



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 22 603 T2 2004.05.13

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 889 924 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 22 603.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP97/01408

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 914 274.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/035904

(86) PCT-Anmeldetag: 20.03.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 02.10.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.01.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 04.06.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.05.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08G 65/00

B01D 71/32, B01D 67/00, C09D 171/02,  
C08J 9/28, G02B 1/04

(30) Unionspriorität:

PCT/EP96/01340 27.03.1996 WO  
PN914696 04.04.1996 AU  
96810644 30.09.1996 EP

(73) Patentinhaber:

Novartis AG, Basel, CH; Commonwealth Scientific  
and Industrial Research Organisation, Campbell,  
AU

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

CHAOUK, Hassan, Brighton, AU; MEIJS, Francis,  
Gordon, Murrumbeena, AU; LAYCOCK, Glenice,  
Bronwyn, Heidelberg Heights, AU

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EINES PORÖSEN POLYMER AUS EINER MISCHUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser Polymere, insbesondere ein Verfahren zur Polymerisierung oder Copolymerisierung von Perfluorpolyether-haltigen Monomeren zur Bildung poröser Polymere, sowie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene poröse Perfluorpolyether-haltige Polymere.

[0002] In vielen Verwendungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymere porös sind. Der benötigte Porositätsgrad hängt von der Verwendung ab. Die Membranfiltration beruht beispielsweise auf mikroporösen Polymeren, die eine Trennung zahlreicher Materialien bewirken. Auch makroporöse Folien aus chemisch resistenten Polymeren werden häufig als Trennelement für Zellen in Elektrolysezellen oder bei der Stromspeicherung verwendet.

[0003] Die Poren im Polymer können während der Herstellung eines in einer gewünschten Weise geformten Gegenstands gebildet werden oder sie können nach Fertigstellung des Gegenstands gebildet werden. Es gibt eine Vielfalt Verfahren auf dem Gebiet zur Einführung von Porosität in synthetische Polymere, wie solche, die beschrieben sind in der WO90/07575, WO91/07687, US-A-5,244,799, US-A-5,238,613 oder US-A-4,799,931. Manche beruhen auf einem Bohr- oder Ätzverfahren, das nach der Ausbildung des Polymers angewendet wird. Daher wurden energiereiche Teilchen oder elektromagnetische Strahlung wie die, die von Lasern ausgestrahlt wird, verwendet, wie beschrieben in der WO91/07687. Diese Verfahren sind allgemein arbeits- und zeitintensiv.

[0004] Weniger verbreitet ist, dass die Porosität eine Eigenschaft des Polymers selbst ist, die, wenn das Polymer für eine bestimmte Verwendung in eine gewünschte Form gebracht wird, erhalten bleibt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Porosität während der Herstellungsschritte des Polymers eingeführt wird. Dies ist im allgemeinen wirtschaftlich und, in geeigneten Fällen, lässt sich dadurch die Porosität und die Porengröße gut kontrollieren.

[0005] Polymere auf Perfluorpolyether-Basis haben im allgemeinen viele einzigartige und wünschenswerte Eigenschaften. Diese umfassen die Beständigkeit gegen Verfaulen durch proteinhaltige oder andere Materialien, eine hervorragende Elastizität, Transparenz, hohe Beständigkeit gegen extremen Temperaturen und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen chemische und oxidative Einflüsse. Aufgrund dieser Eigenschaften wären Polymere auf Polyfluorpolyether-Basis für eine Vielfalt Verwendungen besonders geeignet und sie wären besonders für Membranverwendung geeignet, wenn es Verfahren gäbe, die Porosität auf wirtschaftliche Weise einzuführen. In der Tat besteht seit langem ein Bedarf für Membranmaterialien mit oben genannten Eigenschaften. Polytetrafluorethylenbasierende (PTFE-) Membranmaterialien bieten eine Teillösung für diesen Bedarf an. Im Gegensatz zu Polymeren auf Perfluorpolyether-Basis, welche leicht gehärtet werden können und durch in situ-Polymerisation zu Gegenständen geformt werden können, leiden Materialien auf PTFE-Basis unter dem Nachteil, dass sie schwierig herzustellen sind und schlecht zu Gegenständen verarbeitet werden können. Zudem beschränken Dehnungsverfahren, wie solche, die in der US-A-3,953,566 (Gore) beschrieben sind, den Bereich für Größe und Form der Porosität und lassen sich schlecht kontrollieren.

[0006] Aufgrund der oben genannten Eigenschaften sind Polymere auf Perfluorpolyether-Basis sehr gefragte Materialien für Kontaktlinsen und andere optische Vorrichtungen (US-A-4,440,918, US-A-4,818,801); könnte man solche Materialien porös gestalten, um die Übertragung von Tränenflüssigkeiten oder Nährstoffen zu ermöglichen, würde dies ihre Nützlichkeit erheblich steigern.

[0007] Trotz der offensichtlichen potentiellen Vorteile dieser Materialien sind poröse Polyfluorpolyether-Polymeren bisher nicht erhältlich.

[0008] In bestimmten Polymeren kann die Porosität ein ineinander greifendes Netzwerk aus Hohlräumen, geschlossenen Zellen oder eine Kombination davon sein. Dies kann durch Polymerisation in Gegenwart eines unlöslichen Materials, welches oft als Porogen bezeichnet wird, erreicht werden. Das anschließende Herauslösen des Porogens führt zu Hohlräumen im gesamten gebildeten Polymermaterial. Natriumchlorid ist ein solches Material, das verwendet wurde. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Schwierigkeit, die Porogensuspension im Polymerisationsgemisch zu stabilisieren. Nicht-stabilisierte Suspensionen können zu einem inhomogenen und unannehbaren Produkt führen. In manchen Fällen ist eine ausgedehnte Optimierung der Viskosität des Systems und des Porogentyps erforderlich, um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erlangen. Zudem ist das Verfahren in Hinsicht auf die Erhältlichkeit geeigneter Porogene zum Einführen der gewünschten Porengrößenbereiche beschränkt.

[0009] Ein herkömmliches und vielseitiges Verfahren zur Gewinnung von porösen Materialien ist die Polymerisation co-kontinuierlicher Mikroemulsionen. Die Mikroemulsionspolymerisation umfasst die Polymerisation eines stabilen isotropen Gemisches aus einer Ölphase und einer Wasserphase, welches durch oberflächenaktive Mittel stabilisiert ist. Die Ölphase enthält allgemein das polymerisierbare Monomer, welches entweder um benachbarte Tropfen aus der durch die oberflächenaktiven Mittel stabilisierten Wasserphase oder um eine co-kontinuierliche Wasserphase polymerisiert. Üblicherweise werden in der Wasserphase keine organischen Lösungsmittel verwendet.

[0010] Es versteht sich, dass Fluorchemikalien, wie Perfluorpolyether, ungewöhnliche Eigenschaften in ihrer

Wechselwirkung mit anderen Substanzen aufweisen. Eine ungewöhnlich geringe berflächenenergie ist eine solche Eigenschaft. Eine weitere Eigenschaft ist die geringe Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser. Die geringe berflächenenergie und die geringe Neigung, viele übliche Materialien zu adsorbieren, sind zum Teil der Grund für die ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Verfaulen und Zerfall und für die Nützlichkeit von Fluorpolymeren in nicht-klebrigen und kompostierungsresistenten Verwendungen. Eine weitere Folge der geringen berflächenenergie und Löslichkeit der Fluorchemikalien ist, dass stabile Emulsionen und Mikroemulsionen in wässrigen und anderen üblichen Medien schwer zu erreichen sind. Übliche auf dem Gebiet wohl bekannte oberflächenaktive Mittel sind beispielsweise unwirksam zur Stabilisierung wässriger Mikroemulsionen mit Perfluorpolyethern. Entsprechend sind übliche Verfahren zur Herstellung von Mikroemulsionen unwirksam für Monomere auf Perfluorpolyether-Basis.

[0011] Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung poröser Polymere auf Perfluorpolyether-Basis gefunden. Dies ermöglicht die Verwendung dieser hochstabilen und beständigen Materialien in porösen Form. Entsprechend wird ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Polymers bereitgestellt, welches die Schritte umfasst:

- i) Bilden eines Gemischs mit einer polymerisierbaren Komponente und einem organischen Lösungsmittel, worin die polymerisierbare Komponente wenigstens ein Makromonomer mit wenigstens einer Perfluorpolyethereinheit umfasst;
- ii) Polymerisieren des Gemischs, wobei direkt nach der Polymerisierung des Gemischs wenigstens ein Hauptteil des organischen Lösungsmittels in Form einer separaten Phase vorliegt und worin die separate organische Lösungsmittelphase ein ineinander greifendes Netzwerk durch das gesamte Gemisch bildet oder in dem Gemisch dispergiert ist; und
- iii) Entfernen der separaten organischen Lösungsphase.

[0012] Die polymerisierbare Komponente umfasst wenigstens ein Makromolekül mit wenigstens einer Perfluorpolyethereinheit. Der Fachmann auf dem Gebiet wird erkennen, dass die Begriffe „Perfluorpolyethereinheit“ und „PFPE-Einheit“ für eine Gruppe der Formel PFPE



stehen, worin die  $\text{CF}_2\text{CF}_2$ - und  $\text{CF}_2\text{O}$ -Einheiten statistisch oder als Blöcke durch die gesamte Kette verteilt vorliegen können, und worin  $x$  und  $y$  gleich oder verschieden sind, so dass das Molekulargewicht des perfluorierten Polyethers im Bereich von 242 bis 4.000 liegt.

[0013] Vorzugsweise liegt  $x$  in der Formel (PFPE) im Bereich von 0 bis 20, weiter bevorzugt im Bereich von 8 bis 12, und  $y$  liegt im Bereich von 0 bis 25, weiter bevorzugt im Bereich von 10 bis 14. Noch weiter bevorzugt sind  $x$  und  $y$  in der Formel (PFPE) beide von Null verschieden, so dass  $x$  im Bereich von 1 bis 20, weiter bevorzugt im Bereich von 8 bis 12 und  $y$  im Bereich von 1 bis 25, weiter bevorzugt im Bereich von 10 bis 14 liegt.

[0014] Bevorzugte Makromonomere mit wenigstens einer Perfluorpolyethereinheit umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf solche der Formel I, II und III, wie hiernach angegeben:

[0015] Makromonomere der Formel (I):



[0016] Makromonomere der Formel (II):



[0017] und Makromonomere der Formel (III):



wobei in diesen Formeln

$\text{Q}$  gleich oder verschieden sein kann und für eine polymerisierbare Gruppe steht,

$\text{PFPE}$  ein zweiwertiger Rest der Formel (PFPE), wie zuvor definiert, ist,

$\text{L}$  eine bifunktionale Bindungsgruppe ist;

$n$  wenigstens 1 ist;

in Makromonomeren der Formel (II) jede Gruppe  $\text{B}$  gleich oder verschieden sein kann und für einen bifunktionalen Block mit einem Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 4.000 steht und worin wenigstens eine Gruppe  $\text{B}$  ein perfluorierter Polyether der Formel (PFPE) ist;

in Makromonomeren der Formel (II)  $\text{T}$  eine einwertige Endgruppe ist, welche nicht durch freie Radikale polymerisierbar ist, sondern andere Funktionalitäten aufweisen kann; und in Makromonomeren der Formel (III)  $\text{M}$  für einen Rest aus einem bifunktionalen Polymer oder Copolymer steht, umfassend wiederkehrende Silici-

umeinheiten der Formel IV, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht im Bereich von 180 bis 6.000, und nachstehend beschriebener Endfunktionalität



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein und aus der Gruppe aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen-substituiertem Alkyl und dergleichen ausgewählt sein können. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind vorzugsweise Methyl.

[0018] In den Formeln (I), (II) und (III) ist n vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5, weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 3. Makromonomere, worin n gleich 1 ist, sind besonders bevorzugt.

[0019] Q ist eine polymerisierbare Gruppe, die vorzugsweise eine ethylenisch-ungesättigte Gruppierung enthält, welche eine Radikalpolymerisationsreaktion eingehen kann. Vorzugsweise ist Q eine Gruppe der Formel A



worin P<sub>1</sub> eine radikalisch-polymerisierbare Gruppe ist;

Y für -CNHC-, -CNHCNH-, -CNHC-, -NHCNHC-, -NHC-, -CNH-, -NHCNH-, -COO-, -OCO-, -NHC- oder -CNH- steht;

m und p unabhängig voneinander 0 oder 1 sind;

R' eine zweiwertige Gruppe einer organischen Verbindung mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist; und

X<sub>1</sub> für -NHC-, -CNH-, -NHCNH-, -COO-, -OCO-, -NHC- oder -OOONH steht.

[0020] Eine radikalisch-polymerisierbare Gruppe P<sub>1</sub> ist beispielsweise Alkenyl, Alkenylaryl oder Alkenylarylenalkyl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Alkenyl sind Vinyl, Alkyl, 1-Propen-2-yl, 2-Buten-2-, -3- und -4-yl, 2-Buten-3-yl und die Isomere von Pentenyl, Hexenyl, ctenyl, Decenyl und Undecenyl. Beispiele von Alkenylaryl sind Vinylphenyl, Vinylnaphthyl oder Allylphenyl. Ein Beispiel von Alkenylarylenalkyl ist o-, m- oder p-Vinylbenzyl.

[0021] P<sub>1</sub> ist vorzugsweise Alkenyl oder Alkenylaryl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Alkenyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkenyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen.

[0022] Y ist vorzugsweise -COO-, -OCO-, -NHCNH-, -NHC-, -CNH-, NHC- oder -CNH-, besonders bevorzugt -COO-, -OCO-, -NHC- oder -CNH- und weiter bevorzugt -COO- oder -OCO-.

[0023] X<sub>1</sub> ist vorzugsweise -NHCNH-, -NHC- oder -CNH-, besonders bevorzugt -NHC- oder -CNH-.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Indizes m und p nicht gleichzeitig gleich Null. Ist p gleich Null, ist m vorzugsweise 1.

[0025] R' ist vorzugsweise Alkylen, Arylen, eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, Arylenalkylen, Alkylenarylen, Alkylenarylenalkylen oder Arylenalkylenarylen.

[0026] Vorzugsweise ist R' eine zweiwertige Gruppe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt eine zweiwertige Gruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist R' ferner Alkylen oder Arylen mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform von R' ist Niederalkylen, insbesondere Niederalkylen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen.

[0027] Vorzugsweise ist Q aus der Gruppe aus Acryloyl, Methycryloyl, Styryl, Acrylamido, Acrylamidoalkyl, Urethanmethacrylat und allen substituierten Derivaten davon ausgewählt. Am meisten bevorzugt ist Q eine Verbindung der Formel A, worin P<sub>1</sub> für Alkenyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, Y für -COO-, R' für Alkylen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, X<sub>1</sub> für -NHC- und m und p jeweils für 1 stehen.

[0028] Die Verbindungsgruppe L kann der zweiwertige Rest einer bifunktionalen Gruppierung sein, welche mit Hydroxyl reagieren kann. Geeignete Vorläufer von L sind α,ω-Diepoxide, α,ω-Diisocyanate, α,ω-Diisothiocyanate, α,ω-Diacylhalogenide, α,ω-Dithioacylhalogenide, α,ω-Dicarbonsäuren, α,ω-Dithiocarbonsäuren, α,ω-Dianhydride, α,ω-Dithioisocyanate, α,ω-Dilactone, α,ω-Dialkylester, α,ω-Dihalogenide, α,ω-Dialkylether, α,ω-Dihydroxymethylamide. Die Verbindungsgruppe ist vorzugsweise ein zweiwertiger Rest (-C()NH-R-NH-C()-) von einem Diisocyanat oder der entsprechende Rest eines Dithioisocyanats, worin R eine zweiwertige organische Gruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist.

[0029] Die zweiwertige Gruppe R ist beispielsweise Alkylen, Arylen, Alkylenarylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylenarylen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylenalkylenalkylen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform ist R Alkylen, Arylen, Alkylenarylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylenarylen mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen oder eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R Alkylen oder Arylen mit

bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform ist R Alkylen oder Arylen mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

[0032] Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R ist eine Gruppe, die von einem Diisocyanat abstammt, beispielsweise von Hexan-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Phenyl-1,4-diisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, m- oder p-Tetramethylxyloldiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Cyclohexan-1,4-diisocyanat.

[0033] Aryl ist eine aromatische carbocyclische Gruppe, welche nicht-substituiert oder vorzugsweise durch Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist. Beispiele sind Phenyl, Toly, Xylyl, Methoxyphenyl, t-Butoxyphenyl, Naphthyl und Phenanthryl.

[0034] Arylen ist vorzugsweise Phenyl oder Naphthylen, welches nicht-substituiert oder durch Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist, insbesondere 1,3-Phenyl, 1,4-Phenyl oder Methyl-1,4-Phenyl, 1,5-Naphthylen oder 1,8-Naphthylen.

[0035] Eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe ist vorzugsweise Cycloalkylen, beispielsweise Cyclohexylen oder Cyclohexylen(niederalkylen), beispielsweise Cyclohexylenmethylen, welches nicht-substituiert oder durch ein oder mehrere Alkylgruppen, beispielsweise Methylgruppen, substituiert ist, beispielsweise Trimethylcyclohexylenmethylen, zum Beispiel die zweiwertige Isophorongruppe.

[0036] Zum Zwecke der vorliegenden Erfindung steht der Begriff „nieder“ in Verbindung mit Gruppen und Verbindungen insbesondere für Gruppen oder Verbindungen mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise bis zu 4 Kohlenstoffatomen, es sei denn es ist etwas anderes erwähnt.

[0037] Niederalkyl hat insbesondere bis zu 8 Kohlenstoffatome, bevorzugt bis zu 4 Kohlenstoffatome und ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl oder Isohexyl.

[0038] Alkylen mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen kann gradkettig oder verzweigt sein. Geeignete Beispiele sind Decylen, ctylen, Hexylen, Pentylen, Butylen, Propylen, Ethylen, Methylen, 2-Propylen, 2-Butylen, 3-Pentylen und dergleichen.

[0039] Niederalkylen ist Alkylen mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere bis zu 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Bedeutungen von Niederalkylen sind Propylen, Ethylen und Methylen.

[0040] Die Aryleneinheit in Alkylenarylen oder Arylenalkylen ist vorzugsweise Phenyl, nichtsubstituiert oder durch Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert, und die Alkyleneinheit darin ist vorzugsweise Niederalkylen, wie Methylen oder Ethylen, insbesondere Methylen. Diese Gruppen sind daher vorzugsweise Phenylmethylen oder Methylenphenylen.

[0041] Niederalkoxy hat insbesondere bis zu 8 Kohlenstoffatome, bevorzugt bis zu 4 Kohlenstoffatome und ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, tert-Butoxy oder Hexyloxy.

[0042] Arylenalkylenarylen ist vorzugsweise Phenyl(niederalkylen)phenylen mit bis zu 8, insbesondere bis zu 4 Kohlenstoffatomen in der Alkyleneinheit, beispielsweise Phenlenethylenphenylen oder Phenylmethylenphenylen.

[0043] Einige Beispiele bevorzugter Diisocyanate, aus denen zweiwertige Gruppen L abstammen, umfassen Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMHMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) und 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HMDI).

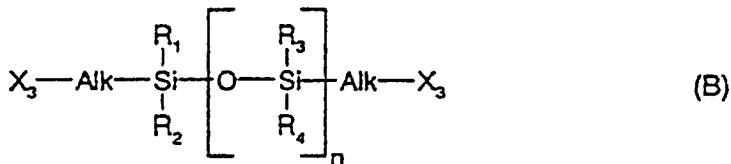
[0044] Die Blöcke B können monomerisch, oligomerisch oder polymerisch sein. Das Molekulargewicht und chemische Zusammensetzung der B-Blöcke kann gleich oder verschieden sein, vorausgesetzt sie fallen in den gleichen oben spezifizierten Molekulargewichtsbereich. Die Blöcke B können hydrophob oder hydrophil sein, vorausgesetzt wenigstens einer der Blöcke besitzt die Formel (PFPE). Weitere geeignete Blöcke B können von Polyalkylenoxiden abstammen. Sind ein oder mehrere der Blöcke B hydrophil, stammen diese Blöcke vorzugsweise von Polyalkylenoxiden ab, weiter bevorzugt von Poly(niederalkylenoxiden), am meisten bevorzugt von Polyethylenglycolen. Am meisten bevorzugt werden die Blöcke B aus den Blöcken der Formel (PFPE) und Polyalkylenoxiden ausgewählt, vorausgesetzt wenigstens einer der Blöcke besitzt die Formel (PFPE). In zwei sehr bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsformen enthält ein Makromonomer der Formel II zwei B-Blöcke, welche entweder beide die Formel (PFPE) besitzen oder worin einer die Formel (PFPE) besitzt, während der andere von einem Polyalkylenoxid abstammt, vorzugsweise einem Poly(niederalkylenoxid), am meisten bevorzugt von Polyethylenglycolen. „Von einem Polyalkylenoxid abstammend“ bedeutet im Zusammenhang mit der Definition der B-Blöcke, dass sich ein solcher B-Block von einem Polyalkylenoxid darin unterscheidet, dass die zwei endständigen Wasserstoffe von einem solchen Polyalkylenoxid entfernt wurden. Um dies zu verdeutlichen, steht B, wenn es von einem Polyethylenglycol abstammt, für  $-(CH_2CH_2)_a-$ , worin a für die Anzahl sich wiederholender Ethylenoxygruppen steht.

[0045] Die Endgruppe T ist eine einwertige Endgruppe, welche nicht durch freie Radikale polymerisierbar ist, sondern eine andere Funktionalität besitzen kann. Bevorzugte Endgruppen sind Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl. Weiter bevorzugte Gruppen T sind Wasserstoff, Niederalkyl und Phenyl.

[0046] Geeignete Substituenten für Q oder T können ausgewählt sein aus: Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Halogenaryl, Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Haloalkoxy, Halogenalkenyloxy, Halogenaryloxy, Amino, Alkylamino, Alkenylamino, Alkinylamino, Arylamino, Acyl, Aroyl, Alkenylacyl, Arylacyl, Acylamino, Alkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclamino, Halogenheterocyclyl, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Arylthio, Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, Dialkylamino und Dialkylsulfonyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen.

[0047] Das bifunktionale Polymer, von dem M abstammt, enthält eine unabhängig ausgewählte Endfunktionalität an jedem Ende, welche mit dem Vorläufer der Verbindungsgruppe L umgesetzt werden kann, so dass eine kovalente Verbindung entsteht. Die bevorzugte Endfunktionalität ist Hydroxyl oder Amino. Eine solche Funktionalität kann mit Hilfe einer Alkenylgruppe oder einem nicht-reaktiven Spacer an die Siloxaneinheit in M angeknüpft werden. Bevorzugte Endgruppierungen sind Hydroxyalkyl, Hydroxyalkoxyalkyl und Alkylamino. Besonders bevorzugte Hydroxyalkyle sind Hydroxypropyl und Hydroxybutyl; besonders bevorzugte Hydroxyalkoxyalkyle sind Hydroxyethoxyethyl und Hydroxyethoxypropyl. Bevorzugte R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-Gruppen sind Methyl.

[0048] Bevorzugte M-Gruppen in Formel (III), wie oben dargestellt, sind die der Formel B



worin n für eine ganze Zahl von 5 bis 100 steht; Alk für Alkylen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, nicht-unterbrochen oder durch Sauerstoff unterbrochen, steht; die Gruppen R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander für Alkyl, Aryl oder Halogen-substituiertes Alkyl stehen und X<sub>3</sub> für -O- oder -NH- steht.

[0049] Bevorzugt ist n eine ganze Zahl von 5 bis 70, besonders bevorzugt 8 bis 50, insbesondere 10 bis 28.

[0050] Besonders bevorzugt sind die Gruppen R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Niederalkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Niederalkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Niederalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen. Eine noch weiter bevorzugte Ausführungsform von R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> ist Methyl.

[0051] Durch Sauerstoff unterbrochenes Alkylen ist vorzugsweise Niederalkylen-oxy-niederalkylen mit bis zu 6 Kohlenstoffen in jeder der zwei Niederalkyleneinheiten, weiter bevorzugt Niederalkylen-oxy-niederalkylen mit bis zu 4 Kohlenstoffen in jeder der zwei Niederalkyleneinheiten, beispielsweise Ethylen-oxy-ehylen oder Ethylen-oxy-propylen.

[0052] Halogen-substituiertes Alkyl ist vorzugsweise Niederalkyl, welches durch ein oder mehrere, insbesondere bis zu drei Halogenen wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist, beispielsweise Trifluormethyl, Chlormethyl, Heptafluorbutyl oder Bromethyl.

[0053] Ein bevorzugtes Makromonomer besitzt die Formel I, worin n im Bereich von 2 bis 5 liegt, L ein zweiwertiger Rest (-C(-)-NH-R-NH-C(-)) von einem Diisocyanat ist, worin R für Alkylen, Arylen, Alkenylenarylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylenearylen mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen steht oder eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist und Q eine Verbindung der Formel A ist, worin P, für Alkylen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht, Y für -COO- steht, R' für Alkylen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht, X<sub>1</sub> für -NHC- und m und p jeweils für 1 stehen.

[0054] Ein bevorzugtes Makromonomer der Formel I ist eines, worin n im Bereich von 2 bis 5 liegt, L für einen zweiwertigen Rest steht, der von Trimethylhexamethylene diisocyanat (TMHMDI) abstammt und Q für einen von Isocyanatoethylmethacrylat abstammenden Rest steht.

[0055] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform richtet sich auf ein Makromonomer der Formel 1:



worin PFPE für einen perfluorierten Polyether der Formel (PFPE) wie hierin definiert, steht, worin x im Bereich von 8 bis 10 ist und y im Bereich von 10 bis 14 ist, n > 1,0 und R Alkylen oder Arylen mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist.

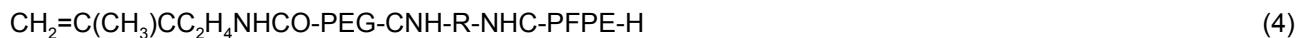
[0056] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird ein Makromonomer der Formel 2:



bereitgestellt, worin PFPE ein perfluorierter Polyether der Formel (PFPE) wie hierin definiert ist, n > 1,0, R die Trimethylhexamethylenekomponente von TMHMDI ist und worin x im Bereich von 8 bis 10 und y im Bereich von 10 bis 14 liegt.

[0057] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform werden Makromonomere der Formel II be-

reitgestellt, die den Formeln 3 bis 6 entsprechen:



worin PFPE die Formel (PFPE) besitzt, worin x und y wie zuvor definiert sind, R für Alkylen, Arylen, Alkylenarylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylenarylen mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen steht oder eine gesättigte zweiwertige cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist und PEG von Polyethylenglycol abstammt. Vorzugsweise besitzt PEG ein Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 2000.

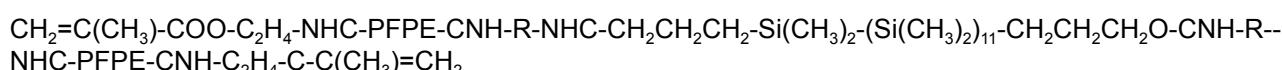
[0058] In einer noch weiter bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform werden Makromonomere der Formeln 7 bis 10 bereitgestellt:



worin PFPE die Formel (PFPE) besitzt, worin x und y wie zuvor beschrieben sind, R für die Trimethylhexamethylenkomponente aus TMHMDI steht und PEG von Polyethylenglycol abstammt. Vorzugsweise hat PEG ein Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 2000. Es ist auch bevorzugt, dass x in dieser Ausführungsform für 10 und y für 12 steht.

[0059] Ein bevorzugtes Makromonomer der Formel III ist eines, worin das Molekulargewicht des perfluorierten Polyethers im Bereich von 800 bis 4000 liegt, L der zweiwertige Rest ist, der von Trimethylhexamethylen-diisocyanat (TMHMDI) abstammt und Q der Rest ist, der von Isocyanatoethylmethacrylat abstammt. Besonders bevorzugt ist das Molekulargewicht des perfluorierten Polyethers etwa 2000 und das Molekulargewicht von M etwa 1000.

[0060] Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Makromonomer besitzt die Formel 11:



(11) worin PFPE die Formel (PFPE) besitzt und R die Trimethylhexamethylenkomponente von TMHMDI (Trimethylhexamethylendiisocyanat) ist und worin x für 10 und y für 12 steht.

[0061] Die polymerisierbare Komponente umfasst wenigstens ein Makromonomer mit wenigstens einer Perfluorpolyethereinheit. Weitere Comonomere können verwendet werden, um nützliche Eigenschaften in dem porösen Polymer bereitzustellen, wie Vernetzungsmittel und andere der oben beschriebenen Makromonomere. Geeignete Comonomere können auch Comonomere mit ein oder mehreren ethylenisch-ungesättigten Gruppen umfassen, welche in die Reaktion eingehen können, um ein Copolymer zu bilden. Vorzugsweise wird die ethylenisch-ungesättigte Gruppe aus der Gruppe aus Acryloyl, Methacryloyl, Styrol, Acrylamido, Acrylamidoalkyl, Urethanmethacrylat oder einem geeigneten Derivat davon ausgewählt. Geeignete Comonomere umfassen Fluor- und Silicium-haltige Alkylacrylate und hydrophile Comonomere, welche aus einer großen Reihe Materialien, die für den Fachmann auf dem Gebiet erhältlich sind, ausgewählt werden können, sowie Gemische davon. Besonders bevorzugte Comonomere umfassen Dihydroperfluoralkylacrylate, wie Dihydroperfluoroctylacrylat und 1,1-Dihydroperfluorbutylacrylat, Trihydroperfluoralkylacrylate, Tetrahydroperfluoralkylacrylate, Tris(trimethylsilyloxy)propylmethacrylat oder -acrylat und Amin-haltige Comonomere, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylamid. Weitere geeignete Comonomere können eine große Vielfalt Makromonomere umfassen, wie Vinyl-endständige Polymethylmethacrylatoligomere und Polydimethylsiloxane, die ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Dort wo sie verwendet werden, sollten die Comonomere in der Polymerisationskomponente in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-% der Polymerisationskomponente, am meisten bevorzugt von 2 bis 40% vorliegen.

[0062] Copolymere können aus Gemischen aus Makromonomeren der Formel (I), (II) und (III) mit oder ohne weitere Comonomere hergestellt werden. Weitere Makromonomere (monofunktional oder bifunktional) können

auch mit oder ohne weiteren Comonomeren eingebracht werden.

[0063] Ein Veretzungsmittel wie Ethylenglycoldimethacrylat kann wahlweise zugegeben werden.

[0064] Enthält die polymerisierbare Komponente ethylenisch-ungesättigte Monomere, kann die Polymerisation durch Ionenbestrahlung, photochemisch oder thermisch mit einem Radikalstarter initiiert werden. Vorzugsweise wird ein Radikalstarter wie Benzoinmethylether, Darocur, Azobisisobutyronitril, Benzoylperoxid, Peroxydicarbonate und dergleichen verwendet. Besonders bevorzugte photochemische Radikalstarter sind Benzoinmethylether und Darocur-1173 (eingetragene Marke der Ciba-Geigy AG). Freie Radikale können durch den Starter durch thermische oder photochemische Mittel erzeugt werden; es kann auch eine Redox-Initiierung verwendet werden.

[0065] Es versteht sich, dass das „organische Lösungsmittel“ ein Gemisch sein kann und gegebenenfalls ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel, Wasser, polare und nichtpolare Materialien enthalten kann.

[0066] Das organische Lösungsmittel ist vorzugsweise ein polares Lösungsmittel und vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe aus nicht-fluorierten kurzkettigen Alkoholen, Aminen, Ethern, Nitrilen, Carbonsäuren und Ketonen sowie Gemischen davon. Die kurzkettigen Alkohole, Amine, Ether, Nitrile, Carbonsäuren oder Ketone können cyclisch, verzweigt oder linear sein; verzweigte Kettenverbindungen sind besonders bevorzugt. Die Anzahl Kohlenstoffatome in der kurzkettigen Verbindung kann von 1 bis 12 sein; es ist jedoch bevorzugt, dass die Zahl zwischen 2 und 8 liegt. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Amine mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Alkohole mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise nicht-fluorierte Alkohole, Ether mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Nitrile mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Carbonsäuren mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und Ketone mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugte organische Lösungsmittel sind nicht-fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol, 3-Methyl-2-butanol, Cyclohexanol oder Cyclopentanol, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Amine, wie 3-Hexylamin und Isopropylamin, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Ether, wie Diisopropylether, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Nitrile, wie Acetonitril, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, wie Essigsäure, und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Ketone, wie Cyclohexanon oder p-Fluorbenzolmethylketon, und noch weiter bevorzugt sind solche Lösungsmittel mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugt sind nicht-fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanole, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Amine, Diisopropylether, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Nitrile, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäuren und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Ketone und noch weiter bevorzugt sind solche Lösungsmittel mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt als organische Lösungsmittel sind Alkohole, einschließlich die obigen Vorzüge.

[0067] Es ist auch möglich, als organisches Lösungsmittel ein nicht-polares Lösungsmittel zu verwenden, bevorzugt ist jedoch ein polares Lösungsmittel, wie hier zuvor dargestellt, in Mischung mit einer kleinen Menge eines nicht-polaren Lösungsmittels. Solche nicht-polaren Lösungsmittel können ein Kohlenwasserstofflösungsmittel mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sein, welches cyclisch, verzweigt oder linear sein kann, und welches durch Niederalkyl, Niederalkoxy oder Halogen, wie Methyl, Ethyl, Methoxy, Fluor oder

[0068] Chlor substituiert sein kann. Bevorzugte derartige nicht-polare Lösungsmittel sind die Kohlenwasserstofflösungenmittel mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wie Cyclohexan oder p-Fluormethoxybenzol. Die Menge dieser nicht-polaren Lösungsmittel, falls nicht alleine verwendet, ist vorzugsweise bis zu 25%, bezogen auf das gesamte verwendete Lösungsmittel, weiter bevorzugt bis zu 10% des gesamten verwendeten Lösungsmittels.

[0069] Isopropylalkohol, Diisopropylether, 3-Hexanol, Cyclopentanol, 3-Hexylamin und Isopropylamin sind besonders bevorzugte organische Lösungsmittel.

[0070] Die polymerisierbare Komponente kann mit dem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren Komponenten durch herkömmliche Verfahren gemischt werden. Beispielsweise kann die polymerisierbare Komponente mit dem organischen Lösungsmittel und den gegebenenfalls weiteren Komponenten durch Schütteln oder Rühren gemischt werden. Die Reihenfolge, in der die Komponenten zu dem Gemisch zugegeben werden, ist nicht sehr kritisch. Das Gemisch kann in Form einer homogenen Lösung hergestellt werden oder kann das organische Lösungsmittel als separate Phase, wie in Form einer Dispersion, Mikroemulsion oder vorzugsweise einer co-kontinuierlichen Mikroemulsion enthalten. Die Form des Gemischs vor der Polymerisation ist nicht sehr kritisch, da die Morphologie des porösen Polymers durch die Form des Gemischs während der Polymerisation bestimmt wird.

[0071] Das Gemisch kann in Form einer Mikroemulsion sein. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile und im wesentlichen transparente Zweiphasensysteme, welche gewöhnlich durch eine Zwischenschicht aus oberflächenaktiven Mitteln stabilisiert werden. Mikroemulsionen bestehen üblicherweise aus einheitlichen und kugelförmigen Tröpfchen, die in einem kontinuierlichen Medium dispergiert sind. Die Teilchengröße ist üblicherweise in der Größenordnung von 10<sup>-2</sup> µm. Mikroemulsionen können auch in einer co-kontinuierlichen Struktur vorliegen, worin jede Phase mit den anderen Phasen in einem kontinuierlichen, ineinander greifendem Netzwerk vorliegt.

[0072] Geringere Mengen von Eigenschaften-modifizierenden Komponenten können gegebenenfalls vor der Polymerisation zu dem Gemisch zugegeben werden. Beispielsweise können andere Lösungsmittel zugegeben werden, um die Porengröße und Morphologie zu kontrollieren. Geeignete andere Lösungsmittel umfassen Ethylacetat, Dimethylformamid, Wasser und fluorierte Alkohole.

[0073] Oberflächenaktive Mittel, vorzugsweise fluorierte oberflächenaktive Mittel, können in das Gemisch eingebracht werden. Die Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln ist ein wirksames Mittel, um die Größe und

Dichte der Pore zu kontrollieren. Nicht-ionische oberflächenaktive Mittel mit Fluor sind bevorzugt. Besonders bevorzugte oberflächenaktive Mittel umfassen gewerblich erhältliche fluorierte oberflächenaktive Mittel wie Zonyl (DuPont) und Fluorad (3M). Zonyl-FS300 (DuPont), welches aus einem perfluorierten hydrophoben Schwanz und einer hydrophilen Polyethylenoxid-Kopfgruppe hergestellt ist, ist ein besonders bevorzugtes oberflächenaktives Mittel zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0074] Ein weiterer Typ Verbindungen, die als oberflächenaktives Mittel in Verbindung mit dieser Erfindung verwendet werden können, sind die Makromonomere der hier offenbarten Formel II. Diese Verbindungen sind ausführlicher in der Internationalen Patentanmeldung. PCT/EP96/01256 beschrieben, wobei die relevante offenbarung davon, einschließlich der Vorteile, hier umfasst ist.

[0075] Das Gemisch kann durch jedes geeignete Verfahren, das oben allgemein mit Bezug auf die Initiierung der polymerisierbaren Komponente beschrieben ist, polymerisiert werden. Geeignete Polymerisationsbedingungen sind für den Fachmann auf dem Gebiet offensichtlich. Beispielsweise kann die Temperatur im Bereich von -100 bis 350°C und der Druck im Bereich von unter atmosphärem Druck bis über atmosphärem Druck liegen.

[0076] Direkt nach der Polymerisation ist entscheidend, dass ein erheblicher Anteil des organischen Lösungsmittels in Form einer separaten Phase vorliegt. Die separate organische Lösungsmittelphase kann in Form eines ineinander greifenden Netzwerkes durch die gesamte polymerisierte Verbindung hindurch vorliegen oder kann in Form von Tröpfchen durch die polymerisierte Verbindung dispergiert sein.

[0077] Es versteht sich, dass mit „ein wesentlicher Anteil des organischen Lösungsmittels ist in Form einer separaten Phase“ gemeint ist, dass eine ausreichende Menge der organischen Lösungsmittelphase vorliegt, um entweder ein ineinander greifendes Netzwerk aus organischer Lösungsmittelphase oder eine Dispersion aus der organischen Lösungsmittelphase zu bilden. Der Fachmann auf dem Gebiet wird erkennen, dass abhängig von der Polymerisationskomponente und dem organischen Lösungsmittel ein Teil des organischen Lösungsmittels adsorbiert oder in der Polymerisationskomponente und letztlich in dem porösen Polymer zurückgehalten werden kann. Typischerweise sind mehr als 60% des organischen Lösungsmittels direkt nach der Polymerisation in Form einer separaten Phase. Vorzugsweise sind mehr als 80% des organischen Lösungsmittels in Form einer separaten Phase, weiter bevorzugt sind mehr als 95% des organischen Lösungsmittels in Form einer separaten Phase.

[0078] Besonders bevorzugt bildet die organische Lösungsmittelphase ein ineinander greifendes Netzwerk in der Polymerisationskomponente, was zu einem porösen Polymer mit einer netzförmigen porösen Morphologie führt. Die netzförmige poröse Morphologie kann eine offenzellige, schwammartige Struktur sein, die aus miteinander verbundenen kugelförmigen Polymerteilchen besteht oder sie kann eine offenzellige Struktur aufweisen mit einer Reihe ineinander greifender allgemein kugelförmiger Poren.

[0079] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das poröse Polymer eine geschlossene Zellstruktur mit separaten Poren aufweisen, die durch das Polymer dispergiert sind.

[0080] Das organische Lösungsmittel kann von dem porösen Polymer auf jede herkömmliche Weise entfernt werden. Geeignete Verfahren zum Entfernen von Lösungsmitteln umfassen das Verdampfen, die Lösungsmittelextraktion, das Waschen oder das Auslaugen.

[0081] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von Materialien mit unterschiedlicher Porengröße und Morphologie. Die Grenze der mittleren Porengröße der einzelnen Poren beträgt etwa 5 µm, wobei 100 nm üblich sind, während man auch Poren mit einem Durchmesser um 10 nm erreichen kann.

[0082] Die Poren können ein ineinander greifendes Netzwerk bilden. Es ist nützlicher, die Morphologie als Permeabilität für Moleküle mit bestimmtem Molekulargewicht anzugeben. Ein typisches Verfahren zur Handhabung der porösen Polymere, sobald diese polymerisiert sind, und zur Kennzeichnung der Morphologie als Permeabilität für Moleküle ist vor dem Abschnitt mit den Beispielen beschrieben.

[0083] Die Morphologie und Porösität des porösen Polymers kann durch Verändern des Verhältnisses von organischem Lösungsmittel zu Monomer kontrolliert werden. Bei einem hohen Anteil an organischem Lösungsmittel wird eine offene schwammartige Struktur, welche aus miteinander verbundenen kugelförmigen Polymerteilchen besteht, gewonnen. Bei einem geringen Anteil erhält man ein netzartiges Porennetzwerk. Bei einem noch geringen Anteil erhält man eine geschlossene Zellmorphologie.

[0084] Es wurde gefunden, dass ein Verhältnis von polymerisierbarer Komponente zu Lösungsmittel von etwa 1 : 1,3 zu einem porösen Polymer mit einer offenen schwammartigen Struktur führt, welche aus miteinander verbundenen kugelförmigen Polymerteilchen besteht. Bei einem Verhältnis von etwa 1 : 0,5 hat das poröse Polymer allgemein ein netzförmiges Porennetzwerk. Bei einem Verhältnis von etwa 1 : 0,1 hat das poröse Polymer eine geschlossene Zellmorphologie.

[0085] Bei besonders nützlichen Ausführungsformen des vorliegenden Verfahrens ist die organische Lösungsmittelphase in Form einer kontinuierlichen ineinander greifenden Netzwerkstruktur, welche leicht extrahiert werden kann, so dass ein poröses PFPE-Material mit einem netzförmigen Porennetzwerk zurückbleibt, welches Fluid und Teilchen mit geringem Durchmesser leicht durch das poröse Polymer durchlässt.

[0086] Die Größe und Dichte der Poren kann durch das Verhältnis von polymerisierbarer Komponente zu or-

ganischem Lösungsmittel kontrolliert werden. Geringe Veränderungen können durch die Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, wie zuvor beschrieben, bewirkt werden. Auch das Zugeben einer geringen Menge Wasser kann die Porösität erhöhen.

[0087] Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung betrifft die Bereitstellung eines porösen Perfluorpolyether-haltigen Polymers (Homopolymer oder Copolymer), wie oben beschrieben, wenn es durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wird.

[0088] Wie zuvor ausführlich beschrieben können Comonomere, welche ein oder mehrere ethylenisch-ungesättigte Gruppen enthalten und zu einem Copolymer umgesetzt werden können, eingebracht werden. Vorzugsweise ist die ethylenisch-ungesättigte Gruppe aus der Gruppe aus Acryloyl, Methacryloyl, Styrol, Acrylamido, Acrylamidoalkyl oder Urethanmethacrylat oder einem substituierten Derivat davon ausgewählt.

[0089] Ein in diesem Verfahren verwendetes Comonomer kann hydrophil oder hydrophob oder ein Gemisch davon sein. Geeignete Comonomere sind insbesondere solche, die zur Herstellung von Kontaktlinsen und biomodizinischen Materialien verwendet werden. Ein hydrophobes Comonomer meint ein Monomer, welches typischerweise zu einem Homopolymer führt, das in Wasser unlöslich ist und weniger als 10 Gew.-% Wasser absorbieren kann. Analog meint ein hydrophiles Comonomer ein Monomer, welches typischerweise zu einem Homopolymer führt, das in Wasser löslich ist oder wenigstens 10 Gew.-% Wasser absorbieren kann.

[0090] Geeignete hydrophobe Comonomere sind, ohne dass dies als Beschränkung gilt, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- und C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Cycloalkylacrylate und -methacrylate, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylacrylamide und -methacrylamide, Acrylonitril, Methacrylonitril, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkanoate, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkene, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Haloalkene, Styrol, (Niederalkyl)styrol, Niederalkylvinylether, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Perfluoralkylacrylate und -methacrylate und entsprechend teilweise fluorierte Acrylate und Methacrylate, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Perfluoralkyl-ethylthiocarbonyl-aminoethylacrylate und -methacrylate, Acryloxy- und Methacryloxy-alkylsiloxane, N-Vinylcarbazol, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylether von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure und dergleichen.

[0091] Bevorzugt sind beispielsweise Acrylonitril, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester von vinylisch-ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Vinylester von Carbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

[0092] Beispiele geeigneter hydrophober Comonomere sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Styrol, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril, 1-Buten, Butadien, Methacrylonitril, Vinyltoluol, Vinylethylether, Perfluorhexylethyl-thiocarbonylaminoethyl-methacrylat, Isobornylmethacrylat, Trifluorethylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat, Hexafluorbutylmethacrylat, Tristrimethylsilyloxysilyl-propylmethacrylat (hiernach: Trismethacrylat), Tristrimethylsilyloxsilylpropylacrylat (hiernach: Trisacrylat), 3-Methacryloxy-propylpentamethyldisiloxan und Bis(methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan.

[0093] Bevorzugte Beispiele hydrophober Comonomere sind Methylmethacrylat, Trisacrylat, Trismethacrylat und Acrylonitril.

[0094] Geeignete hydrophile Comonomere sind, ohne dass diese Liste abschließend ist, Hydroxyl-substituierte Niederalkylacrylate und -methacrylate, Acrylamid, Methacrylamid, (Niederalkyl)acrylamide und -methacrylamide, ethoxylierte Acrylate und Methacrylate, Hydroxyl-substituierte (Niederalkyl)acrylamide und -methacrylamide, Hydroxyl-substituierte Niederalkylvinylether, Natriumvinylsulfonat, Natriumstyrolsulfonat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, N-Vinylpyrrol, N-Vinyl-2-pyrrolidon, 2-Vinyloxazolin, 2-Vinyl-4,4'-di-alkyl-oxazolin-5-on, 2- und 4-Vinylpyridin, vinylisch-ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Amino(niederalkyl)- (wobei der Begriff „Amino“ auch quartäres Ammonium umfasst), Mono(niederalkylamino)(niederalkyl)- und Di(niederalkylamino)(niederalkyl)-acrylate und methacrylate, Allylalkohol und dergleichen. Bevorzugt sind beispielsweise N-Vinyl-2-Pyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyl-substituierte Niederalkylacrylate und -methacrylate, Hydroxy-substituierte (Niederalkyl)-acrylamide und -methacrylamide und vinylisch-ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.

[0095] Beispiele geeigneter hydrophiler Comonomere sind Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydroxyethyl-acrylat, Hydroxypropylacrylat, Trimethylammonium-2-hydroxypropylmethacrylat-hydrochlorid (Blemer®-QA, beispielsweise von Nippon Oil), Dimethylaminoethyl-methacrylat (DMAEMA), Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-dimethylacrylamid (DMA), Allylalkohol, Vinylpyridin, Glycerolmethacrylat, N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)acrylamid, N-vinyl-2-pyrrolidon (NVP), Acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen.

[0096] Bevorzugte hydrophile Comonomere sind Trimethylammonium-2-hydroxy-propylmethacrylat-hydrochlorid, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Trimethylammonium-2-hydroxypropylmethacrylat-hydrochlorid, N,N-Dimethylacrylamid und N-Vinyl-2-pyrrolidon.

[0097] Wie zuvor erwähnt, umfassen geeignete Comonomere Fluor- und Silicium-haltige Alkylacrylate und hydrophile Comonomere, welche aus einer großen Bandbreite erhältlicher Materialien ausgewählt werden können, sowie Gemische davon. Besonders bevorzugte Comonomere umfassen Dihydroperfluoralkylacrylate, wie Dihydroperfluoroctylacrylat und 1,1-Dihydroperfluorbutylacrylat, Trihydroperfluoralkylacrylate, Tetrahydroperfluoralkylacrylate, Tris(trimethylsilyloxy)propylmethacrylat oder -acrylat und Aminhaltige Comonomere, wie

N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylat, N,N-Dimethylacrylamid und N,N-Dimethylaminoethyl-acrylamid. Die einzelnen Comonomere werden bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0 bis 60 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-% der Formulierung. Gemische aus Makromonomeren der Formel I, II oder III können auch verwendet werden, um geeignete Comonomere, mit oder ohne weiteren Comonomeren herzustellen.

[0098] Ein Polymernetzwerk kann, falls gewünscht, durch die Zugabe eines Vernetzungsmittels, beispielsweise eines mehrfach-ungesättigten vernetzenden Comonomers, verstärkt werden. In diesem Fall wird der Begriff vernetztes Polymer verwendet. Die Erfindung betrifft daher ferner ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Polymers, umfassend das Produkt der Polymerisierung eines Makromers der Formel (I), (II) oder (III), falls gewünscht mit wenigstens einem vinylischen Comonomer und wenigstens einem vernetzenden Comonomer.

[0099] Beispiele typischer vernetzender Comonomere sind Allyl(meth)acrylat, Niederalkylenglycol-di(methacrylat), Poly(niederalkylen)glycol-di(meth)acrylat, Niederalkylendi(meth)acrylat, Divinylether, Divinylsulfon, Di- und Trivinylbenzol, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritol-tetra(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Methylenbis(meth)acrylamid, Triallylphthalat und Diallylphthalat.

[0100] Wird ein vernetzendes Comonomer verwendet, ist die verwendete Menge im Bereich von 0,05 bis 20% des erwarteten Gesamtgewichts des Polymers, vorzugsweise ist das Comonomer im Bereich von 0,1 bis 10% und weiter bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 2%.

[0101] Gemäß einem weiteren erfindungsgemäßen Aspekt wird eine ophthalmologische Vorrichtung bereitgestellt, vorzugsweise eine Kontaktlinse, und noch weiter bevorzugt eine weiche Kontaktlinse, die aus dem zuvor beschriebenen porösen Polymeren oder Copolymeren hergestellt ist.

[0102] Kontaktlinsen und ebenso weiche Kontaktlinsen sind Polymerscheiben, deren berflächen unterschiedlichen Krümmungsradien. Der Radius wird in Verbindung mit dem Brechungsindex des Polymers ausgewählt, so dass man die gewünschte optische Berichtigung erhält und die Innenfläche der Linsen mit der Kontur der Kornea des Trägers zusammenpassen. Sie werden normalerweise in steriler Kochsalzlösung verkauft. Wahlweise kann die berfläche der Linsen durch Beschichten mit Verfahren, die auf dem Gebiet wohl bekannt sind, wie die Plasmapolymerisation, Glimmentladung oder Aufpropfung eines hydrophileren Polymers modifiziert werden.

[0103] Das Verfahren kann beispielsweise zur Herstellung von Gegenständen, wie ophthalmologischen Vorrichtungen, vorzugsweise Kontaktlinsen, verwendet werden. Dabei werden die geeigneten Mengen der polymerisierbaren Monomere, des Lösungsmittels (falls benötigt) und des Photoinitiators miteinander vermischt, um ein Polymerisationsgemisch zu bilden. Das Polymerisationsgemisch wird dann mit Stickstoff durchspült und die benötigte Menge in die konkave Hälfte einer Polypropylenform gegeben. Die Form wird verschlossen und festgeklemmt und die Anordnung in eine UV-Bestrahlungskammer gegeben, welche mit UV-Lampen ausgestattet ist. Die Bestrahlung erfolgt für die benötigte Zeit und dann werden die Formhälften voneinander getrennt. Die polymerisierten Linsen werden entnommen und in ein geeignetes Lösungsmittel (beispielsweise ein Gemisch aus Isopropyl oder tert-Butylacetat/fluoriertem Lösungsmittel) gegeben: Das Lösungsmittel wird dann gründlich durch einen Alkohol (beispielsweise Isopropylalkohol) und anschließend mit Kochsalzlösung ersetzt, so dass die fertigen Linsen entstehen.

[0104] Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere können durch herkömmliche Formungs- und Verarbeitungsverfahren, die auf dem Gebiet wohl bekannt sind, zu weiteren nützlichen Gegenständen geformt werden. Aufgrund der Transparenz der erfindungsgemäßen Polymere lassen sie sich in Gewebekulturvorrichtungen, optischen Instrumenten,bjektträgern und dergleichen einsetzen.

[0105] Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung ist die Verwendung des porösen Perfluorpolyethers in Folien- oder Schichtform als Membran oder Filter. Eine solche poröse PFPE-Folie kann mit einer weiteren Trägerfolie laminiert sein, so dass ein Komposit entsteht. Solche Verwendungen können die Permeabilität für Gase oder Flüssigkeiten betreffen.

[0106] Die porösen Polymere der vorliegenden Erfindung eignen sich beispielsweise zur Verwendung auf dem Gebiet von Membranfiltern und Trennverfahren, dem Gebiet der industriellen Biotechnologie und im biomedizinischen Bereich.

[0107] Beispiele für das Gebiet der Membranfilter und Trennverfahren sind industrieller Membranen, z. B. zur Mikrofiltration und Ultrafiltration, beispielsweise in der Lebensmittel-, Milchprodukt-, Saftindustrie oder der Industrie für alkoholarmes Bier, Abwasserbehandlung, Umkehrosmose im Haushalt oder Membrandestillation mittels osmotischem Druck.

[0108] Beispiele auf dem Gebiet der industriellen Biotechnologie sind Träger für synthetische und biologische Liganden oder Rezeptoren für Bioreaktoren und Biosensoren, Vorrichtungen mit verzögter Wirkstofffreigabe oder Kondensatoren.

[0109] Beispiele aus dem biomedizinischen Bereich sind ophthalmologische Vorrichtungen, z. B. Kontaktlinsen oder eine künstliche Kornea, die Dialyse und Blutfiltration, eingekapselte biologische Implantate, z. B. pankreatische Inseln, implantierte Glucoseüberwachungsgeräte, Arzneimittelzufuhrpflaster und -vorrichtungen, die Wundheilung und -versorgung, künstliche Haut, Gefäßtransplantate, regenerative Template oder

Pflaster zur Wundheilung, (Weich-)Gewebevergrößerung, perkutane Fixierungsvorrichtungen oder künstliche Organe.

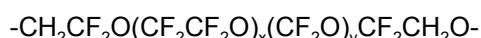
[0110] In der gesamten Beschreibung und den angefügten Ansprüchen ist das Wort „umfasst“ oder Varianten des Wortes „umfasst“ oder „umfassend“ so zu verstehen, dass die genannte Einheit oder Gruppe aus Einheiten eingeschlossen ist, andere Einheiten oder Gruppen aus Einheiten jedoch nicht ausgeschlossen sind, es sei denn aus dem Zusammenhang ergibt sich etwas anderes.

[0111] Die vorliegende Erfindung ist ferner in nachstehenden nicht-beschränkenden Beispielen beschrieben. Alle Teile sind Gewichtsteile, es sei denn es ist etwas anderes erwähnt. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Die Molekulargewichte von Makromeren oder Polymeren sind zahlgemittelte Molekulargewichte, falls nicht anders angegeben.

[0112] In den Beispielen dieser Beschreibung ist das Makromonomer (1) ein Vinyl-endständiges perfluoriertes Makromer der Formel



worin PFPE die perfluorierte Polyetherkomponente des 3M-Versuchsprodukts L-12875 ist, welches ein Gemisch aus perfluorierten Polyethern der Formel:



ist, worin die  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ - und  $\text{CF}_2\text{O}$ -Einheiten eine statistische Verteilung aufweisen oder als Blöcke durch die Kette verteilt vorliegen können und worin x im Bereich von 8 bis 10 und y im Bereich von 10 bis 14 ist.

[0113] In Beispiel 17 ist das Makromonomer (2) ein Vinyl-endständiges perfluoriertes Makromer der Formel:



worin PFPE wie in dem obigen Makromonomer (1) definiert ist und R die Trimethyltetrahexamethylenkomponente von TMHMDI ist.

[0114] Es werden nachstehende Verfahren verwendet:

[0115] Wassergehaltsmessung: der prozentuale Wassergehalt (w/w) der porösen Polymere wurde durch Vergleichen des hydratisierten und dehydratisierten Polymergewichts bestimmt. Die Polymere wurden zunächst über Nacht in einem Vakuumofen (0,1 mm Hg) bei 37°C getrocknet, dann ausgewogen und abgekühlt. Die Hydratierung erfolgte über einen abgestuften Lösungsmittelaustauschprozess. Die trockenen Polymerscheiben wurden wiederum in folgenden Lösungen eingeweicht, wobei sie eine halbe Stunde in jeder Lösung blieben, bevor das Lösungsmittel gegen das nächste ausgetauscht wurde. Für jeweils 10 Polymerscheiben wurden 60 ml Lösungsmittel verwendet.

1. 100% Ethanol
2. 75% Ethanol/Wasser
3. 50% Ethanol/Wasser
4. 25% Ethanol/Wasser
5. 100% Wasser

[0116] Die Polymere ließ man über Nacht oder bis ein konstantes Gewicht erreicht war äquilibrieren – die Äquilibrierungszeiten für hydrophile Polymere können länger als 16 Stunden sein. Die hydratisierten Polymere werden auf ein hochqualitatives fusselfreies Kimwipes-Papier (Kimberly-Clark) gelegt, um die überschüssige Oberflächenfeuchtigkeit abzutupfen, und schließlich wurden sie gewogen, um das hydratisierte Gewicht zu bestimmen.

hydratisiertes Gewicht - Trockengewicht

$$\% \text{ Wassergehalt} = \frac{\text{hydratisiertes Gewicht} - \text{Trockengewicht}}{\text{hydratisiertes Gewicht}} \times 100$$

hydratisiertes Gewicht

Permeabilitätsmessungen

Verfahren A: Überwachung der Permeabilität durch UV-Spektroskopie

[0117] Permeationsstoff: Rinderserumalbumin (BSA, Molekulargewicht = 67.000). Konzentration des BSA = 8 mg/ml in Phosphat-gepufferter Kochsalzlösung (PBS); PBS = 20 mM Phosphat in 0,2 M Natriumchlorid, pH = 7,4.

[0118] Die Porosität der synthetischen Polymere wurde mittels einer statischen Diffusionszelle (d. h. die Lö-

sungen wurden nicht gerührt) untersucht. Bei diesem Verfahren wurde eine flache hydratisierte Polymerscheibe mit einem Durchmesser von 20 mm (siehe Wassergehaltsmessungen für das Hydratationsverfahren) zwischen zwei Kammern angeordnet, welche durch einen Gummi-„-Ring mit einem Innendurchmesser von 7,5 cm getrennt waren. Jede Kammer enthielt ein Volumen von etwa 2,2 ml.

[0119] Eine Kammer enthielt eine 8 mg/ml-Lösung von BSA in PBS während die andere Kammer nur mit PBS gefüllt war. In bestimmten Zeitabständen wurden mit einer Glaspipette Proben aus der PBS-Kammer entnommen und die UV-Absorption der Lösung wurde bei 280 nm ( $A_{280}$ ) gemessen. Dadurch lässt sich bestimmten, ob BSA durch die Polymerscheibe diffundiert war. Eine höhere Absorption weist auf eine höhere BSA-Diffusionsrate hin und ist daher ein Hinweis auf eine Struktur mit einer relativ großen Porengröße und/oder einer hohen Porendichte.

#### Verfahren B

[0120] Eine quantitativer Messung der BSA-Permeabilität wurde mit einer Vorrichtung erreicht, worin die flache Probe mit einem Durchmesser von 20 mm zwischen zwei Kammern fixiert wurde, in denen BSA/PBS- und PBS-Lösungen mit einer Geschwindigkeit über 200 Upm gerührt wurden. Der Grund für das Rühren war, den Stoffaustauschwiderstand, der vorrangig auf der berflächengrenzschicht eines porösen Materials vorliegt, zu überwinden. Dieses Verfahren wurde verwendet, um die Permeabilität der Polymerscheibe für Glucose, Inulin und  $I_{125}$ -markiertes BSA zu messen. Die Permeabilität wurde im Vergleich zu herkömmlichen, in Bahnen geätzten Polycarbonatmembranen (Marke von Poretics) mit Porengrößen von 50 nm und 25 nm gemessen.

[0121] Beispiel 1: Nachstehende Formulierungen wurden in Polypropylenformen gegeben und drei Stunden unter der Bestrahlung von UV-Lampen bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile sind gewichtsbezogen.

	A (Teile)	B (Teile)
Makromonomer (1)	1,41	1,40
<i>Iso</i> -Propanol	1,23	0,70
Zonyl FS-300	0,06	0,006
Darocur	0,008	0,008

[0122] Die Polymere wurden aus der Form entfernt und einem allgemeinen Extraktions- und Trocknungsverfahren unterworfen, um alle nicht-polymerisierten Komponenten zu entfernen. Dieses Verfahren besteht aus einem 4-stündigen Einweichen in einem fluorierten Lösungsmittel (PF5060 der 3M-Corporation), dem anschließenden 16-stündigen Eintauchen in Isopropylacetat und dem anschließenden Eintauchen in Isopropylalkohol für 4 Stunden. Nach dem Trocknen im Vakuum nahm das Polymer eine weiße Farbe an. Werden die weißen Polymere einem abgestuften Lösungsmittelaustausch von Ethanol, 75% Ethanol/Wasser, 50% Ethanol/Wasser, 25% Ethanol/Wasser und dann reines Wasser oder Kochsalzlösung unterworfen, werden sie durchsichtig. Der abgestufte Lösungsmittelaustausch hat die Wirkung, dass Wasser in die porösen Kanäle des porösen PFPE-Materials eindringt; dies erfolgt trotz der sehr hydrophoben Beschaffenheit des Materials auf PFPE-Basis. Der Wassergehalt des so „hydratisierten“ Polymers wurde als 46% bzw. 36% (w/w) für die Beispiele 1A und B gemessen.

[0123] Mit Hilfe von Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm, die in 0,2 mm dicken Formen gegossen wurden, wurde die Permeabilität von Polymerfolien für Iod-125-( $I^{125}$ -) markiertem Albumin mit dem Kamerverfahren, wobei die Lösungen gerührt werden, gemessen. Die  $I^{125}$ -Albuminpermeabilität der Membranen aus Beispiel 1A und 1B war  $1,36 \times 10^{-5}$  bzw.  $8,60 \times 10^{-6}$  cm/s.

[0124] Ein Vergleich der Beispiele 1A und 1B zeigt, dass das Verringern der Isopropanolmenge in dem Polymerisationsgemisch nicht nur den ausgetauschten Wassergehalt der Polymerfolien verringert, sondern auch zu einer Reduktion der  $I^{125}$ -Albuminpermeabilität führt. Dies weist darauf hin, dass Beispiel 1B eine Morphologie mit kleineren Poren und/oder geringerer Porendichte besitzt.

[0125] Beispiel 2: Die nachstehenden Formulierungen wurden in Polypropylenformen gegeben und 3 Stunden unter der Bestrahlung von UV-Lampen bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	A (Teile)	B (Teile)
Makromonomer (1)	1,00	1,00
Iso-Propanol	1,30	1,00
Zonyl FS-300	-	0,30
Darocur	0,006	0,005

[0126] Nach der Durchführung eines abgestuften Lösungsmittelaustauschs von Ethanol zu Wasser wurde ein identischer Wassergehalt von 53% (w/w) für die Beispiele 2A und 2B gemessen. Die Permeabilität von Polymerscheiben mit einem Durchmesser von 20 mm, welche aus 0,2 mm dicken Formen gegossen wurden, wurde verglichen, indem man die Diffusion von BSA mit Hilfe eines UV-Spektrometers (siehe Beispiel 1) überwachte. Nach 1,5 Stunden betragen die Adsorptionsmessungen der ursprünglich proteinfreien PBS-Lösungen  $A_{280} = 0,169$  bzw. 0,83 für die Formulierungen 2A und 2B. Das Einbringen des oberflächenaktiven Mittels Zonyl-FS-300 in das Polymerisationsgemisch (Formulierung 2B) führte daher zu einem wesentlichen Abfall der Albuminpermeabilität. Eine Untersuchung der SEM-Abbildungen aus den Beispielen 2A und 2B zeigt, dass das Material ohne oberflächenaktives Mittel eine offene poröse Struktur aufweist.

[0127] Beispiel 3: Nachstehende Formulierungen wurden in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung von UV-Lampen 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	A (Teile)	B (Teile)
Makromonomer (1)	0,51	0,31
Methanol	0,50	-
3-Methyl-2-butanol	-	0,31
Darocur	0,003	0,004

[0128] Die Permeabilität der Polymerscheiben für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 25 Stunden zeigten die Adsorptionsmessungen für das Polymer A einen Wert von  $A_{280} = 0,87$ , während die Messung für das Polymer-B  $A_{280} = 0,83$  (27 Stunden) betrug, was zeigt, dass poröse Perfluorpolyether durch Polymerisation in Gegenwart kurzkettiger Alkohole erzeugt werden können. Nach der Hydratisierung betrug der Wassergehalt der Polymere A und B 34,0 bzw. 48,8% (w/w).

[0129] Beispiel 4: Nachstehende Formulierungen wurden in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung von UV-Lampen 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	A (Teile)	B (Teile)
Makromonomer (1)	0,60	0,53
3-Hexanol	0,30	-
Ethanol	-	0,31
Fluorad (3M)	0,05	
Darocur	0,004	0,004

[0130] Die Permeabilität der Polymerfolien für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 25 Stunden betrug der Adsorptionswert für das Polymer A  $A_{280} = 0,38$ , während die Messung für das Polymer-B einen Wert von  $A_{280} = 0,62$  (27 Stunden) ergab, was darauf hinweist, dass das Polymer porös war. Nach der Hydratation war der gemessene Wassergehalt der Linsen B 35,1% (w/w).

[0131] Beispiel 5: Nachstehende Formulierungen wurden in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung von UV-Lampen 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	A (Teile)	B (Teile)
Makromonomer (1)	0,41	0,40
Wasser	0,21	0,12
Fluorad (3M)	0,09	0,06

Isopropanol	0,60	0,40
Ethylenenglycoldimethacrylat	0,04	-
Darocur	0,009	0,008

[0132] Die Permeabilität der Polymerfolien für eine BSA-Lösung wurde mittels UV-Spektroskopie überwacht. Nach 47 Stunden betrug der Adsorptionswert für Polymer A  $A_{280} = 1,11$ , während für Polymer B  $A_{280} = 1,29$  gemessen wurde. Nach der Hydratation betrug der Wassergehalt der Polymere A und B 63,6 bzw. 56,2% (w/w), was zeigt, dass die Gegenwart von Wasser in dem Gemisch das Porenvolumen erhöht.

[0133] Beispiel 6: Nachstehende Formulierung wurde in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	A (Teile)
Makromonomer (1)	0,55
Diisopropylether	0,51
Darocur	0,005

[0134] Die Permeabilität der Polymerfolien für einen BSA-Lösung wurde mittels UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach der Hydratation wurde der Wassergehalt des Polymers A auf 35,1% (w/w) bestimmt.

[0135] Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) der Linse A zeigt, dass die Struktur aus fusionierten, locker miteinander verbundenen Latexteilchen mit einem Durchmesser von etwa 365 nm besteht, wobei die porösen Kanäle um sie herum verteilt waren.

[0136] Beispiel 7: Nachstehende Formulierung wurde in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	Teile
Makromonomer (1)	100
Isopropanol	20
Acetonitril	100
Darocur	0,3

[0137] Die Permeabilität der Linse für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption  $A_{280} = 0,250$ . Nach der Hydratation wurde ein Wassergehalt der Linse von 40,0% (w/w) gemessen.

[0138] Beispiel 8: Nachstehende Formulierung wurde in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	Teile
Makromonomer (1)	100
Essigsäure	120
Darocur	0,3

[0139] Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch UV-Spektroskopieverfahren über-

wacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption der Linse  $A_{280} = 0,559$ . Nach der Hydratation wurde ein Wassergehalt der Linse von 30,9% (w/w) gemessen.

[0140] Beispiel 9: Nachstehende Formulierung wurde in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	A (Teile)	B (Teile)
Makromonomer (1)	100	100
Isopropanol	20	20
(p-Fluorbenzol)methylketon	100	-
p-Fluormethoxybenzol	-	100
Darocur	0,3	0,3

[0141] Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption für die Linse  $A_{280} = 0,28$  und für die Linse B  $A_{280} = 0,65$ . Nach der Hydratation wurde ein Wassergehalt für die Linsen A und B von 28,0 bzw. 31,0% (w/w) gemessen.

[0142] Beispiel 10: Nachstehende Formulierung wurde in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	Teile
Makromonomer (1)	100
Monocon-400*	50
Isopropanol	74,5
Darocur	0,3

[0143] Die Permeabilität der Linse für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption für die Linse  $A_{280} = 0,19$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 31,0% (w/w) gemessen.

[0144] \*Monocon-400 ist ein polymerisierbares oberflächenaktives Mittel gemäß der Internationalen Patentanmeldung PCT/EP96/01256 mit der Struktur des hier beschriebenen Makromonomers der Formel (10), wobei PEG von einem Polyethylen glycol mit einem Molekulargewicht von 400 abstammt.

[0145] Beispiel 11: Nachstehende Formulierung wurde in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	Teile
Makromonomer (1)	100
Monocon-200*	51
Isopropanol	100
Darocur	0,3

[0146] Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption für die Linse  $A_{280} = 0,26$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 32% (w/w) gemessen.

[0147] \*Monocon-200 ist ein polymerisierbares oberflächenaktives Mittel gemäß der Internationalen Patentanmeldung PCT/EP96/01256 mit der Struktur des hier beschriebenen Makromonomers der Formel (10), wobei PEG von einem Polyethylen glycol mit einem Molekulargewicht von 200 abstammt.

[0148] Beispiel 12: Nachstehende Formulierung wurde in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	A (Teile)	B (Teile)
Makromonomer (1)	100	100
Isopropanol	43	7
Acetonitril	100	79
Zonyl FS-300	21	20
Darocur	0,3	0,3

[0149] Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden war die Absorption für die Linse  $A_{280} = 0,28$  und für die Linse B  $A_{280} = 0,32$ . Nach der Hydratation betrug der Wassergehalt der Linsen A und B 40,8 bzw. 45,2% (w/w).

[0150] Beispiel 13: Nachstehende Formulierung wurde in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer W-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

	Teile
Makromonomer (1)	100
Isopropanol	100
Cyclohexanon	30
Darocur	0,3

[0151] Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption für die Linse  $A_{280} = 0,52$ . Nach der Hydratation war der Wassergehalt in der Linse 50% (w/w).

[0152] Beispiel 14: Nachstehende Formulierung wurde in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Komponente	Teile
Makromonomer (1)	60,3
3-Hexanol	47,2
Fluorad	9
Darocur	0,3

[0153] Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden war die Absorption für die Linse  $A_{280} = 0,57$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 45,7% (w/w) gemessen.

[0154] Beispiel 15: Nachstehende Formulierung wurde in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Komponente	Teile
Makromonomer (1)	100
(p-Fluorbenzol)methylketon	30
Isopropanol	100
Darocur	0,3

[0155] Die Permeabilität der Linse für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden war die Absorption für die Linse  $A_{280} = 1,03$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 43,0% (w/w) gemessen.

[0156] Beispiel 16: Nachstehende Formulierung wurde in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20

mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Komponente	Teile
Makromonomer (1)	100
Cyclohexan	10
Isopropanol	100
Darocur	0,3

[0157] Die Permeabilität der Linse für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden war die Absorption der Linse  $A_{280} = 1,06$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 48,0% (w/w) gemessen.

[0158] Beispiel 17 (Vergleichsbeispiel): Nachstehende Formulierung wurde in Polypropylenformen (0,2 mm dick, 20 mm Durchmesser) gegeben und unter der Bestrahlung einer UV-Lampe 3 Stunden bei 365 nm polymerisiert. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Komponente	Teile
Makromonomer (1)	102
Zonyl FS-300	120
Isopropanol	50,1
Trifluorethanol	30
Darocur	0,3

[0159] Die Permeabilität der Linse für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden war die Absorption der Linse  $A_{280} = 0,36$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 34,3% (w/w) gemessen.

[0160] Beispiel 18: Herstellung mikroporöser Polymerscheiben: Die porösen Polymerscheiben wurden durch mittels Radikal-initierter Ultraviolet(PV)-Polymerisation aus thermodynamisch stabilen, transparenten, homogenen Gemischen, welche ein Makromonomer der Formel I ( $n = 1$ ) und Isopropanol enthielten, synthetisiert. Das Makromonomer der Formel I ( $n = 1$ ) wurde von der Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota, USA als Versuchsprodukt L-9629 erhalten; (L-9629 ist ein Perfluorpolyether, das am Ende mit zwei polymerisierbaren Methacrylatgruppen abschließt und ein Molekulargewicht von etwa 2000 besitzt). Die nachstehende Zusammensetzung wurde zur Herstellung dieser Scheiben verwendet:

	Gew.-Teile
Makromonomer der Formel I ( $n = 1$ )	54
Isopropanol	43
Zonyl-FS-300 (Du Pont)	2,25
Darocur-1173 (Ciba-Geigy)	0,15

[0161] Das Makromonomer, das Lösungsmittel und das oberflächenaktive Mittel wurden in ein Glasgefäß mit Schraubverschluss gegeben, welches mit einem PTFE-beschichteten Magnetrührstab ausgestattet war. Das Glasgefäß wurde dann auf eine magnetische Rührplatte gegeben und die drei Komponenten wurden 10 Minuten heftig miteinander vermischt. Der freie Radikalstarter Darocur-1173 wurde dann zugegeben und es wurde weitere 5 Minuten gerührt. Das gewonnene Gemisch wurde dann unter Stickstoff in flache Polypropylenformen (0,2 mm dick) gegeben und 3 Stunden unter Bestrahlung von UV-Lampen bei 365 nm polymerisiert.

[0162] Nachdem die Polymerisation abgeschlossen war, wurden die gewonnenen flachen Polymerscheiben aus der Form entfernt und über Nacht in Isopropanol extrahiert (wobei 60 ml Lösungsmittel für jeweils 10 Scheiben eingesetzt wurden). Das Lösungsmittel wurde dann abdekantiert und durch Isopropylacetat ersetzt. Nach 4 Stunden Ruhen bei 37°C wurde dieses Lösungsmittel durch PF5060 ersetzt. Nach weiteren 4 Stunden bei 37°C wurde das PF5060 abdekantiert und man ließ die Scheiben bei Raumtemperatur stehen, bis überschüssiges PF5060 verdampft war. Die Scheiben wurden schließlich in Ethanol gelagert.

[0163] Durch dieses Verfahren erhielt man das Polymer in mikroporöser Form als flache Scheiben. Der „hydratisierte“ Wassergehalt (% w/w) der erhaltenen porösen Scheiben wurde als 52% ermittelt. Die Permeabili-

täten der Scheiben für Glucose (Molekulargewicht = 181), Inulin (Molekulargewicht = 5.500) und Albumin (Molekulargewicht = 67.000) waren wie folgt:

	Permeabilität cm/s
Glucose	$2,1 \times 10^{-4}$
Inulin	$8,3 \times 10^{-5}$
Albumin	$1,4 \times 10^{-5}$

[0164] Die Permeabilität der perfluorierten Scheiben wurde mit Bezug auf die Permeabilität von Glucose, Inulin und Albumin durch Nukleopor-Scheiben mit einem Durchmesser von 50 nm und Poretics-Scheiben mit einem Durchmesser von 25 nm gemessen; die PCT/EP94/03680 lehrt, dass sich diese Porösität für eine künstliche Hornhautauflage eignet.

	Permeabilität cm/s		
	Glucose	Inulin	Albumin
Nukleopore 50 nm	$4,7 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-5}$
Poretics 25 nm	$4,6 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$0,6 \times 10^{-6}$

[0165] Dies zeigt, dass das Polymer aus diesem Beispiel eine Porösität besitzt, die zwischen der der Nukleopore- und Poretics-Membranen liegt und daher geeignet ist, um einen angemessenen Fluss aus Nährstoffen und hochmolekularen Proteinen für eine Hornhautauflage bereitzustellen.

[0166] Beispiel 19: Das Polymer aus Beispiel 18 wurde in einer alternativen mikroporösen Scheibenform gewonnen. Nachstehendes Gemisch wurde in  $7 \times 10$  Polypropylen-Membranformen gegeben und 3 Stunden mit UV-Lampen über ein breites Spektrum polymerisiert, wobei ein identisches Verfahren wie in Beispiel 18 verwendet wurde.

	Gew.-Teile
Makromonomer der Formel I (n = 1)	70
Isopropanol	35
Darocur-1173 (Ciba-Geigy)	0,19

[0167] Der Wassergehalt wurde als 33% bestimmt. Die Permeabilität war wie folgt:

	Permeabilität cm/s
Glucose	$9,18 \times 10^{-5}$
Inulin	$3,21 \times 10^{-5}$
Albumin	$0,86 \times 10^{-5}$

[0168] Das poröse Polymer wurde auf anhaftendes Rinderhornhautepithel und Fibroblasten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass dieses Polymer das Anhaften und Wachstum von Hornhautepithelzellen und Hornhautstromafibroblasten unterstützt.

[0169] Beispiel 20: Das Polymer aus Beispiel 18 wurde in einer alternativen mikroporösen Scheibenform gewonnen. Nachstehendes Gemisch wurde in  $7 \times 10$  Polypropylen-Membranformen gegeben und 3 Stunden mit UV-Lampen über ein breites Spektrum polymerisiert, wobei ein identisches Verfahren wie in Beispiel 18 verwendet wurde.

	Gew.-Teile
Makromonomer der Formel I (n = 1)	40
Isopropanol	40
Zonyl-FS-300 (Du Pont)	12
Darocur-1173 (Ciba-Geigy)	0,31

[0170] Der Wassergehalt wurde als 52% bestimmt. Die Permeabilität betrug:

	Permeabilität cm/s
Glucose	$1,2 \times 10^{-4}$
Inulin	$4,5 \times 10^{-5}$
Albumin	$0,8 \times 10^{-5}$

[0171] Beispiel 21: Eine weitere mikroporöse Form des Polymers aus Beispiel 18 wurde durch Polymerisieren des nachstehenden Gemischs durch das Verfahren aus Beispiel 18 gewonnen.

	Gew.-Teile
Makromonomer der Formel I (n = 1)	85
Isopropanol	25
Darocur-1173 (Ciba-Geigy)	0,30

[0172] Der Wassergehalt wurde als 15% bestimmt. Die Permeabilität war:

	Permeabilität cm/s
Glucose	$1,3 \times 10^{-5}$
Inulin	$0,4 \times 10^{-5}$
Albumin	$9,0 \times 10^{-8}$

[0173] Beispiel 22: Nachstehende Formulierung, umfassend das Makromonomer (1) und ein hydrophiles Comonomer, wurde in flache Polypropylenlinsenformen (0,2 mm dick, 20 mm im Durchmesser) gegeben und 3 Stunden über einer von einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 365 nm erzeugten Strahlung polymerisiert. Alle Teile waren gewichtsbezogen.

	A
Makromonomer (1)	0,505
HEMA	0,100
Acetonitril	0,400
Isopropanol	0,035
Darocur	0,3

[0174] Die Permeabilität der Linse für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption für die Linse  $A_{280} = 0,322$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 45% (w/w) gemessen.

[0175] Beispiel 23: Die nachstehenden Formulierungen wurden in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20 mm im Durchmesser) gegeben und 3 Stunden über einer durch eine UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 365 nm erzeugten Strahlung polymerisiert. Alle Teile bezogen sich auf das Gewicht.

	A	B
Monocon-400*	0,511	0,504
Isopropanol	0,504	0,504

HEMA	0,106	0,501
Darocur	0,3	0,3

\* Für Monocon-400 wird auf die Definition in Beispiel 10 verwiesen. Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden war die Absorption für die Linse A:  $A_{280}=0,157$  und für die Linse B:  $A_{280}=0,227$ . Nach der Hydratation war der Wassergehalt in den Linsen A und B 43 bzw. 41 % (w/w).

[0176] Beispiel 24: Die nachstehenden Formulierungen wurden in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20 mm im Durchmesser) gegeben und 3 Stunden über einer durch eine UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 365 nm erzeugten Strahlung polymerisiert. Alle Teile bezogen sich auf das Gewicht.

	A
Makromonomer (1)	0,406
HEMA	0,121
Monocon-400*	0,205
Isopropanol	0,304
Darocur	0,3

\* Für die Definition von Monocon-400 wird auf Beispiel 10 verwiesen. Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden war die Adsorption der Linse:  $A_{280}=0,164$ . Nach der Hydratation wurde in der Linse ein Wassergehalt von 31 % (w/w) gemessen.

[0177] Beispiel 25 (Vergleichsbeispiel): Die nachstehenden Formulierungen wurden in flache Polypropylen-Linsenformen (0,2 mm dick, 20 mm im Durchmesser) gegeben und 3 Stunden über einer durch eine UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 365 nm erzeugten Strahlung polymerisiert. Alle Teile bezogen sich auf das Gewicht. Das Makromonomer (X) in diesem Beispiel ist ein Makromonomer der Formel I, worin n 2,9 ist.

	A	B
Makromonomer (X)	0,500	0,255
Isopropanol	0,248	-
Cyclohexanol	-	0,118
Trifluorethanol	0,422	0,298
Darocur	0,3	0,3

[0178] Die Permeabilität der Linsen für eine BSA-Lösung wurde durch das UV-Spektroskopieverfahren überwacht. Nach 24 Stunden betrug die Absorption für die Linse A:  $A_{280} = 0,64$  und für die Linse B:  $A_{280} = 0,33$ . Nach der Hydratation wurde in den Linsen A und B ein Wassergehalt von 33 bzw. 28% (w/w) gemessen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Polymers, umfassend die Schritte:  
i) Bilden eines Gemischs, das eine polymerisierbare Komponente und ein organisches Lösungsmittel, welches aus der Gruppe aus nicht-fluorierten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoholen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Aminen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Ethern, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Nitrilen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Ketonen und Gemischen davon ausgewählt ist, umfasst, wobei die polymerisier-

bare Komponente wenigstens ein Makromonomer mit wenigstens einer Perfluorpolyethereinheit enthält;  
ii) Polymerisieren des Gemischs, wobei direkt nach der Polymerisierung des Gemischs wenigstens ein Hauptteil des organischen Lösungsmittels in Form einer separaten Phase vorliegt und die separate organische Lösungsmittelphase ein ineinander greifendes Netzwerk durch das ganze Gemisch bildet oder im ganzen Gemisch dispergiert ist; und  
iii) Entfernen der separaten organischen Lösungsmittelphase.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Lösungsmittel ein nicht-fluoriertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanol ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Lösungsmittel Isopropanol ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das organische Lösungsmittel in Mischung mit einem geringen Anteil eines nicht-polaren Lösungsmittels oder Wasser verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das polymerisierbare Gemisch ein oberflächenaktives Mittel umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin das oberflächenaktive Mittel ein fluoriertes oberflächenaktives Mittel ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen