

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

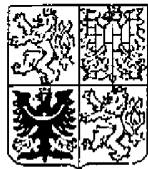
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 3639-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07. 05. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.05.95, 08.12.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/1496, 95/569816**

(33) Země priority: **CH, US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**  
**(Věstník č. 3/98)**

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/01888**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/36890**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**G 02 B 1/04**  
**C 08 G 77/42**

(71) Přihlašovatel:

NOVARTIS AG, Basle, CH;

(72) Původce:

Domschke Angelika, Lörrach, DE;

Lohmann Dieter, Münchenstein, CH;

Höpken Jens, Lörrach, DE;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7,  
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polysiloxan-polyolové makromery, způsob jejich přípravy a jejich použití**

(57) Anotace:

Vynález se týká polysiloxan-polyolových makromerů, které jsou nepřerušené, nebo jsou přerušeny dvojnásobnou strukturální jednotkou, a dále nesou na polyolovém segmentu alespoň jeden polymerovatelný segment; polymerů obsahujících produkt polymerace alespoň jednoho makromeru podle vynálezu a eventuálně alespoň jednoho vinylického komonomeru; meziproduktů; metod přípravy makromerů a polymeračních produktů; výlis-ků, kontaktních čoček, rohovkových implantátů nebo biomedicinských výrobků z produktů polymerace; a dále použití makromerů podle vynálezu, nebo polymerů z nich připravených, pro potahování substrátů.

CZ 3639-97 A3

Polysiloxan-polyolové makromery, způsob jejich přípravy a jejich použití

#### Oblast techniky

Vynález se týká polysiloxan-polyolových makromerů, které jsou nepřerušené, nebo jsou přerušeny dvojjaznou strukturní jednotkou, a dále nesou na polyolovém segmentu alespoň jeden polymerovatelný segment; polymerů obsahujících produkt polymerace alespoň jednoho makromeru podle vynálezu a eventuelně alespoň jednoho vinylického komonomeru; meziproduktů; metod přípravy makromerů a polymeračních produktů; výlisků, kontaktních čoček, rohovkových implantátů nebo biomedicínských předmětů z produktů polymerace; a dále použití makromerů podle vynálezu, nebo polymerů z nich připravených, pro potahování substrátů.

#### Dosavadní stav techniky

Patentové spisy JP 62/068820 a JP 63/139106 (Kao Corporation) popisují polymer složený z polysiloxanu, nesoucího alespoň jednu primární aminovou skupinu, pomocí které je polysiloxan modifikován připojením cukerného zbytku. Takové modifikované polysiloxany jsou doporučovány jako aditiva do prostředků vlasové kosmetiky.

Patentový spis WO 83/01617 (Minnesota Mining) popisuje mezi jiným i makromer, který je metakrylovým nebo akrylamidoakrylovým derivátem polysiloxanu. Takové siloxanové deriváty jsou doporučovány pro potahování filmů.

Patentový spis EP 362 145 (Ciba-Geigy) popisuje kontaktní čočky, připravované reakcí polydialkylsiloxanových prepolymerů, obsahujících terminální isokyanát, s polydialkylsiloxan-dialkanoly nebo polydialkylsiloxan-polyalkanoly.

R. Stadler a spolupracovníci (Macromolecules 28, 17 - 24 (1995)) popisují polysiloxany s připojenými glukonamidovými nebo maltoheptaonamidovými skupinami. Syntéza těchto látek vychází například z odpovídajících peracylovaných N-allylaldonamidů, které se adují na Si-H skupinu odpovídajícího polysiloxanu hydrosilylačním pochodem za použití rhodiového nebo platinového katalyzátoru.

Biokompatibilní polymery, obsahující polysiloxany, jsou stále žádány. Obzvláště žádané jsou polysiloxany, které jsou pevné, tlumí mechanické nárazy, mají pomalou mechanickou relaxaci, jsou průstupné vůči kyslíku, odolné vůči usazování proteinů, lipidů a solí, a jsou hydrofilní.

Jmenovaných vlastností bylo dosaženo přípravou polymerovatelných makromerů, obsahujících volné hydroxylové skupiny. Jsou popsány makromery, připravené například z amino-alkylovaného polysiloxanu, který je derivatizován alespoň jednou polyolovou složkou, obsahující nenasycený polymerovatelný vedlejší řetězec.

#### Podstata vynálezu

Polymery mohou být připravovány z makromerů podle vynálezu homopolymerací. Zmíněné makromery mohou být dále smíšeny a polymerovány s jedním nebo více hydrofilních anebo hydrofobních komonomerů. Zvláštním rysem makromerů podle vynálezu je, že působí jako prvek, který řídí mikrofázovou separaci mezi zvolenými hydrofilními a hydrofobními složkami ve výsledném síťovaném produktu. Hydrofilní/hydrofobní mikrofázová separace je v oblasti méně než 300 nm. Makromery jsou s výhodou síťovány na fázovém rozhraní, například mezi akrylátovým komonomerem na jedné straně a nenasyceným polymerovatelným postranním řetězcem v polyolech vázaných k polysiloxanu na straně druhé, pomocí kovalentních vazeb a dodatečně i pomocí reversibilních fyzikálních interakcí jako jsou vodíkové můstky. Vodíkové můstky se tvoří například mezi mnoha amidovými nebo urethanovými skupinami. Kontinuální siloxanová fáze, existující v kompozitní fázi, jeví překvapivě vysokou permeabilitu vůči kyslíku.

Vynález se týká makromerů, které obsahují alespoň jednu část obecného vzorce (I)



kde (a) je polysiloxanový segment,  
 (b) je polyolový segment, obsahující alespoň 4 atomy uhlíku,  
 Z je segment (c) nebo skupina  $X_1$ , ve které  
 segment (c) je definován jako  $X_2-R-X_2$ , kde  
 R je dvojvazný radikál organické sloučeniny, mající až 20 atomů uhlíku a každé  $X_2$ , nezávisle na sobě, je dvojvazný radikál obsahující alespoň jednu karbonylovou skupinu, a kde  $X_1$  je definováno jako  $X_2$ , a kde  
 (d) je radikál obecného vzorce (II)



kde  $P_1$  je skupina, která může být polymerována volnými radikály;  
 Y a  $X_3$  nezávisle na sobě jsou dvojvazný radikál obsahující nejméně jednu karbonylovou skupinu;  
 k je 0 nebo 1; a  
 L je vazba nebo dvojvazný radikál organické sloučeniny, mající nejvýše 20 atomů uhlíku.

Polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny obecného vzorce (III)



kde n je celé číslo od 5 do 500;  
 99,8-25 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou alkylové skupiny a 0,2-75 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny, alkenylové skupiny, arylové

05.10.97

skupiny, kyanalkylové skupiny, alk-NH-alk-NH<sub>2</sub> skupiny nebo alk-(OCH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>7</sub> skupiny, ve kterých R<sub>7</sub> je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, alk je alkylenová skupina, a m a p nezávisle na sobě jsou celá čísla od 0 do 10, přičemž jedna molekula obsahuje alespoň jednu primární aminovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu.

Alkylenoxyskupiny -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> a -(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> v siloxanu vzorce (III) jsou umístěny náhodně v ligandu alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>7</sub> nebo jsou seřazeny jako bloky v řetězci.

Polysiloxanový segment (a) je připojen celkem 1-50 krát, lépe 2-30 krát, a zejména 4-10 krát, k segmentu (b) nebo k jinému segmentu (a) pomocí skupiny Z, přičemž v sekvenci a-Z-a je skupina Z vždycky segment (c). V segmentu (a) je skupina Z připojena přes aminovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu bez jednoho vodíkového atomu.

Je výhodné, když polysiloxanový segment je odvozen od sloučeniny obecného vzorce (III), kde radikály R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> jsou celkem 1-50 krát, lépe 2-30 krát a zejména 4-10 krát, nezávisle na sobě buď terminální nebo pendentní aminoalkylové nebo hydroxyalkylové skupiny, přičemž ostatní proměnné jsou definovány výše.

Ve výhodném uspořádání podle vynálezu je polysiloxanový segment odvozen od sloučeniny obecného vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> nezávisle na sobě jsou alkylové skupiny a 5-71 % radikálů R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny, alkenylové skupiny, arylové skupiny, kyanalkylové skupiny, alk-NH-alk-NH<sub>2</sub> skupiny nebo alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>7</sub> skupiny, přičemž ostatní proměnné jsou definovány výše.

V jiném výhodném uspořádání podle vynálezu je polysiloxanový segment (a) odvozen od sloučeniny obecného vzorce (III), kde 95-29 % radikálů R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> nezávisle na sobě jsou

nižší alkylové skupiny a 5-71 % radikálů  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny.

Je výhodné, když  $n$  je celé číslo od 5 do 400, lépe od 10 do 250 a nejlépe od 12 do 125.

Je rovněž výhodné, když dva terminální radikály  $R_1$  a  $R_6$  jsou aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, přičemž ostatní proměnné jsou definovány výše.

Je výhodné, když radikály  $R_4$  a  $R_5$  jsou 1-50 krát, lépe 2-30 krát a nejlépe 4-10 krát pendentní aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, přičemž ostatní proměnné jsou definovány výše.

V jiném výhodném uspořádání podle vynálezu jsou radikály  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  celkem 1-50 krát, lépe 2-30 krát a nejlépe 4-10 krát nezávisle na sobě terminální i pendentní aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, přičemž ostatní proměnné jsou definovány výše.

Pokud  $Z$  se rovná  $X_1$ , pak  $X_1$  je dvojvazná skupina, obsahující alespoň jednu karbonylovou skupinu. Pokud je to žádoucí, jsou ke zmíněné karbonylové skupině s obou stran připojeny jakýmkoliv způsobem skupiny  $-O-$ ,  $-CONH-$ ,  $-NHCO-$  nebo  $-NH-$ . Typickými příklady dvojvazných skupin  $Z$  jsou karbonylové skupiny, esterové skupiny, amidové skupiny, urethanové skupiny, močovinné skupiny nebo karbonátové skupiny. Skupina  $X_1$  je s výhodou esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina, zejména esterová skupina a amidová skupina.

Skupina  $X_2$  je definována stejným způsobem jako  $X_1$  a je s výhodou esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina, karbonátová skupina nebo močovinná skupina, lépe esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina, a zejména amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina.

Pokud Z ve vzorci (I) je  $X_1$ , je polyolový segment (b) s výhodou polyol odvozený od karbohydrátů, monolaktonů karbohydrátů nebo dilaktonů karbohydrátů. Karbohydrátem se rozumí monosacharid, disacharid, trisacharid, tetrasacharid, oligosacharid nebo polysacharid. Laktonem karbohydrátu se rozumí lakton aldonové nebo uronové kyseliny. Aldonová nebo uronová kyselina je například karboxylová kyselina vznikající oxidací mono-, di-, tri-, tetra-, oligo- nebo polysacharidu. Laktony aldonových kyselin jsou například glukonolakton, galaktonolakton, laktobionolakton nebo maltoheptaonolakton; příkladem laktonů uronových kyselin jsou lakton kyseliny glukuronové, lakton kyseliny mannuronové, nebo lakton kyseliny iduronové. Příkladem dilaktonu karbohydrátu je D-glukaro-1,4:6,3-dilakton.

Lakton karbohydrátu reaguje například s primární aminovou skupinou nebo hydroxylovou skupinou segmentu (a) za tvorby kovalentní amidické nebo esterové vazby typu  $X_1$ . Taková spojení jsou základem dalších výhodných makromerů podle vynálezu. Tyto makromery obsahují alternující uspořádání segmentů typu (a) a (b), přerušovaných skupinou  $X_1$ .

Výhodné makromery podle vynálezu obsahují alespoň jednu část obecného vzorce (I)



kde (a) je odvozeno od sloučeniny (III), ve které 95-99 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny a 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny a n je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu, za podmínky že segment (b) je odvozen od polyolu, který nenesl žádnou laktonovou skupinu jestliže skupina Z je segment (c); Z je segment (c) nebo  $X_1$ , kde  $X_1$  je esterová skupina, amidová

05.12.97

skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina, a kde segment (c) znamená uspořádání  $X_2-R-X_2$ , ve kterém R je alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina nebo arylenalkylenová skupina obsahující až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojjazná cykloalifatická skupina obsahující 6 až 14 atomů uhlíku, a  $X_2$  je amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina; a (d) je radikál vzorce (II), ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo alkylenová skupina.

Vynález se s výhodou vztahuje k makromerům obecného vzorce (IV)



ve kterém proměnné jsou definovány výše.

Vynález se dále s výhodou týká makromerů obecného vzorce (V)



kde polysiloxanový segment (a) obsahuje q pendentních ligandů a kde

x je 0, 1 nebo 2,

q má průměrnou číselnou hodnotu 1-20, zvláště 1-10 a zejména 1-5, a kde

segmenty (b) v makromeru obecného vzorce (V) jsou spojeny (na jednu molekulu) celkem až 20ti, lépe až 15ti a nejlépe až 6ti polymerovatelnými segmenty (d).

Vynález se dále s výhodou týká makromerů obecného vzorce (VI)



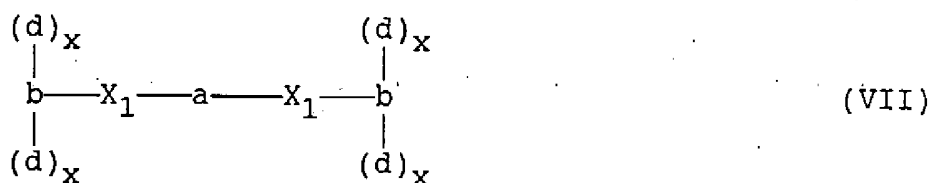
o lineární sekvenci, ve které

x je 0, 1, nebo 2,

q má průměrnou číselnou hodnotu 1-20, zvláště 1-10 a zejména 1-5, a kde

segmenty (b) v makromeru obecného vzorce (VI) jsou spojeny (na jednu molekulu) celkem až 20ti, lépe až 15ti a zejména 6ti polymerovatelnými segmenty (d).

Vynález se dále s velkou výhodou týká makromerů obecného vzorce (VII)



kde x je 0, 1 nebo 2, a

průměrný počet segmentů (d) na molekulu vzorce (VII) je s výhodou v rozmezí od 2 do 5, zejména v rozmezí od 3 do 4.

Výhodné jsou makromery obecného vzorce IV, V, VI nebo VII, ve kterých proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III) ve které 95-29 % radikálů R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny a 5-71 % radikálů R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny a n je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II): X<sub>3</sub>-L-(Y)<sub>k</sub>-P<sub>1</sub>, kde P<sub>1</sub> je alkenylová skupina, X<sub>3</sub> je urethanová skupina nebo močovinová skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo alkylenová skupina; a X<sub>1</sub> je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina.

Rovněž výhodné jsou makromery obecného vzorce IV, V, VI nebo VII, kde proměnné jsou definovány následovně:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III) ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny a 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované nižší alkylové skupiny, nižší aminoalkylové skupiny nebo nižší hydroxyalkylové skupiny a  $n$  je celé číslo od 10 do 250;

polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , kde  $P_1$  je nižší alkenylová skupina,  $X_3$  je urethanová skupina nebo močovinová skupina,  $Y$  je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina,  $k$  je 0 nebo 1, a  $L$  je vazba nebo nižší alkylenová skupina; a

$X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina.

Polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, který nenese žádnou laktonovou skupinu, jestliže skupina  $Z$  je segment (c). Příkladem takových polyolů jsou 1,2-polyoly, například redukované monosacharidy jako mannit, glucit, sorbit nebo idit, 1,3-polyoly jako polyvinylalkohol (PVA) odvozený od částečně nebo zcela zhydrolysovaného polyvinylacetátu, dále amino-terminální PVA telomery, aminopolyoly, aminocyklodextriny, aminomonosacharidy, disacharidy, trisacharidy, oligosacharidy, nebo polysacharidy, nebo cyklodextrinové deriváty jako hydroxypropylcyklodextrin. Výše zmíněné dilaktomy karbohydrátů mohou být s výhodou reagovány například s 2 ekvivalenty amino-terminálních PVA telomerů za vzniku polyolových makromerů, obsahujících v centrální části karbohydrátovou sloučeninu odvozenou od dilaktonu. Polyoly tohoto složení jsou rovněž vhodné polyoly.

Jak je zřejmé ze vzorce (I), k segmentu (b) je připojen alespoň jeden vinylický polymerovatelný segment (d); segment (d) je připojen k segmentu (b) přes dvojvazný radikál  $X_3$  obsažený v segmentu (d), přičemž připojení se děje přes aminovou skupinu anebo hydroxylovou skupinu bez vodíkového atomu, které jsou s výhodou obsaženy v polyolovém segmentu (b).

Vinylický polymerovatelný segment (d) je inkorporován buď terminálně nebo pendentně s výhodou 1-20 krát, lépe 2-15 krát a zejména 2-6 krát, na jednu molekulu makromerů podle vynálezu.

Vinylický polymerovatelný segment (d) je dle potřeby inkorporován terminálně a také pendentně (jako terminální/pendentní směs) s výhodou 1-20 krát, lépe 2-15 krát a zejména 2-6 krát, na jednu molekulu makromerů podle vynálezu.

Skupina  $P_1$ , kterou je možno polymerovat volnými radikály, je například alkenylová skupina, alkenylarylová skupina nebo alkenylarylenalkylová skupina, obsahující až 20 atomů uhlíku. Alkenylové skupiny jsou například vinylová skupina, allylová skupina, 1-propen-2-ylová skupina, 1-buten-2-ylová skupina, 1-buten-3-ylová skupina, 1-buten-4-ylová skupina, 2-buten-3-ylová skupina a isomerní pentenylové skupiny, hexenylové skupiny, oktenylové skupiny, decenylové skupiny a undecenylové skupiny. Alkenylarylové skupiny jsou například vinylfenylová skupina, vinylnaftylová skupina nebo allylfenylová skupina. Příkladem alkenylarylenalkylové skupiny je vinylbenzylová skupina.

$P_1$  je s výhodou alkenylová nebo alkenylarylová skupina mající až 12 atomů uhlíku, lépe alkenylová skupina mající až 8 atomů uhlíku a nejlépe alkenylová skupina mající až 4 atomy uhlíku.

L je s výhodou alkylenová skupina, arylenová skupina, nasycená dvojitá cykloalifatická skupina mající 6 až 20 uhlíkových atomů, arylenalkylenová skupina, alkylenarylenová skupina, alkylenarylenalkylenová skupina nebo arylenalkylenarylenová skupina. Dále může být L s výhodou vazba.

S výhodou je L dvojitý radikál obsahující až 12 atomů uhlíku, lépe dvojitý radikál obsahující až 8 atomů uhlíku. Dále může být L alkylenová skupina nebo arylenová skupina obsahující až 12 atomů uhlíku. Velmi výhodně je L nižší alkylenová skupina, zejména nižší alkylenová skupina obsahující až 4 atomy uhlíku.

Skupina Y je s výhodou karbonylová skupina, esterová skupina, amidová skupina nebo urethanová skupina, zvláště karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, nejlépe karbonylová skupina.

Skupina Y může být rovněž nepřítomna, t.j. k rovná se 0.

Skupina X<sub>2</sub> je s výhodou urethanová skupina, močovinová skupina, esterová skupina, amidová skupina nebo karbonátová skupina, lépe urethanová skupina, močovinová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, zvláště pak urethanová skupina nebo močovinová skupina.

Vinylický polymerovatelný segment (d) je odvozen například od kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové, metakryloylchloridu, 2-isokyanátoethylmetakrylátu (IEM), allylisokyanátu, vinylisokyanátu, isomerních vinylbenzylisokyanátů nebo aduktů hydroxyethylmetakrylátu (HEMA) s 2,4-tolylendiisokyanátem (TDI) nebo isoforondiisokyanátem (IPDI), obzvláště aduktů 1:1.

Vynález se dále týká makromerů ve kterých je segment (d) 5 krát inkorporován buď terminálně nebo pendentně nebo jako terminální/pendentní směs.

Vynález se dále týká makromerů v nichž je segment (d) 5 krát inkorporován terminálně.

Diradikál R je například alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina, arylenalkylenová skupina nebo arylenalkylenarylenová skupina mající až 20 atomů uhlíku, nasycená dvojvazná cykloalifatická skupina mající 6 až 20 atomů uhlíku nebo cykloalkylenalkylencykloalkylenová skupina mající 7 až 20 atomů uhlíku.

Skupina R je s výhodou alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina, arylenalkylenová skupina nebo arylenalkylenarylenová skupina mající až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojvazná cykloalifatická skupina mající 6 až 14 atomů uhlíku.

Skupina R je s výhodou alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina, nebo arylenalkylenová skupina mající až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojitá cykloalifatická skupina mající 6 až 14 atomů uhlíku.

Skupina R je s výhodou alkylenová skupina nebo arylenová skupina mající až 12 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojitá cykloalifatická skupina mající 6 až 14 atomů uhlíku.

Skupina R je s výhodou alkylenová skupina nebo arylenová skupina mající až 10 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojitá cykloalifatická skupina mající 6 až 10 atomů uhlíku.

Segment (c) je velmi výhodně odvozen od diisokyanátů, například od hexan-1,6-diisokyanátu, 2,2,4-trimethylhexan-1,6-diisokyanátu, tetramethylendiisokyanátu, fenylen-1,4-diisokyanátu, toluen-2,4-diisokyanátu, toluen-2,6-diisokyanátu, m- nebo p-tetramethylxylendiisokyanátu, isoforondiisokyanátu nebo cyklohexan-1,4-diisokyanátu.

Segment (c) je dále s výhodou odvozen od diisokyanátů, v nichž isokyanátové skupiny mají různou reaktivitu. Tato různá reaktivita je ovlivňována zvláště sterickými nároky anebo elektronovou hustotou v okolí isokyanátové skupiny.

Průměrná molekulová hmotnost makromerů podle vynálezu je s výhodou v rozmezí asi 300 až asi 30 000, lépe v rozmezí od asi 500 do asi 20 000, ještě lépe v rozmezí od asi 800 do asi 12 000, a nejlépe v rozmezí od asi 1 000 do asi 10 000.

Výhodné makromery podle vynálezu mají sekvenci segmentů vyjádřenou obecným vzorcem (VIII)



kde r je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7, a zejména od 1 do 3;

t je 0 nebo 1, s výhodou 1;

ve které je přítomen lineární řetězec (c-a), který může ale

nemusí být ukončen segmentem (b) ( $t = 1$ );  
 a pro všechny segmenty (d), které jsou s výhodou vázány na  
 segment (b), platí výše uvedená preference.

Jiné výhodné makromery podle vynálezu mají sekvenci segmentů  
 vyjádřenou obecným vzorcem (IX)



kde sekvence  $(c-a)-(Z-b)_t$  je připojena pendentně  $r$  krát  
 k segmentu (a) a může ale nemusí být ukončena segmentem (b);  
 $r$  je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7 a nejvýhodněji  
 od 1 do 3;

$t$  je 0 nebo 1, s výhodou 1;

Z je segment (c) nebo skupina  $X_1$ ;

a výše uvedená preference platí pro všechny segmenty (d), které  
 jsou s výhodou vázány na segment (b).

Jiné výhodné makromery podle vynálezu mají sekvenci segmentů  
 vyjádřenou obecným vzorcem (X)



kde  $s$  je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7

a nejvýhodněji od 1 do 3;

B je segment (a) nebo (b);

a výše uvedená preference platí pro všechny segmenty (d), které  
 jsou s výhodou vázány na segment (b).

Jiné výhodné makromery podle vynálezu mají sekvenci segmentů  
 vyjádřenou obecným vzorcem (XI)



kde struktury jsou lineární a kde

$s$  je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7 a nejvýhodněji  
 od 1 do 3;

B je segment (a) nebo (b);

$t$  je 0 nebo 1,

a výše uvedené preference platí pro všechny segmenty (d), které jsou vázány na segment (b).

Další výhodné makromery podle vynálezu mají sekvenci segmentů vyjádřenou obecným vzorcem (VIII), (IX), (X) nebo (XI), ve kterém jsou proměnné definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a  $n$  je celé číslo od 5 do 400; polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu, za podmínky, že segment (b) je odvozen od polyolu který nenese žádnou laktonovou skupinu, jestliže skupina  $Z$  je segment (c);  $Z$  je segment (c) nebo  $X_1$ , kde  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina, a kde segment (c) znamená uspořádání  $X_2-R-X_2$ , ve kterém  $R$  je alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina nebo arylenalkylenová skupina obsahující až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojvazná cykloalifatická skupina obsahující 6 až 14 atomů uhlíku, a  $X_2$  je amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina;

(B) je segment (a) nebo segment (b) s výše uvedenými významy; a (d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , který je až 15 krát, lépe až 6 krát, terminálně anebo pendentně připojen k segmentu (b), a ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina,  $Y$  je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina,  $k$  je 0 nebo 1, a  $L$  je vazba nebo alkylenová skupina.

Další výhodné makromery podle vynálezu mají sekvenci segmentů vyjádřenou obecným vzorcem (VIII), (IX), (X) nebo (XI), ve kterém jsou proměnné definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně

fluorované nižší alkylové skupiny, nižší aminoalkylové skupiny nebo nižší hydroxyalkylové skupiny, a n je celé číslo od 10 do 250;

polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu, za podmínky, že segment (b) je odvozen od polyolu který nenesé žádnou laktonovou skupinu, - jestliže skupina Z je segment (c); - Z je segment (c) nebo  $X_1$ , kde  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina, a kde segment (c) znamená uspořádání  $X_2-R-X_2$ , ve kterém R je alkylenová skupina nebo arylenová skupina obsahující až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojitá cykloalifatická skupina obsahující 6 až 14 atomů uhlíku, a  $X_2$  je amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina;

(B) je segment (a) nebo segment (b) s výše uvedenými významy; a (d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , který je až 6 krát terminálně anebo pendentně připojen k segmentu (b), a ve kterém  $P_1$  je nižší alkenylová skupina,  $X_3$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo nižší alkylenová skupina.

Poměr počtu segmentů (a) a (b) v makromerech podle vynálezu je s výhodou v rozmezí (a):(b) = 3:4, 2:3, 1:2, 1:1, 1:3 nebo 1:4.

Celkový počet segmentů (a) a (b), eventuelně (a) a (b) a (c), je v rozmezí od 2 do 50, lépe od 3 do 30 a nejlépe od 3 do 12.

Alkylová skupina má až 20 atomů uhlíku a může mít rovný nebo rozvětvený řetězec. Vhodné příklady zahrnují dodecyllovou skupinu, oktylovou skupinu, hexylovou skupinu, pentylovou skupinu, butylovou skupinu, propylovou skupinu, ethylovou skupinu, methylovou skupinu, 2-propylovou skupinu, 2-butylovou skupinu nebo 3-pentylovou skupinu.

Arylenová skupina je s výhodou fenylenová nebo naftylenová skupina, nesubstituovaná nebo substituovaná nižší alkylovou skupinou nebo nižší alkoxylovou skupinou, zvláště 1,3-fenylenová skupina, 1,4-fenylenová skupina,

methyl-1,4-fenylenová skupina; nebo 1,5-naftylenová skupina nebo 1,8-naftylenová skupina.

Arylová skupina je karbocyklický aromatický radikál, nesubstituovaný nebo substituovaný s výhodou nižší alkylovou skupinou nebo nižší alkoxylovou skupinou. Jako příklad je možno uvést fenylovou skupinu, -toluylovou skupinu, xylylovou skupinu, methoxyfenylovou skupinu, t-butoxyfenylovou skupinu, naftylovou skupinu nebo fenanthrylovou skupinu.

Nasyčená dvojjazná cykloalifatická skupina je s výhodou cykloalkylenová skupina jako například cyklohexylenová skupina, nebo cyklohexylenová skupina s nižším alkylem jako například cyklohexylenmethylenová skupina, nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více nižšími alkylovými skupinami jako například methylovou skupinou, například trimethylcyklohexylenmethylenová skupina nebo dvojjazný isofofonový radikál.

Pojem "nižší" ve smyslu tohoto vynálezu v souvislosti s radikály a sloučeninami (pokud není definován jinak) znamená zvláště radikály nebo sloučeniny, mající až 8 atomů uhlíku, lépe až 4 atomy uhlíku.

Nižší alkylová skupina obsahuje až 8 atomů uhlíku, lépe až 4 atomy uhlíku a je to například methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, butylová skupina, terc-butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina nebo isohexylová skupina.

Alkylenová skupina obsahuje až 12 atomů uhlíku a může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Vhodné příklady zahrnují decylenovou skupinu, oktylenovou skupinu, hexylenovou skupinu, pentylenovou skupinu, butylenovou skupinu, propylenovou skupinu, ethylenovou skupinu, methylenovou skupinu, 2-propylenovou skupinu, 2-butylenovou skupinu nebo 3-pentylenovou skupinu.

Nižší alkylenová skupina je alkylenová skupina, obsahující až 8 atomů uhlíku, s výhodou až 4 atomy uhlíku. Zvláště výhodnými

příklady nižších alkylenových skupin jsou propylenová skupina, ethylenová skupina nebo methylenová skupina.

Arylenová jednotka v alkylenarylenové nebo arylenalkylenové skupině je s výhodou fenylenová skupina, nesubstituovaná nebo substituovaná nižší alkylovou skupinou nebo nižší alkoxylovou skupinou, přičemž alkylenová jednotka je s výhodou nižší alkylenová skupina jako methylenová nebo ethylenová skupina, zvláště methylenová skupina. Odpovídající radikály jsou proto s výhodou fenylenmethylenová skupina nebo methylenfenylenová skupina.

Nižší alkoxylová skupina obsahuje zvláště až 8 atomů uhlíku, s výhodou až 4 atomy uhlíku, a je to například methoxylová skupina, ethoxylová skupina, propoxylová skupina, butoxylová skupina, terc-butoxylová skupina nebo hexyloxylová skupina.

Částečně fluorovanou alkylovou skupinou se rozumí alkylová skupina, ve které až 90 %, lépe až 70 %, a obzvláště až 50 % vodíkových atomů je nahrazeno fluorovými atomy.

Arylenalkylenarylenová skupina je s výhodou skupina fenylen-nižší alkylen-fenylen, jejíž alkylenová část obsahuje až 8 atomů uhlíku, zvláště až 4 atomy uhlíku, například fenylenethylenfenylenová skupina nebo fenylenmethylenfenylenová skupina.

Monosacharidem se v souvislosti s tímto vynálezem rozumí aldopentosa, aldohexosa, aldotetrosa, ketopentosa nebo ketohexosa.

Příkladem aldopentosy je D-ribosa, D-arabinosa, D-xylosa nebo D-lyxosa; příkladem aldohexosy je D-allosa, D-altrosa, D-glukosa, D-mannosa, D-gulosa, D-idosa, D-galaktosa, D-talosa, L-fukosa nebo L-ramnosa; příkladem ketopentosy je D-ribulosa nebo D-xylulosa; příkladem tetrosy je D-erythrosa nebo threosa; a příkladem ketohexosy je D-psikosa, D-fruktosa, D-sorbosa nebo D-tagatosa.

Příkladem disacharidu je trehalosa, maltosa, isomaltosa, cellobiosa, gentiobiosa, sacharosa, laktosa, chitobiosa, N,N-diacetylchitobiosa, palatinosa nebo sukrosa.

Raffinosa, panosa nebo maltotriosa mohou být uvedeny jako příklady trisacharidů.

Příkladem oligosacharidu je maltotetraosa, maltohexaosa, chitoheptaosa a dále cyklické oligosacharidy jako cyklodextriny.

Cyklodextriny obsahují 6 až 8 identických  $\alpha$ -1,4-glukosových jednotek. Jako příklad lze uvést alfa-, beta- a gama-cyklodextriny a jejich deriváty jako hydroxypropylcyklodextriny a rozvětvené cyklodextriny.

Makromery podle vynálezu mohou být připraveny postupy, které jsou samy o sobě známé, a z nichž některé jsou uvedeny níže.

V prvním stupni se polysiloxan, obsahující například alespoň jednu primární aminoalkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu, podrobí reakci s laktonem karbohydrátu, přičemž se utvoří amidová nebo esterová vazba a vznikne sloučenina vzorce (XIIa) nebo (XIIb)



kde proměnné jsou definovány výše a Z je skupina  $X_1$ ,

a pak se sloučenina vzorce (XII) nechá reagovat s nenasycenou polymerovatelnou sloučeninou vzorce (XIII)



ve které  $X_4$  je skupina koreaktivní s hydroxylovou nebo aminovou skupinou segmentu (b) za tvorby skupiny  $X_3$  v segmentu (d) podle vzorce (II)

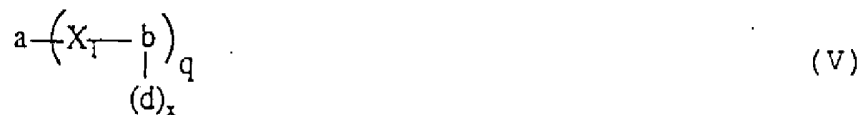
a ve které

$X_4$  je s výhodou skupina  $-\text{COOH}$ , skupina  $-\text{COOR}_{10}$ , skupina  $-\text{COCl}$  nebo skupina  $-\text{NCO}$ , ve které

$R_{10}$  je alkylová skupina nebo arylová skupina, nesubstituovaná nebo substituovaná nižší alkylovou skupinou nebo nižší alkoxylovou skupinou,

přičemž ostatní proměnné jsou definovány výše,

čímž vznikne makromer obecného vzorce (IV) nebo (V)



ve kterém jsou segmenty (d) inkorporovány terminaálně nebo pendentně.

Jiný postup vychází s polysiloxanu (a), obsahujícího terminální aminoalkylové nebo hydroxyalkylové skupiny, který se nechá reagovat s dilaktonem karbohydrátu za vzniku lineární struktury obecného vzorce (XIV)



kde definice a preference proměnných jsou uvedeny výše, a sloučenina vzorce (XIV) reaguje se sloučeninou vzorce (XIII) analogicky jak je popsáno výše, přičemž vznikne makromer obecného vzorce (VI)



kde definice a preference proměnných jsou uvedeny výše.

Jiný postup vychází z polysiloxanu (a), obsahujícího terminální primární aminoalkylové nebo hydroxyalkylové skupiny a v prvé

stupni se nechá reagovat s difunkční sloučeninou obecného vzorce (XV)



ve které  $X_4$  je skupina koreaktivní s hydroxylovou nebo aminovou skupinou segmentu (a) za tvorby skupiny  $X_2$  v segmentu (c), a ve které

$X_4$  je s výhodou skupina  $-COOH$ , skupina  $-COOR_{10}$ , skupina  $-COCl$  nebo skupina  $-NCO$ , ve které

$R_{10}$  je alkylová skupina nebo arylová skupina, nesubstituovaná nebo substituovaná nižší alkylovou skupinou nebo nižší alkoxylovou skupinou, a

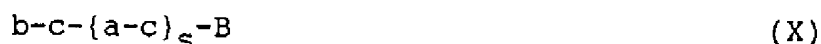
R je definováno výše,

a pak je tento intermediát reagován s polyolem, který nenese žádnou laktonovou skupinu, za vzniku sloučeniny vzorce (XVI)



kde proměnné jsou definovány výše,

a pak se sloučenina vzorce (XVI) nechá reagovat se sloučeninou vzorce (XIII) za vzniku makromeru vzorce (X) (segmenty (d) nejsou ve vzorci (X) zobrazeny),



kde s je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7 a zvláště od 1 do 3;

B je segment (a) nebo (b);

a preferovaný počet segmentů (d), vázaných na segment (b), je definován výše.

Ještě jiný postup vychází z difunkční sloučeniny vzorce (XV)



která se nechá reagovat s přebytkem polysiloxanu (a) za vzniku sekvence  $-a-(c-a)_r$ , ve které jsou proměnné definovány výše, a potom se v druhém stupni nechá tento meziprodukt reagovat

s polyolem, který nenese žádný lakton, za vzniku sloučeniny vzorce (XVII)



načež se sloučenina (XVII) nechá reagovat se sloučeninou (XIII) za vzniku makromer. vzorce (VIII) (segmenty (d) nejsou ve vzorci (VIII) zobrazeny),



ve kterém r je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7, zvláště od 1 do 3;

t je 0 nebo 1, zvláště 1;

a ve kterém je přítomen lineární řetězec (c-a), který může ale nemusí být ukončen segmentem (b) (t = 1);

a pro který platí výše uvedené definice a preference týkající se celkového počtu segmentů (d), s výhodou vázaných na segment (b).

Ještě jiný postup vychází z laktonu karbohydrátu, který v prvním stupni reaguje se sloučeninou vzorce (XIII) za zachování laktonové funkce, načež se tento meziprodukt nechá reagovat s polysiloxanem obsahujícím alespoň jednu aminovou nebo hydroxylovou skupinu za vzniku sloučeniny vzorce (IV) nebo (V)



kde q je typicky 1 nebo 2,

a ostatní významy a preference jsou uvedeny výše, a segmenty (d) jsou inkorporovány terminálně nebo pendentně.

Tento vynález se dále týká meziproduktů, které jsou nové a které vznikají při syntéze makromerů podle vynálezu.

Vynález se dále týká sloučenin obecného vzorce (XIIa)

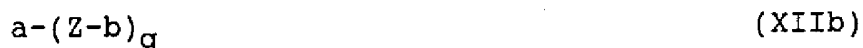


kde  $q$  je větší než 1,

(a) je odvozeno od polysiloxanu, jak je definováno v hlavním nároku, a

(b) je odvozeno od dilaktonu karbohydrátu.

Vynález se dále týká sloučenin obecného vzorce (XIIb)



kde  $Z$ , (b) a  $q$  jsou stejné jak definováno výše, avšak za podmínky, že segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III)



kde  $n$  je celé číslo od 5 do 500;

99,8-25 % radikálů  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou alkylové skupiny a 0,2-75 % radikálů  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové

skupiny, aminoalkylové skupiny, alkenylové skupiny, arylové skupiny, kyanalkylové skupiny, skupiny  $alk-NH-alk-NH_2$  nebo

skupiny  $alk-(OCH_2CH_2)_m-(OCH_2)_p-OR_7$ , ve kterých

$R_7$  je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina,

$alk$  je alkylenová skupina, a

$m$  a  $p$  nezávisle na sobě jsou celá čísla od 0 do 10, přičemž

jedna molekula obsahuje alespoň jednu primární aminovou skupinu

nebo hydroxylovou skupinu a alespoň jednu částečně fluorovanou alkylovou skupinu.

Vynález se dále týká sloučenin obecného vzorce (XVI)



kde segment (b) je odvozen od polyolu, který nenesé žádný lakton, a definice a preference ostatních proměnných jsou uvedeny výše.

Vynález se dále týká sloučenin obecného vzorce (XVII)



kde segment (b) je odvozen od polyolu, který nenesé žádný lakton, a definice a preference ostatních proměnných jsou uvedeny výše.

Některé siloxany (a), obsahující alespoň jednu primární aminovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu, jsou komerčně dostupné. Příkladem mohou být látky KF-6002, KF-8003, X-22-161C (Shin Etsu) nebo látka GP4 (Genesee). Další siloxany mohou být připraveny za použití známých metod.

Polyoly (b), potřebné pro syntézu, jsou zpravidla komerčně dostupné. Jako příklady je možno uvést glukonolakton nebo laktobionolakton. Jinak mohou být tyto sloučeniny syntetizovány za použití známých metod.

Sloučeniny podle vynálezu mohou být připraveny za použití rozpouštědel nebo bez rozpouštědla. S výhodou se používá rozpouštědel, která jsou inertní, t.j. neúčastní se reakce. Příkladem takových rozpouštědel mohou být ethery jako tetrahydrofuran (THF), 1,2-dimethoxyethan, diethylenglykoldimethylether nebo dioxan, halogenované uhlovodíky jako chloroform nebo methylenchlorid, bipolární aprotická rozpouštědla jako acetonitril, aceton, dimethylformamid (DMF) nebo dimethylsulfoxid (DMSO), uhlovodíky jako toluen nebo xylen, a dále pak pyridin nebo N-methylmorfolin.

Pro přípravu sloučenin podle vynálezu jsou reagující látky s výhodou použity ve stechiometrických množstvích. Reakční teplota může být například v rozmezí od  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Výhodná je teplota v rozmezí od  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Reakční doba může být v rozmezí od asi 15 minut do 7 dnů, s výhodou okolo 12 hodin. Pokud je to nutné, je reakce prováděna v atmosféře inertního plynu jako je argon nebo dusík. Jako vhodný katalyzátor pro reakce, vedoucí k urethanům, je s výhodou možno použít například dilaurát dibutylcínu (DBTDL).

Tento vynález se dále týká polymerů, obsahujících polymerační produkt alespoň jednoho výše definovaného makromeru podle vynálezu a eventuelně alespoň jednoho vinylického komonomeru (a).

Polymery podle vynálezu obsahují s výhodou 100 až 0,5 % hmotnostních, zvláště 80 až 10 % hmotnostních a nejlépe 70 až 30 % hmotnostních makromeru podle vynálezu, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru.

Výhodné jsou polymery složené z polymeračního produktu a alespoň jednoho makromeru podle vynálezu, které neobsahují komonomer (a) a které jsou homopolymery.

Komonomer (a), přítomný v polymeru podle vynálezu, může být hydrofilní nebo hydrofobní nebo směs obou. Vhodné komonomery jsou zvláště takové, které jsou obvykle používány pro přípravu kontaktních čoček a biomedicinských materiálů.

Hydrofobním komonomerem (a) se rozumí monomer, polymerující typicky na homopolymer, který je ve vodě nerozpustný a může absorbovat méně než 10 % hmotnostních vody.

Analogicky, hydrofilním komonomerem (a) se rozumí monomer, polymerující typicky na homopolymer, který je ve vodě rozpustný nebo může absorbovat více než 10 % hmotnostních vody.

Mezi vhodné hydrofilní komonomery (a) patří (aniž by výčet byl vyčerpávající)  $C_1$ - $C_{18}$ alkyl-akryláty,  $C_1$ - $C_{18}$ alkyl-metakryláty,

$C_3-C_{18}$ cykloalkyl-akryláty,  $C_3-C_{18}$ cykloalkyl-metakryláty,  
 $C_3-C_{18}$ alkyl-akrylamidy,  $C_3-C_{18}$ alkyl-metakrylamidy, akrylonitril,  
 metakrylonitril, vinyl- $C_1-C_{18}$ alkanoáty, alkeny s 2 až 18 atomy  
 uhlíku, haloalkeny s 2 až 18 atomy uhlíku, styren, styreny  
 s nižšími alkylovými skupinami, vinylethery s nižšími alkylovými  
 skupinami,  $C_2-C_{10}$ perfluoralkyl-akryláty,  
 $C_2-C_{10}$ perfluoralkylmetakryláty, nebo odpovídající částečně  
 fluorované akryláty a metakryláty,  
 $C_3-C_{12}$ perfluoralkyl-ethyl-thiokarbonylaminoethylakryláty,  
 $C_3-C_{12}$ perfluoralkyl-ethyl-thiokarbonylaminoethylmetakryláty,  
 akryloxyalkylsiloxany a metakryloxyalkylsiloxany,  
 N-vinylkarbazol nebo estery kyseliny maleinové, kyseliny  
 fumarové, kyseliny itakonové, kyseliny mesakonové a podobných  
 kyselin s alkyly obsahujícími 1 až 12 atomů uhlíku. Výhodné  
 komonomery jsou například akrylonitril, estery vinylicky  
 nenasycených karboxylových kyselin obsahujících 3 až 5 atomů  
 uhlíku s alkyly majícími 1 až 4 atomy uhlíku, nebo vinylestery  
 karboxylových kyselin obsahujících až 5 atomů uhlíku.

Jako příklady vhodných hydrofobních komonomerů (a) je možno  
 uvést methylakrylát, ethylakrylát, propylakrylát,  
 isopropylakrylát, isobutylakrylát (IBA), isooktylakrylát (OA),  
 isodecylakrylát (DA), cyklohexylakrylát, 2-ethylhexylakrylát  
 (EHA), methylmetakrylát, ethylmetakrylát, propylmetakrylát,  
 butylakrylát, vinylacetát, vinylpropionát, vinylbutyrát,  
 vinylvalerát, styren, chloropren, vinylchlorid,  
 vinylidenchlorid, akrylonitril, 1-buten, butadien,  
 metakrylonitril, vinyltoluen, vinylethylether,  
 perfluorhexylethylthiokarbonylaminoethyl- metakrylát,  
 isobornylmetakrylát, trifluorethylmetakrylát,  
 hexafluorisopropylmetakrylát, hexafluorbutylakrylát (HFBA),  
 hexafluorbutylmetakrylát (HFBMA),  
 tris-trimethylsilyloxy-silyl-propylmetakrylát (TRIS),  
 3-metakryloxypropylpentamethylsiloxan  
 a bis(metakryloxypropyl)tetramethylsiloxan.

Příklady výhodných hydrofobních komonomerů (a) jsou  
 methylmetakrylát, IBA, HFBA, HFBMA, OA, EHA, DA, TRIS  
 a akrylonitril.



Jako příklady vhodných hydrofilních komonomerů (a) je možno uvést (aniž by výčet byl vyčerpávající) alkylakryláty s nižšími alkyly substituovanými hydroxylovou skupinou, alkylmetakryláty s nižšími alkyly substituovanými hydroxylovou skupinou, akrylamid, metakrylamid, nižší alkylakrylamidy a nižší alkylmetakrylamidy, ethoxylované akryláty a metakryláty, alkylakrylamidy s nižšími alkylovými skupinami substituovanými hydroxylovou skupinou, alkylmetakrylamidy s nižšími alkylovými skupinami substituovanými hydroxylovou skupinou, alkylvinylethery s nižšími alkylovými skupinami, substituovanými hydroxylovou skupinou, vinylsulfonát sodný, styrensulfonát sodný, 2-akrylamido-2-methylpropansulfonovou kyselinu, N-vinylpyrrol, N-vinyl-2-pyrrolidon, 2-vinyloxazolin, 2-vinyl-4,4'-dialkyloxazolin-5-ony, 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, vinylicky nenasycené karboxylové kyseliny mající celkem 3 až 5 atomů uhlíku, amino-(nižší alkyl)-akryláty a -metakryláty (kde termín "amino" zahrnuje rovněž kvarterní amoniovou skupinu), mono{(nižší alkylamino)-(nižší alkyl)}-akryláty a metakryláty, di{(nižší alkylamino)-(nižší alkyl)}-akryláty a -metakryláty, allylalkohol, a podobné sloučeniny. Výhodné komonomery jsou například N-vinyl-2-pyrrolidon, akrylamid, metakrylamid, alkylakryláty s nižšími alkyly substituovanými hydroxylovou skupinou, alkylmetakryláty s nižšími alkyly substituovanými hydroxylovou skupinou, alkylakrylamidy s nižšími alkylovými skupinami substituovanými hydroxylovou skupinou, alkylmetakrylamidy s nižšími alkylovými skupinami substituovanými hydroxylovou skupinou, a vinylicky nenasycené karboxylové kyseliny mající celkem 3 až 5 atomů uhlíku.

Příklady vhodných hydrofilních komonomerů (a) zahrnují hydroxyethylmetakrylát (HEMA), hydroxyethylakrylát, hydroxypropylakrylát, hydrochlorid trimethylamonium-2-hydroxypropylmetakrylátu (Blemer<sup>R</sup> QA, například od Nippon Oil), dimethylaminoethyl metakrylát (DMAEMA), dimethylaminoethylmetakrylamid, akrylamid, metakrylamid, N,N-dimethylakrylamid (DMA), allylalkohol, vinylpyridin, glycerolmetakrylát, N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)akrylamid, N-vinyl-2-pyrrolidin.

(NVP), kyselina akrylová, kyselina metakrylová a podobně.

Zvláště vhodné hydrofilní komonomery (a) jsou 2-hydroxyethylmetakrylát, dimethylaminoethylmetakrylát, hydrochlorid trimethylamonium-2-hydroxypropylmetakrylátu, N,N-dimethylakrylamid a N-vinyl-2-pyrrolidon.

Polymery podle vynálezu se připravují o sobě známými způsoby z příslušných monomerů (termín monomer zde zahrnuje i makromery podle vynálezu) polymeračními reakcemi, v oboru dobře známými. Obvykle se směs výše uvedených monomerů zahřívá v přítomnosti činidla generujícího volné radikály. Takové činidlo, generující volné radikály, může být například azoisobutyronitril (AIBN), peroxodisulfát draselný, dibenzoylperoxid, peroxid vodíku nebo perkarbonát sodný. Z uvedených sloučenin se tvoří homolyticky radikály, například zahříváním, a mohou pak například iniciovat polymeraci.

Polymerační reakce může být zvláště výhodně provedena s použitím fotoiniciátoru. V tomto případě mluvíme o fotopolymeraci. Při fotopolymeraci se vhodně přidá fotoiniciátor, který může působením světla iniciovat radikálovou polymeraci anebo zesítnění. Příklady těchto postupů jsou známy v oboru; vhodné fotoiniciátory jsou zvláště benzoinmethyl ether, 1-hydroxycyklohexylfenylketon a iniciátory typu Darocur a Irgacur, speciálně Darocur 1173<sup>R</sup> a Darocur 2959<sup>R</sup>. Vhodné jsou rovněž reaktivní fotoiniciátory, které mohou být inkorporovány například do makromerů nebo mohou být použity jako speciální komonomer (a). Příklady takových iniciátorů jsou uvedeny v patentovém spisu EP 632 329. Fotopolymerace může být iniciována zářením, například světlem, zvláště ultrafialovým světlem, vhodné vlnové délky. V případě potřeby mohou být spektrální požadavky uspokojeny přidávkou vhodných sensibilizátorů.

Polymerace se může provádět v přítomnosti nebo nepřítomnosti rozpouštědla. Vhodná jsou v podstatě všechna rozpouštědla, rozpouštějící použité monomery, například voda, alkoholy jako nižší alkanoly, například ethanol nebo methanol, a dále amidy

karboxylových kyselin jako dimethylformamid, dipolární aprotická rozpouštědla jako dimethylsulfoxid nebo methylethylketon, ketony jako aceton nebo cyklohexanon, uhlovodíky jako toluen, ethery jako THF, dimethoxyethan nebo dioxan, halogenované uhlovodíky jako trichlorethan, a rovněž směsi vhodných rozpouštědel jako směs vody s alkoholy, například vodný ethanol nebo vodný methanol.

Výhodná aplikace vynálezu se týká rovněž polymerů, které jsou produkty polymerace následujících složek (udáno v procentech hmotnostních, vztažených na celkovou hmotnost polymeru):

- (1) 25-45 % makromerů podle definice v hlavním nároku,
- (2) 25-75 % hydrofobního monomeru a
- (3) 15-40 % hydrofilního monomeru.

Jiná výhodná aplikace vynálezu se týká polymerů, které jsou produkty polymerace následujících složek (udáno v procentech hmotnostních, vztažených na celkovou hmotnost polymeru):

- (1) 25-45 % makromerů vzorce IV, V, VI nebo VII, kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a  $n$  je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je urethanová skupina nebo močovinová skupina,  $Y$  je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina,  $k$  je 0 nebo 1, a  $L$  je vazba nebo alkylenová skupina; a  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina;

- (2) 25-75 % hydrofobního monomeru, a
- (3) 15-40 % hydrofilního monomeru.

Jiná výhodná aplikace vynálezu se týká polymerů, které jsou produkty polymerace následujících složek (udáno v procentech

hmotnostních, vztažených na celkovou hmotnost polymeru):

(1) 30-40 % makromeru vzorce IV, V, VI nebo VII, kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a n je celé číslo od 5 do 400; polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je urethanová skupina nebo močovinná skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo alkylenová skupina; a  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina;

(2) 30-70 % hydrofobního monomeru, a

(3) 20-35 % hydrofilního monomeru.

Jiná výhodná aplikace vynálezu se týká polymerů, které jsou produkty polymerace následujících složek (udáno v procentech hmotnostních, vztažených na celkovou hmotnost polymeru):

(1) 25-45 % makromeru, majícího sekvenci segmentů jak uvedeno ve vzorcích (VIII), (IX), (X) nebo (XI), kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a n je celé číslo od 5 do 400; polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu, za podmínky, že segment (b) je odvozen od polyolu který nenese žádnou laktonovou skupinu, jestliže skupina Z je segment (c); Z je segment (c) nebo  $X_1$ , kde  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina, a kde segment (c) znamená uspořádání  $X_2-R-X_2$ , ve kterém R je

alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina nebo arylenalkylenová skupina obsahující až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojjazná cykloalifatická skupina obsahující 6 až 14 atomů uhlíku, a  $X_2$  je amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina;

(B) je segment (a) nebo segment (b) s výše uvedenými významy; a (d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , který je až 15 krát, lépe až 6 krát, terminálně anebo pendentně připojen k segmentu (b), a ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo alkylenová skupina;

(2) 25-75 % hydrofobního monomeru, a

(3) 15-40 % hydrofilního monomeru.

Pokud je to žádoucí, polymerní struktura může být zpevněna přidávkem t.zv. síťovacího činidla, například polynenasyceného komonomeru (b). Vynález se dále týká polymerů, které jsou produkty polymerace makromerů podle vynálezu, eventuelně s alespoň jedním vinylickým komonomerem (a) a s alespoň jedním komonomerem (b).

Příklady typických komonomerů (b) jsou allylakrylát, allylmetakrylát, diakryláty a dimetakryláty nižších alkylen glykolů, diakryláty a dimetakryláty poly(nižších alkylen)glykolů, nižší alkylendiakryláty a nižší alkylendimetakryláty, divinylether, divinylsulfon, divinylbenzen, trivinylbenzen, trimethylolpropan-triakrylát, trimethylolpropan-trimetakrylát, tetraakrylát a tetrametakrylát pentaerythritolu, diakrylát a dimetakrylát bisfenolu A, methylenbisakrylamid, methylenbismetakrylamid, triallylftalát nebo diallylftalát.

Množství použitého komonomeru (b) se vyjadřuje v hmotnostních procentech, vztažených na hmotnost celého polymeru a je v rozmezí od 20 do 0,05 %, zvláště od 10 do 0,1 %, a nejvýhodněji v rozmezí od 2 do 0,1 %.

Polymery podle vynálezu mohou být zpracovány známými metodami na

výlisky, zvláště na kontaktní čočky, například fotopolymerací nebo fotoindukovaným síťováním polymerů podle vynálezu ve vhodné formě pro kontaktní čočky. Vynález se dále týká výlisků, složených v podstatě z polymerů podle vynálezu. Další příklady výlisků podle vynálezu mohou, vedle kontaktních čoček, být biomedicínální výrobky nebo speciálně oftalmologické výlisky, například umělé rohovky, nitrooční čočky, oční obvazy, výlisky... použitelné v chirurgii jako srdeční chlopně, umělé tepny a podobně, a dále potahy, filmy nebo membrány jako například membrány pro řízení difuze, filmy pro uchování informací které mohou být fotostrukturovány, nebo fotoresisty jako membrány a výlisky resistů pro leptání nebo filmový tisk, a dále partikule, zvláště mikropartikule, tobolky, zvláště mikrotobolky, filmy a náplastě pro systémy aplikace léčiv.

Zvláštní aplikace vynálezu je zaměřena na kontaktní čočky, které obsahují polymer podle vynálezu nebo jsou podstatnou měrou nebo zcela složeny z polymeru podle vynálezu. Takové kontaktní čočky mají celou řadu neobvyklých a vysoce výhodných vlastností. Mezi tyto vlastnosti patří jejich výborná tolerance vůči lidské rohovce (případně po vhodném povrchovém zpracování (potažení)) a vůči slzám. Tato tolerance je výsledkem vyváženého vztahu mezi obsahem vody, permeability vůči kyslíku a mechanických a adsorpčních vlastností. V důsledku toho poskytují tyto materiály vysoký komfort, nejsou dráždivé a nevyvolávají alergické reakce. Pro svou příznivou permeabilitu vůči různým solím, živinám, vodě, různým dalším složkám slzné tekutiny a plynům ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) kontaktní čočky podle vynálezu vůbec nenarušují nebo jen nepatrně narušují přirozené metabolické pochody v rohovce. Na rozdíl od mnoha jiných kontaktních čoček obsahujících siloxany, hydrofilní čočky obsahující jako podstatnou složku makromer podle vynálezu nevykazují nežádoucí "suction cap" efekt. Kontaktní čočky podle vynálezu jsou specificky vhodné pro relativně dlouhou aplikaci (prodloužené nošení). Kontaktní čočky podle vynálezu vynikají vysokou rozměrovou stálostí a jsou velmi stálé při skladování.

Výše zmíněné povrchové zpracování se týká zvláště pochodů, které činí povrch oftalmologicky přijatelnější. Při těchto pochodech

se povrch zpracuje stykem s parami nebo kapalinami anebo aplikací energetického zdroje. Může se tak dít následujícími způsoby: (a) na povrch výrobku se nanese povlak, (b) na povrch výrobku se adsorbují chemické látky, (c) změni se chemická povaha (například elektrostatický náboj) chemických skupin na povrchu výrobku, nebo (d) modifikují se jiným způsobem povrchové vlastnosti výrobku.

Existuje řada metod pro povrchovou hydrofilizaci materiálu. Tak například, čočka se může potáhnout vrstvou hydrofilního polymerního materiálu. Hydrofilní skupiny se mohou též naroubovat na povrch čočky, čímž vznikne monovrstva hydrofilního materiálu. Toto potahování nebo roubování se může provést celou řadou pochodů včetně vystavení čočky plazmovému plynu, ponořením čočky do roztoku monomeru za vhodných podmínek, nebo jinými postupy.

Jinými metodami, kterými je možno změnit povrchové vlastnosti čoček, jsou pochody, jimž je vystavena ještě před polymerací. Tak například, výlisek může být vystaven působení plazmového plynu (t.j. ionisovaného plynu), statického elektrického náboje, ozáření nebo jiného zdroje energie, čímž se změni složení prepolymerační směsi v bezprostředním sousedství povrchu výlisku a bude se lišit od složení ostatní prepolymerační směsi uvnitř čočky.

Výhodným způsobem povrchové úpravy je plazmové zpracování, kdy se na povrch výrobku působí ionizovaným plynem. Plazmové plyny a plazmové zpracování jsou blíže popsány v patentových spisech US 4 312 575 a US 4 632 844. Plazmový plyn je s výhodou směs nižších alkanů a dusíku, kyslíku nebo inertního plynu.

Při výhodném způsobu dle vynálezu se na čočku působí plazmovým plynem v přítomnosti směsi (a) alkanu obsahujícího 1 až 6 atomů uhlíku a (b) plynu ze skupiny dusík, argon, kyslík, nebo jejich směsi. Alkan (a) je s výhodou alkan obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a může to být například methan, propan nebo butan. Plyn (b) je výhodně dusík, kyslík a jejich směsi, zejména vzduch, přičemž vzduch je ve smyslu vynálezu míněn jako směs 79 % dusíku

a 21 % kyslíku. Ještě výhodněji se na čočku působí plazmovým plynem složeným ze směsi methanu a vzduchu. Plazmové zpracování (zařízení a postup), jak se o něm mluví v celém tomto spisu, je s výhodou prováděno analogicky jak je popsáno v publikaci H. Yasudy "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida (1985), str. 319 a následující.

Vynález se rovněž týká lisování některého z nových polymerů podle vynálezu, přičemž povrch výlisku je plazmově zpracován v přítomnosti alkanu obsahujícího 1 až 6 atomů uhlíku (a) a plynu (b) vybraného ze skupiny obsahující dusík, argon, kyslík a jejich směsi.

Výhodný způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se připraví výlisek z polymeru, vzniklého polymerací následujících složek (poměry jsou udány v procentech hmotnostních vztažených na celkovou váhu polymeru):

(1) 25-45 % makromeru vzorce IV, V, VI nebo VII, kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a  $n$  je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je urethanová skupina nebo močovinová skupina,  $Y$  je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina,  $k$  je 0 nebo 1, a  $L$  je vazba nebo alkylenová skupina; a  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina;

(2) 25-75 % hydrofobního monomeru, a

(3) 15-40 % hydrofilního monomeru,

načež se povrch tohoto výlisku plazmově upraví v přítomnosti alkanu, obsahujícího 1 až 4 atomy uhlíku, a vzduchu.

Jiný výhodný způsob podle vynálezu rovněž spočívá v tom, že se připraví výlisek z polymeru, vzniklého polymerací následujících složek (poměry jsou udány v procentech hmotnostních vztažených na celkovou váhu polymeru):

(1) 30-40 % makromeru vzorce IV, V, VI nebo VII, kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a n je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je urethanová skupina nebo močovinná skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo alkylenová skupina; a  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina;

(2) 30-70 % hydrofobního monomeru, a

(3) 20-35 % hydrofilního monomeru,

načež se povrch tohoto výlisku plazmově upraví v přítomnosti alkanu, obsahujícího 1 až 4 atomy uhlíku, a vzduchu.

Jiný výhodný způsob podle vynálezu rovněž spočívá v tom, že se připraví výlisek z polymeru, vzniklého polymerací následujících složek (udáno v % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru):

(1) 25-45 % makromeru, majícího sekvenci segmentů jak uvedeno ve vzorcích (VIII), (IX), (X) nebo (XI), kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a n je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, karbohydrátu,

monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu, za podmínky, že segment (b) je odvozen od polyolu který nenesé žádnou laktonovou skupinu, jestliže skupina Z je segment (c); Z je segment (c) nebo  $X_1$ , kde  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina, a kde segment (c) znamená uspořádání  $X_2-R-X_2$ , ve kterém R je alkylenová skupina, aryleňová skupina, alkylenarylenová skupina nebo aryleňalkylenová skupina obsahující až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojvazná cykloalifatická skupina obsahující 6 až 14 atomů uhlíku, a  $X_2$  je amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina;

(B) je segment (a) nebo segment (b) s výše uvedenými významy; a (d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , který je až 15 krát, lépe až 6 krát, terminálně anebo pendentně připojen k segmentu (b), a ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo alkylenová skupina;

(2) 25-75 % hydrofobního monomeru, a

(3) 15-40 % hydrofilního monomeru,

načež se povrch tohoto výlisku plazmově upraví v přítomnosti alkanu, obsahujícího 1 až 4 atomy uhlíku, a vzduchu.

Vynález se rovněž týká kontaktních čoček složených v podstatě z polymerů podle vynálezu; tyto čočky jsou zvláště měkké kontaktní čočky obsahující s výhodou 1-40 % vody.

Vynález se dále týká kontaktních čoček obsahujících podstatnou část polymerů podle vynálezu; tyto kontaktní čočky jsou zvláště flexibilní, jsou propustné vůči plynům, mají s výhodou malý obsah vody (RGP) a mohou být také hybridní čočky.

Všechny výše uvedené výhody se samozřejmě netýkají pouze kontaktních čoček ale také jiných výlisků podle vynálezu.

Vynález se dále týká použití makromerů podle vynálezu, nebo polymerů nebo síťovaných polymerů z nich připravených a popsáných výše, pro potahování materiálů jako například skla, keramiky nebo kovu, a zvláště polymerních substrátů, například

produktů použitelných v oftalmologii, jako kontaktních čoček, intraokulárních čoček nebo očních obvazů, i produktů použitelných v medicíně, například chirurgických nebo farmaceutických systémů, přičemž pro oftalmologické aplikace jsou vhodné hydrofilní potahy.

Polymery podle vynálezu jsou rovněž výhodně použitelné jako rohovkové implantáty nebo umělé rohovky; dále jako substráty pro kultivaci buněk, jako materiály pro připojení a kultivaci zvířecích buněk in vitro i in vivo, jako medicínální implantáty, například implantovatelné semipermeabilní membránové materiály, jako tkáňové implantáty v kosmetické chirurgii, jako implantáty, obsahující buňky, které produkují hormony, například pankreatické buňky, jako prsní implantáty, nebo jako umělé klouby a podobně.

Vynález se dále týká rohovkových implantátů, které jsou vyrobeny z výšepopsaných polymerů dle vynálezu. Tyto rohovkové implantáty se mohou připravit stejně jako bylo posáno výše pro přípravu kontaktních čoček. Rohovkové implantáty mohou být zavedeny obvyklými chirurgickými postupy, například pod, do nebo skrz epiteliální tkáň rohovky nebo do stromatu rohovky nebo do jiných tkáňových vrstev rohovky. Takové implantáty mohou měnit optické vlastnosti rohovky, například co se týče korekce očních vad, anebo měnit vzhled oka, například barvu pupil. Rohovkové implantáty mohou být v oblasti nad optickou osou, kdy po implantaci pokrývají pupilu a umožňují vidění, nebo v oblasti na periferii optické osy. Implantát může mít tytéž optické vlastnosti v celé oblasti.

Bylo nalezeno, že difuze vysokomolekulárních složek tkáňové tekutiny, například proteinů nebo glykoproteinů, například růstových faktorů, peptidů, hormonů nebo proteinů, umožňujících transport esenciálních kovových iontů skrze rohovkový implantát, zejména mezi epiteliálními buňkami a stromatickými buňkami, dokonce i za endoteliální vrstvu, je důležitá jak pro přežití tkáně, tak i pro životaschopnost tkání vně i uvnitř rohovkového implantátu. Proto se s výhodou připravují rohovkové implantáty s porézností, umožňující difuzi složek tkáňové tekutiny

o molekulové hmotnosti vyšší než 10 000 Daltonů při současném zajištění difuze nízkomolekulárních živin nebo metabolitů, jako glukosy, tuků, aminokyselin, nebo respiračních plynů, na obou stranách implantátu.

Poréznost rohovkových implantátů je dána buď samotným materiálem polymeru, ze kterého jsou vyrobeny, nebo mohou být do polymeru podle vynálezu póry dodatečně vneseny, a to zejména jedním z mnoha známých pochodů, které jsou například popsány v patentových spisech WO 90/07575, WO 91/07687, US 5,244,799, US 5,238,613, US 4,799,931 nebo US 5,213,721.

Bez ohledu na to, jakým způsobem se poréznosti implantátů podle vynálezu dosáhne, výhodná poréznost implantátu je taková, která dovoluje difuzi proteinů a jiných biologických makromolekul o molekulové hmotnosti do 10 000 Daltonů nebo vyšší, například molekulové hmotnosti 10 000 až 1 000 000 Daltonů, ale není tak velká aby dovolila difuzi celých buněk, které by mohly proniknout až do oblasti optické osy implantátu. Tam kde prostupnost implantátu je umožňována póry, oblast nad optickou osou obsahuje velké množství pórů, jejichž počet by neměl být omezený a měl by postačovat k tomu, aby umožnil volnou difuzi tkáňových složek mezi vnější a vnitřní oblastí implantátu. Póry, které leží nad oblastí optické osy s výhodou nerozptylují viditelné světlo do té míry, aby způsobily problémy s korekcí vidění. Termín póry, užívaný v této přihlášce, znamená póry, které nemají žádné geometrické omezení a mají buď pravidelnou nebo nepravidelnou morfologii. Údaj o velikosti pórů neznamena, že všechny póry mají stejný průměr a týká se pouze průměrné velikosti.

V oblasti mimo optickou osu může mít rohovkový implantát stejnou poréznost jako v oblasti nad optickou osou. Tato periferní oblast implantátu, která obklopuje oblast optické osy, je také nazývána "skirt" a na rozdíl od oblasti optické osy dovoluje rohovkovým buňkám, aby do ní vrůstaly, čímž se implantát ukotví k oku.

Poréznost skirtu nemusí záviset na materiálu, ze kterého je vyroben. Jestliže je ze stejného materiálu jako materiál nad optickou osou, je možno inkorporovat póry jednoho průměru ve skirtu a jiného průměru v oblasti nad optickou osou. Na druhé straně, skirt může být připraven z jiného materiálu než je materiál nad optickou osou; v takovém případě, jak je uvedeno výše, poréznost skirtu by měla být vyšší než materiálu nad optickou osou. Je výhodné, když je skirt z opticky čirého polymeru právě tak jako je materiál nad optickou osou; avšak skirt rovněž může obsahovat materiál, který není opticky čirý, nebo je vyroben z porézního materiálu, který není opticky čirý.

Polymery podle vynálezu mohou napomáhat kolonizaci tkáňovými buňkami, jako například vaskulárními endoteliálními buňkami, fibroblasty nebo buňkami tvořenými v kostech, přičemž není nutné, aby materiál měl nějaký specifický povrch, který by stimuloval adhezi buněk a jejich růst. To je výhodné, neboť to snižuje výrobní náklady. Na druhé straně, polymer podle vynálezu může být na povrchu modifikován známými technikami, jako je například plazmová úprava pomocí radiofrekvenčního koronového výboje, popsaná v patentových spisech US 4,919,659 nebo WO 89/00220, nebo ozařování nebo chemické působení.

Polymer podle vynálezu může být potažen jednou nebo více látkami, například aby se usnadnil růst tkáně. Takové látky jsou například fibronektin, chondroitinsulfát, kolagen, laminin, proteiny které fixují buňky, globulin, chondronektin, epidermální růstové faktory, proteiny svalových vláken anebo jejich deriváty, aktivní fragmenty a směsi. Zvláště užitečné jsou fibronektin, epidermální růstové faktory anebo jejich deriváty, aktivní fragmenty a směsi. Pokud je to žádoucí, může být takové potažení provedeno po výšepopsané modifikaci povrchu. Polymery podle vynálezu mohou s výhodou spojovat několik vlastností, které byly zmíněny odděleně, například spojovat fixaci k buňkám s dobrou biologickou stabilitou a rezistencí vůči usazeninám.

Polymery podle vynálezu mají mechanické vlastnosti vhodné pro použití jako rohovkové implantáty; jejich modul E je 0,5-10 MPa.

Při uvedené hodnotě modulu E má rohovkový implantát vhodnou flexibilitu, aby ho bylo možno vsunout do oka, například v oblasti Bowmanovy membrány.

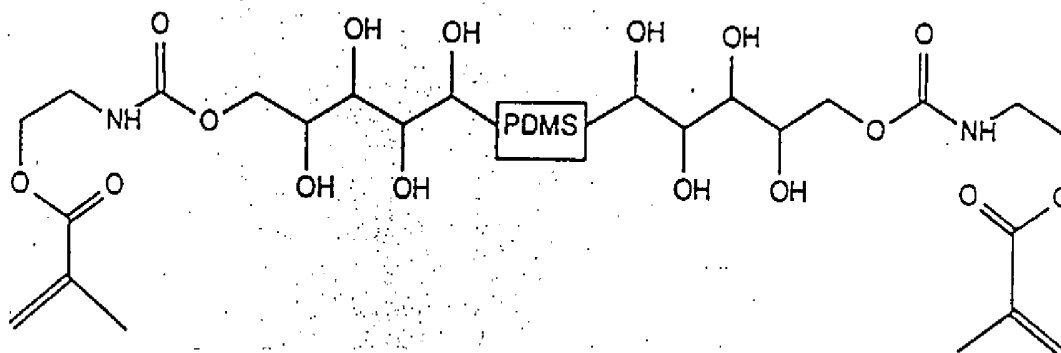
Polymery podle vynálezu mohou být rovněž použity jako substráty pro kultivaci buněk, například jako nádoby pro kultivaci (lahve, misky a podobně), a dále také v biologických reaktorech, například při přípravě cenných proteinů a jiných složek buněčných kultur.

Následující příklady slouží pouze k další ilustraci vynálezu a v žádném případě nijak neomezují jeho rozsah. Teploty jsou udávány ve stupních Celsia.

Příklady provedení vynálezu

Příklad A1

Příprava sloučeniny



PDMS = polydimethylsiloxan

Reakce alfa,omega-bis-aminopropyl-dimethylpolysiloxanu s  $\delta$ -laktonem D-(+)-glukonové kyseliny

Amino-funkcionalizovaný polydimethylsiloxan, použitý v syntéze (X-22-161-C, Shin Etsu, JP), se před reakcí jemně disperguje v acetonitrilu, extrahuje se a pak se podrobí molekulární destilaci.

Další reakce se provádějí za nepřítomnosti vody. Roztok 200 g přečištěného amino-funkcionalizovaného polydimethylsiloxanu (0,375 mekv  $\text{NH}_2/\text{g}$ ;  $M_n$ (VPO) 3400-3900 (VPO = vapour pressure

05.12.97

osmometry) ve 200 ml absolutního THF se pomalu přikape k suspenzi 13,35 g (75 mmol)  $\delta$ -laktonu kyseliny D-(+)-glukonové v 50 ml absolutního THF a směs se míchá při 40 °C asi 24 hodin, až lakton zcela zreaguje. (Reakce se sleduje tenkovrstvou chromatografií (TLC) na silikagelu ve směsi isopropylalkohol-voda-ethylacetát 6:3:1; detekce skvrn se provádí postřikem směsí roztoku síranu ceričitého a fosfomolybdenové kyseliny (čínidlo CPS). Po reakci se reakční roztok zahustí dosucha a zbytek se suší 48 hodin při 3 Pa (0,03 mbar). Získá se tak 213,3 g alfa,omega-bis(3-glukonamidopropyl)-poly-dimethylsiloxanu. Titrace aminoskupin kyselinou chloristou ukazuje, že konverse aminoskupin je vyšší než 99,8 %.

Reakce alfa,omega-bis-3-glukonamidopropyl-dimethylpolysiloxanu s IEM  
Produkt předchozí reakce (213,3 g) se rozpustí v 800 ml absolutního THF a roztok se zahřívá na 40 °C za přidání katalytického množství dilaurátu dibutylcínu (DBTDL). Pak se přikape roztok 14 g (90 mmol) IEM ve 20 ml absolutního THF během asi 4 hodin. To odpovídá koncentraci 1,2 ekvivalentů IEM na jednu glukonamidovou jednotku. Reakční doba je 48 hodin a reakce se sleduje pomocí infračervené spektroskopie (detekce pásů skupiny NCO). Reakční roztok se zahustí a produkt se suší 24 hodiny v hnědé baňce při tlaku 3 Pa (0,03 mbar) za chlazení ledem. Získá se tak 227,2 g bezbarvého, vysoce opticky transparentního, kaučukově elastického produktu.

Příklady A2 - A7

Další aminopropyl-dimethylpolysiloxany (PDMS) se nechají reagovat s různým množstvím glukonolaktonu a různými koncentracemi IEM analogicky jak je popsáno v příkladu A1. Příklady jsou uvedeny v Tabulce 1

Tabulka 1

No.	PDMS				Použitá množství		
	Název	Typ	M <sub>n</sub>	NH <sub>2</sub> *	PDMS g(mmol NH <sub>2</sub> )	GLA g(mmol)	IEM g(mmol)
A1	X-22-161-C	term	3400	2	200(75)	13,4(75)	14,0(90,0)
A2	X-22-161-C	term	3400	2	200(74)	13,4(75)	25,7(165,0)
A3	X-22-161-C	term	3400	2	200(75)	13,4(75)	29,2(187,5)
A4	PS 813	pen	1200	1			
A5	GP 4	pen	3150	2,6			
A6	GP 6	pen	5960	3			
A7	KF 8003	pen	9700	4,7	200(98)	17,5(98)	18,2(117,4)

## Legenda:

X-22-161-C a KF 8003 jsou produkty firmy Shin Etsu (Japonsko), PS 813 je produkt firmy Petrarch-Hüls, GP 4 a GP 6 jsou produkty firmy Genesee.

\*Počet aminových skupin na řetězec makromerů,

GLA: δ-lakton kyseliny D-(+)-glukonové

term: terminální, pen: pendentní

## Příklad A8

Reakce se provádí tak, jak je popsáno v příkladu A1, ale místo δ-laktonu kyseliny D-(+)-glukonové se použije 75 mmol 1,5-laktonu laktobionové kyseliny, suspendovaného v 50 ml absolutního THF. Suspenze se přidá po kapkách k roztoku amino-funkcionalizovaného polydimethylsiloxanu (X-22-161-C) ve 180 ml absolutního THF a 20 ml DMSO (čistý, 99 %). Titrace aminových skupin kyselinou chloristou ukazuje konverzi 99 % (<0,01 mekv NH<sub>2</sub>/g). I v tomto případě se získá bezbarvý průhledný makromer.

## Příklady A9 a A10

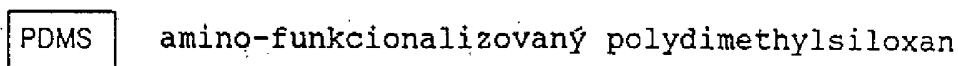
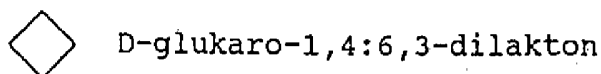
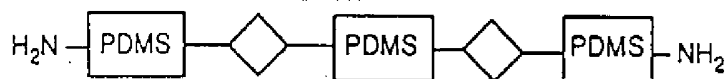
Reakce se provádějí analogicky jak je popsáno v příkladu A1, avšak katalyzátor, nezbytný pro adici isokyanátů na hydroxylové skupiny, se mění. Místo DBTDL se přidá katalytické množství 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) nebo 4-dimethylamino-pyridinu (DMAP) a reakce se dále provádí jak popsáno v příkladu A1. V obou případech se získá opticky čirý bezbarvý a kaučukově elastický makromer.

## Příklad A11

Reakce se provádí analogicky jako v příkladu A1. Jak je popsáno v příkladu A8, 0,1 mol 1,5-laktonu laktobionové kyseliny se suspenduje v 50 ml absolutního THF a tato suspenze se přidá po kapkách k roztoku amino-funkcionalizovaného polydimethylsiloxanu (KF-8003) v 180 ml absolutního THF a 20 ml DMSO (čistý, 99 %). Reakční doba se prodlouží na asi 48 hodin. Residuální obsah aminových skupin je pak 0,07 mekv NH<sub>2</sub>/g a reakce se zcela dokončí přidáním odpovídajícího molárního množství δ-laktonu kyseliny D-(+)-glukonové k reakčnímu roztoku. Získaný bezbarvý vysoce transparentní produkt má pak residuální obsah aminových skupin <0,01 mekv/g.

## Příklad A12

## Příprava



Roztok 52,09 g (9,78 mmol) přečištěného amino-funkcionalizovaného polydimethylsiloxanu (X-22-161-C, Shin Etsu JP) ve 110 ml absolutního THF se předloží do reakční nádoby pod atmosférou inertního plynu a přidá se roztok 1,14 g (6,52 mmol)

D-glukaro-1,4:6,3-dilaktonu ve 20 ml absolutního THF. Roztok se míchá při teplotě místnosti 15 hodin a pak se zpracuje způsobem dle příkladu A1. Obsah aminů je 0,134 mekv/g.

V dalším kroku se terminální aminové skupiny ve výsledném pentablokovém makromeru nechají zreagovat s glukonolaktonem. Makromer, získaný v předešlé preparaci (41,84 g; 5,146 mekv NH<sub>2</sub>) a δ-lakton D-(+)-glukonové kyseliny (0,917 g; 5,15 mmol) se suspendují ve 300 ml absolutního THF a míchají pod dusíkem 18 hodin při 40 °C. Pak se zfiltruje, zahustí a zbytek se suší 48 hodin při 3 Pa (0,03 mbar). Získá se velmi viskozní opticky čirá hmota, mající residuální obsah aminových skupin 0,013 mekv/g.

Příprava amino- a perfluoralkyl-funkcionalizovaných polydimethylsiloxanů:

Příklad A13

Absolutní toluen (3,0 ml) se přidá k 15 g poly(dimethylsiloxan-co-methylhydrodisiloxanu) [Bayer Silopren U-230; 10.000 g/mol; 2,3 mmol Si-H/g] a pak se přidá 1,72 g (9,2 mmol) allylftalimidu [CAS Reg. No. 5428-09-1]. Směs se zmrazí, reakční baňka se evakuuje, a nechá se ohřát na teplotu místnosti. Tento cyklus se opakuje několikrát. Baňka se pak naplní argonem. Přidá se 0,7 ml 0,005 molárního roztoku Lamoreauxova katalyzátoru (připraveného podle patentového spisu US 3,220,972, General Electric) v absolutním toluenu (100 ppm Pt/mol Si-H) a směs se zahřívá na 80 °C. Po půl hodině se získá bezbarvý čirý nebo lehce zakalený roztok, jehož <sup>1</sup>H NMR spektrum již nevykazuje signály allylických atomů vodíku.

Pak se pomalu přidá 6,2 g (15,3 mmol) odplyněného allyl 1H,1H,2H,2H-perfluoroktyletheru a reakční směs se míchá 2 hodiny při 80 °C. Po této době ukazuje <sup>1</sup>H NMR spektrum velice slabé signály Si-H při 4,6 ppm a intenzivní resonanci při 0,5 ppm, způsobenou vodíkovými atomy v seskupení Si-CH<sub>2</sub>.

Přidá se 3,0 ml 1-hexenu, aby se zreagovaly zbývající přebytečné skupiny Si-H, které by jinak mohly způsobit síťování polymeru při jeho pozdějším styku se vzduchem. Směs se míchá další půl hodiny při 80 °C a pak se nechá stát přes noc. Produkt se přečistí na koloně silikagelu se směsí hexan-ethylacetát (3:2) jako eluentem. Rozpouštědlo se odpaří a zbylý makromer se vysuší ve vysokém vakuu. Získá se bezbarvý, čirý a viskozní produkt. Takto čištěný makromer se rozpustí ve 20 ml hexanu, přidá se 20 ml roztoku methylaminu (33% roztok v ethanolu) a směs se zahřívá na 40 °C. Po 10-15 minutách se vyloučí bílá objemná sraženina. Po 30 minutách se suspenze ochladí a zfiltruje a sraženina se promyje trochou hexanu. Filtrát se odpaří a zbytek se vysuší ve vysokém vakuu. Obsah aminových skupin se pak určí titrimetricky kyselinou chloristou. Získaný makromer je čirý a viskozní. Obsah aminových skupin odpovídá 78,6 % teorie. Celkový výtěžek

makromerů po chromatografickém přečištění je 75 %.

#### Příprava glukonamidu:

17,3 g (odpovídá obsahu aminů 5,4 mekv) aminoalkyl-substituovaného produktu, získaného v předchozí preparaci, se rozpustí ve 20 ml suchého THF. Roztok se několikrát odplyní zmrazením a zavede se do něho argon. Všechny následující operace se provádějí pod atmosférou argonu. Přidá se 712 mg (4 mmol)  $\delta$ -laktonu D-(+)-glukonové kyseliny. Protože lakton je málo rozpustný, vznikne zpočátku suspenze, ale po míchání přes noc při 50 °C se směs vyčeří a lakton zcela zreaguje. Pak se přidá zbylé stechiometrické množství  $\delta$ -laktonu D-(+)-glukonové kyseliny (260 mg, 1,46 mmol) a směs se opět míchá při 50 °C přes noc. Pak zbývá v reakční směsi pouze stopa nezreagovaného laktonu. Úplnost reakce se sleduje tenkovrstvou chromatografií na destičkách sikagelu ve směsi 1-propanol-ethylacetát-voda (6:1:3) jako mobilní fázi. Silikagelové destičky se vyvíjejí směsí roztoku síranu ceričitého a kyseliny fosfomolybdenové. Následná titrace aminových skupin ukazuje, že zbytkový obsah aminových skupin je <0,1 %. Po filtraci a oddestilování rozpouštědla se získá vysoce viskozní čirý makromer obsahující 0,295 miliekvivalentu glukonamidu na gram makromerů.

#### Příklad B1

Každý z použitých akrylátů, isobutylakrylát (IBA), N,N-dimethylakrylamid (DMA) a 3-metakryloyloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan (TRIS), se před reakcí zbaví inhibitorů destilací. 0,32 g (2,76 mmol) IBA, 0,80 g (8,1 mmol) DMA a 1,44 g (3,4 mmol) TRIS se naváží do 50 ml baňky s kulatým dnem a baňka se proplachuje půl hodiny dusíkem za chlazení ledem. Do jiné baňky s kulatým dnem se převede pod dusíkem 1,44 g makromerů z příkladu A1, odplyní se ve vakuu (24 hodiny při 3 Pa, 0,03 mbar) a pak se rozpustí ve 2,7 g ethanolu, kterým byl předtím půl hodiny probubláván dusík. Následná příprava vzorků a polymerace se provádí v rukavicovém manipulačním boxu s vyloučením kyslíku. Výše uvedená směs monomerů a roztok makromerů z příkladu A1 se smíchají za přítomnosti 0,012 g (0,21 mmol) Darocuru 1173<sup>R</sup> a směs se podrobí mikrofiltraci (0,45 mm

filtr). 180  $\mu$ l této směsi se vnese do polypropylenové formy, která se pak uzavře vhodným polypropylenovým víčkem. Směs se pak 5 minut ozařuje vysokotlakou rtuťovou výbojkou UV-A v atmosféře dusíku ve speciální UV peci, ve které je nad formou i pod ní umístěno po pěti lampách (TLK 40W/10R, Philips). Intenzita ozařování je 14,5 mW/cm<sup>2</sup>.

Polypropylenová forma se otevře a hotový disk nebo čočka se odstraní nasáknutím směsí methylenchloridu a ethanolu (2:3). Čočky a disky se extrahují ethanolem 48 hodin při pokojové teplotě ve speciálních polypropylenových klecích a pak se suší 24 hodin při 40 °C a tlaku 10 Pa (0,1 mbar) a autoklávuji se 30 minut při 120 °C. Disky mají modul E 1,1 MPa, permeabilitu vůči kyslíku 183 barrer a pevnost (Shore A) 53.

#### Příklady B2 - B12

Další polymery byly připraveny z různých výchozích makromerů (příklady A1 - A8) a z komonomerů různé povahy a složení, analogicky jak je popsáno v příkladu B1 (složení udáváno v hmotnostních procentech). V tabulce 2 jsou uvedeny příklady B2-B12 a vlastnosti výsledných materiálů, měřených na discích.

Tabulka 2

No.	Obsah vody %	Makromer	IBA hmot.%	DMA hmot.%	TRIS hmot.%	HBFA hmot.%	DMEA hmot.%
B2	4,6	A2	36,0	8,0	20,0	36,0	-
B3	9,1	A2	35,0	5,0	20,0	35,0	5,0
B4	12,1	A2	35,0	20,0	20,0	25,0	-
B5	13,7	A3	32,8	-	30,0	37,2	-
B6	-	A3	32,8	-	-	37,2	30,0
B7	19,9	A3	32,9	-	34,3	32,7	-
B8	25,1	A3	39,3	-	34,3	36,4	-
B9	17,5	A3	35,7	-	34,3	30,0	-
B10	23,4	A3	33,3	-	33,3	33,4	-
B11	-	A7	34,0	23,0	-	43,0	-
B12	13,8	A8	35,8	8,0	20,4	35,8	-

Tabulka 2 (pokračování)

No.	Modul E (MPa)	O <sub>2</sub> Dk (barrer)	Tvrdość (Shore-A)
B2	1,0	198	42
B3	1,2	190	-
B4	0,4	123	33
B5	1,1	135	-
B6	-	-	-
B7	0,7	84	-
B8	0,9	72	-
B9	0,7	100	-
B10	0,7	96	-
B11	0,6	250	43
B12	0,7	-	46

Legenda:

IBA: isobutylakrylát

DMA: N,N-dimethylakrylamid

TRIS: 3-metakryloyloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan

HFBA: 2,2,3,4,4-hexafluorbutylacrylát

DMEA: 2-dimethylaminoethylakrylát

Příklad B13

Syntéza tohoto polymeru se provede způsobem popsáným v příkladu B1 a vychází z komonomerní směsi o následujícím složení: příklad A3/TRIS/DMA 32,8 %/32,6 %/34,2 % (v procentech hmotnostních), ke které se přidá 0,4 % hmotnostních hydrochloridu trimethylamonium-2-hydroxypropylmetakrylátu (Blemer<sup>R</sup> QA, Nippon Oil Corp.). Získaný polymer má modul 0,9 MPa a permeabilitu vůči kyslíku ±2 barrer. Obsah vody je 25,1 % (po 30 minutovém autoklávování při 120 °C). Pro srovnání, produkt příkladu B7 má obsah vody 20 % při velmi podobném komonomerním složení (bez přidání látky Blemer<sup>R</sup> QA).

Příklady B14 - B29

Polymery se připraví analogicky jako v příkladu B1, ale polymerace se provede bez přítomnosti ethanolu. V tabulce 3 je

uvedeno složení komonomerů (v procentech hmotnostních)  
a materiálové vlastnosti získaných polymerů, měřené na discích.

Tabulka 3

Příklad	Makromer (wt.%)	IBA (wt.%)	NVP (wt.%)	AN (wt.%)	EHA (wt.%)	OA (wt.%)	DA (wt.%)
B14	A1 (40)	60	-	-	-	-	-
B15	A1 (63)	37	-	-	-	-	-
B16	A1 (40)	-	-	-	60	-	-
B17	A1 (54)	-	-	-	-	46	-
B18	A1 (54)	-	-	-	-	-	46
B19	A4 (40)	60	-	-	-	-	-
B20	A4 (40)	-	-	-	60	-	-
B21	A5 (40)	60	-	-	-	-	-
B22	A5 (40)	-	-	-	60	-	-
B23	A6 (40)	60	-	-	-	-	-
B24	A6 (40)	-	-	-	60	-	-
B25	A6 (53.5)	-	-	8,6	37,9	-	-
B26	A7 (40)	60	-	-	-	-	-
B27	A7 (40)	-	-	-	60	-	-
B28	A7 (63)	37	-	-	-	-	-
B29	A7 (41)	23	24	12	-	-	-

Tabulka 3 (pokračování)

Příklad	Modul E (MPa)	O <sub>2</sub> Dk (barrer)	Tvrdość (Shore A)
B14	0,6	160	30
B15	-	290	52
B16	0,5	200	20
B17	0,7	224	47
B18	-	268	52
B19	0,6	150	40
B20	0,4	135	35
B21	1,5	90	55
B22	0,7	100	45
B23	-	120	55
B24	-	150	35
B25	0,9	260	51
B26	1	180	50
B27	0,6	170	40
B28	1,3	330	60
B29	-	-	68

### Legenda

OA: isooktylakrylát  
AN: akrylonitril  
DA: isodecylakrylát  
NVP: 1-vinyl-2-pyrrolidon  
EHA: 2-ethylhexylakrylát

### Příklad B30

Polymerace se provede způsobem dle příkladu B1, ale s následujícím komonomerním složením (všechny údaje jsou v procentech hmotnostních): makromer A7/IBA/TRIS 20 %/19 %/60 % s přísávkem 1 % bis(3-metakryloyloxypropyl)tetramethyl-disiloxanu. Získá se opticky čirý polymer, který vykazuje modul E 0,4 MPa, permeabilitu vůči kyslíku 241 barrer a tvrdost (Shore A) 42.

### Příklad B31

Polymerace se provede způsobem dle příkladu B1, ale s následujícím komonomerním složením (všechny údaje jsou v procentech hmotnostních): makromer A1/IBA/TRIS 37 %/17 %/43 %. Polymerace se provádí v 1,4-dimethoxyethanu místo v ethanolu za přísávkem 3 % N-(m-isokyanáto-p-toluoyl)-akryloyloxyethyl-karbamátu (připraveného podle literatury) jako síťovacího činidla. Získaný polymer je vysoce opticky transparentní a vykazuje modul E 0,7 MPa, permeabilitu vůči kyslíku 330 barrer a tvrdost (Shore A) 41.

### Příklad B32

5,0 g makromeru substituovaného glukonamidem podle příkladu A13, se rozpustí v 5,0 g absolutního tetrahydrofuranu. Přidá se směs 572 mg (3,69 mmol) čerstvě destilovaného IEM a 0,5 g absolutního THF a reakční směs se míchá 24 hodiny při 50 °C. Po této době infračervené spektrum nevykazuje žádný isokyanátový absorpční pás při 2250 cm<sup>-1</sup>. Rozpouštědlo se odpaří ve vysokém vakuu a získá se tak čirý, slabě nažloutlý a vysoce viskozní meziprodukt.

2,54 g tohoto meziprojektu se smíchá s 1,7 g absolutního ethanolu v argonové atmosféře. Směs se zmrazí, baňka se evakuuje a směs se opět rozmrazí. Tento cyklus se několikrát opakuje. Nakonec se baňka naplní argonem. V jiné baňce se smíchá 2,54 g TRIS a 1,27 g DMA a směs se zmrazí, baňka se evakuuje a směs se opět rozmrazí. Tento cyklus se několikrát opakuje. Nakonec se baňka naplní argonem. Přidá se 30 mg fotoiniciátoru Darocure<sup>R</sup> 1173 a směs se znovu zmrazí, baňka se evakuuje, směs se nechá roztát a baňka se naplní argonem. Obě baňky se přemístí do rukavicového manipulačního boxu s inertní atmosférou, a roztok makromerů se smísí s roztokem směsi komonomerů. Vzniklý homogenní roztok se zfiltruje a pipetuje do forem na kontaktní čočky nebo disky. Naplněné formy se ozařují 5 minut ultrafialovým světlem (emisní maximum při 360 nm). Když se formy otevřou, získané síťované čočky nebo disky se extrahují 24 hodiny ethanolom a pak se suší a následně ekvilibrují v destilované vodě. Sterilují se autoklávováním při 120 °C v roztoku chloridu sodného, pufrovaném fosfátem. Získají se čiré čočky nebo disky. Permeabilita disků vůči kyslíku je 120 jednotek barrer a absorpce vody je 3,8 % hmotnostních.

#### Příklad B33

Kontaktní čočka se připraví způsobem popsáným v příkladu B1 za použití makromerů, připraveného v příkladu A3, a následujících poměrů reagentů (v hmotnostních procentech):

Makromer A3:	33,3
DMA:	33,3
TRIS:	33,4

Čočka má Dk asi 94 a obsah vody asi 20,0 % hmotnostních. Pro srovnání jsou výsledky shrnuty v tabulce 4.

#### Příklad B34

Vysušené čočky, připravené postupy popsány v příkladu B33, se přenesou do přístroje pro plazmové potahování, ve kterém jsou povrchově upraveny směsí methan/vzduch. Přístroj a plazmové zpracování odpovídají údajům Yasudovy publikace.

Vysušené plazmově zpracované kontaktní čočky se ekvilibrují s fyziologickým solným roztokem (pufrovaným fosfátem) v nádobkách, odolných vůči autoklávování. Pak se autoklávují 30 minut při asi 120 °C. Plazmově zpracovaná autoklávovaná čočka má Dk 90 a obsah vody 21,5 %. Pro srovnání jsou výsledky shrnuty v tabulce 4.

Tabulka 4

Příklad	Povrchové zpracování	Dk(barrer)	Obsah vody(% váh.)
B33	bez zpracování	94	20,0
B34	plazmové zpracování	90	21,5

Příklad B35

Polymerace se provádí způsobem popsáním v příkladu B1 za použití komonomerní směsi o následujícím složení (v procentech hmotnostních vztaženo na celkovou váhu polymeru):

Makromer A1: 33,3

DMA: 33,3

TRIS: 33,3

Získá se opticky čirý polymer.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Makromery, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují alespoň jednu část obecného vzorce (I)



kde (a) je polysiloxanový segment,  
 (b) je polyolový segment, obsahující alespoň 4 atomy uhlíku,  
 Z je segment (c) nebo skupina  $X_1$ , ve které segment (c) je definován jako  $X_2-R-X_2$ , kde R je dvojvazný radikál organické sloučeniny, mající až 20 atomů uhlíku a každá skupina  $X_2$ , nezávisle na sobě, je dvojvazný radikál obsahující alespoň jednu karbonylovou skupinu, a kde  $X_1$  je definováno jako  $X_2$ , a kde (d) je radikál obecného vzorce (II)



kde  $P_1$  je skupina, která může být polymerována volnými radikály;  
 Y a  $X_3$  nezávisle na sobě jsou dvojvazný radikál obsahující nejméně jednu karbonylovou skupinu;  
 k je 0 nebo 1; a  
 L je vazba nebo dvojvazný radikál organické sloučeniny, mající nejvýše 20 atomů uhlíku.

2. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich je polysiloxanový segment (a) odvozen od sloučeniny obecného vzorce (III)



kde n je celé číslo od 5 do 500;

99,8-25 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou alkylové skupiny a 0,2-75 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny, alkenylové skupiny, arylové skupiny, kyanalkylové skupiny, alk-NH-alk-NH<sub>2</sub> skupiny nebo alk-(OCH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>7</sub> skupiny, ve kterých R<sub>7</sub> je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, alk je alkylenová skupina, a m a p nezávisle na sobě jsou celá čísla od 0 do 10, přičemž jedna molekula obsahuje alespoň jednu primární aminovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu.

3. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polysiloxanový segment (a) je v nich celkem 1-50 krát, lépe 2-30 krát, a zejména 4-10 krát, připojen přes skupinu Z k segmentu (b) nebo jinému segmentu (a), přičemž Z v sekvenci a-Z-a je vždy segment (c).

4. Makromery podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich je polysiloxanový segment odvozen od sloučeniny (III), ve které radikály  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  jsou celkem 1-50 krát, lépe 2-30 krát a zejména 4-10 krát, nezávisle na sobě buď terminální nebo pendentní aminoalkylové nebo hydroxyalkylové skupiny.

5. Makromery podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich je polysiloxanový segment (a) odvozen od sloučeniny (III), ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou alkylové skupiny a 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny, alkenylové skupiny, arylové skupiny, kyanalkylové skupiny, alk-NH-alk-NH<sub>2</sub> skupiny nebo alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>7</sub> skupiny.

6. Makromery podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že n je celé číslo od 5 do 400, lépe od 10 do 250, a zejména od 12 do 125.

7. Makromery podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich dva terminální radikály  $R_1$  a  $R_6$  jsou aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny.

8. Makromery podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich dva terminální radikály  $R_4$  a  $R_5$  jsou 1-50 krát, lépe 2-30 krát, a zejména 4-10 krát, pendentní aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny.

9. Makromery podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich radikály  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  a  $R_6$  jsou celkem 1-50 krát, lépe 2-30 krát a zejména 4-10 krát, nezávisle na sobě, terminální i pendentní aminoalkylové nebo hydroxyalkylové skupiny.

10. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina Z je  $X_1$ .

11. Makromery podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina  $X_1$  je dvojjazná skupina, obsahující alespoň jednu karbonylovou skupinu.

12. Makromery podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina  $X_1$  je karbonylová skupina, která sousedí ne více než dvakrát se skupinami -O-, -CONH-, -NHCO- nebo -NH-.

13. Makromery podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina  $X_1$  je karbonylová skupina, esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina, močovinová skupina nebo karbonátová skupina.

14. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina  $X_2$  má stejný význam jako skupina  $X_1$ .

15. Makromery podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina  $X_2$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina, karbonátová skupina nebo močovinová skupina.

16. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich polyolový segment b je odvozen od karbohydrátu, laktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu.

17. Makromery podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich polyolový segment b je odvozen od monosacharidu, disacharidu, trisacharidu, tetrasacharidu, oligosacharidu nebo polysacharidu; nebo od laktonu aldonové nebo uronové kyseliny, například glukonolaktonu, galaktonolaktonu, laktobionolaktonu nebo maltoheptaonolaktonu; od laktonu kyseliny glukuronové, laktonu kyseliny mannuronové nebo laktonu kyseliny iduronové; a dále například od D-glukaro-1,4:6,3-dilaktonu.

18. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to látky obecného vzorce (IV)



kde proměnné jsou definovány výše.

19. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to látky obecného vzorce (V)



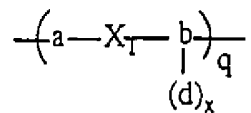
kde polysiloxanový segment (a) obsahuje q pendentních ligandů a kde

x je 0, 1 nebo 2,

q má průměrnou číselnou hodnotu 1-20, zvláště 1-10 a zejména 1-5, a kde

segmenty (b) v makromeru obecného vzorce (V) jsou spojeny (na jednu molekulu) celkem až 20ti, lépe až 15ti a nejlépe až 6ti polymerovatelnými segmenty (d).

20. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují sekci obecného vzorce (VI)



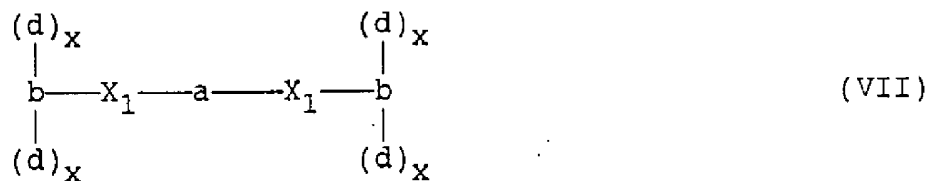
o lineární sekvenci, ve které

$x$  je 0, 1, nebo 2,

$q$  má průměrnou číselnou hodnotu 1-20, zvláště 1-10 a zejména 1-5, a kde

segmenty (b) v makromeru obecného vzorce (VI) jsou spojeny (na jednu molekulu) celkem až 20ti, lépe až 15ti a zejména 6ti polymerovatelnými segmenty (d).

21. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to látky obecného vzorce (VII)



kde  $x$  je 0, 1 nebo 2, a

průměrný počet segmentů (d) na molekulu vzorce (VII) je s výhodou v rozmezí od 2 do 5, zejména v rozmezí od 3 do 4.

22. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich polyolový segment (b) je odvozen od polyolu který nenese žádnou laktonovou skupinu a skupina Z je segment (c).

23. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich polyolový segment (b) je odvozen od 1,2-polyolů, například redukovaných monosacharidů jako mannitu, glucitu, sorbitu nebo iditu, 1,3-polyolů jako polyvinylalkoholu (PVA) odvozeného od částečně nebo zcela zhydrolysovaného polyvinylacetátu, dále amino-terminálních PVA telomerů, aminopolyolů, aminocyklodextrinů, aminomonosacharidů, aminodisacharidů, aminotrisacharidů, amino oligosacharidů, nebo aminopolysacharidů, nebo cyklodextrinových derivátů jako hydroxypropylcyklodextrinu.

24. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich polyolový segment (b); jak ilustrováno vzorcem (I), nese alespoň jeden vinylický polymerovatelný segment (d); segment (d) je připojen k segmentu (b) přes dvojvazný radikál  $X_3$  obsažený v segmentu (d), přičemž připojení se děje přes aminovou skupinu anebo hydroxylovou skupinu v segmentu (b), redukovanou o jeden vodíkový atom.

25. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich vinylický polymerovatelný segment (d) je inkorporován buď terminálně nebo pendentně s výhodou 1-20 krát, lépe 2-15 krát a zejména 2-6 krát, vztaženo na jednu molekulu makromeru podle vynálezu.

26. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich vinylický polymerovatelný segment (d) je inkorporován dle potřeby terminálně a také pendentně (jako terminální/pendentní směs) s výhodou 1-20 krát, lépe 2-15 krát a zejména 2-6 krát, vztaženo na jednu molekulu makromeru podle vynálezu.

27. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina  $P_1$  je alkenylová skupina, alkenylarylová skupina nebo alkenylarylenalkylová skupina, obsahující až 20 atomů uhlíku.

28. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina L je alkylenová skupina, arylenová skupina, nasycená dvojvazná cykloalifatická skupina mající 6 až 20 uhlíkových atomů, arylenalkylenová skupina, alkylenarylenová skupina, alkylenarylenalkylenová skupina nebo arylenalkylenarylenová skupina.

29. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina L je vazba.

30. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina Y je karbonylová skupina, esterová skupina, amidová skupina nebo urethanová skupina.

31. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich k je rovno 0.

32. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich skupina  $X_3$  je urethanová skupina, močovinová skupina, esterová skupina, amidová skupina nebo karbonátová skupina.

33. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich segment (d) je odvozen od kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové, metakryloylchloridu, 2-isokyanátoethylmetakrylátu (IEM), allylisokyanátu, vinylisokyanátu, isomerních vinylbenzylisokyanátů nebo aduktů hydroxyethylmetakrylátu (HEMA) s 2,4-tolylendiisokyanátem (TDI) nebo isoforondiisokyanátem (IPDI), obzvláště aduktů 1:1.

34. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich segment (d) je inkorporován buď terminálně nebo pendentně nebo jako terminálně/pendentní směs, 5 krát na molekulu.

35. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich R je alkylénová skupina, arylénová skupina, alkylénarylénová skupina, arylénalkylénová skupina nebo arylénalkylénarylénová skupina mající až 20 atomů uhlíku, nasycená dvojjazná cykloalifatická skupina mající 6 až 20 atomů uhlíku nebo cykloalkylénalkylencykloalkylénová skupina mající 7 až 20 atomů uhlíku.

36. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich segment (c) je odvozen od hexan-1,6-diisokyanátu, 2,2,4-trimethylhexan-1,6-diisokyanátu, tetramethylendiisokyanátu, fenylén-1,4-diisokyanátu, toluén-2,4-diisokyanátu, toluén-2,6-diisokyanátu, m- nebo p-tetramethylxylendiisokyanátu, isoforondiisokyanátu nebo cyklohexan-1,4-diisokyanátu.

37. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e



t í m, že jejich průměrná molekulární hmotnost je v rozmezí od asi 300 až 30 000, lépe v rozmezí od asi 500 do asi 20 000, ještě lépe v rozmezí od asi 800 do asi 12 000, a nejlépe v rozmezí od asi 1 000 do asi 10 000.

38. Makromery podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že jsou to sloučeniny obecného vzorce (VIII)



kde r je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7, a zejména od 1 do 3;

t je 0 nebo 1, s výhodou 1;

kde je přítomen lineární řetězec (c-a), který může ale nemusí být ukončen segmentem (b) (t = 1);

kde alespoň na jeden segment (b) je vázán segment (d);

a pro všechny segmenty (d), které jsou s výhodou vázány na segment (b), platí výše uvedené preference.

39. Makromery podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že jsou to sloučeniny obecného vzorce (IX)



kde sekvence (c-a)-(Z-b)<sub>t</sub> je připojena pendentně r krát k segmentu (a) a může ale nemusí být ukončena segmentem (b); r je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7 a nejvýhodněji od 1 do 3;

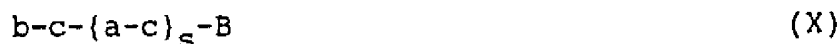
t je 0 nebo 1, s výhodou 1;

Z je segment (c) nebo skupina X<sub>1</sub>;

a kde alespoň na jeden segment (b) je vázán segment (d);

a pro všechny segmenty (d), které jsou s výhodou vázány na segment (b), platí výše uvedené preference.

40. Makromery podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že jsou to sloučeniny obecného vzorce (X)



kde s je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7 a zejména od 1 do 3;

B je segment (a) nebo (b);

a kde alespoň na jeden segment (b) je vázán segment (d);

a pro všechny segmenty (d), které jsou s výhodou vázány na segment (b), platí výše uvedené preference.

41. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to sloučeniny obecného vzorce (XI)



které mají lineární strukturu a kde

s je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7 a zejména od 1 do 3;

B je segment (a) nebo (b);

alespoň na jeden segment (b) je vázán segment (d);

t je 0 nebo 1;

a pro všechny segmenty (d), které jsou s výhodou vázány na segment (b), platí výše uvedené preference.

42. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich poměr počtu segmentů (a) a (b) je v rozmezí (a):(b) = 3:4, 2:3, 1:2, 1:1, 1:3 nebo 1:4.

43. Makromery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich celkový počet segmentů (a) a (b), eventuelně (a), (b) a (c), se pohybuje v rozmezí od 2 do 50, lépe od 3 do 30 a zejména od 3 do 12.

44. Makromery podle nároků 18 - 21, v y z n a č u j í c í s e t í m, že proměnné v nich jsou definovány takto: polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III)



ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a  $n$  je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je urethanová skupina nebo močovinná skupina,  $Y$  je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina,  $k$  je 0 nebo 1, a  $L$  je vazba nebo alkylenová skupina; a  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina.

45. Makromery podle nároků 38 - 41, v y z n a č u j í c í s e t í m, že proměnné v nich jsou definovány takto:  
polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III)



ve které 95-29 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a  $n$  je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, karbohydrátu, laktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu, za podmínky, že segment (b) je odvozen od polyolu který nenesé žádnou laktonovou skupinu, jestliže skupina  $Z$  je segment (c);

$Z$  je segment (c) nebo  $X_1$ , kde  $X_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina, a kde segment (c) znamená uspořádání  $X_2-R-X_2$ , ve kterém  $R$  je alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina nebo arylenalkylenová skupina obsahující až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojvazná cykloalifatická skupina obsahující 6 až

14 atomů uhlíku, a  $X_2$  je amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina;

(B) je segment (a) nebo segment (b) s výše uvedenými významy; a (d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , který je až 15 krát, lépe až 6 krát, terminálně anebo pendentně připojen k segmentu (b), a ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina,  $Y$  je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina,  $k$  je 0 nebo 1, a  $L$  je vazba nebo alkylenová skupina.

46. Způsob přípravy makromerů definovaných v nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že nejprve se polysiloxan, obsahující alespoň jednu primární aminoalkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu, podrobí reakci s laktonem karbohydrátu, přičemž se utvoří amidová nebo esterová vazba a vznikne sloučenina vzorce (XIIa) nebo (XIIb)



kde proměnné jsou definovány výše a

$Z$  je skupina  $X_1$ ,

načež se sloučenina (XIIa) nebo (XIIb) nechá reagovat

s nenasycenou polymerovatelnou sloučeninou vzorce (XIII)



ve které  $X_4$  je skupina koreaktivní s hydroxylovou nebo aminovou skupinou segmentu (b) za tvorby skupiny  $X_3$  v segmentu (d) podle vzorce (II),

a ve které

$X_4$  je s výhodou skupina  $-COOH$ , skupina  $-COOR_{10}$ , skupina  $-COCl$  nebo skupina  $-NCO$ , ve které

$R_{10}$  je alkylová skupina nebo arylová skupina, nesubstituovaná, nebo substituovaná nižší alkylovou skupinou nebo nižší alkoxylovou skupinou,

přičemž ostatní proměnné jsou definovány výše,

čímž vznikne makromer obecného vzorce (IV) nebo (V)



ve kterém jsou segmenty (d) inkorporovány terminálně nebo pendentně.

47. Způsob přípravy makromerů definovaných v nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polysiloxan, obsahující terminální primární aminoalkylové nebo hydroxyalkylové skupiny, podrobí reakci s dilaktonem karbohydrátu za vzniku lineárních struktur vzorce (XIV)



pro který definice a preference proměnných jsou uvedeny výše, načež sloučenina vzorce (XIV) reaguje se sloučeninou vzorce (XIII) analogicky jak je popsáno výše, přičemž vznikne makromer obecného vzorce (VI)



pro který definice a preference proměnných jsou uvedeny výše.

48. Způsob přípravy makromerů definovaných v nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že nejprve se polysiloxan (a), obsahující terminální primární aminoalkylové nebo hydroxyalkylové skupiny, podrobí reakci s difunkční sloučeninou vzorce (XV)



ve které  $X_4$  je skupina koreaktivní s hydroxylovou nebo aminovou skupinou segmentu (a) za tvorby skupiny  $X_2$  v segmentu (c),

a ve které

$X_4$  je s výhodou skupina  $-\text{COOH}$ , skupina  $-\text{COOR}_{10}$ , skupina  $-\text{COCl}$  nebo skupina  $-\text{NCO}$ , kde

$R_{10}$  je alkylová skupina nebo arylová skupina, nesubstituovaná nebo substituovaná nižší alkylovou skupinou nebo nižší alkoxylovou skupinou, a

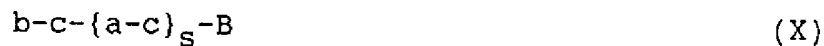
R je definováno výše, -

načež je tento intermediát podroben reakci s polyolem, který nenese žádnou laktonovou skupinu, za vzniku sloučeniny vzorce (XVI)



pro kterou jsou proměnné definovány výše,

a pak se sloučenina vzorce (XVI) nechá reagovat se sloučeninou vzorce (XIII) za vzniku makromerů vzorce (X)



kde s je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7 a zejména od 1 do 3;

B je segment (a) nebo (b);

a preferenční počet segmentů (d), vázaných na segment (b), je definován výše.

49. Způsob přípravy makromerů definovaných v nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se difunkční sloučenina vzorce (XV)



podrobí reakci s přebytkem polysiloxanu (a) za vzniku sekvence  $-\text{a-(c-a)}_r$ , ve které jsou proměnné definovány výše, načež se v druhém stupni nechá tento meziprodukt reagovat s polyolem, který nenese žádný lakton, za vzniku sloučeniny vzorce (XVII)



načež sloučenina (XVII) reaguje se sloučeninou (XIII) za vzniku



makromeru vzorce (VIII)



kde r je celé číslo od 1 do 10, s výhodou od 1 do 7, zejména od 1 do 3;

t je 0 nebo 1, zejména 1;

a kde je přítomen lineární řetězec (c-a), který může ale nemusí být ukončen segmentem (b) (t = 1);

a pro celkový počet segmentů (d), s výhodou vázaných na segment (b), platí preference uvedené výše.

50. Způsob přípravy makromerů definovaných v nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v prvním stupni lakton karbohydrátu podrobí reakci se sloučeninou vzorce (XIII) za zachování laktonové funkce, načež se meziproduct nechá reagovat s polysiloxanem obsahujícím alespoň jednu aminovou nebo hydroxylovou skupinu za vzniku sloučeniny vzorce (IV) nebo (V).



kde q je typicky 1 nebo 2,

a ostatní významy a preference jsou uvedeny výše, a segmenty (d) jsou inkorporovány terminálně nebo pendentně.

51. Sloučeniny obecného vzorce (XIIa)



kde q je větší než 1,

(a) je odvozeno od polysiloxanu, jak je definováno v hlavním nároku, a

(b) je odvozeno od dilaktonu karbohydrátu.

## 52. Sloučeniny obecného vzorce (XIIb)



kde Z, (b) a q a jejich preference jsou definovány výše, avšak za podmínky, že segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III)



kde n je celé číslo od 5 do 500;

99,8-25 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou alkylové skupiny a 0,2-75 % radikálů  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  a  $R_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny, alkenylové skupiny, arylové skupiny, kyanalkylové skupiny, skupiny alk-NH-alk-NH<sub>2</sub> nebo skupiny alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>7</sub>, ve kterých R<sub>7</sub> je atom vodíku nebo nižší alkylová skupina, alk je alkylenová skupina, a m a p nezávisle na sobě jsou celá čísla od 0 do 10, přičemž jedna molekula obsahuje alespoň jednu primární aminovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu a alespoň jednu částečně fluorovanou alkylovou skupinu.

## 53. Sloučeniny obecného vzorce (XVI)



kde segment (b) je odvozen od polyolu, který nenese žádný lakton, a definice a preference ostatních proměnných jsou uvedeny výše.

## 54. Sloučeniny obecného vzorce (XVII)



kde segment (b) je odvozen od polyolu, který nenesé žádný lakton,  
a definice a preference ostatních proměnných jsou uvedeny výše.

55. Polymery, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou polymeračním produktem alespoň jednoho makromerů, definovaného v nároku 1, a eventuelně alespoň jednoho vinylického komonomerů (a).

56. Polymery podle nároku 55, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich obsah makromerů podle nároku 1 (v procentech hmotnostních vztažených na celkovou hmotnost polymerů) je v rozmezí od 100 do 0,5 %, lépe v rozmezí od 80 do 10 %, a zejména od 70 do 30 %.

57. Polymery podle nároku 55, v y z n a č u j í c í s e t í m, že neobsahují komonomer (a).

58. Polymery podle nároku 55, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich komonomer (a) je hydrofilní nebo hydrofobní, nebo obojí.

59. Polymery podle nároku 55, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v nich komonomer (a) je C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyl-akrylát, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyl-metakrylát, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>cykloalkyl-akrylát, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>cykloalkyl-metakrylát, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>alkyl-akrylamid, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>alkyl-metakrylamid, akrylonitril, metakrylonitril, vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkanoát, alken s 2 až 18 atomy uhlíku, haloalken s 2 až 18 atomy uhlíku, styren, styren s nižšími alkylovými skupinami, vinylether s nižšími alkylovými skupinami, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>perfluoralkyl-akrylát, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>perfluoralkyl-metakrylát, nebo odpovídající částečně fluorované akryláty a metakryláty, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>perfluoralkyl-ethyl-thiokarbonylaminoethylakrylát, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>perfluoralkyl-ethyl-thiokarbonylaminoethylmetakrylát, akryloxyalkylsiloxan a metakryloxyalkylsiloxan, N-vinylkarbazol nebo ester kyseliny maleinové, kyseliny fumarové, kyseliny itakonové, kyseliny mesakonové a podobných kyselin s alkylem obsahujícím 1 až 12 atomů uhlíku.



60. Polymery podle nároku 55, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že v nich komonomer (a) je alkylakrylát, ve kterém je alkyl substituován hydroxylovou skupinou, alkylmetakrylát, ve kterém je alkyl substituován hydroxylovou skupinou, akrylamid, metakrylamid, nižší alkylakrylamid, nižší alkylmetakrylamid, ethoxylovaný akrylát a metakrylát, alkylakrylamid s nižší alkylovou skupinou substituovanou hydroxylovou skupinou, alkylmetakrylamid s nižší alkylovou skupinou substituovanou hydroxylovou skupinou, alkylvinylether s nižší alkylovou skupinou, substituovanou hydroxylovou skupinou, vinylsulfonát sodný, styrensulfonát sodný, kyselina 2-akrylamido-2-methylpropansulfonová, N-vinylpyrrol, N-vinyl-2-pyrrolidon, 2-vinyloxazolin, 2-vinyl-4,4'-dialkyloxazolin-5-on, 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, vinylicky nenasycená karboxylová kyselina mající celkem 3 až 5 atomů uhlíku, amino-(nižší alkyl)-akrylát a -metakrylát (kde termín "amino" zahrnuje rovněž kvarterní amoniovou skupinu), mono[(nižší alkylamino)-(nižší alkyl)]-akrylát a metakrylát, di[(nižší alkylamino)-(nižší alkyl)]-akrylát a -metakrylát; allylalkohol, a podobné sloučeniny.

61. Polymery podle nároku 55, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že obsahují alespoň jeden komonomer (b).

62. Polymery podle nároku 61, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že komonomer (b) v nich je allyl (met)akrylát, di(met)akrylát nižšího alkylenglykolu, di(met)akrylát poly(nižšího alkylen)glykolu, (nižší alkylen)-di(met)akrylát, divinylether, divinylsulfon, divinylbenzen, trivinylbenzen, tetramethylolpropan-tri(met)akrylát, pentaerythritol tetra(met)akrylát, bisfenol A di(met)akrylát, methylenbis(met)akrylamid, triallylftalát nebo diallylftalát.

63. Polymery, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že jsou produkty polymerace následujících složek (udáno v procentech hmotnostních, vztažených na celkovou hmotnost polymeru):

(1) 25-45 % makromeru vzorce IV, V, VI nebo VII podle nároků 18-21, kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III)



ve které 95-29 % radikálů  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  a  $\text{R}_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  a  $\text{R}_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a  $n$  je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu;

(d) je radikál vzorce (II):  $\text{X}_3\text{-L-(Y)}_k\text{-P}_1$ , ve kterém  $\text{P}_1$  je alkenylová skupina,  $\text{X}_3$  je urethanová skupina nebo močovinná skupina,  $\text{Y}$  je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina,  $k$  je 0 nebo 1, a  $\text{L}$  je vazba nebo alkylenová skupina; a  $\text{X}_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina;

(2) 25-75 % hydrofobního monomeru, a

(3) 15-40 % hydrofilního monomeru.

64. Polymery, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou produkty polymerace následujících složek (udáno v procentech hmotnostních, vztažených na celkovou hmotnost polymeru):

(1) 25-45 % makromerů vzorce (VIII), (IX), (X) nebo (XI) podle nároků 38 - 41, kde proměnné jsou definovány takto:

polysiloxanový segment (a) je odvozen od sloučeniny vzorce (III), ve které 95-29 % radikálů  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  a  $\text{R}_6$  nezávisle na sobě jsou nižší alkylové skupiny, 5-71 % radikálů  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  a  $\text{R}_6$  nezávisle na sobě jsou částečně fluorované alkylové skupiny, aminoalkylové skupiny nebo hydroxyalkylové skupiny, a  $n$  je celé číslo od 5 do 400;

polyolový segment (b) je odvozen od polyolu, karbohydrátu, monolaktonu karbohydrátu nebo dilaktonu karbohydrátu, za podmínky, že segment (b) je odvozen od polyolu který nenesé žádnou laktonovou skupinu, jestliže skupina  $\text{Z}$  je segment (c);  $\text{Z}$  je segment (c) nebo  $\text{X}_1$ , kde  $\text{X}_1$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinná skupina, a kde

segment (c) znamená uspořádání  $X_2-R-X_2$ , ve kterém R je alkylenová skupina, arylenová skupina, alkylenarylenová skupina nebo arylenalkylenová skupina obsahující až 14 atomů uhlíku, nebo nasycená dvojjazná cykloalifatická skupina obsahující 6 až 14 atomů uhlíku, a  $X_2$  je amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina;

(B) je segment (a) nebo segment (b) s výše uvedenými významy a preferencemi; a

(d) je radikál vzorce (II):  $X_3-L-(Y)_k-P_1$ , který je až 15 krát, lépe až 6 krát, terminálně anebo pendentně připojen k segmentu (b), a ve kterém  $P_1$  je alkenylová skupina,  $X_3$  je esterová skupina, amidová skupina, urethanová skupina nebo močovinová skupina, Y je karbonylová skupina, esterová skupina nebo amidová skupina, k je 0 nebo 1, a L je vazba nebo alkylenová skupina;

(2) 25 - 75 % hydrofobního monomeru a

(3) 15 - 40 % hydrofilního monomeru.

65. Výlisky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jejich podstatou je polymer podle jakéhokoliv z nároků 55 až 64.

66. Výlisky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jejich podstatou je polymer podle jakéhokoliv z nároků 55 až 64, jehož povrch je upraven plazmovou metodou v přítomnosti alkanu o jednom až šesti uhlíkových atomech a plynu, zvoleného ze skupiny obsahující dusík, argon, kyslík a jejich směsi.

67. Výlisky podle nároku 65 nebo 66, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to kontaktní čočky.

68. Výlisky podle nároku 65 nebo 66, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to měkké kontaktní čočky s obsahem vody 1 - 40 %.

69. Výlisky podle nároku 65 nebo 66, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to flexibilní kontaktní čočky, které jsou propustné pro plyny a mají nízký obsah vody (RGP).

70. Výlisky podle nároku 65 nebo 66, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou to intraokulární čočky.



71. Biomedicínské předměty, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou v podstatě složeny z polymeru podle jakéhokoliv z nároků 55 až 64.

72. Použití makromerů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tímto makromerem potáhne povrch nějakého předmětu.

73. Použití polymeru podle jakéhokoliv z nároků 55 až 64, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se se tímto polymerem potáhne povrch nějakého předmětu.

74. Použití makromerů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se z něho vyrobí výlisky.

75. Použití makromerů podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se z něho vyrobí kontaktní čočky.

76. Rohovkové implantáty, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou v podstatě složeny z polymeru podle jakéhokoliv z nároků 55 až 64.

77. Rohovkové implantáty podle nároku 76, které mohou být použity pro chirurgickou implantaci na rohovku nebo do rohovky teplokrevných živočichů, přičemž v oblasti oční osy mají tyto implantáty optické vlastnosti, zlepšující ostrost vidění, jsou dostatečně propustné pro složky tkáňové tekutiny o molekulární hmotnosti vyšší než 10 000 Daltonů, a zároveň umožňují průtok tkáňové tekutiny z buněk vně implantátu k buňkám uvnitř implantátu, a jejich poréznost v oblasti nad oční osou je taková, že sice umožňuje průtok složek tkáňové tekutiny, ale vylučuje prorůstání oční tkáně do implantátu.

78. Rohovkové implantáty podle nároků 76 nebo 77, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou potaženy jednou nebo více složkami, které podporují růst tkáně v sousedství implantátu anebo podporují adhesi buněk k implantátu.

79. Rohovkové implantáty podle jakéhokoliv z nároků 76 až 78, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poréznost implantátu je dána velkým množstvím pórů, jejichž velikost postačuje k tomu, aby se zajistil průtok proteinových složek tkáňové tekutiny o molekulové hmotnosti vyšší než 10 000 Daltonů implantátem, ale zamezuje prorůstání tkáně do implantátu.

80. Rohovkové implantáty podle nároku 79, v y z n a č u j í c í s e t í m, že většina pórů má průměr 15 nanometrů až 0,5 mikrometru, zejména 150 nanometrů až 0,5 mikrometru.

81. Substráty pro kultivaci buněk, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestávají z polymeru podle jakéhokoliv z nároků 55 až 64.

82. Medicinální implantáty, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestávají z polymeru podle jakéhokoliv z nároků 55 až 64.

83. Použití makromerů podle nároku 1 při výrobě rohovkových implantátů, buněčných substrátů nebo medicínálních implantátů.