrbindingen, og
- d) åpning av formen slik at formlegemet kan fjernes.

Foretrukne trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremgår fra medfølgende krav
35 2 – 6 og som vist nedenfor i beskrivelsen.

Som vist over vedrører foreliggende oppfinnelse videre fremstillingen av de nye formlingene, spesielt de nye kontaktlinse. Disse fremgangsmåtene illustreres nedenfor ved anvendelse av f.eks. kontaktlinser. Imidlertid kan disse prosessene også anvendes for de andre nevnte formlingene.

5

De nye kontaktlinse kan fremstilles på en i og for seg kjent måte, f.eks. i en konvensjonell spinne-støpe form, som beskrevet f.eks. i US-A-3 408 429, eller ved fullform prosessen i en statisk form, som beskrevet f.eks. i US-A-4 347 198.

10 Foreliggende oppfinnelsen vedrører også en ny fremgangsmåte for fremstillingen av formlinger, spesielt kontaktlinser, hvori en ny tverrbindbar polymer tverrbindes i oppløsning, og formlinger, spesielt kontaktlinser, som kan oppnås ved denne prosessen. Formlingene oppnådd ved tverrbinding på denne måten er uoppløselige, men svellbare i vann.

15

I detalj innbefatter denne fremgangsmåten for fremstilling av formlinger, spesielt kontaktlinser, følgende trinn:

a) fremstilling av en i det vesentlige vandig oppløsning av en tverrbindbar polymer innbefattende enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifiseringsmidler,

20

b) innføring av den resulterende oppløsningen i en form,

25

c) initiering av tverrbindingen, spesielt i vann eller i et organisk oppløsningsmiddel hvori den tverrbindbare polymeren er oppløst, og

30

d) åpning av formen slik at formlingen kan tas ut.

35

Med mindre det uttrykkelig er unntatt nedenfor, er kommentarer og preferanser angitt ovenfor i forbindelse med de tverrbindbare polymerene innbefattende enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifiseringsmidler og kommentarene og preferansene angitt i forbindelse med fremgangsmåtene for fremstilling av polymerer og fremstilling av formlinger, spesielt kontaktlinser, fra disse tverrbindbare polymerene også gyldige i forbindelse med den ovenfor omtalte fremgangsmåten innbefattende

trinnene a), b), c) og d). Dette uttalelsen gjelder i alle tilfeller hvori kommentarene og preferansene i forbindelse med tverrbindbare polymerer innbefattende enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifieringsmidler, på hensiktsmessig måte kan anvendes på fremgangsmåten beskrevet ovenfor.

Det kritiske kriteriet vedrørende om en tverrbindbar polymer kan anvendes i den nye fremgangsmåten, er at den tverrbindbare polymeren er oppløselig i vann og innbefatter enheter inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende ytterligere modifieringsmiddel.

En i det vesentlige vandig oppløsning av en tverrbindbar polymer kan fremstilles på en i og for seg kjent fremgangsmåte, f.eks. ved isolering av den vannoppløselige, tverrbindbare polymeren, f.eks. i ren form, dvs. fri for uønskede bestanddeler, og oppløsning av den tverrbindbare polymeren i et i det vesentlige vandig medium.

Kriteriet at den tverrbindbare polymeren er oppløselig i vann, er, for formålene med oppfinnelsen, ment å bety spesielt at den tverrbindbare polymeren er oppløselig i en i det vesentlige vandig oppløsning ved 20°C i en konsentrasjon på fra ca. 3 til 90 vekt-%, fortrinnsvis fra ca. 5 til ca. 60 vekt-%, spesielt fra ca. 10 til 60 vekt-%. Om mulig i individuelle tilfeller, er tverrbindbare polymerkonsentrasjoner på mer enn 90% også innbefattet for formålene med oppfinnelsen. Spesiell preferanse gis til tverrbindbare polymerkonsentrasjoner i oppløsning på fra ca. 15 til ca. 50 vekt-%, spesielt fra ca. 15 til ca. 40 vekt-%, f.eks. fra ca. 25 til ca. 40 vekt-%.

For formålene ved foreliggende oppfinnelse innbefatter i det vesentlige vandige oppløsninger av den tverrbindbare polymeren spesielt oppløsninger i vann, i vandige saltoppløsninger, spesielt i vandige saltoppløsninger som har osmolaritet på fra ca. 200 til 450 milliosmol i 1000 ml (enhet: mOsm/l), fortrinnsvis en osmolaritet på fra ca. 250 til 350 mOsm/l, spesielt ca. 300 mOsm/l, eller i blandinger av vann eller vandige saltoppløsninger med fysiologisk akseptable polare organiske oppløsningsmidler, f.eks. glycerol. Preferanse gis til oppløsninger av de vannoppløselige tverrbindbare polymerene i vann alene.

De vandige saltoppløsningene er fordelaktig oppløsninger av fysiologisk akseptable salter, så som buffersalter, f.eks. fosfatsalter, som er konvensjonelle innenfor området kontaktlinsepleie, eller isotoniserende midler, spesielt alkalimetallhalogenider, f.eks.

natriumklorid, som er konvensjonelle innenfor området kontaktlinsepleie, eller oppløsninger eller blandinger derav. Et eksempel på en spesielt egnet saltoppløsning er et kunstig, fortrinnsvis bufret tårefluid hvis pH og osmolaritet er tilpasset til naturlig tårefluid, f.eks. en ubufret, fortrinnsvis bufret, f.eks. med fosfatbuffer, natriumklorid-
5 oppløsning hvis osmolaritet og pH tilsvarer osmolariteten og pH av humant tårefluid.

De ovenfor definerte, i det vesentlige vandige oppløsningene av den tverrbindbare polymeren er fortrinnsvis rene oppløsninger, dvs. de som er frie eller i det vesentlige frie for uønskede bestanddeler. Spesiell preferanse gis til oppløsninger av den tverrbindbare
10 polymeren i rent vann eller i et kunstig tårefluid som beskrevet ovenfor.

Viskositeten av oppløsningen av den vannoppløselige, tverrbindbare polymeren i den i det vesentlige vandige oppløsningen er uviktig innenfor brede grenser. Imidlertid bør det fortrinnsvis være en flytbar oppløsning som kan formgis uten spenninger.
15

Den midlere molekylvekten av den tverrbindbare polymeren er tilsvarende uviktig innenfor vide grenser. Imidlertid har den vannoppløselige, tverrbindbare polymeren fortrinnsvis en molekylvekt på fra ca. 10.000 til ca. 200.000.

20 Den tverrbindbare polymeren anvendt ifølge oppfinnelsen må videre som nevnt inneholde tverrbindbare grupper. I tillegg til enheten av formel I nevnt ovenfor, inneholdende tverrbindbare grupper er alle konvensjonelle tverrbindbare grupper kjent innen teknikken, f.eks. fototverrbindbare eller termisk tverrbindbare grupper egnede. Spesielt egnede tverrbindbare grupper er de som inneholder karbon-karbon

25 dobbeltbindinger. For imidlertid å demonstrere variabiliteten av tverrbindbare grupper som er egnede, er tverrbindende mekanismer som kan nevnes her, utelukkende som eksempel, fri-radikal polymerisasjon, 2+2 cykloaddisjon, Diels-Alder reaksjon, ROMP (ring opening metathesis polymerization), vulkanisering, kationisk tverrbinding og epoksyherding.
30

Egnede polymerryggrader, i tillegg til polyvinylalkohol (PVA), som nevnt ovenfor, er materialer innbefattende funksjonelle grupper som er i stand til kovalent binding til en tverrbindbar gruppe, en gruppe inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, en gruppe inneholdende et ytterligere modifiseringsmiddel, og de som i visse tilfeller er
35 foreslått som kontaktlinsematerialer, f.eks. polymere dioler forskjellige fra PVA, polymerer innbefattende sakkarider, polymerer innbefattende vinylpyrrolidon, polymerer innbefattende alkyl(met)akrylater, polymerer innbefattende

alkyl(met)akrylater som er substituerte med hydrofile grupper, så som hydroksyl, karboksyl eller aminogruupper, polyalkylenglykoler eller kopolymerer eller blandinger derav.

- 5 Den tverrbindbare polymeren (prepolymeren) anvendt ifølge oppfinnelsen innbefatter enhetene inneholdende tverrbindbare grupper, enheter inneholdende en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter inneholdende det (de) ytterligere modifiseringsmiddelet(-midlene) eller reaktive fargestoffradikaler, f.eks. i en total mengde på fra ca. 0,5 til 80%, fortrinnsvis fra 1 til 50%, fordelaktig fra 1 til 25%,
10 spesielt fra 2 til 15%, spesielt foretrukket fra 2 til 10%, basert på antallet funksjonelle grupper i utgangspolymeren, f.eks. hydroksylgrupper i polyvinylalkoholen.

- Polymerer (prepolymerer) som kan tverrbindes ifølge oppfinnelsen og er ment for fremstillingen av kontaktlinser, innbefatter spesielt fra ca. 0,5 til ca. 25%, spesielt fra ca.
15 1 til 15%, spesielt foretrukket fra ca. 2 til 12% av disse enhetene.

- Som allerede nevnt, for at en tverrbindbar polymer skal være egnet i den nye prosessen, er det vesentlig at den er vannoppløselig. Imidlertid blir den tverrbindbare polymeren tverrbundet eller i det minste i det vesentlige tverrbundet slik at den er vannoppløselig.
20

- Videre er den tverrbindbare polymeren fordelaktig stabil i ikke-tverrbundet tilstand, slik at den kan underkastes rensing, som beskrevet ovenfor. De tverrbindbare polymerene anvendes fortrinnsvis i tverrbindingsprosessen i form av rene oppløsninger. De vannoppløselige, tverrbindbare polymerene kan omdannes til formen av rene
25 oppløsninger som f.eks. beskrevet ovenfor.

- De vannoppløselige, tverrbindbare polymerene anvendt i den nye prosessen kan fortrinnsvis være renses ved en i og for seg kjent fremgangsmåte, f.eks. ved utfelling med organiske oppløsningsmidler, så som aceton, filtrering og vasking, ekstraksjon i et
30 egnet oppløsningsmiddel, dialyse eller ultrafiltrering, spesiell preferanse gis til ultrafiltrering. Denne renseoperasjonen tillater de tverrbindbare polymerene å oppnås i uhyre ren tilstand, f.eks. som konsentrerte vandige oppløsninger, som i det følgende betegnes som rene eller i det vesentlige rene. Denne betegnelsen er ment å referere til en tverrbindbar polymer eller til en oppløsning derav som er fri eller i det minste i det
35 vesentlige fri for uønskede bestanddeler.

- Uønskede bestanddeler i denne forbindelse er generelt alle bestanddeler som er fysiologisk uønskede, spesielt monomere, oligomere eller polymere utgangsforbindelser anvendt for fremstillingen av den vannoppløselige, tverrbindbare polymeren, eller biprodukter dannet under fremstillingen av den vannoppløselige, tverrbindbare
- 5 polymeren. Foretrukne renhetsgrader for disse bestanddelene er mindre enn 0,01%, spesielt lavere enn 0,001%, meget spesielt foretrukket mindre enn 0,0001% (1 ppm). Det skal imidlertid bemerkes at det kan være tilstede i oppløsningen, f.eks. ved dannelse som biprodukter under fremstillingen av den vannoppløselige, tverrbindbare polymeren, bestanddeler som ikke er uønskede fra et fysiologisk synspunkt, som f.eks.
- 10 natriumklorid. Foretrukne renhetsgrader av disse bestanddelene er mindre enn 1%, spesielt mindre enn 0,1%, meget spesielt foretrukket mindre enn 0,01%. I de fleste tilfeller kan slike nivåer av bestanddeler oppnås ved å anvende 3 til 4 gjentatte ultrafiltreringssykluser.
- 15 Den foretrukne fremgangsmåten for rensing av de tverrbindbare polymerene anvendt i tverrbindingsprosessen, nemlig ultrafiltrering, kan utføres på i og for seg kjent fremgangsmåte. Ultrafiltreringen kan utføres gjentatte ganger, f.eks. fra to til ti ganger. Alternativt kan ultrafiltreringen også utføres kontinuerlig inntil den ønskede renhetsgraden er oppnådd. Den ønskede renhetsgraden kan i prinsippet velges så høy
- 20 som ønsket.

- I en foretrukket utførelsesform av tverrbindingsprosessen fremstilles en vesentlig vandig oppløsning av den tverrbindbare polymeren som er i det vesentlige fri for uønskede bestanddeler, f.eks. fri for monomere, oligomere eller polymere utgangsforbindelser
- 25 anvendt for fremstillingen av den tverrbindbare polymeren, og/eller fri for biprodukter dannet under fremstillingen av den tverrbindbare polymeren, i trinn a) og anvendes videre. Denne i det vesentlige vandige oppløsningen er spesielt foretrukket en rent vandig oppløsning eller en oppløsning i et kunstig tårefluid som beskrevet ovenfor. Det er videre foretrukket at tverrbindingsprosessen utføres uten tilsetning av en
- 30 komonomer, f.eks. en vinyrisk komonomer.

- På grunn av de ovenfor nevnte forholdsreglene og spesielt på grunn av en kombinasjon av nevnte forholdsregler, utføres tverrbindingsprosessen ved anvendelse av en oppløsning av den tverrbindbare polymeren inneholdende ingen eller i det vesentlige
- 35 ingen uønskede bestanddeler som krever ekstraksjon etter tverrbinding. Det er derfor et spesielt trekk ved foreliggende foretrukne utførelsesform av tverrbindingsprosessen at ekstraksjonen av uønskede bestanddeler ikke er nødvendig etter tverrbindingen.

Tverrbindingsprosessen utføres derfor fortrinnsvis på en slik måte at den i det vesentlige vandige oppløsningen av den tverrbindbare polymeren er fri, eller i det vesentlige fri, for uønskede bestanddeler, spesielt for monomere, oligomere eller polymere

- 5 utgangsf forbindelser anvendt for fremstillingen av den tverrbindbare polymeren, eller for biprodukter dannet under fremstillingen av den tverrbindbare polymeren, og/eller at oppløsningen anvendes uten tilsetning av en komonomer.

- 10 Den resulterende oppløsningen kan innføres i en form ved å anvende i og for seg kjente fremgangsmåter, så som spesielt konvensjonell utmåling, f.eks. dråpevis. De nye kontaktlinsene kan fremstilles på i og for seg kjent måte, f.eks. i en konvensjonell spinnestøpeform, som beskrevet f.eks. i US-A-3 408 429 eller ved fullform-prosessen i en statisk form, som beskrevet f.eks. i US-A-4 347 198. Egnede former fremstilles f.eks. av polypropylen. Eksempler på egnede materialer for gjenanvendbare former er
- 15 kvarts og safirglass.

- De tverrbindbare polymerene som er egnede ifølge oppfinnelsen kan tverrbindes ved bestråling med ioniserende eller aktinisk bestråling, f.eks. elektronstråler, røntgenstråler, UV- eller VIS lys, dvs. elektromagnetisk stråling eller partikkelstråling som har en
- 20 bølgelengde i området fra ca. 280 til 650 nm. Spesielt egnede er UV lamper, He/Cd, argonion eller nitrogen eller metaldamp eller NdYAG laserstråler med multippelt frekvens. Det er kjent for fagmannen at hver valgt lyskilde krever seleksjon og, om nødvendig, sensitisering av den egnede fotoinitatoren. Det er erkjent at i de fleste tilfeller er penetreringsdybden av strålingen i den vannoppløselige, tverrbindbare
- 25 polymeren og raten i direkte korrelasjon med absorpsjonskoeffisienten og konsentrasjonen av fotoinitatoren.

- Om ønsket kan tverrbindingen også initieres termisk. Det bør understrekes at tverrbindingen finner sted i løpet av en meget kort tid ifølge oppfinnelsen, f.eks. på
- 30 mindre enn 5 minutter, fortrinnsvis mindre enn 1 minutt, spesielt i opp til 30 sekunder, spesielt foretrukket som beskrevet i eksemplene.

- Bortsett fra vann, som er foretrukket, kan det tverrbindende mediet i tillegg være hvilket som helst medium hvori den tverrbindbare polymeren er oppløselig. I tilfelle
- 35 polyvinylalkohol som hovedpolymerryggrad er alle oppløsningsmidler som oppløser polyvinylalkohol egnede, så som alkoholer, f.eks. etanol, glykoler, glycerol, piperazin (ved forhøyet temperatur), diaminer, så som trietylendiamin, formamid,

dimetylformamid, heksametylfosforsyre triamid, dimetylsulfoksyd, pyridin, nitrometan, acetonitril, nitrobenzen, klorbenzen, triklormetan, dioksan og vandige oppløsninger av tetraalkylammoniumbromid og jodid.

5 Åpningen av formen slik at formlingen kan fjernes, kan utføres ved en i og for seg kjent fremgangsmåte. Mens fremgangsmåten foreslått i den tidligere kjente teknikk (US-A-3 408 429 og 4 347 198) krever etterfølgende rensetrinn ved dette punktet, f.eks. ved ekstraksjon, og også trinn for hydratisering av den resulterende formling, spesielt kontaktlinser, er slike trinn unødvendige her.

10

Siden oppløsningen av den tverrbindbare polymeren fortrinnsvis ikke innbefatter noen uønskede bestanddeler av lav molekylvekt, innbefatter det tverrbundede produktet heller ikke slike bestanddeler. Etterfølgende ekstraksjon er derfor unødvendig. Siden tverrbindingen utføres i en i det vesentlige vandig oppløsning, er etterfølgende

15

hydratisering unødvendig. Disse to fordelene betyr, blant annet, at kompleks etterfølgende behandling av den resulterende formlingen, spesielt kontaktlinser, er unødvendig. Kontaktlinsene som kan oppnås ved tverrbindingsprosessen, utmerker seg derfor, i en fordelaktig utførelsesform, ved det faktum at de er egnede for den planlagte anvendelsen uten ekstraksjon. Betegnelsen "planlagt anvendelse" i denne forbindelse

20

betyr spesielt at kontaktlinsene kan anvendes i det menneskelige øye. Kontaktlinser som kan oppnås ved tverrbindingsprosessen, utmerker seg videre i en fordelaktig utførelsesform ved det faktum at de er egnede for den planlagte anvendelsen uten hydratisering.

25

Fremgangsmåten viser seg derfor å være uhyre egnet for effektiv fremstilling av et stort antall formlinger, så som kontaktlinser, på kort tid. Kontaktlinsene som oppnås ved denne prosessen har blant annet de fordelene overfor kontaktlinser kjent fra teknikkens stand at de kan anvendes som planlagt uten etterfølgende behandlingstrinn, så som ekstraksjon eller hydratisering.

30

Eksemplene nedenfor tjener til ytterligere å illustrere oppfinnelsen. I eksemplene er, med mindre annet uttrykkelig er angitt, mengder uttrykt ved vekt og temperaturer er angitt i °C. Eksemplene er ikke ment å representere noen begrensning av oppfinnelsen, f.eks. vedrørende omfanget av eksemplene.

35

Eksempel 1:

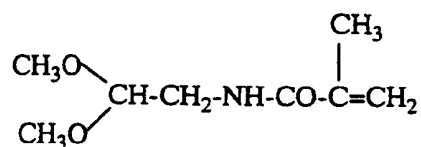
220 g (5,5 mol) natriumhydroksyd oppløses i 300 g vann og 700 g is i en 3 liters reaktor utstyrt med røre- og kjøleinnretning. Natriumhydroksydoppløsningen avkjøles til 10°C

5 og 526 g (5,0 mol) aminoacetaldehyd dimetylacetal og 50 mg 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-1-oksyd (fri-radikal inhibitor) tilsettes. 548,6 g (5,5 mol) metakryloylchlorid tilsettes langsomt til denne oppløsningen ved 10°C over forløpet av 3,5 timer. Når tilsetningen er fullført, faller pH langsomt til 7,2 og amin kan ikke lenger detekteres ved hjelp av GC. Reaksjonsblandingen ekstraheres med 500 ml

10 petroleumseter for å fjerne forurensninger, og vannfasen mettes med natriumklorid og ekstraheres tre ganger med 500 ml tert-butylmetyleter. Den organiske fasen tørkes ved anvendelse av magnesiumsulfat, filtreres og inndampes på rotasjonsfordamper. 882,2 g av gulaktig olje oppnås og omrøres langsomt i 2000 ml petroleumseter ved -10°C ved anvendelse av en Ultraturax. Produktet krystalliserer, og filtreres fra og tørkes, hvilket

15 gir 713,8 g metakrylamidoacetaldehyd dimetylacetal (86% av teoretisk), smeltepunkt 30 - 32°C. Produktet er 99,7% rent i henhold til GC.

20

**Eksempel 2:** 1-[4-(2,2-dimetoksyetoksy)fenyl]-2-hydroksy-2-metylpropan-1-on.

10 g (55,5 mmol) av 2-hydroksy-1-(4-hydroksyfenyl)-2-metylpropan-1-on oppløses i

25 50 g metanol sammen med 2,22 g (55,5 mmol) NaOH, og holdes ved 150°C i 5 timer i et bomberør med 20 g kloracetaldehyd dimetylacetal. Reaksjonsblandingen fordampes, og resten oppløses i eter og vaskes med 0,1 N NaOH. Råproduktet (14,8 g) krystalliseres fra eter/petroleumeter, hvilket gir 9,8 g (65% av teoretisk) av beige produkt av smeltepunkt 52 - 53°C.

30

Analyse:

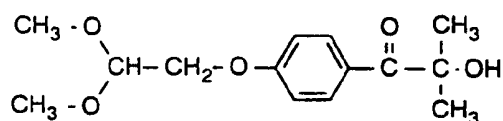
	Funnet	Beregnet
C:	62,53%	62,67%
H:	7,54%	7,51%

35

 λ_{maks} : 276 nm, $\epsilon = 14,800$ [l/mol/cm]

NMR data: 1,63 ppm (s) 6 metylprotoner, 3,47 ppm (s) 6 metoksyprotoner, 4,02 ppm (d) 2 metylenprotoner, 4,25 ppm (s) OH, 4,75 ppm (t) acetalprotoner, 6,93 ppm (d) og 8,07 (d) 4 aromatiske protoner.

5



10

Eksempel 3: N-(2,2-metoksyetyl)-2-[4-(2-hydroksy-2-metylpropionyl)-fenoksyacetamid.

5,58 g (30,74 mmol) av 2-klor-N-(2,2-dimetoksyetyl)acetamid og 5,54 g (30,74 mmol) av 2-hydroksy-1-(4-hydroksyfenyl)-2-metylpropan-1-on oppløses i 50 ml

15 dimetylsulfoksyd, og 3,76 g (30,74 mmol) kaliumkarbonat og 0,06 g (0,3 mmol) tetrametylammoniumjodid tilsettes. Reaksjonsblandingen oppvarmes ved 100°C i 7 timer og avkjøles, vann tilsettes, og blandingen ekstraheres med metylenklorid. Råproduktet krystalliseres fra eter, hvilket gir 4,4 g (44% av teoretisk) av hvite krystaller av smeltepunkt: 99 - 100°C.

20

Analyse:

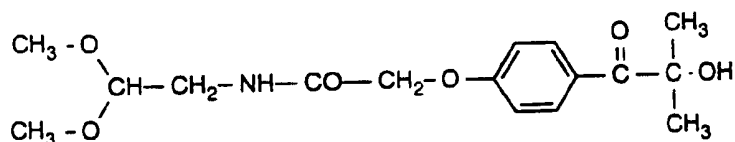
	Funnet	Beregnet
25 C:	58,99%	59,07%
H:	7,18%	7,13%
N:	4,15%	4,31%

UV data: λ_{maks} : 274 nm, $\epsilon = 14,300$ [l/mol/cm]

30

NMR data: 1,63 ppm (s) 6 metylprotoner, 3,39 ppm (s) 6 metoksyprotoner, 3,50 ppm (t)-2 metylenprotoner, 4,08 ppm (s) OH, 4,40 ppm (t) acetalprotoner, 4,57 ppm (s) 2 metylenprotoner, 7,00 ppm (d) og 8,10 ppm (d) 4 aromatiske protoner, 6,7 ppm (bred) 1amidproton.

35



5

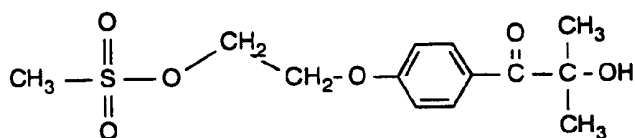
Eksempel 4: 2-[4-(2-hydroxy-2-metylpropionyl)fenoksy]etylmetansulfonat.

224,3 g (1 mol) av 2-hydroksey-1-[4-(2-hydroksyetoksy)fenyl]-2-metylpropan-1-on suspenderes i 400 ml tetrahydrofuran og 114,6 g (1,0 mol) metansulfonylchlorid tilsettes.

- 10 Blandingen avkjøles, og 101,2 g (1,0 mol) trietylamin oppløst i 200 ml tetrahydrofuran tilsettes langsomt, dråpevis ved en temperatur på under 18°C. Når reaksjonen er fullført, frafiltreres det dannede saltet og vaskes, og den organiske fasen inndampes i en rotasjonsfordamper, hvilket gir 325 g brun olje, som oppløses i 700 ml metylenklorid og vaskes med HCl og vann. Etter at oppløsningsmiddelet er fordampet, krystalliseres
- 15 produktet fra etanol/vann (6:4), hvilket gir 212 g (70,3% av teoretisk) av produktet av smeltepunkt 76,8 - 77,4°C.

NMR data: 1,63 ppm (s) 6 metylprotoner, 3,10 ppm (s) 3 metylprotoner (mesylat), 4,3 og 4,6 ppm 4 metylenprotoner, 6,9 og 8,0 ppm (d) 4 aromatiske protoner, 4,12 ppm OH protoner.

20



25

30

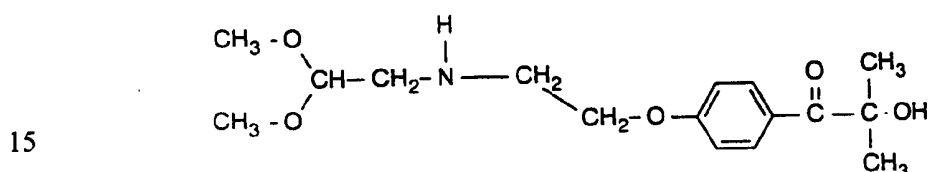
Eksempel 5: 1-[4-[2-(2,2-dimetoksyetyl amino)etoksy]fenyl]-2-hydroksey-2-metylpropan-1-on.

- 35 90 g (0,29 mol) av mesylatet av forbindelsen fra Eksempel 4 dispergeres i 270 g (2,56 mol) av aminoacetaldehyddimetylacetal og dispersjonen oppvarmes til 80°C. Etter en reaksjonstid på 1 time er intet utgangsmateriale detekterbart ved hjelp av TLC.

Overskuddet av aminoacetaldehyddimetylacetal fjernes ved vakuumdestillasjon.

Raksjonsproduktet surgjøres ved hjelp av 1N HCl for å hydrolysere, over forløpet av 1 time, den dannede Schiff-basen. Den sure reaksjonsoppløsningen ekstraheres med eter og deretter reguleres til pH 10 ved anvendelse av 10% NaOH. Produktet ekstraheres så
5 med metylenklorid, vaskes og tørkes. Etter fjernelse av oppløsningsmiddelet tørkes den resulterende oljen i høyvakuum, hvilket gir 89,8 g (99,6% av teoretisk) av en brun olje.

NMR data: 1,62 ppm (s) 6 metylprotoner, 2,80 ppm (d) 2 metylenprotoner, 3,05 ppm (t) 2 metylenprotoner, 3,40 ppm (s) 6 metoksyprotoner, 4,13 ppm (t) 2 metylenprotoner,
10 4,48 ppm (t) 1 acetalprotoner, 6,93 og 8,05 ppm (d) 4 aromatiske protomer, 4,80 ppm 1 NH protoner.

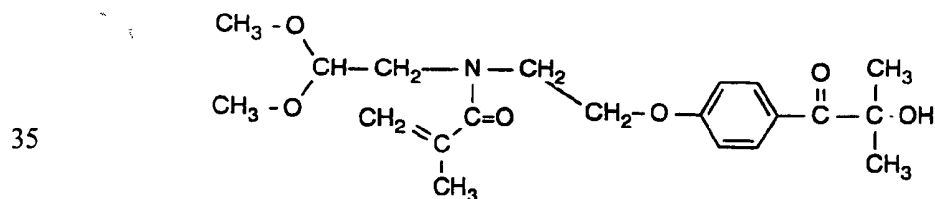


Eksempel 6: N-(2,2-dimetoksyetyl)-N-(2-[4-(2-hydroksey-2-metylpropionyl)-fenoksyletyl]-2-metyl-akrylamid.

20 30 g (96,4 mmol) av forbindelsen fra Eksempel 5 oppløses i 90 ml metylenklorid, og 9,9 g (96,4 mmol) trietylamin tilsettes. Blandingen avkjøles til 5°C og 10,5 g (96,4 mmol) metakryloylchlorid tilsettes langsomt. Når reaksjonen er fullført, oppvarmes reaksjonsblandingen til romtemperatur og helles i vann. Den organiske fasen vaskes med HCl og vann, tørkes og inndampes, hvilket gir 33,2 g (90,8% av teoretisk) av en
25 brun olje.

UV data: λ_{maks} : 278 nm, $\epsilon = 13400$ [l/mol/cm]

NMR data: 1,63 ppm (s) 6 metylprotoner, 1,97 (bred) 3 metylprotoner, 3,40 ppm (s) 6 metoksyprotoner, 3,60 ppm (bred) 3,89 ppm (bred) og 4,15 ppm (bred) 2 metylenprotoner hver, 4,4 - 5,0 ppm 2 vinylprotoner, 6,9 og 8,0 ppm 4 aromatiske protoner, 5,6 ppm OH protoner.

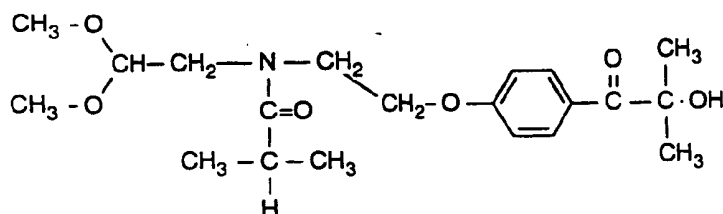


Eksempel 7: N-(2,2-dimetoksyetyl)-N-(2-[4-(2-hydroksy-2-metylpropionyl)-fenoksy]etyl)-2-metylpropionamid.

5 Fremstilling analogt det som er beskrevet i Eksempel 6 fra forbindelsen fra Eksempel 5 og isobutyrylchlorid.

NMR data: 1,1 og 1,2 ppm (d) 6 metylprotoner, 1,62 ppm (s) 6 metoksyprotoner, 2,9 til 3,1 ppm (m) 1 metylprotoner, 4,2, 3,8 og 3,5 ppm (m) 2 metylprotoner hver, 4,5 ppm (m) 1 acetalprotoner, 6,9 og 8,0 ppm (m) 2 aromatiske protoner hver.

10



15

Eksempel 8: N-(2,2-dimetoksyetyl)-N-(2-[4-(2-hydroksy-2-metylpropionyl)-fenoksy]etyl)succinamid

20 21,6 g (69,4 mmol) av forbindelsen fra Eksempel 5 oppløses i 100 ml metylenklorid og omsettes med 6,94 g (69,4 mmol) av ny destillert ravsyreanhydrid. Når reaksjonen er fullført, renses produktet ved ekstraksjon, hvilket gir 24,5 g (95% av teoretisk) råprodukt, som krystalliseres fra eter.

25

Analyse:

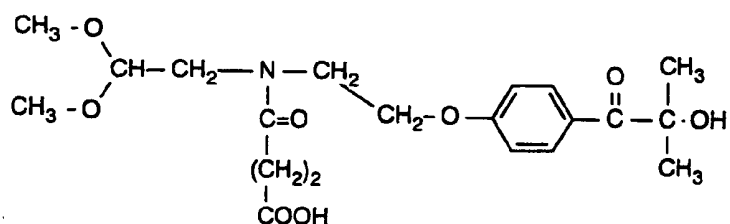
	Funnet	Beregnet
C:	58,39%	58,38%
H:	7,11%	7,10%
30 N:	3,34%	3,40%

UV data: λ_{maks} : 297 nm, $\epsilon = 14400$ [l/mol/cm]

35 NMR data: 1,62 ppm (s) 6 metylprotoner, 2,67 - 2,87 ppm (m) 6 metylenprotoner av raavsyre, 3,40 (d) 6 metoksyprotoner, 3,48 og 3,56 ppm (d) 2 metylenprotoner, 3,83

ppm (m) og 4,20 ppm (t) 2 metylenprotoner hver, 4,51 ppm (t) acetalprotoner, 6,93 og 8,04 ppm (d) 2 aromatiske protoner hver.

5



10

Eksempel 9: N-[2,2-dimetoksyetyl]succinamid

50,04 g (0,5 mol) av nydestillert ravsyreanhydrid dispergeres i 100 ml metylenklorid.

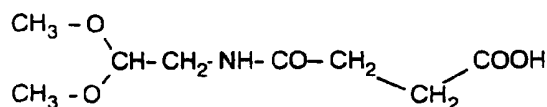
52,75 g (0,5 mol) av aminoacetaldehyddimetylacetal tilsettes, og blandingen oppvarmes

15 til tilbakeløp. Etter 30 minutter fordampes den homogene oppløsningen i vakuum og frigjøres for oppløsningsmiddel ved 60°C under et høyt vakuum, hvilket gir en viskøs olje som, ifølge titrering med natriumhydroksydoppløsning, har en renhet på 99,4%.

NMR data: 2,63 ppm (m) 4 metylenprotoner av ravsyre, 3,42 ppm (s) 6

20 metoksyprotoner, 4,42 ppm (t) 1 acetalproton, 3,6 ppm (d) 2 metylenprotoner, 6,60 ppm (t) 1 amidproton, 9,79 ppm 1 syreproton.

25



30 **Eksempel 10:** Generell fremgangsmåte for fremstilling av høyacetatprodukter av reaksjonen med PVA med acetalder eller aldehyder.

300 g av en PVA ("Mowiol 4-88", med mindre annet er angitt) innføres i en 2 liters dobbeltmantel-reaktor utstyrt med rører og termometer, 800 g demineralisert vann tilsettes, og blandingen oppvarmes til 95°C under omrøring. Etter 1 time er alle

35 reaktantene oppløst for å gi en klar oppløsning, som avkjøles til 20°C. Ett eller flere acetalder i mengden angitt i eksemplene, om ønsket sammen med ett eller flere acetalder, 440 g eddiksyre, 100 g konsentrert saltsyre (37%) og tilstrekkelig demineralisert vann til

å gi en total mengde på 200 g reaksjonsoppløsning tilsettes. Blandingen omrøres ved 20°C i 20 timer.

- Isolering kan utføres ved ultrafiltrering: reaksjonsblandingen avkjøles til 15°C og pH reguleres til 3,6 ved hjelp av vandig NaOH (5%). Polymeroppløsningen filtreres gjennom et 0,45 µm filter og renses ved ultrafiltrering. Ultrafiltreringen utføres ved å anvende en 1 KD Omega membran fra Filtron. Ultrafiltreringen fortsettes inntil et gjenværende natriumkloridinnhold på 0,004%. Før rensingen er fullført, reguleres oppløsningen til pH = 7 ved anvendelse av 0,1 N natriumhydroksydoppløsning.
- 10 Konsentrering gir 1995 g av en 14,54% polymeroppløsning (92% av teoretisk); N innhold (Kjeldahl bestemmelse) = 0,683%, acetatinnhold (bestemt ved hydrolyse) = 2,34 mekv./g, intrinsik viskositet = 0,310, 0,5 mekv./g dobbeltbindinger (bestemt ved mikro-hydrogenering), 15,3 mekv./g frie hydroksylgrupper (bestemt ved re-acetylering), GPC analyse (i vann): $M_w = 19,101$, $M_n = 7522$, $M_w/M_n = 2,54$.

15

Isoleringen kan også utføres ved utfelling: reaksjonsblandingen reguleres til pH 3,6 ved hjelp av trietylamin og utfelles i aceton i et forhold på 1:10. Utfellingen separeres fra, dispergeres to ganger i etanol og en gang i aceton og tørkes. Det resulterende produktet har de samme egenskapene som det oppnådd ovenfor ved hjelp av ultrafiltrering.

20

Eksempel 11: Generell fremgangsmåte for fremstilling av lav-acetatprodukter av reaksjonen mellom PVA med acetalder eller aldehyder.

- 300 g av en PVA ("Mowiol 4 - 88", med mindre annet er angitt) innføres i en 2 liters dobbeltmantel reaktor utstyrt med rører og termometer, 800 g demineralisert vann tilsettes og blandingen oppvarmes til 95°C under omrøring. Etter 1 time er alle reaktantene oppløst for å gi en klar oppløsning, som avkjøles til 20°C. Ett eller flere acetalder i mengden gitt i eksemplene, om ønsket sammen med ett eller flere acetalder, 440 g eddiksyre, 100 g kons. saltsyre (37%) og tilstrekkelig demineralisert vann til å gi totalt 2000 g reaksjonsoppløsning tilsettes. Blandingen omrøres ved 20°C i 20 timer. Etter 20 timer titreres en prøve av reaksjonsoppløsningen med NaOH, og graden av hydrolyse av PVA bestemmes: HCl = 1,034 mekv./g, eddiksyre = 0,265 mekv./g, tilsvarende et gjenværende acetatinnhold på 3,5 mol%. Reaksjonsblandingen omrøres ved 25°C i ytterligere 2 timer og retitreres: HCl = 1,034 mekv./g, eddiksyre = 0,277 mekv./g, tilsvarende et gjenværende acetatinnhold på 2,93 mol%.

Isoleringen kan også utføres ved ultrafiltrering: reaksjonsblandingen avkjøles til 15°C og reguleres til pH 7 ved anvendelse av vandig NaOH (5%). Polymeroppløsningen filtreres

- gjennom et 0,45 μm filter og renses ved ultrafiltrering. Ultrafiltreringen utføres ved hjelp av en 1 KD Omega membran fra Filtron. Ultrafiltreringen fortsetter til et gjenværende natriumklorid-innhold på 0,002%. 1800 g av en 14,02% polymeroppløsning (86% av teoretisk) oppnås; N innhold (Kjeldahl bestemmelse) = 0,741%, acetatinnhold (i henhold til titrering) = 0,605 mekv./g, tilsvarende 2,91 mol%, intrinsisk viskositet = 0,327, 0,61 mekv./g dobbeltbindinger (bestemt ved mikrohydrogenering), 18,13 mekv./g av fri hydroksylgrupper (bestemt ved re-acetylering), GPC analyse (i vann): $M_w = 22,007$, $M_n = 9743$, $M_w/M_n = 2,26$.
- 10 Isoleringen kan også utføres ved utfelling: reaksjonsblandingen reguleres til pH 3,6 ved anvendelse av trietylamin og utfelles i aceton i et forhold på 1:10. Utfellingen separeres fra, dispergeres to ganger i etanol og en gang i aceton og tørkes. Det resulterende produktet er sammenlignbart med det oppnådd ovenfor ved hjelp av ultrafiltrering.
- 15 **Eksempel 12:** Fremstilling av kontaktlinser.
En 30% oppløsning av de tverrbindbare polymerene 12 b) til 12 e) omtalt ovenfor i en transparent polypropylen kontaktlinse-form eksponeres i 6 sekunder, uten ytterligere tilsetning av en initiator, til en 200 W Oriol UV lampe (150 mW/cm²). Linsene fjernes fra formen. De er transparente og har egenskapene angitt nedenfor.

20

- Eksempler 12 a) til e):** Produkter av reaksjonen av PVA ("Mowiol 4 - 88", Hoechst) med forskjellige fotoiniator-inneholdende acetaler ved den generelle fremstillingsfremgangsmåten fra Eksempel 10 eller 11, isolering, rensing og konsentrering ved hjelp av ultrafiltrering:

- 12 a) : 1,5 g fotoiniatoracetal fra Eksempel 3, uten ytterligere acetal, reaksjon som i Eksempel 10, tilsetning av 500 g eddiksyre, ultrafiltrering gjennom en 5 KD membran (Millipore).

30

Prepolymer data (sol):	Intrinsisk viskositet:	0,353
	Acetatinnhold:	12,1 mol%
	Fotoiniator:	0,015 mekv./g
	UV absorpsjon:	$\lambda_{\text{maks}} = 279 \text{ nm}$
35	Optisk densitet:	0,625
	Polymerkonsentrasjon:	0,278%
	Reaksjonsutbytte av acetal:	100%

Polymerkonsentrasjon: 0,04%

GPC data: $M_w = 21976$, $M_n = 7191$, $M_w/M_n = 3,0$

Faststoffinnhold: 30% i sol tilstand resulterer i 30,3% i geltilstand.

5

12 d) : 4,2 g fotoinitiator acetal fra Eksempel 6, 29,0 g acetal fra Eksempel 1, reaksjon som i Eksempel 10, tilsetning av 360 g eddiksyre, ultrafiltrering gjennom en 5 KD membran (Millipore).

10 Prepolymer data (sol):

Intrinsik viskositet: 0,321dl/g

N innhold: 0,78%

Innhold av

tverrbindingsmiddel: 0,53 mekv./g

Acetatinhold: 9,2 mol%

15

Fotoinitiator: 0,03 mekv./g

UV absorpsjon: $\lambda_{maks} = 279$ nm

Optisk densitet: 0,145

Polymerkonsentrasjon: 0,04%

GPC data: $M_w = 19525$, $M_n = 6651$, $M_w/M_n = 2,93$

20

Faststoffinnhold: 30% i sol tilstand resulterer i 30,6% i geltilstand.

12 e) : 4,0 g fotoinitiatoracetal fra Eksempel 8, 39,0 g acetal fra Eksempel 1, 25 g sur modifieringsmiddel acetal fra Eksempel 9, reaksjon som i Eksempel 11, reaksjonstid 8 timer, ultrafiltrering gjennom en 3 KD membran (Filtron).

25

Prepolymer data (sol):

Intrinsik viskositet: 0,424 dl/g

N innhold: 1,37%

Innhold av

30

tverrbindingsmiddel: 0,62 mekv./g

Syreinnhold: 0,33 mekv./g

Acetatinhold: 7,8 mol%

Fotoinitiator: 0,02 mekv./g

UV absorpsjon: $\lambda_{maks} = 279$ nm

35

Optisk densitet: 0,133

Polymerkonsentrasjon: 0,04%

GPC data: $M_w = 19525$, $M_n = 6651$, $M_w/M_n = 2,93$

311942

49

Faststoffinnhold: 30% i sol tilstand resulterer i 30,8% i geltilstand.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av formlegemer,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter de følgende trinnene:

a) fremstilling av en i det vesentlige vandig oppløsning av en tverrbindbar polymer som innbefatter enheter som inneholder tverrbindbare grupper, enheter som inneholder en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter som inneholder ytterligere

10 modifiseringsmidler,

b) innføring av den resulterende oppløsningen inn i en form,

c) initiering av tverrbindingen, og

15

d) åpning av formen slik at formlegemet kan fjernes.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at

20 formlegemene er kontaktlinser.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den i det vesentlige vandige oppløsningen av den tverrbindbare polymeren er fri eller i det vesentlige fri for monomere oligomere eller polygomere startforbindelser anvendt for fremstilling av den tverrbindbare polymeren, eller fra biprodukter dannet under fremstillingen av den tverrbindbare polymeren.

25

4.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den i det vesentlige vandige oppløsningen av den tverrbindbare polymeren anvendes uten tilsats av en komonomer.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at tverrbindingen ikke etterfølges av ekstraksjon for å fjerne de uønskede bestanddelene.

6.

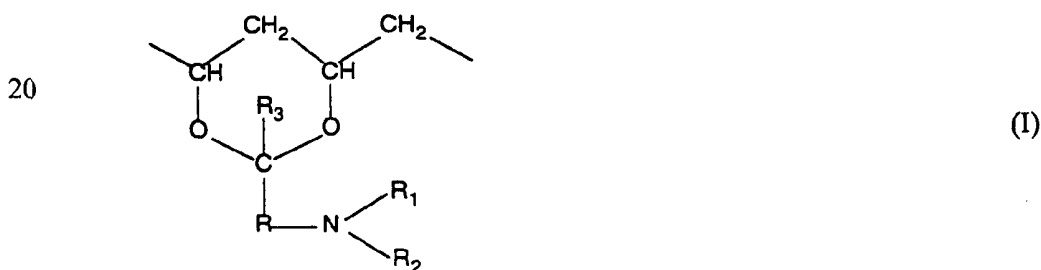
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den anvendes for fremstilling av kontaktlinser, hvor den i det vesentlige vandige oppløsningen er en ren vandig oppløsning eller en oppløsning i et kunstig, fortrinnsvis bufret, tårefluid.

7.

Tverrbindbar polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er et derivat av en polyvinylalkohol som har en molekylvekt på minst ca. 2000 som innbefatter fra ca. 0,5 til ca. 80%, basert på antallet hydroksylgrupper i polyvinylalkoholen, av enheter som inneholder tverrbindbare grupper, enheter som inneholder en bundet fotoinitiator og, hvis ønsket, enheter som inneholder ytterligere modifieringsmidler.

15 8.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at enheten som inneholder tverrbindbare grupper av enheter med formel i



25 hvori R er alkylene som har opp til 12 karbonatomer, R_1 er hydrogen eller alkylene som har opp til 7 karbonatomer, R_2 er en olefinsk umettet, elektron-tiltrekkende, tverrbindbar rest, som fortrinnsvis har opp til 25 karbonatomer, og R_3 er hydrogen, en C_1 - C_6 alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe.

30 9.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at R_2 er en olefinsk umettet acylrest av formelen R_4 -CO-, hvori R_4 er en olefinsk umettet, tverrbindbar rest som har 2 til 24 karbonatomer, fortrinnsvis 2 til 8 karbonatomer, spesielt foretrukket 2 til 4 karbonatomer.

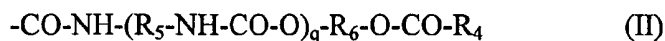
35

10.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t
v e d at R_4 er alkenyl som har 2 til 8 karbonatomer.

5 11.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t
v e d at resten R_2 er en rest av formel II



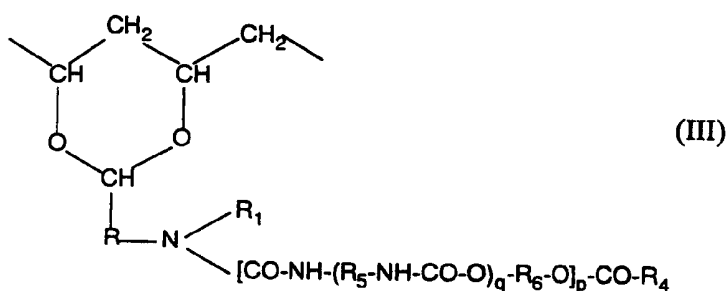
10

hvori q er null eller 1, og R_5 og R_6 , uavhengig av hverandre, er alkylen med 2 til 8 karbonatomer, arylen med 6 til 12 karbonatomer, en mettet, bivalent sykloalifatisk gruppe med 6 til 10 karbonatomer, arylenalkylen eller alkylenarylen med 7 til 14 karbonatomer eller arylenalkylenarylen med 13 til 16 karbonatomer, og hvori R_4 er en
15 olefinsk umettet, kopolymeriserbar rest med 2 til 24 karbonatomer, fortrinnsvis med 2 til 8 karbonatomer, spesielt foretrukket med 2 til 4 karbonatomer.

12.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t
20 v e d at enhetene som inneholder en tverrbindbar gruppe er enheter med formel III

25



30 hvori R er alkylen som har opp til 12 karbonatomer, R_1 er hydrogen eller alkylen som har opp til 7 karbonatomer, p har verdien 0 eller 1, q har verdien 0 eller 1, R_4 er en olefinsk umettet, tverrbindbar rest med 2 til 8 karbonatomer, og R_5 og R_6 er, uavhengig av hverandre, alkylen som har 2 til 8 karbonatomer, arylen som har 6 til 12 karbonatomer, en mettet bivalent sykloalifatisk gruppe som har 6 til 10 karbonatomer,
35 arylenalkylen eller alkylenarylen som har 7 til 14 karbonatomer eller arylenalkylenarylen som har 13 til 16 karbonatomer.

13.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t
v e d at R er alkylen som har opp til 6 karbonatomer, p er null og R₄ er alkenyl som
5 har 2 til 8 karbonatomer.

14.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t
v e d at R er alkylen som har opp til 6 karbonatomer, p er 1, q er 0, R₆ er alkylen
10 som har 2 til 6 karbonatomer, og R₄ er alkenyl som har 2 til 8 karbonatomer.

15.

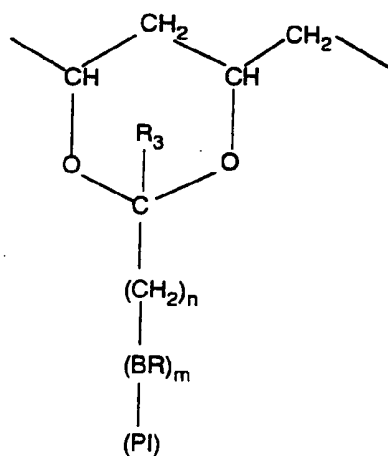
Tverrbindbar polymer ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t
v e d at R er alkylen som har opp til 6 karbonatomer, p er 1, q er 1, R₅ er alkylen
15 som har 2 til 6 karbonatomer, fenylene, usubstituert eller substituert med C₁-C₇-alkyl,
cykloheksylen eller cykloheksylen(C₁-C₇-alkylen), usubstituert eller substituert med C₁-
C₇-alkyl, fenylene(C₁-C₇-alkylen), (C₁-C₇-alkylen)fenylene, eller fenylene(C₁-C₇-
alkylen)-fenylene, R₆ er alkylen som har 2 til 6 karbonatomer og R₄ er alkenyl som har 2 til 8
karbonatomer.

20

16.

Tverrbindbar polymer ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t
v e d at enhetene som inneholder en bundet fotoinitiator er enheter med formel IV

25

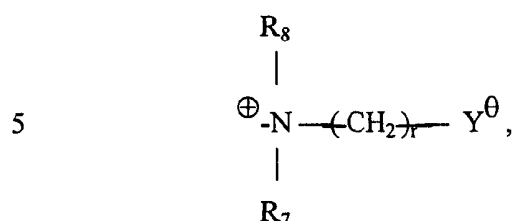


30

hvori

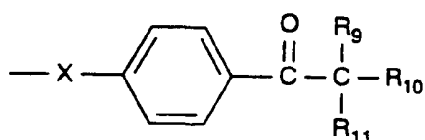
35 BR er en $-\text{NH}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_x-$ eller $-\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_r-$ bro eller et kvaternært salt
|
R₇ derav

som har formelen



PI er resten av en fotoinitiator, spesielt med formel V

10



15

hvor

X er -O-, -S- eller -N(R₁₂)-,

Y er et anion, så som H₂SO₄^θ, F^θ, Cl^θ, Br^θ, I^θ, CH₃COO^θ, OH^θ, BF₄^θ, eller H₂PO₄^θ,

20 R₃ er hydrogen, en C₁-C₆ alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe,

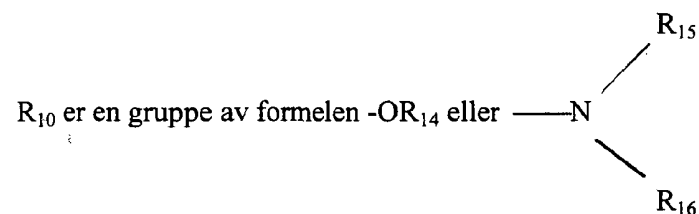
R₇ er hydrogen, usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₁₂ alkyl; -

(CH₂)_r-PI gruppen eller -CO-R₁₃ gruppen, hvor R₁₃ er lineær eller forgrenet C₁-C₆ alkyl som er usubstituert eller substituert med -COOH eller akrylamid, eller en usubstituert, lineær eller forgrenet rest av et C₃-C₈ olefin,

25 R₈ er hydrogen, eller usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₄ alkyl så lenge som R₇ ikke er -CO-R₁₃,

R₉ er usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₆ alkyl, usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C₁-C₆ alkoksy, en 6-leddet karbocyklisk eller heterocyklisk ring, eller en usubstituert lineær eller forgrenet rest av et C₃-C₈ olefin,

30



35

eller aryl,

R_{11} er usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_6 alkyl eller C_1 - C_6 alkoksy, en 6-leddet karbocyklisk eller heterocyklisk ring, en usubstituert, lineær eller forgrenet rest av et C_3 - C_8 olefin, eller aryl, hvor

R_9 og R_{11} også sammen kan være ringsluttet for å danne en 5- eller 6-leddet

5 karbocyklisk ring,

R_{12} er hydrogen eller usubstituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_4 alkyl,

R_{14} er hydrogen eller usubstituert eller substituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_4 alkyl,

R_{15} og R_{16} er, uavhengig av hverandre, er usubstituert, lineær eller forgrenet C_1 - C_4

alkyl, eller R_{15} og R_{16} er bundet sammen for å danne en 5- eller 6-leddet heterocyklisk

10 ring,

m er 0 eller 1,

n er et tall fra 1 til 12,

o er et tall fra 1 til 6, og

r er et tall fra 2 til 6,

15 hvor substituerte rester spesielt er substituert med C_1 - C_4 alkyl eller med C_1 - C_4 alkoksy, under de følgende forutsetningene:

- dersom BR broen er et kvaternært salt, er n et tall fra 2 til 12;

- R_{14} er ikke hydrogen dersom R_9 er en C_1 - C_6 alkoksyrest; og

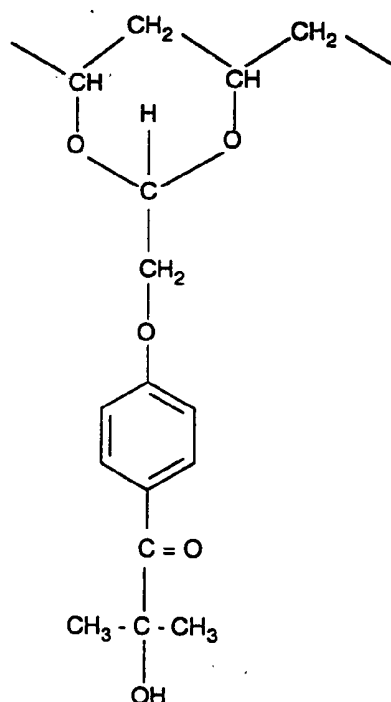
- R_7 er $-CO-R_{13}$ når $n = 1$.

20

17.

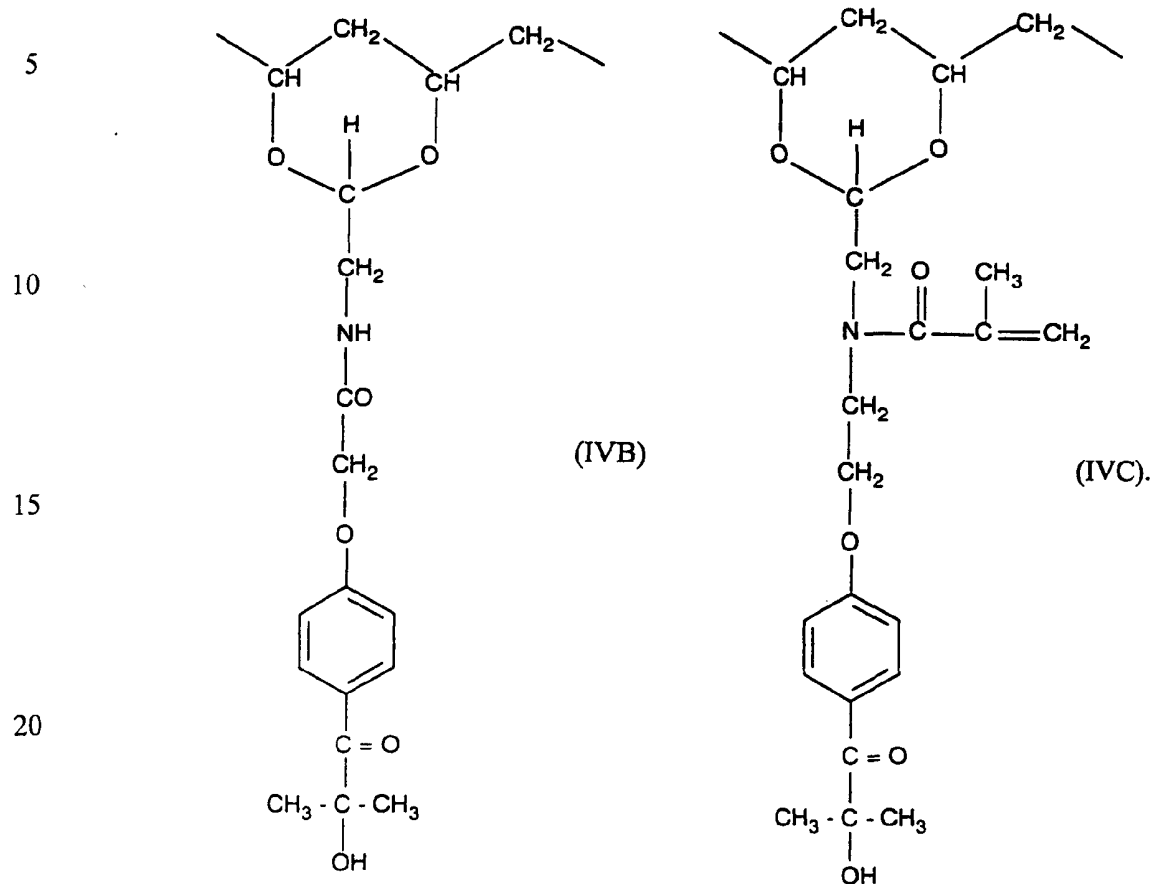
Tverrbindbar polymer ifølge krav 16, k a r a k t e r i s e r t
v e d at enhetene som inneholder en bundet fotoinitiator svarer til formlene IVA,
IVB eller IVC

25



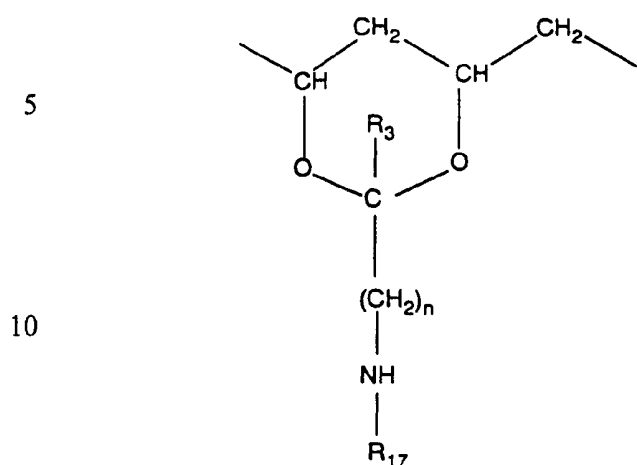
30

IVA



18.

Tverrindbar polymer ifølge krav 7, karakterisert ved at enhetene som inneholder et ytterligere modifiseringsmiddel er enheter som inneholder sure grupper og som samsvarer med den generelle formelen VII



15 hvori R_3 er hydrogen, en $C_1 - C_6$ alkylgruppe eller en cykloalkylgruppe, n er et tall fra 1 til 12, og R_{17} er resten av en enverdig, toverdig eller treverdig, mettet eller umettet, alifatisk eller aromatisk organisk syre eller sulfonsyre.

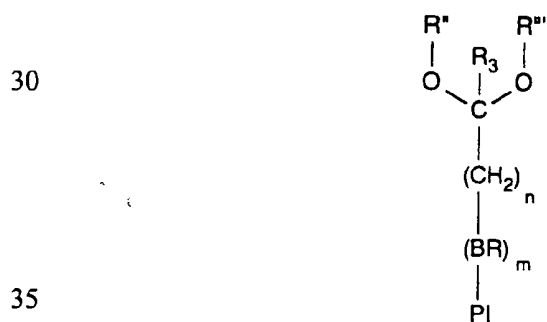
19.

20 Tverrbindbar polymer ifølge krav 7 – 18, k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter en samlet mengde på fra ca. 0,5 til ca. 25%, basert på antallet hydroksylgrupper i polyvinylalkoholen, av enheter som inneholder tverrbindbare grupper, enheter som inneholder en bundet fotoinitiator og, om ønsket, enheter som inneholder ytterligere modifieringsmidler.

25

20.

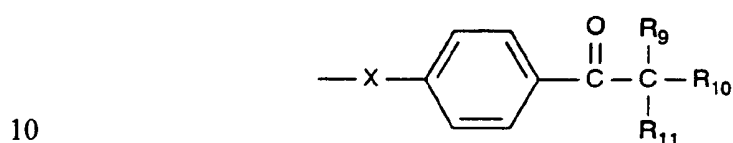
Forbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d formelen



hvor R'' og R''' , uafhængig af hverandre, er hydrogen, C_1 - C_7 -alkyl eller C_1 - C_7 -alkanoyl, og de andre symbolene er som defineret under formel IV i krav 16.

21.

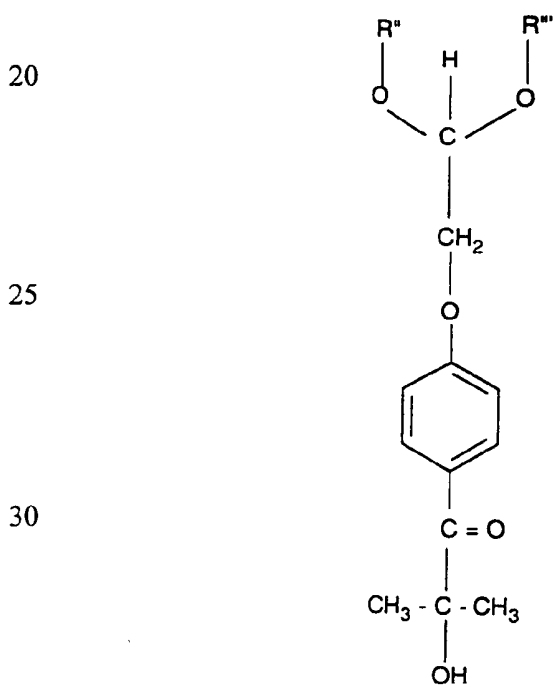
5 Forbindelse ifølge krav 20, karakteriseret ved at R_3 er hydrogen og PI svarer til formelen V



hvor symbolene X, R_9 , R_{10} og R_{11} er som defineret i krav 16.

15 22.

Forbindelse ifølge krav 21, karakteriseret ved at den samsvarer med formelen

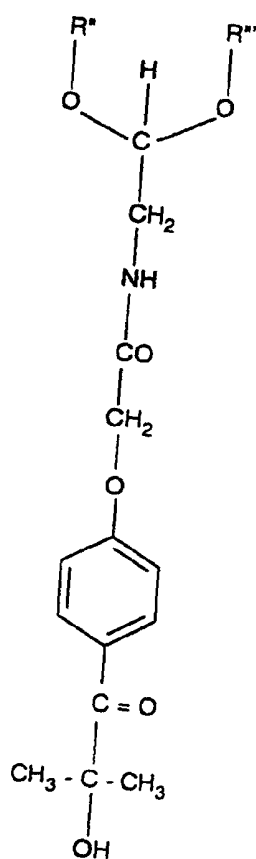


hvor R'' og R''' er som defineret i krav 20.

23.

Forbindelse ifølge krav 21, karakteriseret ved at den
samsvarer med formelen

5



10

15

20

25

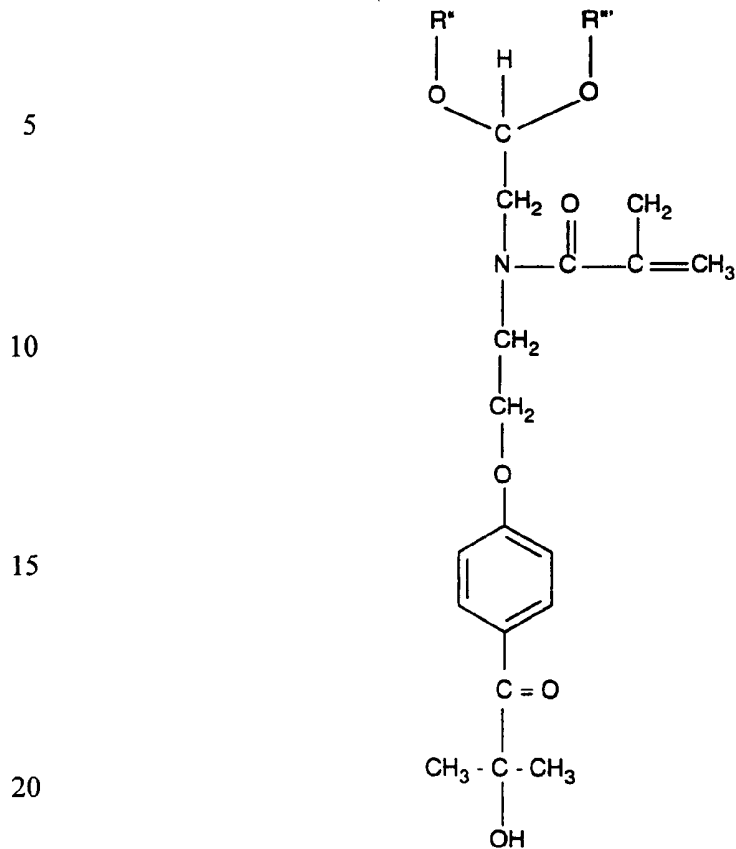
hvor R'' og R''' er som defineret i krav 20.

24.

Forbindelse ifølge krav 21, karakteriseret ved at den
samsvarer med formelen

30

35



hvor R' og R'' er som definert i krav 20.

25 25.

Fremgangsmåte for fremstilling av en tverrbundet polymer, karakterisert ved at den innbefatter fototverrbinding av en tverrbindbar polymer ifølge kravene 7 – 19 i nærvær eller fravær av en ytterligere vinyllisk komonomer.

30

26.

Fremgangsmåte ifølge krav 25, karakterisert ved at den tverrbindbare polymeren renses først ved hjelp av enkel eller gjentatt ultrafiltrering.

35 27.

Fremgangsmåte ifølge krav 25, karakterisert ved at den utføres i oppløsning, spesielt i vandig oppløsning.

28.

Fremgangsmåte for fremstilling av et formlegeme,

- 5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter fototverrbinding av en tverrbindbar polymer ifølge kravene 7 – 19 i en lukket form i nærvær eller fravær av en ytterligere vinyrisk komonomer.

29.

Fremgangsmåte ifølge krav 28 for fremstilling av en kontaktlinse,

- 10 k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter fototverrbinding av en tverrbindbar polymer ifølge kravene 7 – 19 i en lukket kontaktlinseform ved fullform prosessen i nærvær eller fravær av en ytterligere vinyrisk komonomer.