

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 831399 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **831399**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
G02C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.04.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.04.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.10.1983**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

29.04.1982 US 372893

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Agripat AG, Schwarzwaldallee 215 Basel, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Lee, Ping I., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

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

Karkaistua polyvinyylialkoholia oleva piilolinssi

Kontaktlins av härdad polyvinylalkohol

Karkaistua polyvinyylialkoholia oleva piilolinssi - Kontaktlins av härdad polyvinylalkohol

Tämä keksintö koskee lämpökarkaistusta polyvinyylialkoholista valmistettua piilolinssiä.

- 5 Markkinoilla olevat vesipitoiset paisutetut pehmeät piilolinssimateriaalit, jotka perustuvat HEMA:sta, joka tunnetaan myös hydroksietyyli-
metakrylaattina tai etyleeni-
glykolimonometakrylaattina, valmistettuihin polymeereihin, kärsivät yleensä joko heikosta mekaanisesta lujuudesta, al-
10 haisesta liuenneen hapen läpäisevyydestä tai näiden yhdistelmästä. Edelleen tunnetaan mm. US-patenttijulkaisuksista 2,976,576, 3,841,985 ja 3,985,697 vesipitoisia paisutettuja piilolinssisejää, jotka on valmistettu mahdollisesti yhdellä tai useammalla komonomeerilla ristisidotusta HEMA:sta.
- 15 Myös tällaiset hydrogeelipolymeerit kärsivät joko heikosta mekaanisesta lujuudesta, riittämättömästä liuenneen hapen läpäisevyydestä tai näiden yhdistelmästä. Yritykset lisätä hapen läpäisevyyttä lisäämällä hydrogeelien vesipitoisuutta johtavat linssimateriaalien mekaanisen lujuuden lisäähuononemiseen, jolloin niistä tulee äärimmäisen hauraita.

Glyoksaalilla ristisidottua polyvinyylialkoholia on ehdotettu piilolinssimateriaaliksi US-patenttijulkaisussa 3,408,429. Siinä ei kuitenkaan ole ilmoitettu polyvinyylialkoholin molekyylipainoa eikä ristisidontavaiheessa läsnä
25 olevan veden määrää. Siinä ei ole myöskään esitetty karkaisua kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa.

Polyvinyylialkoholikalvoja ja geelejä on kuvattu alem-
paan sidekalvopussiin sijoitettavina oftalmisina välineinä antibiooteilla, kuten tetrasykliinillä, pilokarpiinilla ja
30 atropiinilla kyllästettyinä. Tällaiset materiaalit ovat joko ristisidotun kalvon muodossa tai vesiliukoisena viskoottisena liuoksena tai geelinä. Kts. esim. Y. F. Maichuk, Ophthalmic Drug Inserts, Invest. Ophthalmol., Vol. 14, sivut 87-90 (1975); D. W. Lamberts, Solid Delivery Devices,
35 Int. Ophthalmol. Clinic, Vol. 20, No. 3, sivut 68-69 (1980)

ja Y. F. Maichuk, Antibiotik, Vol. 12, No. 4, sivut 43
2-5 (1967).

5 Keksinnön tarkoituksena on tuottaa pehmeitä piilolinssejä, joiden avulla vältetään tai huomattavasti vähennetään edellämainittuja aiempaan tekniikkaan liittyviä haittoja.

10 Keksinnön tarkoituksena on edelleen tuottaa pehmeitä piilolinssejä, jotka koostuvat polyvinyylialkoholista, joka on karkaistu kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa, jolloin karkaistut vesipitoiset paisutetut linssit ovat kyynelesteeeseen oleellisesti liukenemattomia, omaavat korkean vesipitoisuuden, ihmisen sarveiskalvon tarpeet ylittävän hapen siirtokyvyn, parantuneen kestävyuden kuumaa vettä vastaan ja ylivoimaiset mekaaniset ominaisuudet.

15 Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada yksinkertaisia ja kustannuksiltaan alhaisia menetelmiä tällaisten linssien valmistamiseksi.

Keksinnön tarkoituksena on myös tuottaa menetelmä potilaiden näön korjaamiseksi tällaisen linssin avulla.

20 Keksinnön kohteena on myös tuottaa menetelmä tällaista linssiä sarveiskalvon pinnalla kantavan potilaan silmän kosmeettiseksi ehostamiseksi, jolloin linssi on sopivasti sävytetty simuloimaan halutun väristä iristä.

25 Keksinnöllä aikaansaadaan optisesti kirkkaita pehmeitä piilolinssejä paisutetusta kiinteästä polyvinyylialkoholista, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 6000 ja joka on karkaistu kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa kiteisyysasteeseen 0,195-0,7, paisutettu sopivassa liuottimessa ja mahdollisesti tämän jälkeen heikosti ristisidottu neliarvoisen metallin suolalla tai kompleksilla tai orgaanisella polyfunktionaalisella ristisidosaineella, saadun karkaistun ja mahdollisesti ristisidotun paisutetun linssin omatessa vesipitoisessa ympäristössä ihmisen sarveiskalvon tarpeet ylittävän hapen siirtokyvyn.

35 Polyvinyylialkoholin painokeskimääräinen molekyylipai-

no on edullisesti vähintään noin 10000.

Polyvinyylialkoholin painokeskimääräisen molekyyli-
painon yläraja on 1 000 000. Polyvinyylialkoholin painokeski-
määräinen molekyyli-
paino on edullisesti korkeintaan 300 000.

5 Polyvinyylialkoholi valmistetaan tavallisesti hydroly-
soimalla vastaavaa polyvinyyliasetaattia. Edullisen sovel-
lutusmuodon mukaan polyvinyylialkoholi sisältää vähemmän
kuin yhden mooliprosentin polyvinyyliasetaattiyksikköjä.

10 Polyvinyylialkoholilla on tavallisesti pääasiassa poly
(2-hydroksi)-etyleenirakenne. Polyvinyylialkoholilähtöaine
voi kuitenkin ketjussaan sisältää myös vähäisen määrän hyd-
roksyyli-ryhmiä 1,2-glykolin muodossa, kuten 1,2-dihydroksi-
etyleenin kopolymeeriyksikköinä, jotka on saatu esimerkiksi
hydrolysoimalla emäksisissä olosuhteissa vinyyliasetaatti/
15 vinyylikarbonaatti-kopolymeerejä. Tällainen kopolymeeri si-
sältää tavallisesti vähemmän kuin 20 mooli-%, edullisesti
vähemmän kuin 10 mooli-% tällaisia yksikköjä suhteessa ko-
polymeeriin.

20 Polyvinyylialkoholi voi edelleen sisältää vähäisiä mää-
riä mm. etyleenin, propyleenin, akryyliamidin, metakryyli-
amidin, dimetakryyliamidin, hydroksietyylimetakrylaatin,
metyylimetakrylaatin, metyyliakrylaatin, etyyliakrylaatin,
vinyylipyrrolidonin, hydroksietyliakrylaatin ja allyyli-
alkoholin kopolymeeriyksikköjä. Polymeerin ei edullisesti
25 tulisi sisältää enempää kuin 5 mooli-% muita yksikköjä kuin
vinyylialkoholista johtuvia. Edullisimmin sisältää polyvi-
nyylialkoholi vähemmän kuin yhden mooliprosentin tällaisia
kopolymeeriyksikköjä.

30 Voidaan käyttää kaupallista polyvinyylialkoholihartsia,
kuten ELVANOL 71-30[®], jota valmistaa DuPont, tai Vinol 125[®],
jota valmistaa Air Products, Inc.

Karkaistava polyvinyylialkoholi on oleellisesti liuke-
nematon veteen lämpötilaan 50°C, edullisemmin lämpötilaan
60°C saakka.

35 Vaikka edulliset polyvinyylialkoholihartsit ovat veteen

liukenemattomia, ovat ne veden vaikutuksesta paisuvia, sisältäen tasapainotilassa lämpötilassa 25°C vettä vähintään 50 paino-%. Karkaistava polyvinyylialkoholi on tavallisesti muotonsa säilyttävän massan muodossa ja voi olla levynä, tankona, kiekkona, piilolinssimallina tai plastisoituna muotonsa säilyttävänä massana. Karkaistavan polyvinyylialkoholin tulisi edullisesti sisältää vähemmän kuin 20 paino-%, edullisemmin enintään 15 paino-% vettä, koska esimerkiksi kohotetussa lämpötilassa polyvinyylialkoholilla voi olla taipumuksena liueta läsnäolevaan ylimääräiseen veteen. Liiallisen vesimäärän läsnäollessa ei myöskään tavallisesti saavuteta edullista kiteisyyden lisääntymistä.

Karkaistava polyvinyylialkoholi voi sisältää korkeintaan 80 paino-% vedetöntä plastisoivaa ainetta. Edullisiin plastisoiviin aineisiin kuuluvat polyolit, kuten etyleeniglykoli, propyleeniglykoli ja glyseroli, amiinit, kuten pyridiini, trimetyyliamiini ja etanoliamiini, eetterit, kuten etyleeniglykolin mono- ja dimetyylieetterit, tai tetrahydrofuraani, formamidi, dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, tai plastisoivat suolat, kuten natriumtiosyanaatti, ammoniumtiosyanaatti, etanoliamiinisuolet, kuten trietanoli-amiiniasetaatti ja trietanoliamiinihydrokloridi ja vastaavat. Optimitulokset tuottava, plastisoivan aineen maksimimäärä riippuu plastisoivan aineen luonteesta sekä kunkin polyvinyylialkoholimateriaalin karkaisuolosuhteista. Plastisoivan aineen huomattava ylimäärä kohotetussa lämpötilassa, kuten lämpökarkaisun yhteydessä, voi johtaa plastisoivan aineen erottumiseen polyvinyylialkoholia karkaistaessa, ja tätä tulee välttää. Plastisoivan aineen määrän ei edullisesti tulisi olla yli 70 paino-% plastisoivan aineen ja lämpökarkaistavan polyvinyylialkoholin yhteispainosta.

Polyvinyylialkoholin karkaiseminen lisää kiteisyysasetta ilmaistuna kiteisen alueen paino-osuutena polyvinyylialkoholissa. Tällöin myös vesipitoisuus tasapainotilassa laskee tuotetta myöhemmin paisutettaessa. Kiteisen alueen

paino-osuuden kohoamisen seurauksena saavutetaan merkittäviä parannuksia hartsin mekaanisiin ominaisuuksiin ja sen kestävyysasteeseen kuumaa vettä vastaan.

Kiteisyysaste, määriteltynä kuivassa polymeerissa olevan kiteisen materiaalin paino-osuutena, lasketaan A. Packter'in ja M. S. Nerurkar'in, julkaisussa European Polymer Journal, Vol. 4, sivuilla 685-693 (1968), esittämällä tiheystekniikalla, jolloin 100-prosenttisesti kiteisen polyvinyylialkoholin tiheydeksi arvioidaan 1,340 ja 100-prosenttisesti amorfisen polyvinyylialkoholin tiheydeksi arvioidaan 1,270, kuten on määrittänyt H. Tadokoro julkaisussa Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 27, s. 451 (1954); Vol. 28, s. 599 (1955).

Polyvinyylialkoholihartsi voidaan karkaista kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa erilaisia menetelmiä käyttäen. Erään menetelmän mukaan haihdutetaan huolellisesti vesipitoista tai plastisoivaa ainetta sisältävää vesipitoista polyvinyylialkoholigeeliä A. Packter'in ja M.S. Nerurkar'in edellä mainitussa artikkelissa kuvatulla tekniikalla. Toisen karkaisumenetelmä on paineella aikaansaatu kiinteässä tilassa tapahtuva karkaisu, käyttäen esimerkiksi korkeapaine-puristustekniikkaa pitkähkön aikaa paineessa esim. noin 3447 kPa tai vastaavasti korkeammassa paineessa lyhyempiä puristusaikoja käyttäen.

Kuitenkin on polyvinyylialkoholi edullisesti muotonsa säilyttävän, mahdollisesti plastisoidun massan muodossa ja karkaistaan lämmöllä, mahdollisesti ilmakehän ylittävässä paineessa lämpökäsittelmällä kunnes saavutetaan haluttu kiteisyysaste. Lämpökarkaisussa on käytetty lämpötila-alue edullisesti noin 45-200°C, mieluummin noin 50-150°C ja kaikkein edullisimmin noin 75-125°C. Polyvinyylialkoholi sisältää edullisesti vähemmän kuin 20 paino-%, mieluummin alle 15 paino-% ja kaikkein edullisimmin alle 10 paino-% vettä.

Lämpökarkaisuun käytettävä aika vaihtelee riippuen luonnollisesti halutusta kiteisyysasteesta ja käytetystä

lämpötila-alueesta, mutta on edullisesti noin 0,1-180 minuuttia, mieluummin noin 1-120 minuuttia ympäristön paineessa, ja vastaavasti ympäristön painetta korkeammassa paineissa.

- 5 Lämpökarkaisu voidaan suorittaa inertissä kaasussa, kuten mm. työssä tai heliumissa tai ympäröivässä ilmassa. Edullisesti käytetään ilmaa, jonka suhteellinen kosteus on alle 50 %.

- 10 Käytetystä karkaisutekniikasta riippumatta tulisi karkaisun olla riittävä lisäämään polyvinyylialkoholin kiteisyyttä ja siten kimmomodulia verrattuna lähtöaineena käytettyyn käsittelemättömään polyvinyylialkooliin. Karkaisun optimimäärä, joka vaaditaan lisäämään kiteisyyttä haluttuun määrään, vaihtelee tietysti jonkin verran riip-
15 puen polyvinyylialkoholin avaruusrakennemuodosta ja molekyyli-
painojakaumasta. Minkä tahansa tietyn polyvinyylialkoholimassan kiteisyyden optimiarvo voidaan määrittää helposti vaihtelemalla karkaisuolosuhteita, kuten karkaisulämpötilaa ja lämpökarkaisuun käytettyä aikaa ja vertaamalla
20 graafisesti saatuja kimmomodulia ja liuenneen hapen läpäisevyyttä paino-osuudessa olevaan kiteisyyden määrään.

- Erikoiskäsittelyllä karkaisemattoman polyvinyylialkoholin kiteisyysaste on tavallisesti alle 0,18, jolloin kiteisyysaste on polyvinyylialkoholin kokonaismassassa läsnäolevan kiteisen alueen paino-osuus. Polyvinyylialkoholin kiteisyysaste on karkaisun jälkeen edullisesti noin 0,195-
25 0,70, mieluummin 0,22-0,60 ja kaikkein edullisimmin 0,30-0,50. Vastaavan vedellä paisutetun karkaistun materiaalin taitekerroin ilman plastisoivan aineen oleellista läsnäoloa
30 on noin 1,360-1,520, mieluummin noin 1,365-1,490, kaikkein edullisimmin noin 1,390-1,465. Ylimääräinen karkaisu, tuottaen esim. kiteisyysasteen yli 0,70, ei ole toivottavaa, koska tämä vaikuttaa haitallisesti hapen läpäisevyyteen. Ylimäärin karkaistuilla materiaaleilla esiintyy myös huo-
35 mattavasti alentuneita paisumisominaisuuksia sekä paisute-

tun tuotteen joustavuuden häviämistä.

Karkaisun jälkeen voidaan polyvinyylialkoholi paisuttaa paisutusaineella oleellisesti muotonsa säilyttävän geelin muodostamiseksi ja mahdollisesti ristositoa osittain tai täysin paisuneessa tilassa (so. paisumisen tasapainotilassa) kemiallisella ristositovalla aineella määrässä, joka edelleen lisää polyvinyylialkoholin kimmomodulia samalla säilyttäen polyvinyylialkoholia olevan paisutetun lopputuotteen vaadittavan optisen kirkkauden ja riittävän liuenneen hapen siirtokyvyn happitarpeen tyydyttämiseksi. Käyttökelpoisiin ristositoviin aineisiin kuuluvat mm. formaldehydi, alifaattiset tai aromaattiset dialdehydit, kuten glutaraldehydi, tereftalaldehydi, α,ω -dialdehydi-polyvinyylialkoholi; alifaattiset tai aromaattiset reaktiiviset metyloloidut polyamiinit ja metyloloidut polyamidit, kuten dimetyloliurea, dimetylolietyleeniurea ja trimetylolimelamiini; glyoksali; oksaalihappo; polyakroleiini; divinyyliyhdisteet, kuten divinyyliisulfoni ja pääteryhminä vinyylisulfoni-est tuotteita sisältävät yhdisteet, kuten β -sulfatoetyylisulfonyyli ja β -hydroksietyyliisulfonyyli sekä näiden reaktiiviset johdannaiset; triatsiinijohdannaiset, kuten 2,4,6-trikloori-1,3,5-triatsiini ja yhdisteet, jotka sisältävät pääteryhminä kloorattuja triatsiineja sekä näiden reaktiiviset johdannaiset; polyhydroksyloidut fenoliyhdisteet, kuten dihydroksidifenyyliisulfoni, dihydroksibentseenit, kuten resorsinoli ja pyrogalloli; alifaattiset ja aromaattiset polyepoksidit, kuten 1,2,3,4-diepoksibutaani ja 1,2,7,8-diepoksioktaani; alifaattiset ja aromaattiset di-isosyanaattit, kuten etyleenidi-isosyanaatti, 1,2-di-isosyanatopropaani, 1,3-di-isosyanatopropaani, 2,4- ja 2,6-tolyleenidi-isosyanaatti ja heksametyleenidi-isosyanaatti; neliarvoiset boraatit, mukaanlukien alkalimetalli- ja maa-alkalimetalliboraatit, ammoniumboraatit ja amiiniboraatit, kuten ammoniumboraatin, kalsiumboraatin, natriummetaboraatin ja natriumtetraboraatin ja metyyliammoniumvetytetraboraatin;

boorihapon vesiliuokset, joiden pH on säädetty arvoon yli 7; ja neliarvoiset metallisuolat, kuten zirkonin, vanadiin, titaanin ja kromin neliarvoiset metallisuolat, kuten titaanisulfaatti, zirkonikloridi, vanadyylisulfaatti, krominitraatti ja orgaaniset titanaatit. Voidaan siis käyttää mitätähansa tavallista ei-samentavaa polyvinyylialkoholille käyttökelpoista ristisidosainetta, joka kykenee muodostamaan itsensä ja polyvinyylialkoholin välille kovalenttisia sidoksia sopivassa paisuttavassa liuottimessa.

Sopiviin paisuttaviin liuottimiin, riippuen käytetystä ristisidosaineesta, kuuluvat vesi, glyseroli, etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, asetamidi, formamidi, etanoliasetamidi, dimetyyliasetamidi, etanoliformamidi, dimetyyli-formamidi, dimetyylisulfoksidi, etanoliamiini, dietyleenitriamiini, trietyleenidiamiini, trietyleenitetra-amiini ja piperatsiini. Valitun paisuttavan aineen tulisi olla oleellisesti reagoimaton valitun ristisidosaineen kanssa. jottei se häiritsisi paisutettua, karkaistua polyvinyylialkoholia olevan, oleellisesti muotonsa säilyttävän massan ristisidosreaktiota.

Karkaistu polyvinyylialkoholi edullisesti paisutetaan ja käsitellään boraattia olevan ristisidonta-aineen vesiliuoksella pH-arvossa yli 7.

Keksinnön kannalta on ratkaisevan tärkeätä, että vähintään osittain paisutetun polyvinyylialkoholin mahdollinen ristisitominen suoritetaan karkaisun jälkeen.

On havaittu, että karkaisuvaihe on helposti kontrolloitavissa, jotta saavutetaan haluttu kiteisyysaste ja saadaan samalla tuote, jolla on hyväksyttävät, ihmisen sarveiskalvon tarpeet tyydyttävät hapen läpäisyominaisuudet ja halutut paisuvuusominaisuudet, mikäli mahdollinen ristisidonta suoritetaan karkaisuvaiheen jälkeen.

Mikäli polyvinyylialkoholi kuitenkin ensin ristisidotaan ja vasta sitten suoritetaan karkaisu, on saatu tuote epätyydyttävä. Tämän uskotaan johtuvan osittain siitä, et-

tä ristisidosaine jäykistää polymeeriverkon vähemmän joustavaksi ristikoksi ja osittain siitä, että ristisidosaine tehokkaasti alentaa polyvinyylialkoholisäikeiden keskeytymätöntä ketjun pituutta. Polyvinyylialkoholin suhteellisen pitkien ketjunpituuksien yhdessä sen suhteellisen liikkuvuuden molekyylitasolla kanssa uskotaan johtavan kiteiden säädellyn muodostumisen suhteelliseen helppouteen karkaisun aikana. Tästä syystä tarvitaan voimakkaampia olosuhteita lisäämään oleellisesti ristisidotun polyvinyylialkoholin kiteisyyttä, mikäli se on lainkaan mahdollista, verrattuna ristisitomattomaan polyvinyylialkoholiin. Näin ollen yritettäessä lisätä ristisidotun polyvinyylialkoholin kiteisyyttä, oli saadulla karkaistulla tuotteella monia haitallisia ominaisuuksia, joihin kuuluvat oleellisesti huonontunut veden pidätyskyky tai paisuvuus, oleellisesti alentuneet hapen läpäisyominaisuudet niin että riittävästi ennalta ristisidotun ja tämän jälkeen karkaistun materiaalin hapen läpäisykyky on täysin riittämätön tyydyttämään ihmisen sarveiskalvon tarpeet, sekä taipumus olla mekaaniselta lujuudeltaan suhteellisen heikko. Johtuen edelleen ankaramista olosuhteista, jotka vaaditaan lisääntyneen kiteisyyden saavuttamiseen, on karkaisuvaihe vastaavasti huonommin kontrolloitavissa.

Ristisidottaessa kemiallisella ristisitovalla aineella, tulee polyvinyylialkoholi ensin paisuttaa ja ristisitomisen tapahduttua kuivata karkaisun mahdollistamiseksi. Sen lisäksi, että tämä vaatii ylimääräisen paisutusvaiheen, lisääntyy myös muodonmuutoksen mahdollisuus esimerkiksi silloin, kun polyvinyylialkoholi on piilolinssin muodossa. Karkaistaessa kuivattua ristisidottua materiaalia on polyvinyylialkoholin ristisidotulla verkkorakenteella myös taipumus romahtaa, josta on seurauksena oleellisesti palautumaton aleneminen paisumiskyvyssä sekä hapen läpäisykyvyn aleneminen.

Ristisidottaessa polyvinyylialkoholia karkaisun jälkeen

osittain tai täysin paisuneessa tilassa voidaan käyttää noin 0,001-10 paino-% ristisitovaa ainetta läsnäolevan polyvinyylialkoholin painosta.

5 Karkaistua polyvinyylialkoholia olevan, paisutetun massan ristisitominen pyrkii jäykistämään saadun polymeeriverkon paikoilleen, edistään tuotteen mekaanisten ominaisuuksien paranemista.

Ristisidottaessa karkaistua polyvinyylialkoholia boraatilla vesiliuoksessa, ei kationiosuuden luonne ole kriittinen. 10 Mukavuussyistä on kuitenkin edullista, että kationi on farmaseuttisesti hyväksyttävä kationi. Tällä vältetään pesuvaihe, jossa ristisidottua materiaalia pestään farmaseuttisesti hyväksyttävällä emäksellä tai suolalla ei-toivotun kationin poistamiseksi.

15 Rajoittumatta täsmälliseen reaktiomekanismiin, jonka mukaan polyvinyylialkoholin ristisidonta boraatilla tapahtuu pH-arvossa yli 7, uskotaan, että polyvinyylialkoholin vierekkäisten molekyylien välillä tapahtuu didiolikompleksin muodostuminen. Happamissa olosuhteissa, ts. pH-arvossa 20 alle 7, uskotaan muodostuvan vain ristisitoutumattoman monodiolikompleksin. Boorihappo voidaan siten lisätä esimerkik-
si sulassa tilassa tai vesiliuoksessa olevaan polyvinyyli-
alkoholiin ennen karkaisua ja ristisitomaton, boorihappoa
sisältävä polyvinyylialkoholi voidaan karkaista ja tämän
25 jälkeen ristisitoa paisuttamalla sopivalla paisuttavalla
liuottimella, kuten vedellä, johon sitten lisätään emästä
polyvinyylialkoholista ja boorihaposta koostuvan massan
muuttamiseksi paisutetuksi, ristisidotuksi tuotteeksi.

Kun karkaistua polyvinyylialkoholia aiotaan ristisitoa 30 boraatilla, tulisi mahdollisesti läsnäoleva reaktiivinen
plastisoiva aine, kuten polyoli, esim. propyleeniglykoli,
etyleeniglykoli tai glyseroli edullisesti poistaa esimerkik-
si pesemällä karkaistua polyvinyylialkoholimassaa vedellä
ennen ristisitomisen suorittamista.

35 Ristisidotussa polyvinyylialkoholissa läsnäolevan bo-

raatin määrä, ilmoitettu mg:na sidottua booria grammaa polyvinyylialkoholia kohti, on edullisesti noin 0,5-50, mieluummin noin 2-35, kaikkein edullisimmin noin 5-25.

Ristisidotussa polyvinyylialkoholissa läsnäolevan boorin määrän tulisi olla riittävä lisäämään ristisidotun materiaalin kimmomodulia verrattuna ristisitomatonta, karkaista polyvinyylialkoholia olevaan lähtöaineeseen. Kimmomodulia oleellisesti lisäävä boorin optimimäärä vaihtelee tietenkin jossain määrin riippuen polyvinyylialkoholin molekyy-
lipainojakaumasta ja sen paisuvuudesta vedessä. Boorin optimimäärä missä tahansa tietyssä polyvinyylialkoholisub-
straatissa voidaan määrittää helposti vaihtelemalla boorin määrää karkaistuissa polyvinyylialkoholinäytteissä ja ver-
taamalla graafisesti boorin ja polyvinyylialkoholin suhdet-
ta, mg/g, kimmomoduliin, kg/cm^2 .

Ristisidotun boorin tai muun ristisitovan aineen huomattava ylimäärä polyvinyylialkoholisubstraatissa ei tavallisesti ole toivottavaa, koska se voi vaikuttaa haitallisesti karkaistun polyvinyylialkoholin kimmomoduliin.

Keksinnön mukaisilla mahdollisesti ristisidotuilla, karkaistuilla piilolinssieillä on suurempi hapen läpäisykyky kuin esimerkiksi polyhydroksietyylimetakrylaatilla.

Keksinnön mukaisten mahdollisesti ristisidottujen, karkaistujen piilolinssien vetolujuus on huomattavasti parempi kuin poly-hydroksietyylimetakrylaatilla.

On tärkeätä havaita, että liuenneen hapen läpäisevyys, DK, on ainoastaan piilolinssimateriaalin sisäinen ominaisuus, kun taas liuenneen hapen siirtokyky, DK/L, kuvaa todellista happivuota paksuudeltaan L olevan linssin eri puolilla val-
litsevien hapen osapaineiden erotusta kohti. Tämä jälkimmäi-
nen arvo on siis tärkeä arvioitaessa tietyn linssin kykyä tyydyttää sarveiskalvon happitarve. Saman linssimateriaalin liuenneen hapen siirtokyky, DK/L, on yleensä sitä korkeampi, mitä pienempi on linssin paksuus.

Seurauksena keksinnön mukaisten materiaalien erinomais-

ten vetolujuus-, kimmomoduli- ja liuenneen hapen läpäisevyysominaisuuksien yhdistelmästä, voidaan piilolinssejä valmistaa joko hyvin ohuina piilolinsseinä, joiden keskiosan paksuus on esim. noin 0,010 - 0,1 mm ja joilla on erittäin korkea hapen siirtokyky, joka ylittää sarveiskalvon tarpeet jatkuvan käytön aikana, mutta joiden mekaaninen lujuus on silti huomattavan hyvä, tai vaihtoehtoisesti suhteellisen paksuina linsseinä, joiden keskiosan paksuus on esim. noin 0,2-0,5 mm ja joilla on vielä riittävän korkea hapen siirtokyky.

Mahdollisesti ristisidottujen, karkaistujen polyvinyyli-alkoholimateriaalien erinomainen optinen kirkkaus tekee niistä erityisen sopivia pehmeinä piilolinsseinä käytettäväksi, tuottaen hyvän optisen tarkkuuden ja tarvittavan näön korjauksen käyttäjille.

Keksinnön mukaisten piilolinssien paksuus voi edullisesti olla noin 0,010 - 0,5 mm. Tavallisesti se on mukavuussyistä noin 0,03 - 0,25 mm. Piilolinssin halkaisija voi vaihdella välillä noin 6-20 mm, edullisesti noin 8-16 mm.

Keksinnön mukaisten mahdollisesti ristisidottujen, karkaistujen polyvinyylialkoholimateriaalien venymisominaisuudet ja kimmomoduli ovat erinomaiset verrattuina polyhydroksietyylimetakrylaattiin.

Mahdollisesti ristisidotuilla, karkaistuilla polyvinyyli-alkoholimateriaaleilla on huomattava kestävyys viskoelastista muodonmuutosta vastaan verrattuna karkaisemattomaan polyvinyylialkoholiin, ja ne ovat tästä syystä vapaita nk. "cold flow"-ilmiöstä, joka on jatkuvan huoneenlämmön aiheuttama hidas muodonmuutos tai nk. "creep"-ilmiöstä, joka on jatkuvan rasituksen aiheuttama muodonmuutos, joita molempia yleisesti esiintyy amorfisissa termoplastisissa linssimateriaaleissa. Tästä johtuen ei silmäluomen liikkuminen tai linssien puhdistaminen aiheuta niihin pysyviä tai merkittäviä muodonmuutoksia.

Mahdollisesti ristisidottua, karkaistua polyvinyyli-

koholia olevat piilolinssit sisältävät paisuneessa käyttötilassaan noin 30-90 paino-%, edullisesti 45-85 paino-% vettä paisuneen materiaalin painosta.

5 Keksinnön mukaisia piilolinssejä voidaan edullisesti valmistaa eri menetelmiä käyttäen.

Erään menetelmän, menetelmän A, mukaan karkaistu, mahdollisesti ristiksidottu, oleellisesti muotonsa säilyttävä piilolinssi valmistetaan vaiheittain, jolloin menetelmälle on tunnusomaista, että

- 10 a) muodostetaan linssiaihio oleellisesti ristiksidottomasta polyvinyylialkoholista, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 6000, plastisoivan aineen läsnäollessa tai ilman sitä;
- 15 b) karkaistaan mainittu linssiaihio kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa tämän jälkeen paisutettavan piilolinssin kimmomodulin suurentamiseksi siten, että saadun karkaistun polyvinyylialkoholiahion kiteisyysaste on noin 0,195-0,70 perustuen polyvinyylialkoholipolymeerissä läsnäolevan kiteisen materiaalin paino-osuuteen;
- 20 c) poistetaan valittuja osia mainitusta karkaistusta aihioista, kunnes jäljelle jäänyt osa karkaistusta aihioista muodostaa piilolinssin mallin pienennetyssä mittakaavassa; ja
- 25 d) paisutetaan mainittu karkaistu malli vesipitoisessa tai vedettömässä paisuttavassa liuottimessa kemiallisen ristiksidonta-aineen läsnäollessa tai poissaollessa mainitun oleellisesti muotonsa säilyttävän paisuneen piilolinssin saamiseksi, jolloin linssi paisuneessa tasapainotilassaan kyynelnesteen kanssa omaa riittävän hapen siirtokyvyn ihmisen sarveiskalvon tarpeiden tyydyttämiseksi.
- 30

Vaihtoehtoisen menetelmän, menetelmän B, mukaan karkaistu, mahdollisesti ristiksidottu, oleellisesti muotonsa säilyttävä piilolinssi valmistetaan vaiheittain, jolloin menetelmälle on tunnusomaista, että

- 35 a) muodostetaan piilolinssin malli pienennetyssä mittakaa-

vassa oleellisesti ristisitomatonta polyvinyylialkoholia, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 6000, olevan muotonsa säilyttävän polymeerihartsin muodossa polyvinyylialkoholia plastisoivan aineen läsnäollessa tai
5 ilman sitä;

b) karkaistaan mainittu piilolinssimalli kiteisyyttä kohot- tavissa olosuhteissa tämän jälkeen paisutettavan piilolinssin kimmomodulin suurentamiseksi siten, että karkaistun piilolinssimallin kiteisyysaste on noin 0,195-0,70 perus-
10 tuen polyvinyylialkoholipolymeerissa läsnäolevan kiteisen materiaalin paino-osuuteen; ja

c) paisutetaan mainittu karkaistu malli vesipitoisessa tai vedettömässä paisuttavassa liuottimessa kemiallisen ristisidonta-aineen läsnäollessa tai poissaollessa mainitun
15 oleellisesti muotonsa säilyttävän paisuneen piilolinssin saamiseksi, jolloin linssi paisuneessa tasapainotilassaan kyynelneesteiden kanssa omaa riittävän hapen siirtokyvyn ihmisen sarveiskalvon tarpeiden tyydyttämiseksi.

Menetelmissä A ja B mahdollisesti käytettävän plasti-
20 soivan aineen määrä on noin 0,01-30 paino-%, edullisimmin 0,01-15 paino-% plastisoivan aineen ja polyvinyylialkoholin yhteispainosta.

Edullisiin plastisoiviin aineisiin kuuluvat polyolit, kuten etyleeniglykoli, propyleeniglykoli ja glyseroli ja
25 etyleeniglykolin mono- ja dimetyylieetteri, tetrahydrofu- raani, formamidi, dimetyyliasetamidi, dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi.

Edullisimmin on plastisoiva aine glyseroli tai propy-
leeniglykoli.

30 Kummassakin menetelmässä A ja B voidaan boorihappoa lisätä polyvinyylialkoholiin vaiheessa a). Näin voidaan esimerkiksi vaiheen a) linssiainehio menetelmässä A valmis- taa valamalla polyvinyylialkoholia ja boorihappoa sisältä- vä vesiliuos kalvoksi, jonka paksuus on suurempi kuin lins-
35 simallin paksuus, tai lisäämällä boorihappo sulaan polyvi-

nyylialkoholiin ja kiinteyttämällä saatu nestemäinen seos linssiainehion muotoon. Vaiheen a) linssimalli menetelmässä B voi samoin sisältää liuennutta tai dispergoitunutta boori-
 5 happoa. Koska boorihappo ei ole tarvittavassa neliarvoises-
 sa muodossa, tapahtuu ristisidonta vasta myöhemmässä paisu-
 tusvaiheessa, jossa ristisitominen suoritetaan käsittelemäl-
 lä vesiliuoksella, jonka pH on suurempi kuin 7.

Tuotaessa polyoli-plastisoija menetelmän A tai B vai-
 heessa a) lähtöaineeseen ja ristisitovan aineen ollessa
 10 plastisoivan aineen kanssa reaktiokykyinen neliarvoinen suo-
 la tai vastaava, poistetaan plastisoiva aine ennen ristisi-
 dosreaktiota esimerkiksi pesemällä vesipitoisella liuotti-
 mella.

Menetelmässä A voidaan vaiheen a) linssiainehio muodos-
 15 taa erilaisin, sinänsä tunnetuin menetelmin. Linssiainehio
 voidaan leikata sopivista tangoista, lävistää polyvinyyli-
 alkoholilevyistä tai valaa, esim. sulapuristusta käyttäen.

Menetelmässä B voidaan vaiheen a) lähtöaineena käytet-
 ty piilolinssimalli myöskin muodostaa erilaisin, sinänsä
 20 tunnetuin menetelmin. Sopivia linssimalleja voidaan muodos-
 taa esimerkiksi sorvaamalla tai leikkaamalla kiinteää risti-
 sitomatonta polyvinyylialkoholia olevaa linssiainehiota; tai
 muovaamalla sopivassa muotissa sulassa tilassa plastisoivan
 aineen läsnäollessa; kuivaamalla muotissa keskipakovoimaa
 25 käyttäen polyvinyylialkoholin vesiliuosta, joka mahdollises-
 ti sisältää plastisoivaa ainetta tekniikalla, joka vastaa
 tunnettua keskipakovalua; tai muovaamalla puristusta käyt-
 täen mahdollisesti plastisoitua polyvinyylialkoholikalvoa.

Kuten asiantuntija voi havaita, voi kiteisyyttä ko-
 30 hottavissa olosuhteissa menetelmän B vaihe b) tapahtua sa-
 manaikaisesti tai myöhemmin kuin linssimallin muodostaminen
 vaiheessa a). Esimerkiksi kuivattaessa keskipakovoimaa
 käyttäen voidaan polyvinyylialkoholipolymeeria oleva lins-
 siainhio karkaista muotissa kohotetussa lämpötilassa ja/tai
 35 säätämällä kuivausta aiemmin mainitussa A. Packter'in ja

M. S. Nerurkar'in artikkelissa kuvatulla tavalla ja/tai paineistamalla systeemi. Muovattaessa linssimallia sopivassa muotissa puristusta käyttäen voidaan käyttää paineen ja kohotetun lämpötilan yhdistelmää riittävän kauan mallin kiteisyyden oleelliseen kohottamiseen, jolloin saadaan haluttu karkaistu linssimalli samanaikaisesti sen muodostamisen kanssa. Vaihtoehtoisesti voidaan linssimallin muodostusvaihe ja karkaisu vaihe kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa suorittaa peräkkäin muodostamalla ensin linssi ja suorittamalla sitten karkaisu.

Keksinnön mukainen linssi voidaan haluttaessa tunnetuilla menetelmillä sävyttää sopivilla väriaineilla ja pigmenteillä kosmeettisen vaikutuksen aikaansaamiseksi, ultraviolettivalon suodattamiseksi tai tunnistamistarkoituksessa. Erään sovellutuksen mukaan voi ristisidonta-aine itse olla kromofori tai muodostaa kromoforin ristisidontaolosuhteissa. Esimerkiksi vanadyylisulfaattilla ristisidottu polyvinyylialkoholi tuottaa paisuneessa tilassa vaalean siniseksi sävytetyn, optisesti kirkkaan piilolinssin. Värjätyn linssin muodostamiseen voidaan myös käyttää orgaanista väriainetta, jossa on kaksi reaktiivista ryhmää, jotka kykenevät muodostamaan kovalenttisesti ristisidotun polyvinyylialkoholin. Vaihtoehtoisesti on värjäävä materiaali pigmentti, disperssiväri tai kuitureaktiivinen väri, kuten on selostettu EP-hakemusjulkaisussa 0072353.

Menetelmillä A ja B voidaan edullisesti valmistaa ihmissilmässä käytettäviä pyöreitä, torusmaisia ja polyfokaalisia, myös bifokaalisia linssejä, joiden voimakkuudet vaihtelevat alueella noin -20 - +20 diopteria. Näin voivat menetelmissä A ja B mallien muutoin kuperat pinnat käsittää tasaisia tai koveria alueita silloin, kun halutaan kokonaan negatiivinen diopteri tai moninkertaisia dioptereita.

Keksinnön mukaiset mahdollisesti ristisidotut polyvinyylialkoholilinssit paisuvat käyttöolosuhteissa vesipitoisen kyynelnesteen vaikutuksesta ja tämä otetaan huomioon

karkaistun linssimallin mittoja määrättäessä. Tällöin karkaistun linssimallin mitat lasketaan perustuen paisumisen määrään, joka tapahtuu linssimallin muodostamisen jälkeen, kuten myöhemmin tapahtuvassa käsittelyssä vesipitoisessa tai orgaanisessa väliaineessa, jossa mahdollinen ristisito-

5 minen suoritetaan. Koska paisunut linssi on oleellisesti homogeeninen mahdollisesti ristisidotun polyvinyylialkoholin tiheyden suhteen, on laskutoimitus yksinkertainen ja riippuu linssissä paisuneessa käyttötilassa olevasta veden

10 määrästä verrattuna linssissä olevan veden määrään ennen paisumista.

Keksinnön mukaista piilolinssiä voidaan edullisesti varastoida isotonisessa liuoksessa, jonka pH on noin 7 tai haluttaessa boraatin vesiliuoksessa.

15 Seuraavat esimerkit on tarkoitettu kuvaamaan keksintöä eikä niiden tarkoituksena ole rajoittaa keksinnön luonnetta tai suojapiiriä. Kaikki osat ovat paino-osia, ellei toisin ilmoiteta.

Esimerkit 1-21 kuvaavat keksinnön mukaisten pehmeiden

20 piilolinssien valmistusmenetelmiä.

Esimerkki 1:

Kuivapaksuudeltaan 0,038 cm oleva polyvinyylialkoholikalvo, joka sisälsi plastisoivana aineen 3,4 % glyseriiniä valettiin veitsitekniikalla 18-prosenttisesta ELVANOL 71-30:

25 n (99-100 mooli-% hydrolysoitua polyvinyylialkoholia, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on 116 000 ja lukukeskimääräinen molekyylipaino on 40 000, valm. DuPont) vesiliuoksesta, joka aluksi sisälsi 0,6 % glyseriiniä, ja kuivattiin ilmassa kahden päivän ajan lämpötilassa 23°C suhteellisen

30 kosteuden ollessa 40 %. Kuivatun kalvon vesipitoisuus oli alle 5 %.

Muodostettua läpinäkyvää ja termoplastista polyvinyylialkoholikalvoa puristettiin laboratoriopuristimessa paineessa noin 413-689 kPa noin 10 sekunnin ajan lämpötilassa

35 180°C linssimallin muotoisen muotin kahden osan välissä

mallin muodostamiseksi ja karkaisemiseksi. Muotin koveran osan kaarevan säteen pituus oli 0,6 cm ja vastaavan kuperan osan kaarevan säteen pituus oli 0,635 cm. Ennen muovausta muotti kuumennettiin lämpötilaan 180°C. Kalvosta muodostettiin ja erotettiin karkaistu linssimallin muotoinen kappale. Linssi poistettiin muotista ja jäähdytettiin huoneen lämpötilaan.

Muodostettua linssiä pestiin tislatusella vedellä yli yön jäännösglyseriinin poistamiseksi ja linssin paisuttamiseksi sen lopulliseen käyttötilaan. Paisunutta linssiä säilytettiin isotonisessa suolaliuoksessa. Muodostunut linssi oli pehmeä, joustava, optisesti kirkas sekä oleellisesti kyynelnestettä ja viskoelastista muodonmuutosta kestävä ja sen vesipitoisuus tasapainotilassa oli 47,33 paino-%.

15 Esimerkki 2:

Valmistettiin puristamalla kaksi polyvinyylialkoholi-linssiä, jotka sisälsivät plastisoivana aineena 50 % ja 70 % glyseriiniä esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että molemmissa tapauksissa käytettiin lämpötilaa 158°C.

20 Karkaistuja linssimalleja pestiin ja paisutettiin tislatusella vedellä yli yön jäännösglyseriinin poistamiseksi ja ne varastoitiin isotoniseen suolaliuokseen. Muodostuneet linssit olivat pehmeitä, joustavia, optisesti kirkkaita sekä oleellisesti kyynelnestettä ja viskoelastista muodonmuutosta kestäviä. Linssikoostumusten liuenneen hapen läpäisykykyä testattiin silmän lämpötilassa, 34°C, käyttäen polarograafista sensoria ilmalla kyllästetyssä vedessä. Koetulokset, myös vesipitoisuus tasapainotilassa, esitetään taulukossa 1.

30 Taulukko 1

Esim. no.	Glyseriini-pitoisuus (%)	Vesipitoisuus tasapainotilassa (%)	Liuenneen hapen läpäisykyky lämpötilassa 34°C $\left[\frac{x 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{cmHg}} \right]$
2A	50	47,7	14,47
2B	70	53,6	22,98

Esimerkki 3:

Valmistettiin 10-prosenttinen polyvinyylialkoholin vesiliuos, joka sisälsi 0,34 % glyseriiniä liuottamalla sopivat määrät Elvanol 71-30 ja glyseriiniä veteen lämpötilassa
 5 100°C. Saadun liuoksen Brookfield-viskositeetti huoneen lämpötilassa (23°C) oli noin 1500 mPa·s.

Noin 40 mg mainittua liuosta asetettiin lasimuottiin, jossa oli pyöreä, kovera pinta, jonka kaarevan säteen pituus oli 0,5 cm. Muotti, jonka segmentin korkeus oli 0,4
 10 cm kiinnitettiin kannattimeen ja sitä pyöritettiin pintaan nähden kohtisuoran akselin ympäri nopeudella 350 rpm käyttäen nopeudeltaan säädettävissä olevaa moottoria. Pyörittäminen ei ainoastaan muotoillut linssiä keskipakovoiman vaikutuksesta, vaan aiheutti lisäksi ympäröivän ilman virtauksen, joka helpotti linssin kuivumista. Linssin muotoinen
 15 malli oli kosketuskuiva neljän tunnin kuivaamisen jälkeen nopeudella 350 rpm, lämpötilassa 23°C ja suhteellisen kosteuden ollessa 40%.

Kuiva linssi karkaistiin yhdessä muotin kanssa uunissa
 20 lämpötilassa 100°C tunnin ajan. Karkaistu linssimalli poistettiin muotista ja pestiin yli yön tislattulla vedellä jäännösglyseriinin poistamiseksi ja linssin paisuttamiseksi sen lopulliseen käyttötilaan. Paisunut linssi varastoitiin isotoniseen suolaliuokseen. Muodostunut linssi oli pehmeä,
 25 joustava, optisesti kirkas sekä oleellisesti kyynelnestettä ja viskoelastista muodonmuutosta kestävä, ollen sen vesipitoisuus tasapainotilassa 67,26 paino-%.

Esimerkit 4-9:

Valmistettiin useita lämpökarkaistuja polyvinyylialkoholilinsskejä esimerkissä 3 kuvatulla tavalla. Glyseriinin poistamiseksi suoritettun pesun jälkeen annettiin paisuneiden linssien tasapainottua pitoisuudeltaan aina neljään prosenttiin ulottuvissa natriumboraattiliuoksissa haluttujen boraattipitoisuuksien saavuttamiseksi. Kunkin linssikoostumuksen liuenneen hapen läpäisykyky testattiin silmän
 30
 35

lämpötilassa, 34°C, käyttäen polarograafista sensoria ilmal-
la kyllästetyssä vedessä. Linssikoostumusten märkälujuus-
ominaisuudet, vetolujuus, murtovenymä ja kimmomoduli määri-
tettiin Instron-koestimella mallia 1123. Koetulokset on esi-
5 tetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Esim. no.	Sidotun boorin pitoisuus kui- vassa PVA:ssa (mg/g)	Vesipitoi- suus ³ (%)	Liuenneen hapen läpäisykyky läm- pötilassa 34 °C $\left[\times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ sek. cmHg}} \right]$	Vetolu- juus (N/cm ²)	Murtoveny- mä (%)	Kimmomoduli (N/cm ²)
4	0	67,26	32,5	109,4	484,5	12,5
5	6,13	70,80	33,5	118,8	506,5	14,4
6	10,90	75,35	38,2	110,3	524	12,8
7	19,81	75,63	30,6	87,7	442,5	10,7
8	36,39	82,29	--	31,3	213,3	8,7
9	poly-HEMA ¹ (vertailu)	35,88	10,28	1,1	40	3,7

1. Etyleeniglykolidimetakrylaatilla ristisidottu poly(2-hydroksietyylimetakrylaatti)
2. polyvinyylialkoholi
3. tasapainotilassa

Taulukossa 2 esitetyt koetulokset kuvaavat parantuneita vetolujuuden, murtovenymän sekä kimmomodulin arvoja liit-
tyneinä korkeaan liuenneen hapen läpäisykykyyn, joita saavu-
tetaan ristisitomalla keksinnön mukaisia, lämpökarkaistua
5 polyvinyylialkoholia olevia piilolinssimateriaaleja erityi-
sesti verrattuina tavanomaiseen poly-HEMA-piilolinssimate-
riaaliin.

Esimerkit 10-16:

Valmistettiin sarja linssejä lämpökarkaistusta polyvi-
10 nyylialkoholista esimerkissä 3 kuvatulla tavalla, paitsi
ettei valuliuokseen lisätty glyseriiniä ja että käytettiin
korkeintaan 125°C:n lämpötiloja kiteisyyden ja veden vaiku-
tuksesta tapahtuvan paisumisen saavuttamiseen. Kunkin lins-
sikoostumuksen kiteisyys (kiteisen alueen paino-osuus) ar-
15 vioitiin sen kuivatiheyden perusteella. Tiheys määritettiin
punnitsemalla näytteet ilmassa ja heptaanissa lämpötilassa
23°C. Kunkin linssikoostumuksen liuenneen hapen läpäisykyky
ja märkälujuusominaisuudet määritettiin esimerkeissä 4-9
kuvatuilla menetelmillä ja olosuhteissa. Tulokset on esi-
20 tetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Esim. no.	Karkaisu- olosuhde	Kiteisyys (%)	Vesipitoi- suus tasa- painotilas- sa (%)	Liuenneen hapen läpäisykyky läm- pötilassa 34°C $\left[\times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}}{\text{cm}^2 \text{sek. cmHg}} \right]$	Vetolu- juus (N/cm ²)	Murtovenymä (%)	Kimmo模uli (N/cm ²)
10	Kuivaus lämpöti- lassa 23°C	16,44	82,72	44,71	8,1	240	2,3
11	50°C, 1 t	19,40	80,43	54,59	7,1	215,8	2,8
12	75°C, 1 t	38,40	80,16	35,20	58,3	364	5,1
13	100°C, 0,5 t	35,51	71,81	34,38	70,5	433,5	7,8
14	100°C, 1 t	38,40	69,50	31,84	88,3	417	11,9
15	100°C, 2 t	36,96	71,51	31,75	79,8	435	11
16	125°C, 0,5 t	41,29	67,53	32,46	100,3	416,7	13,7
9	poly-HEMA ¹ (vertailu)	--	35,88	10,28	1,1	40	3,7

¹ etyleeniglykolidimetakrylaatilla ristisidottu poly(2-hydroksietyylimetakrylaatti)

Taulukossa 3 esitetyt koetulokset kuvaavat parantuneita vetolujuuden murtovenymän ja kimmomodulin arvoja liittyneinä korkeaan liuenneen hapen läpäisykykyyn, jotka saavutetaan keksinnön mukaisilla, lämpökarkaistua polyvinyylialkoholialkoholilla olevilla piilolinssimateriaaleilla verrattuina tavanomaiseen poly-HEMA-piilolinssimateriaaliin.

Esimerkki 17:

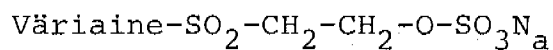
Valmistettiin lämpökarkaistu polyvinyylialkoholilinssi esimerkissä 3 kuvatulla tavalla, paitsi ettei valuliukseen lisätty glyseriiniä ja karkaisua suoritettiin tunnin ajan lämpötilassa 75°C . Paisuneen linssin annettiin tasapainottua viisinkertaisessa määrässä 0,5-prosenttista vanadyylisulfaattiliuosta halutun, kompleksinmuodostuksen kautta tapahtuvan ristisidonnan aikaansaamiseksi. Muodotunut linssi oli pehmeä, joustava, optisesti kirkas, sävyllään sininen sekä oleellisesti kyynelnestettä ja viskoelastista muodonmuutosta kestävä.

Linssikoostumuksen liuenneen hapen läpäisevyys oli lämpötilassa 34°C $55,52 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{cmHg}$, vetolujuus $30,4 \text{ N/cm}^2$, murtovenymä 296,5 % ja kimmomoduli $6,8 \text{ N/cm}^2$.

Esimerkit 18-21:

Valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti puristamalla polyvinyylialkoholista, joka sisälsi plastisoivana aineena 12,5 % glyseriiniä, neljä tasaista linssiä, joiden halkaisija oli 13 mm ja paksuus 0,115 mm. Tislatulla vedellä suoritettun, jäännösglyseriinin poistavan pesun ja paisutuksen jälkeen linssit sävytettiin molemmilta puolilta saatamalla kukin paisunut linssi reagoimaan vesiliuoksessa, joka sisälsi yhden millilitran sopivan reaktiivisen värin varastoliuosta ja 5 ml 10-prosenttista kolme-emäksisen natriumfosfaatti-dodekahydraatin liuosta, huoneen lämpötilassa (25°C) tunnin ajan. Sävytettyjä linssejä pestiin vedellä reagenssijäämien poistamiseksi ja varastoitiin puskuroituun (pH 7,4) isotoniseen suolaliuokseen. Käytettyjä

reaktiivisia väriaineita on saatavissa kauppanimellä REMAZOL (Am. Hoechst Co.). Niillä on seuraava yleiskaava



5 Sävytysreaktio tapahtuu tavallisesti β -sulfatoetyylisulfonyyliryhmässä, joka on vinyylisulfonin esituote.

Sävytetyissä linsseissä pysyy väri irtoamatta niistä. Taulukossa 4 esitetään käytetyt väriaineet ja sävytettyjen linssien valo-absorbanssit.

Taulukko 4

10

Esim. no.	Värisävy	Värin varastoliuos (vesiliuos)	Absorbanssi (aallonpituus)
18	Vihreä	0,54% Remazol Black B +0,54% Remazol Yellow GI	1,1 (600nm), 0,88 (420nm)
19	Meripihka	2 % Remazol Golden Orange 36G	0,37 (485nm)
20	Akvama- riini	2,5 % Remazol Turquoise P	0,67 (675nm)
21	Sininen	0,25% Remazol Black P	0,54 (610nm)

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä optisesti kirkkaan, pehmeän piilolinssin valmistamiseksi paisutetusta kiinteästä polyvinyylialkoholistä, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 6000 ja joka on karkaistu kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa kiteisyysasteeseen 0,195-0,7 ja paisutettu paisuttavassa liuottimessa. paisutetun linssin omatessa vesipitoisessa ympäristössä ihmisen sarveiskalvon tarpeet ylittävän hapen siirtokyvyn, t u n n e t t u siitä, että

a) muodostetaan linssiaihio tai piilolinssimalli oleellisesti ristisitomattomasta polyvinyylialkoholihartsista, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 6000 plastisoivan aineen läsnäollessa tai ilman sitä;

b) karkaistaan mainittu linssiaihio tai mainittu linssimalli kiteisyyttä kohottavissa olosuhteissa myöhemmin paisutettavan piilolinssin kimmomodulin tehokkaaksi suurentamiseksi, jolloin saadun karkaistun polyvinyylialkoholiaihion tai -mallin kiteisyysaste on noin 0,195-0,70 perustuen polyvinyylialkoholipolymeerissä olevan kiteisen materiaalin paino-osuuteen;

c) poistetaan valittuja osia mainitusta karkaistusta linssiaihioista, kunnes jäljelle jäävä karkaistu aihio muodostaa mainitun piilolinssin mallin pienennetyssä mittakaavassa; ja

d) paisutetaan mainittu karkaistu malli vesipitoisessa tai vedettömässä paisuttavassa liuottimessa, ristisidonta-aineen läsnäollessa tai poissaollessa, oleellisesti muotonsa säilyttävän, paisuneen piilolinssin saamiseksi, jolloin linssi paisuneessa tasapainotilassaan kyynelnesteen kanssa omaa riittävän hapen siirtokyvyn

ihmisen sarveiskalvon tarpeiden tyydyttämiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe a) suoritetaan 0,01-70 paino-%:n plastisoivaa ainetta läsnäollessa, laskettuna plastisoivan aineen ja polyvinyylialkoholin yhteispainosta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään 0,01-30 paino-% plastisoivaa ainetta laskettuna plastisoivan aineen ja polyvinyylialkoholin yhteispainosta.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että plastisoiva aine on glyseroli tai propyleeniglykoli.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karkaisuvaihe a) suoritetaan lämpökarkaisuolosuhteissa lämpötilassa noin 45-200°C siten, että läsnä on vähemmän kuin 20 paino-% vettä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään osittain paisutettu, karkaistu linssi ristisidotaan heikosti neliarvoisella metallisuolalla tai orgaanisella polyfunktionaalisella ristisitovalla aineella.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholin painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään noin 10 000 ja korkeintaan noin 1 000 000.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholi sisältää vähemmän kuin yhden mooliprosentin polyvinyyliasetaattiyksikköjä.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholi siinä muo-

dossa kuin se on ennen karkaisua, on oleellisesti veden liukenematon lämpötilaan 50°C saakka.

10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ristosidotaan heikosti booraatilla.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyvinyylialkoholissa on kompleksoitua booria noin 0,5-50 mg/g.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että linssin maksimipaksuus on noin 0,010-0,5 mm ja halkaisija noin 6-20 mm.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että linssi sisältää paisuneessa käyttötilassaan noin 30-90 % vettä paisuneen linssin painosta laskettuna.