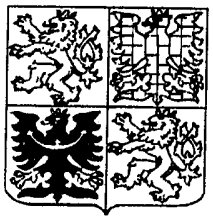
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 27.04.95

(32) 02.05.94, 11.04.95

(31) 94/1360, 95/1068

(33) CH, CH

(40) 12.02.97

(21) 3186-96

(13) A3

6(51)

C 09 D 4/06
C 08 F 291/00
G 01 N 31/22

(71) CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;

(72) Barnard Steven, Wellesley Hills, MA, US;
Rouilly Marizel, Gipf-Oberfrick, CH;

(54) Polymerizovatelná kompozice a její použití

(57) Kompozice obsahující a) alespoň jeden olefinický monomer A), b) alespoň jeden polymer alespoň jednoho olefinického monomeru, c) indikátorové barvivo, na jehož základní strukturu je kovalentně navázána přímo nebo přes můstkovou skupinu olefinicky polymerizovatelná skupina, d) alespoň jedno alespoň diolefinické zesíťovadlo a e) účinné množství iniciátoru polymerace. Polymery z této kompozice jsou vhodné jako membrány optických čidel pro detekti iontů a plynů.

3186-96
174303/KB
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.
DOŠLO 30. X. 96
č.j. 79310

Polymerizovatelná kompozice a její použití

Oblast techniky

Vynález se týká kompozice obsahující a) alespoň jeden olefinický monomer A), b) polymer olefinického monomeru, c) indikátorové barvivo, na jehož základní strukturu je navázána kovalentně přímo nebo přes můstkovou skupinou olefinická polymerizovatelná skupina, d) alespoň jedno alespoň diolefinické zesíťovadlo a e) alepoň jeden iniciátor polymerace, dále se týká polymerů z této kompozice, materiálů povlečených tímto polymerem a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Pat. spis WO 88/05533 popisuje membrány čidel, které mohou být kopolymery vinylicky substituovaných barevných indikátorů a akrylamidů nebo methakrylamidů. Kopolymery jsou vyrobeny přímo na optickém nosičovém materiálu, například skleněném vláknu, například namáčením skleněného vlákna do směsi monomerů, vyjmutím skleněného vlákna a poté polymerací vrstvy. Povrch skleněných vláken je předem aktivován akrylamidy, takže polymer je vázán k povrchu prakticky kovalentní vazbou. Získají se tak membrány, na kterých je imobilizován barevný indikátor, ze kterých se barvivo vázané na polymer skutečně nemůže vymýt. Nevýhodnou popsaných membrán je zvláště to, že tloušťka jejich vrstvy je závislá na zvolené kopozici a její viskozitě a nemůže být cíleně řízena, což má nepříznivý důsledek na dobu odezvy a citlivost. Použitelné membrány se proto dají získat pouze náhodně v závislosti na konzistenci zvolených monomerů.

Patentový spis WO 93/07483 popisuje čidla pro indikaci hodnoty pH, ve kterých je indikátorové barvivo kovalentně vázáno na hydrofilní polymerní membránu, aby se zabránilo jeho smytí

během užití. Imobilizace je provedena následným zpracováním membrány rozpuštěným barevným indikátorem obsahujícím funkční skupiny, které jsou schopné reakce s funkčními skupinami polymerní membrány. Navíc je možno použít pro membránu pouze určité připravené polymery, jejichž mechanické a fyzikální vlastnosti nemohou být selektivně adaptovány podle zamýšleného užití. Způsob výroby je ve své podstatě spojen s vysokým stupněm odchylek v kvalitě produktu (například v množství barevného indikátoru), které činí kontinuální produkci a aplikaci ve standardních systémech obtížnou nebo nemožnou.

Analytica Chimica Acta, 276 (1993) na str. 347-352 uvádějí elektrochemické čidlo, které obsahuje na měřící elektrodě iontově senzitivní membránu, která sestává ze zesíťovaného methylakrylátového polymeru získaného v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu. Nejsou zde zmíněny vlastnosti pro použití do optického iontového čidla a pro tuto měřící metodu není ani požadována ani popsána imobilizace indikátorového barviva.

Podstata vynálezu

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že polymery z hydrofilních olefinických monomerů A) obsahující homo- nebo kopolymer stejného monomeru A) nebo hydrofilního/ních monomeru/rů B) odlišného/ných od A) a olefinicky substituovaný barevný indikátor se výborně hodí pro výrobu membrán pro optická čidla pro zjišťování iontů nebo plynů, například kyslíku nebo oxidu uhličitého. Membrány mají vynikající mechanickou pevnost a barevný indikátor je kovalentně vázán na polymerní kostru, a proto nemůže být smyt měřeným roztokem, což celkově zajišťuje dlouhou dobu životnosti. Membrány vykazují nezbytnou optickou transparentnost jako výsledek neočekávaně homogenní konzistence.

Požadovaný stupeň hydrofility může být dosažen cíleně tak, že zvláště pro optickou detekci pH může být interval měření pH předem určen výběrem množství hydrofilních mononomerů a polymerů. Další velkou výhodnou je ekonomický výrobní způsob, například "spin casting", který může být užit pro povlékaní nosičového materiálu, protože viskozita polymerizovatelné kompozice může být upravena nebo přizpůsobena výrobní technologii volbou druhu a množství hydrofilního polymeru. Navíc je možno pro masovou výrobu aplikovat ekologicky nejvýhodnější výrobní proces, neboť může být užit vodný povlékací roztok a polymerace může proběhnout přímo na nosičovém materiálu. Tak je dosaženo vysokého stupně konformity výroby, zvláště ve vztahu k tloušťce vrstvy, dokonce v případě velmi tenkých vrstev, takže je obecně dostatečná standardní kalibrace a, pokud mají být čidla vyměněna, další kalibrace není nutná. Navíc je možno produkovat velmi tenké, ale současně uniformní vrstvy. Polymerizovatelná kompozice má dostatečnou stabilitu při skladování a jako taková může být předmětem obchodu. Polymery kompozice překvapivě tvoří síť, ve které jsou pevně vsazeny polymerní molekuly monomeru A), jako by pronikly síť. Je překvapivé, že nedochází k oddělení, ale naopak distribuce polymerních molekul je jednotná, takže polymer je homogenní látka.

Vynález se týká kompozice obsahující

a) alespoň jeden olefinický monomer A),

b) alespoň jeden polymer alespoň jednoho olefinického monomeru,

c) indikátorové barvivo, na jehož základní strukturu je kovalentně navázána přímo nebo přes můstkovou skupinu olefinicky polymerizovatelná skupina,

d) alespoň jedno alespoň diolefinické zesíťovadlo a

e) účinné množství iniciátoru polymerace.

Požadované vlastnosti membrány se mohou lišit a mohou být upraveny v širokém rozmezí pomocí výběru monomeru A) a polymerní složky b) a jejich kombinací. Pro optickou detekci iontů a pro měření pH ve vodném mediu jsou obecně výhodné hydrofilní membrány. Hydrofilní charakter může být dosažen výběrem a množstvím hydrofilního monomeru A), výhodně ve směsi s hydrofobními monomery, a jejich kvantitativními poměry, a výběrem a množstvím polymerní složky b) a její hydrofilností, která je dána obsahem hydrofilních a/nebo hydrofobním monomerů. Při optické detekci plynů v mediích, která mohou být kapalná, jako je například krev, je obecně dávána přednost hydrofobním membránám, které mohou být získány a upraveny jako výše uvedené, ale s užitím hydrofobních monomerů A) a polymerní složky b). Hydrofilní a hydrofobní monomery a polymery mohou být také kombinovány, pokud je to žádoucí, s jinými hydrofilními a/nebo hydrofobními monomery a polymery za účelem získání požadovaných vlastností.

Pojem "hydrofilní" může znamenat rozpustnost ve vodě alespoň 1% hmotnostní, výhodně alespoň 10% hmotnostních, zvláště výhodně alespoň 20% hmotnostních, výhodněji alespoň 40% hmotnostních a nejvýhodněji alespoň 50% hmotnostních, přičemž procentické vyjádření je vztaženo na hmotnost roztoku.

Polymerní složka b) může obsahovat alespoň jeden monomer identický s A), alespoň jeden monomer B), který je odlišný od A), nebo směs těchto monomerů. Ve výhodném provedení je polymerní složka b) složena převážně, výhodně pouze, z monomeru A).

Hydrofilní olefinické monomery A) a/nebo B) mohou být přítomny v množství od 5 do 95% hmotnostních, výhodně od 10 do 90% hmotnostních, zvláště výhodně od 10 do 80% hmotnostních a

výhodněji od 20 do 70% hmotnostních, vztaženo na hmotnost kompozice. Totéž platí pro hydrofobní monomery nebo směsi hydrofobních a hydrofilních monomerů.

Hydrofilní homo- nebo kopolymerní složka b) může být přítomna v množství od 95 do 5% hmotnostních, výhodně od 90 do 10% hmotnostních, zvláště výhodně od 90 do 20% hmotnostních a výhodněji od 80 do 30% hmotnostních, vztaženo na hmotnost kompozice. Totéž platí pro hydrofobní polymery nebo polymery složené ze směsí hydrofobních a hydrofilních monomerů.

Indikátorové barvivo může být přítomno v množství od 0,01 do 10% hmotnostních, výhodně od 0,1 do 5% hmotnostních a zvláště výhodně od 0,5 do 3% hmotnostních.

Iniciátor polymerace může být přítomen v množství od 0,1 do 20% hmotnostních, výhodně od 0,5 do 10% hmotnostních a zvláště výhodně od 1 do 8% hmotnostních.

Kompozice podle vynálezu obsahuje zesíťovadlo, například v množství od 0,1 do 30% hmotnostních, výhodně od 0,5 do 20% hmotnostních, zvláště výhodně od 0,5 do 10% hmotnostních a výhodněji od 0,5 do 5% hmotnostních.

Číselné hodnoty hmotnostního procentického vyjádření jsou vždy v součtu 100%.

Monomery A) a B) jsou výhodně vybrány ze skupiny olefinů substituovaných alspoň jedním hydrofilním radikálem. Hydrofilní radikál/ly je/jsou vybrán/ny výhodně například ze skupiny obsahující pyrrolidonyl, amino, primární amino, sekundární amino, odpovídající amoniový a hydroxylový radikál, každý vázán

přímo nebo prostředictvím můstku k olefinické skupině. Můstkem mohou být skupiny -C(O)-, -C(O)-O-alkylen-, -C(O)-NH-alkylen-, -C(O)-O-(C_2-C_6aklylen-O)$_{1\ až\ 12}$-C_2-C_6alkylen-, -C(O)-NH-(C_2-C_6 alkylen-O)$_{1\ až\ 12}$-C_2-C_6alkylen- nebo -O-alkylen. Acidické hydrofilní skupiny, například -C(O)OH, mohou být také přítomny ve formě solí, například ve formě solí alkalických kovů nebo soli kovů alkalických zemin.

Hydrofilní monomery A) nebo B) mohou odpovídat například vzorci I

$$R_1R_2C=CR_3-Z \qquad (I)$$

kde R_1, R_2 a R_3 jsou nezávisle na sobě vodík nebo hydrofobní substituent a Z je hydrofilní radikál.

Hydrofobním substituentem může být například alkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, výhodně alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, výhodně s 1 až 6 atomy uhlíku, halogenovaný alkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, výhodně s 1 až 6 atomy uhlíku, fenyl, halogenovaný fenyl, například chlorfenyl, alkylfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylu, alkoxyfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, esterová skupina karboxylové kyseliny mající celkově od 2 do 20 atomů uhlíku, -CN, F nebo Cl.

Ve výhodném provedení představují ve vzorci I R_1 a R_2 vodík a R_3 je vodík nebo methyl.

Hydrofilní radikál může být například -OH, -O-(C_2-C_{12}alkylen)-OH a výhodně -O-(C_2-C_6alkylen)-OH, -C(O)-NH_2, -C(O)-NH-(C_2-C_{12}alkylen)$_2$-OH a výhodně -C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen)$_2$-OH, -C(O)-N-(C_2-C_{12}alkyken)$_2$-OH a výhodně -C(O)-N-(C_2-C_6alkylen)$_2$-OH, -C(O)-NH-C_1-C_{12}alkyl a výhodně -C(O)-NH-C_1-C_6alkyl,

$-C(O)-N-(C_1-C_{12}alkyl)$ a výhodně $-C(O)-N-(C_1-C_6alkyl)_2$, pyrrolidonyl, $-C(O)-NH-C_1-C_{12}alkylen-NH_2$ a výhodně $-C(O)-NH-C_1-C_6alkylen-NH_2$, $-C(O)-NH-C_1-C_{12}alkylen-NH-C_1-C_6alkyl$ a výhodně $-C(O)-NH-C_2-C_6alkylen-NH-C_1-C_4alkyl$, $-C(O)-NH-C_1-C_{12}alkylen-N-(C_1-C_6\ alkyl)_2$ a výhodně $-C(O)-NH-C_2-C_6alkylen-N-(C_1-C_4alkyl)_2$ nebo $-C(O)-O-(C_2-C_{12}alkylen)-OH$ a výhodně $-C(O)-O-(C_2-C_6alkylen)-OH$, nebo $-C(O)-O-(C_2-C_6alkylen-O)_{1\ až\ 12}-C_2-C_6alkylen-OH$ nebo $-C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen-O)_{1\ až\ 12}-C_2-C_6alkylen-OH$ mající stejné nebo odlišné alkylen-O-radikály, které jsou výhodně přítomné 1 až 6 krát, výhodně 1 až 4 krát, a alkylen je výhodně ethylen, 1,2- nebo 1,3-propylen nebo 1,4-butylen.

Jako příklady monomerů A lze uvést vinylalkohol, hydroxy-C_2-C_6alkylvinylethery, akrylamid, methakrylamid, methylakrylamid, methylmethakrylamid, ethylakrylamid, ethylmethakrylamid, n- nebo iso-propylakrylamid, n- nebo iso-propylmetakrylamid, n-, iso- nebo terc.butylakrylamid, n-, iso- nebo terc.butylmethakrylamid, dimethylakrylamid, dimethylmethakrylamid, diethylakrylamid, diethylmethakrylamid, di-n-nebo di-iso-propylakrylamid, di-n- nebo di-iso-propylmetakrylamid, di-n-, di-iso- nebo di-terc.butylakrylamid, di-n-, di-iso- neob di-terc.butyl-methakrylamid, pyrrolidon, hydroxyethylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,2-propylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,3-propylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,2-butylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,3-butylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,4-butylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,2-pentylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,3-pentylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,4-pentylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,5-pentylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,2-hexylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,3-hexylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,4-hexylakrylát a methakrylát, hydroxy-1,5-hexylakrylát a methakrylát, hydroxyethylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,2-

propylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,3-propylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,2-butylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,3-butylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,4-butylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,2-pentylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,3-pentylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,4-pentylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,5-pentylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,2-hexylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,3-hexylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,4-hexylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,5-hexylakrylamid a methakrylamid, hydroxy-1,6-hexylakrylamid a methakrylamid, hydroxypolyoxyalkylenvinylether, hydroxypolyoxyalkylenakrylát nebo methakrylát.

Polymerní složka b) výhodně obsahuje alespoň jeden identický monomer A) složky a) nebo monomer B) odlišný od monomeru A), nebo směs těchto monomerů. V případě kopolymeru polymer obsahuje odlišné monomery A), nebo monomery A) a monomery B). Homopolymery jsou složeny z monomerů A) nebo z monomerů B). Ve výhodném provedení kompozice podle vynálezu je polymerní složka b) složena z monomeru A) vybraného ze stejné skupiny monomerů A) a je stejná nebo odlišná, jedná se například o skupinu akrylátů a/nebo methakrylátů, akrylamidů a/nebo methakrylamidů, vinylalkoholů a/nebo hydroxyalkylvinyletherů, pyrrolidonu a styrenu. Ve velmi výhodném provedení kompozice podle vynálezu se polymerní složka b) skládá ze stejných monomerů A), které jsou užity jako monomer A).

Některé zvláště výhodné kombinace hydrofilních monomerů a polymerů jsou vinylpyrrolidon/pyrrolidon, akrylamid/polyakrylamid, akrylamid/polymethakrylamid, methakrylamid/polyakrylamid, ethylakrylamid/polyethylakrylamid, propylakrylamid/polypropylakrylamid, terc.butylakrylamid/polyterc.butylakrylamid,

terc.butylakrylamid/polyakrylamid,
terc.butylakrylamid/polymethakrylamid,
hydroxyalkylvinylether/polyhydrodroxylalkylvinylether,
hydroxyethylmethakrylát/polyhydroxyethylmethakrylát,
hydroxyethylmethakrylát/polyhydroxyethylakrylát, hydroxy-n-propylmethakrylát/polyhydroxy-n-propylmethakrylát, hydroxy-isopropylmethakrylát/polyhydroxyisopropylmethakrylát, hydroxy-n-butylmethakrylát/polyhydroxy-n-butylmethakrylát, hydroxy-n-pentylmethakrylát/polyhydroxy-n-pentylmethakrylát, hydroxy-n-hexylmethakrylát/polyhydroxy-n-hexylmethakrylát.

Hydrofobní monomery A) nebo B) mohou odpovídat například vzorci III

$$R_6R_7C=CR_8-Y \qquad (III)$$

kde R_6, R_7 a R_8 jsou nezávisle na sobě vodík nebo hydrofobní substituent, a Y je hydrofobní radikál.

Hydrofobní substituenty mohou být, například, alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy, alkoxyskupina s 1 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně s 1 až 6 uhlíkovými atomy, halogenovaný alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně s 1 až 6 uhlíkovými atomy, fenyl, halogenovaný fenyl, například chlorfenyl, alkylfenyl s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylové části, alkoxyfenyl s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylové části, esterová skupina karboxylové kyseliny o celkovém počtu 2 až 20 uhlíkových atomů, -CN, F nebo Cl.

Hydrofobní radikál Y může být radikál stejný jako radikály uvedené jako R_6 až R_8. Výhodně je radikál Y alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy, alkoxyskupina s 1 až 6 uhlíkovými atomy, fenyl,chlorfenyl, alkylfenyl s 1 až 4 uhlíkovými atomy v

alkylové části, alkoxyfenyl s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylové části, esterová skupina karboxylové kyseliny o celkovém počtu 2 až 10 uhlíkových atomů, -CN, a Cl.

Ve výhodném provedení je ve vzorci III R_6 a R_7 vodík a R_8 je vodík nebo methyl.

Jako některé výhodné kombinace hydrofobních monomerů a polymerů lze uvést styren/polystyren,
methylakrylát/polymethylakrylát,
methylmethakrylát/polymethylmethakrylát,
vinylethylether/polyvinylethylether,
akrylonitril/polyakrylonitril a akrylonitril/polystyren.

Polymerní složka b) může mít střední molekulovou hmotnost od 1000 do 1 000 000 daltonů, výhodně od 10 000 do 500 000 daltonů, stanoveno gelovou permeační metodou za užití standardních polymerů o známé molekulové hmotnosti.

Indikátorové barvivo je výhodně fluorofor pro detekci změny emisí záření, například fluorescence.

Indikátorové barvivo může mít vzorec II

$$R_4HC=CR_5-(X)_q-barvivo \qquad (II)$$

kde
R_4 je methyl a R_5 je vodík nebo
R_5 je methyl a R_4 je vodík
q je 0 nebo 1
X je můstková skupina a
barvivo je monovalentní radikál indikátorového barviva.

Ve výhodném provedení je R_4 vodík a R_5 je vodík nebo methyl.

Ve výhodém provedení je q rovno 1.

Můstková skupina X může být například -O-, -NH, -NH-C_1-C_4alkyl-, -C(O)-O-, -C(O)-NH-, -C(O)-NH-C_1-C_4alkyl-, -NH-(CO)-O-, -O-C(O)-NH-, -C(O)-O-C_2-C_{12}alkylen-O-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}alkylen-O-C(O)-, -C(O)-O-C_2-C_{12}alkylen-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}alkylen-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}alkylen-C(O)-NH-, -NH-C(O)-O-C_2-C_{12}alkylen-O-C(O)-, -C(O)-O-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-, -C(O)-O-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen-NH-, -C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen-NH-, -C(O)-NH-(C_2- C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-CH_2-C(O)-NH-.

Výhodná můstková skupina je -C(O)-NH-, -C(O)-O-(CH_2CH_2-O)$_{1 \text{ až } 6}$-, -C(O)-NH-(CH_2CH_2-O)$_{1 \text{ až } 6}$-CH_2C(O)-NH-, -C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 6}$-C_2-C_6alkylen-NH- a -C(O)-NH-C_2-C_{12}alkylen-C(O)-NH-.

Barevný indikátor může být indikátor, který mění svou absorpci nebo emisi pod vlivem testovaného vzorku, a tak poskytuje měřitelný signál. Zvláště výhodná jsou fluorescenční barviva (flororofory), například vybraná ze skupiny xanthenů a benzoxanthenů (například fluorescein, halogenované fluoresceiny, seminafofluorosceiny, seminaftorhodafluory, 2,4-benzfluorescein, 3,4-benzfluorescein, izomery benzrhodaminu a substituované deriváty, izomery benzchromogenu a substituované deriváty), akridinů (například akridin, 9-amino-6-chloroakridin), akridonů (například 7-hydroxyakridon, 7-hydroxybenzakridon), pyrenů (například 8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonová kyselina), kumarinů (například 7-hydroxykumarin, 4-chloromethyl-7-hydroxykumarin), konjugovaných kyaninových barviv a komplexních sloučenin s kovy, jako jsou například

porfyriny platiny. Fluorescenční barviva jsou modifikována olefinickou funkční skupinou, aby byla schopna vazby na polymer.

Zvláště výhodné fluorofory jsou 3- nebo 4-akryloylaminofluorecein a 3- nebo 4-methakryloylaminofluorescein.

Je známa široká řada absorpčních barviv pro čidla. Příkladem je methylová violeť, krystalová violeť, oxalát malachitové zeleně, methylová zeleň, chinaldinová červeň, 4-fenylazodifenylamin, thymolová modř (thymolsulfonftalein), metakresolový nach, oranž IV, benzopurpurin 4B, N,N-dimethyl-p-(m-tolylazo)amin, bromfenolová modř, konžská červeň, methyloranž, bromkresolová zeleň, resazurin, 4-fenylazo-1-naftylamin, ethylová červeň, resorcinová modř, alizarinová červeň S, bromkresolový nach, chlorfenolová červeň, alizarin, bromthymolová modř, brilantní žluť, fenolová červeň, neutrální červeň, kresolová červeň, metakresolový nach, thymolová modř, o-kresolftalein, p-naftolbenzein, fenolftalein, thymolftalein, alizarinová žluť R, kurkumin, alizain. Absorpční barviva jsou modifikována olefinickou funkční skupinou, aby byla schopna vazby na polymer.

Vhodné funkční skupiny pro navázání na uhlíkový atom olefinické skupiny (přímo nebo prostřednictvím můstkové skupiny) jsou například, -OH, $-NH_2$,$-NH-C_1-C_4$alkyl, $-C(O)OH$, $-C(O)Cl$, $-SO_2Cl$, $-C(O)-NH_2$, $-C(O)-NH-CH_2CH_2-OH$, $-C(O)-O-CH_2CH_2-OH$, $-C(O)-NH-CH_2CH_2-NH_2$, $-C(O)-O-CH_2CH_2-NH_2$, $-NH-C(O)-CH_2OH$, CH_2I, $-CH_2Br$, $-CH_2Cl$,-NCS, -NCO, $-N_3$ a estery kyseliny jantarové. Vinyl nebo methylvinyl je vhodný pro přímé navázání. Indikátorové barvivo může být také navázáno přímo nebo prostřednictvím můstkové skupiny na atom dusíku nesubstituované nebo substituované maleinimidylové skupiny.

Vhodná zesíťovací činidla jsou například estery kyseliny akrylové nebo methakrylové nebo amidy polyolů, výhodně dilolů až tetraolů, nebo polyaminy, výhodně diaminy až tetraaminy. Alifatické a cykloalifatické dioly a diaminy jsou výhodné. Tato zesíťovadla jsou známa a mnoho je jich popsáno v literatuře. Jako příklad polyolů lze uvést alkylendioly, jako je ethylenglykol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, diethylenglykol, polyalkylendioly a výhodně alkylendioly s 2 až 6 uhlíkovými atomy v alkylové části mající od 3 do 100 alkylendiolových jednotek, například polyethylenglykoly, polypropylenglykoly, polybutylenglykoly a polyethylen-propylenglykoly, 1,1,1-trihydroxymethylethan nebo 1,1,1-trihydroxymethylpropan, pentaerythritol a dipentaerythritol. Jako příklady polyaminů lze uvést ethylendiamin, 1,3-propandiamin, 1,4-butandiamin, 1,6-hexyndiamin, dietylentriamin a triethylentetramin. Jiná známá zesíťovadla jsou například divinylbenzen a bis(dimethylmaleinimidyl)alkyleny, například methylen nebo 1,2-ethylen-bis(dimethylmaleinimidyl).

Jako příklad lze také uvést amid kyseliny N,N'-methylen-bis-akrylové, amid kyseliny N,N'-ethylen-bis-akrylové, amid kyseliny N,N'-propylen-bis-akrylové, bismethakrylát ethylenglykolu, bismethakrylát propylenglykolu, bismethakrylát butylenglykolu, bismethakrylát hexylenglykolu a polyethylenglykolbismethakryláty polyethylenglykolů majících průměrnou molekulovou hmotnost od 200 do 3000.

Kompozice podle tohoto vynálezu obsahuje iniciátor polymerace, který může být aktivován termicky nebo působením záření. Příklady termicky aktivovaných iniciátorů jsou iniciátory tvořící radikály, například organické azosloučeniny, peroxosloučeniny a peroxodisulfáty. Jako příklad lze uvést

α,α'-azo-bisisobutyronitril nebo peroxodisulfát amonný. Příklady iniciátorů, které mohou být aktivovány zářením, například UV zářením, které může být výhodně kombinováno se senzifikátory, jsou benzofenony, xanthony, thioxanthony, α-sec.aminoacetofenony a α-hydroxyacetofenony.

Složky kompozice podle vynálezu jsou známé nebo mohou být připraveny známými nebo analogickými způsoby. Indikátorová barviva s funkčními skupinami jsou známá nebo mohou být připravena a modifikována činidly, která tvoří můstkové skupiny, známými nebo analogickými způsoby. Akrylamid aminofluoresceinu je komerčně dostupný. Deriváty rhodaminů s karboxyalkylovými skupinami jsou například popsány T. Wernerem a kol. v Journal od Fluorescence, vol.2, No.2, str. 93-98 (1992). Z karboxylových skupin lze podle potřeby vytvářet funkční deriváty známým způsobem (amidy, aminy atd.). Kompozice podle vynálezu může obsahovat aditiva pro zlepšení zpracovatelnosti, například ztekucovadla, činidla zvyšující či snižující viskozitu a rozpouštědla.

Obecně je výhodný přídavek rozpouštědla nebo ředidla nebo směsi rozpouštědel. Výhodná jsou polární a zvláště výhodná protická rozpouštědla. Jako příklady takových rozpouštědel a ředidel mohou být uvedeny: voda; estery, jako je ethylacetát; ethery, jako jsou diethylether, dipropylether, diisopropylether, dibutylether, terc.butylmethylether, ethylenglykolmonomethylether, ethylenglykolmonoethylether, ethylenglykoldimethylether, dimethoxydiethylether, tetrahydrofuran nebo dioxan; ketony, jako jsou aceton, methylethylketon nebo methylisobutylketon; alkoholy, jako jsou methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, ethylenglykol nebo glycerol; amidy, jako je N,N-dimethylformamid,

N,N-diethylformamid, N,N-dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon nebo triamid kyseliny hexamethylfosforečné; nitrily, jako jsou acetonitril nebo propionitril; a sulfoxidy, jako je dimethylsulfoxid. Výhodnými rozpouštědly jsou voda, alkanoly a amidy N-dialkylovaných karboxylových kyselin.

Kompozice podle vynálezu je velmi vhodná pro povlékání nosičových materiálů, zvláště nosičů, které mají být transparentní. V souladu s obvyklými metodami povrchové úpravy je vrstva polymerizována způsobem o sobě známým po nanesení a výhodně po odstranění použitého rozpouštědla. Povlečný materiál je zvláště vhodý pro výrobu čidel. Kompozice podle vynálezu se výtečně hodí pro výrobu membrán pro optická čidla.

Vynález se také týká metody povlékání nosičového materiálu, kdy kompozice podle vynálezu je aplikována alespoň na jednu část povrchu nosičového materiálu, kde je výhodně odstraněno rozpouštědlo, a vrstva je podrobena polymeraci.

Za účelem zlepšení přilnavosti mohou být nosičové materiály předem ošetřeny promotory adheze. Z téhož důvodu je také možno zpracovat nosičový materiál plazmou za účelem vytvoření funkčních skupin na jeho povrchu. Za účelem získání zvláště velkého stupně přilnavosti může být povrch také obohacen skupinami schopnými kopolymerace. Známými promotory adheze pro sklo jsou například triethoxyglycidyloxysilan, 3-azidopropyltriethoxysilan nebo 3-aminopropyltriethoxysilan. Takto zpracovaný povrch může být dále modifikován, například pomocí O-(N-sukcinimidyl)-6-(4'-azido-2'-nitrofenylamino)-hexanoátu. Bylo prokázáno, že je zvláště výhodné zpracovat povrch pomocí silanů esterů ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin, například

3-trimethoxysilylpropylesterem, neboť při polymeraci může být vrstva kovalentně ukotvena na povrchu. Známými technikami povlékání je například nátírání, ponoření, nanášení stíracím nožem, sprejové nanášení, stříkání, závěsové stříkání,nebo výhodně rotační nástřik nebo rotační povlékání. Je zvláště výhodné, že samotné povlékání může být prováděno ve vodném roztoku a v takovém případě může být použita řada rotačních technik.

Vynález se také týká nosičového materiálu, kde je aplikována alespoň na část povrchu vrstva kompozice podle vynálezu.

Vynález se také týká nosičového materiálu, kde je aplikována alespoň na část povrchu vrstva polymerní vrstva kompozice podle vynálezu. Polymerní vrstvy jsou opticky transparentní, a proto jsou zvláště vhodné pro optické detekční metody.

Vynález se také týká optického čidla, které má polymerní vrstvu kompozice podle vynálezu aplikovanou alespoň na části povrchu. V tomto provedení vynálezu není výhodně v hydrofilní polymerní vrstvě pro stanovení pH přítomen žádný proton-senzitivní fluorofor.

Vynález se také týká použití čidel podle vynálezu pro optické stanovení iontů a plynů (například O_2 nabo CO_2 v krvi). V tomto provedení vynálezu není výhodně v hydrofilní polymerní vrstvě pro stanovení pH přítomen žádný proton-senzitivní fluorofor.

Vynález se také týká polymeru získaného z kompozice podle vynálezu, výhodně ve formě samonosného filmu, který může být přímo užit jako optické čidlo. Takovéto polymery mohou být

získány například odstraněním vrstvy z nosičového materiálu nebo prostřednictvím polymerace ve formách.

Co se týče geometrických tvarů, může se nosičový materiál do značné míry lišit, například může být ve formě vláken, válečků, kuliček, kvádrů či kostek. Také jsou možné průtočné systémy, ve kterých je možnost kontinuálního nebo postupného měření. Výhodná jsou planární čidla. Nosičový materiál je výhodně transparentní. Může to být například anorganické sklo nebo transparentní umělé hmoty, jako jsou polykarbonáty, polyestery, polyamidy nebo polyakryláty nebo polymethakryláty. V jiném výhodném provedení je nosičový materiál optického čidla transparentní a výhodně obsahuje sklo nebo transparentní polymer.

Planární čidla mohou mít jakýkoli vnější tvar, například mohou být čtvercová, pravoúhlá nebo kruhová. Mohou mít plošnou velikost od 0,01 do přibližně 50 cm^2, výhodně od 0,02 do 10 cm^2. Měřící oblast čidla může mít plochu například menší než 5 mm^2, výhodně menší nebo rovnou 2 mm^2. Měřící oblast může být identická se zcela povlečeným povrchem čidla. Výhodně je povlak proveden oboustraně ale odděleně.

Tloušťka polymerní vrstvy b) může být například od 0,01 do 50 μm, výhodně od 0,1 do 25 μm a zvláště výhodně od 0,1 do 10 μm.

Pro výše uvedená provedení vynálezu platí stejná doporučení, jaká jsou uvedena pro kompozici podle vynálezu.

Polymerace kompozice podle vynálezu může být provedena za užití termických iniciátorů při zvýšené teplotě, například od 40 do 200°C a výhodně od 50 do 150°C. Fotopolymerizace může být prováděna při pokojové teplotě. Výše uvedená zvýšená teplota

může být užita pro zvýšení rychlosti reakce. Polymery mohou být připraveny také plazmovou polymeací.

Pro účely určování kationtů nebo aniontů je také možno připojit ionofory, které v kontaktu s analyzovaným roztokem vykazují jako výsledek interakce s indikátorovým barvivem změnu absorpce nebo emise ve formě měřitelného signálu, čímž umožňují optické stanovení. V těchto systémech se zpravidla užívá solí, jako jsou tetrafenylborát, a výhodně také pufrů. Jestliže je indikátorové barvivo citlivé na protony, může být tato citlivost využita přímo k určení hodnot pH nebo nepřímo při reakcích spojených se změnou pH pro stanovení iontů (aniontů nebo kationtů kovů). Stanovení draslíku je popsáno například T. Wernerem a kol v Journal of Fluorescence, vol. 2, No. 2, strany 93 až 98 (1992) a může být provedeno analogicky k tomuto způsobu. Stanovení pH za užití dvou čidel majících jinou závislost na iontové síle měřeného roztoku je popsáno v pat. spisu DE-A-3430935 a může být provedeno analogicky za užití čidla podle vynálezu. Záření použité ke stanovení může být vybráno z oblasti UV přes viditelné až po oblast blízké IČ (near IR range - NIR); volba v zásadě návisí na povaze barevného indikátoru.

Hydrofilní polymerní membrány připravené podle tohoto vynálezu jsou zvláště výhodné pro optickou detekci hodnot pH ve vodných roztocích elektrolytů v rozsahu fyziologických hodnot, například v krvi nebo krevním séru, pokud je v membráně přítomen proton-senzitivní fluorofor.

Metoda pro nezávislé, reverzibilní optické stanovení hodnot pH a iontové síly vodných vzorků (roztoků elektrolytů) pomocí dvou různých čidel fluorescenční metodou může být provedena například následovně: Dvě optická čidla, která jsou složena z

polymerů odlišné struktuty, ale obě obsahují stejné fluorescenční barvivo a obě obsahují povlak z materiálu podle vynálezu jsou uvedena do kontaktu s vodným testovaným vzorkem a aktivována excitačním zářením. Měří se fluorescence a hodnoty pH a iontové síly se vypočtou z naměřené intenzity fluorescence podle kalibračních křivek.

Podrobněji uvedeno, lze metodu provádět způsobem, kdy je, po kalibraci pomocí vzorků se známou iontovou silou a známým pH, měřena intenzita fluorescence roztoku elektrolytu neznámého složení a jednotlivé příspěvky iontové síly a pH k intenzitě fluorescence jsou zjišťovány výpočtem. Naměřená data získaná z kalibrací jsou matematicky zpracována, například použitím algoritmu rozlišení modelu ("pattern recognition"). S použitím výpočetní metody pak mohou být pH a iontová síla určeny z dat získaných měřením. Může být provedena jak předkalibrace, tak přímá kalibrace.

Čidla jsou uvedena do kontaktu s kalibračními roztokem nebo s testovanými vzorky. Může to být provedeno ručně (například za užití pipet), nebo vhodným automatickým průtokovým systémem, přičemž čidlo bývá namontováno v průtočné komoře. Tyto komory jsou odborníkovi v oboru známé a mohou být lehce adaptovány na konkrétní požadované užití.

Jako zdrojů záření pro vyvolání fluorescence je možno užít UV lamp (například rtuťové výbojky, halogenové lampy), lasery, diodové lasery a diody emitující záření. Může být výhodné užít filtrů k odfiltrování záření o vlnových délkách, při kterých má fluorescenční barvivo absorpční maximum. Fluorescenční záření emitované čidly může být soustřeďováno, například za užití systému čoček, a potom vedeno na detektor, například na sekundární elektronový násobič nebo fotodiodu. Systém čoček může

být také umístěn tak, že fluorescenční záření je měřeno přes transparentní nosič, přes okraje nosiče nebo přes analyzovaný vzorek. Výhodně je záření vedeno známým způsobem přes dichroické zrcadlo. Fluorescence čidel je výhodně měřena během kontaktu s kalibračním nebo měřeným roztokem.

Příklady postupů při metodách měření jsou popsány v příkladech provedení.

Následující příklady objasňují vynález.

Příklady provedení vynálezu

A) Příklady výroby

Příklady A1 až A9: příklady výroby povlečených nosičů (čidel)

Příklad A1
Skleněné substráty (desky o průměru 18 mm) byly nejprve očištěny 30% roztokem hydroxidu sodného a poté aktivovány v 65% kyselině dusičné. Aktivované desky byly dále silanisovány 3-trimethoxysilylpropylesterem kyseliny methakrylové. Ke 4 ml zásobního roztoku tvořeného 4 g polyhydroxyethylmethakrylátu v 60 ml dimethylformamidu bylo přidáno 150 µl hydroxyethylmethakrylátu, 5 mg amidu N,N-methylenbisakrylové kyseliny, 2 mg 4-akryloylaminofluoresceinu a 20 mg peroxodisulfátu amonného. 50 µl výsledné směsi bylo přeneseno pipetou na desku umístěnou na hlavě rotačního povlékacího zařízení a deska byla otáčena 30 sekund rychlostí 5000 otáček za minutu. Pro účely polymerace byly povlečené desky umístěny do pece při 64° po dobu 2 až 3 hodiny. Byly získány transparentní

substráty s polymerní vrstvou o tloušťce asi 1 μm. Polymerní vrstva měla dobrou mechanickou stabilitu.

Příklad A2

Skleněné substráty (desky o průměru 18 mm) byly nejprve očištěny 30% roztokem hydroxidu sodného a poté aktivovány v 65% kyselině dusičné. Aktivované desky byly dále silanisovány 3-trimethoxysilylpropylesterem kyseliny methakrylové. Ke 4 ml zásobního roztoku tvořeného 4 g polyhydroxyethylmethakrylátu v 60 ml dimethylformamidu bylo přidáno 150 μl hydroxyethylmethakrylátu, 5 mg amidu N,N-methylenbisakrylové kyseliny, 2 mg 4-akrylaminofluoresceinu a 10 mg Irgacure 651® (fotoiniciátor, Ciba-Geigy AG). 50 μl výsledné směsi bylo přeneseno pipetou na desku umístěnou na hlavě rotačního povlékacího zařízení a deska byla otáčena 30 sekund rychlostí 5000 otáček za minutu. Pro účely polymerace byly povlečené desky vystaveny UV záření (365 nm, 1300 $\mu W/cm^2$) po dobu 10 až 20 minut při pokojové teplotě. Byly získány transparentní substráty s polymerní vrstvou o tloušťce asi 1 μm. Polymerní vrstva měla dobrou mechanickou stabilitu.

Příklady A3 až A7

Analogickým způsobem, jak bylo popsáno v příkladech A1 a A2 je také možno připravit jiné membrány uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1

polymer[1]	mg	rozpouštědlo	monomer[2]	µl	mg barviva[3]	mg zesíťovadla[4]	mg zesíťovadla[4]
PVP	600	DMF	VP	300	4	10	40[5]
PVP	600	DMF	VP	300	4	10	20[6]
PAA	800	H_2O	AA	150	2	5	20[5]
PHEMA	270	DMF	HEMA	150	2	5	20[5]
PHEMA	270	DMF	HEMA	150	2	5	10[6]
PHPMA	1600	DMF	HPMA	300	4	10	40[5]
PHEBA	670	DMF	HBA	300	4	10	40[5]

[1] PVP: polyvinylpyrrolidon, PAA:polyakrylamid,
PHEMA: polyhydroxyethylmethakrylát,
PHPMA: polyhydroxypropylmethakrylát,
PHBA: polyhydroxybutylakrylát

[2] VP: vinylpyrrolidon, AA: akrylamid,
HEMA: hydroxyethylmethakrylát, HPMA: hydroxypropylmethakrylát,
HBA: hydroxybutylakrylát

[3] 4-akryloylaminofluorescein

[4] amid kyseliny N,N-methylenbisakrylové

[5] peroxodislulfát amonný

[6] Irgacure® 651

DMF = dimethylformamid

B) Příklady aplikace

Příklady B1 až B8:

Dvě čidla byla namontována za sebou ve dvou průtočných komorách. Kalibrační roztok nebo roztok vzorku byly vedeny těmito komorami za užití pump a proměřovány. Měřící zařízení bylo termostatováno. Záření halogenové lampy (bílé světlo, vlnová

délka excitačního záření 480 nm) bylo vedeno přes excitační filtr, odráženo na dichroickém zrcadle a soustředěno na planární čidla pomocí čoček. Fluorescenční záření (při 520 nm) emitované čidly bylo soustředěno za užití stejného systému čoček a vedeno pomocí dichoického zrcadla přes emisní filtr na fotodiodu. Fluorescence čidel byla měřena během působení kalibračního roztoku nebo roztoku měřeného vzorku. Naměřená data získaná z kalibrace byla matematicky zpracována metodou nejmenších čverců (a partial least squares pattern recognition algorithm), výpočetní metodou pak bylo možno stanovit pH a iontovou sílu z naměřených údajů pro vzorek.

Následující tabuky ukazují vliv různého složení membrány na vlastnosti fixovaného fluorescenčního barviva. Jelikož rozdíly v iontové síle nemění pouze pK_a barviva, ale také pH měřeného roztoku, který zase naopak ovlivňuje maximální intenzitu fluorescence barviva, je nezbytné, aby při měření pH za užití popsaného systému čidel byly známy závislosti jak pK_a barviva, tak pH kalibračního pufru na iontové síle. Tabulka 2 ukazuje příklady fluorescenčních barviv s různými kompozicemi membrán čidla, jejich pK_a, a závislosti pKa a pH na iontové síle. Čidla z následující tabulky mající různou závislost na iontové síle mohou být vybrána pro stanovení pH.

Tabulka 2

Polymer[1]	barvivo[2]	pK_a[3]	závislost iontové síly[4]	posun křivky pufru[5]
PVP	A	6,3	0,02	0,02
PAA	A	6,4	0,13	0,10
PHEMA	A	7,0	0,28	0,25
PHBA	A	7,3	0,05	0,10
PVP	B	6,6	0,02	0,02
PAA	B	6,7	0,16	0,10
PHEMA	B	7,3	0,30	0,20
PHPMA	B	7,4	0,13	0,10

[1] pro objasnění významu použitých zkratek viz tabulku 1

[2] A: 4-akryloylaminofluorescein,

B: 4-akryloylamino-4',5'-dimethylfluorescein

[3] při iontové síle 0,1 M

[4] posun pK_a mezi kalibračními křivkami při iontové síle pufrovacích roztoků 0,1 M a 0,3 M

[5] posun pH mezi kalibračními křivkami při iontové síle pufrovacích roztoků 0,1 M a 0,3 M

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice obsahující
a) alespoň jeden olefinický monomer A),
b) alespoň jeden polymer alespoň jednoho olefinického monomeru,
c) indikátorové barvivo, na jehož základní strukturu je kovalentně navázána přímo nebo přes můstkovou skupinu olefinicky polymerizovatelná skupina,
d) alespoň jedno alespoň diolefinické zesíťovadlo a
e) účinné množství iniciátoru polymerace.

2. Kompozice podle nároku 1, kde jsou monomery a polymery hydrofilní a mají rozpustost ve vodě alespoň 1% hmotnostní.

3. Kompozice podle nároku 1, kde polymerní složka b) obsahuje alespoň jeden monomer identický s A), alespoň jeden monomer B), který je odlišný od A), nebo směs takovýchto monomerů.

4. Kompozice podle nároku 3, kde polymerní složka b) je složena převážně nebo pouze z monomeru A).

5. Kompozice podle nároku 3, kde olefinický monomer nebo olefinické monomery A) a/nebo B) jsou přítomny v množství od 5 do 95% hmotnostních, vztaženo na hmotnost kompozice.

6. Kompozice podle nároku 1, kde polymerní složka b) je přítomna v množství od 95 do 5% hmotnostních, vztaženo na hmotnost kompozice.

7. Kompozice podle nároku 1, kde indikátorové barvivo je přítomno v množství od 0,01% do 10% hmotnostních.

8. Kompozice podle nároku 1, kde iniciátor polymerace je přítomen v množství od 0,1 do 20% hmotnostních.

9. Kompozice podle nároku 1, kde zesíťovadlo je přítomno v množství od 0,1 do 30% hmotnostních.

10. Kompozice podle nároku 3, kde monomery A) nebo B) jsou vybrány ze skupiny olefinů substituovaných alespoň jedním hydrofilním radikálem.

11. Kompozice podle nároku 10, kde hydrofilní radikál či radikály jsou vybrány ze skupiny pyrrolidonylových, primárních aminových, sekundárních aminových, amoniových skupin a hydroxyskupin, které jsou vždy vázané přímo nebo přes můstkovou skupinu k olefinové skupině.

12. Kompozice podle nároku 11, kde můstková skupina je -C(O)-, -C(O)-O-alkylen-, -C(O)-NH-alkylen-, -C(O)-O-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen-, -C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen- nebo -O-alkylen-.

13. Kompozice podle nároku 10, kde monomery A) nebo B) odpovídají vzorci I

$$R_1R_2C=CR_3-Z \qquad (I)$$

kde R_1, R_2 a R_3 jsou nezávisle na sobě vodík nebo hydrofobní substituent a Z je hydrofilní radikál.

14. Kompozice podle nároku 13, kde hydrofobní substituent či substituenty jsou vybrány ze skupiny zahrnující alkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, haloalkyl s

1 až 12 atomy uhlíku, fenyl, halofenyl, alkylfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku, esterové skupiny karboxylových kyselin mající celkem od 2 do 20 atomů uhlíku, -CN, F a Cl.

15. Kompozice podle nároku 13, kde ve vzorci I je R_1 a R_2 vodík a R_3 je vodík nebo methyl.

16. Kompozice podle nároku 13, kde hydrofilní radikál je
-OH, -O-(C_2-C_{12}alkylen)-OH, -C(O)-NH_2, -C(O)-NH-(C_2-C_{12}alkylen)-OH,
-C(O)-N-(C_2-C_{12}alkyken)$_2$-OH, -C(O)-NH-C_1-C_{12}alkyl,
-C(O)-N-(C_1-C_{12}alkyl)$_2$, pyrrolidonyl, -C(O)-NH-C_1-C_{12}alkylen-NH_2,
-C(O)-NH-C_1-C_{12}alkylen-NH-C_1-C_6alkyl
-C(O)-NH-C_1-C_{12}alkylen-N-(C_1-C_6 alkyl)$_2$,
-C(O)-O-(C_2-C_{12}alkylen)-OH, nebo
-C(O)-O-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen-OH, nebo
-C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen-OH mající stejné nebo odlišné alkylen-O-radikály.

17. Kompozice podle nároku 1, kde polymerní složka b) je složena ze stejných monomerů A), které jsou užity jako monomer A).

18. Kompozice podle nároku 1, kde složka b) polymeru má molekulovou hmotnost od 1000 do 1 000 000.

19. Kompozice podle nároku 1, kde indikátorové barvivo je barvivo vzorce II

$$R_4HC=CR_5-(X)_q\text{-}barvivo \qquad (II)$$

kde
R_4 je methyl a R_5 je vodík, nebo
R_5 je methyl a R_4 je vodík,

q je 0 nebo 1
X je můstková skupina a
barvivo je monovalentní radikál indikátorového barviva.

20. Kompozice podle nároku 19, kde R_4 je vodík a R_5 je vodík nebo methyl.

21. Kompozice podle nároku 19, kde q je 1.

22. Kompozice podle nároku 19, kde můstková skupina X je -O-, -NH, -NH-C_1-C_4alkyl-, -C(O)-O-, -C(O)-NH-, -C(O)-NH-C_1-C_4alkyl-, -NH-(CO)-O-, -O-C(O)-NH-, -C(O)-O-C_2-C_{12}alkylen-O-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}alkylen-O-C(O)-, -C(O)-O-C_2-C_{12}alkylen-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}alkylen-NH-C(O)-, -C(O)-NH-C_2-C_{12}alkylen-C(O)-NH-, -NH-C(O)-O-C_2-C_{12}alkylen-O-C(O)-, -C(O)-O-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-, -C(O)-O-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen-NH-, -C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-C_2-C_6alkylen-NH-, nebo -C(O)-NH-(C_2-C_6alkylen-O)$_{1 \text{ až } 12}$-CH_2-C(O)-NH-.

23. Kompozice podle nároku 1, kde zesíťovadlo je vybráno ze skupiny sestávající z esterů akrylové a methakrylové kyseliny a amidů polyolů a polyaminů, divinylbenzenu a bis(dimethylmaleinimidyl)alkylenů.

24. Kompozice podle nároku 1, kde iniciátor polymerace je organická azosloučenina, peroxosloučenina, peroxodisulfát nebo fotoiniciátor může být aktivován zářením.

25. Kompozice podle nároku 1, která obsahuje rozpouštědlo.

26. Kompozice podle nároku 3, kde hydrofobní monomery A) nebo B) odpovídají vzorci III

$R_1R_2C=CR_3-Y$ (III)

kde R_1,R_2 a R_3 jsou nezávisle na sobě vodík nebo hydrofobní substituent a Y je hydrofobní radikál.

27. Kompozice podle nároku 26, kde hydrofobní substituent či substituenty jsou vybrány ze skupiny zahrnující alkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, haloalkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, fenyl, halofenyl, alkylfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku, esterové skupiny karboxylových kyselin mající celkem od 2 do 20 atomů uhlíku, -CN, F a Cl.

28. Kompozice podle nároku 26, kde ve vzorci III R_1 a R_2 je vodík a R_3 je vodík nebo methyl.

29. Kompozice podle nároku 26, kde ve vzorci II představuje Y alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenyl, chlorofenyl, alkylfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyfenyl s 1 až 4 atomy uhlíku, esterová skupina karboxylové kyseliny mající celkově 2 až 10 atomů uhlíku, -CN nebo Cl.

30. Nosičový materiál, kde vrstva kompozice podle nároku 1 je aplikována alespoň na část povrchu.

31. Nosičový materiál, kde polymerní vrstva z kompozice podle nároku 1 je aplikována alespoň na část povrchu.

32. Nosičový materiál podle nároku 31, který je planární.

33. Nosičový materiál podle nároku 31, který je transparentní.

34. Nosičový materiál podle nároku 31, který obsahuje sklo nebo transparentní polymer.

35. Nosičový materiál podle nároku 31, kde vrstva polymeru má tloušťku od 0,01 do 50 μm.

36. Optické čidlo, kde vrstva polymeru z kompozice podle nároku 1 je aplikována alespoň na části povrchu.

37. Použití čidla podle nároku 36 pro optické stanovení iontů nebo plynů.

38. Polymer z kompozice podle nároku 1, výhodně ve formě samonosného filmu.