

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

G02B 1/04
C08F 2/50 G03F 7/031
C08F290/04

[21] 申请号 95197442.4

[43]公开日 1998 年 2 月 11 日

[11] 公开号 CN 1173227A

[22]申请日 95.12.27

[30]优先权

[32]94.12.30[33]CH[31]3967/94-8

[32]94.12.30[33]CH[31]3968/94-0

[86]国际申请 PCT/CH95/00309 95.12.27

[87]国际公布 WO96/21167 德 96.7.11

[85]进入国家阶段日期 97.7.23

[71]申请人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 P·查布里克 D·洛曼 K·戴特里克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 黄泽雄

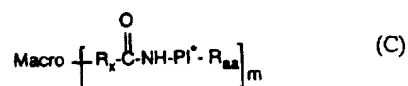
权利要求书 3 页 说明书 47 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 基于嵌段共聚物的聚合物

[57]摘要

本发明涉及交联的聚合物，它涉及有聚合能力的混合物的聚合产物，混合物含有下面的组分：a) 式 C 大基体

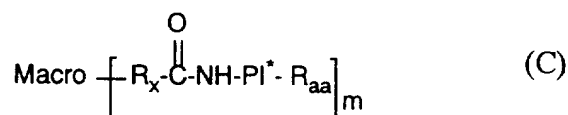
式中 Macro 为一大基体的 m 价的基，其中已除去了 m 个基 R_x-H，R_x 相互独立地为一键，-O-，-NR_N-或-S-，式中 R_N 为氢或低级烷基，PI* 为一光引发剂的二价的基，R_{aa} 为光引发剂的部分，它在光引发剂分裂时形成弱反应的自由基，和 m 为 1 至 100 的一个整数，b) 一可共聚的乙烯基单体和 c) 一可共聚的交联剂。这种聚合物特别适合制备模制体，如隐形眼镜。



权 利 要 求 书

1. 聚合物，其中涉及有聚合能力的混合物的聚合产物，混合物含有下面的组分：

a) 式 C 的大基体



式中 Macro 为大基体的 m 价的基，其中已除去了 m 个基 R_xH ， R_x 相互独立地为一键， $-\text{O}-$ ， $-\text{NR}_N-$ 或 $-\text{S}-$ ，式中 R_N 为氢或低级烷基，

PI^* 为光引发剂的二价的基，

R_{aa} 为光引发剂部分，它在光引发剂分裂时形成弱反应的自由基，并 m 为 1 至 100 的一个整数，

b) 可共聚合的乙烯基单体和

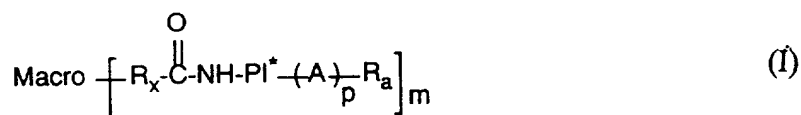
c) 交联剂。

2. 按照权利要求 1 的聚合物，其特征是，交联剂是一可共聚合的低烯烃的化合物。

3. 按照权利要求 1 的聚合物，其特征是，交联剂是一低官能的化合物，它是与反应基共反应的，这种反应基是含在可共聚合的乙烯基单体中。

4. 按照权利要求 1 的聚合物，其特征是，至少一些可共聚合的和已共聚合的乙烯基单体在聚合后面的步骤中按下述方法改性，即此改性共聚合的乙烯基单体可进行交联。

5. 式 I 链段共聚物，



式中 Macro 为一大基体的 m 价的基，其中去除了 m 个基 $R_x - H$ ， R_x 相互独立地为一键， $-O-$ ， $-NR_N-$ 或 $-S-$ ，式中 R_N 为氢或低级烷基，

PI^* 为一光引发剂的二价的基，

A 为二价的，取代的 1, 2-亚乙基，它通过乙烯基-双键由单键替代而由可共聚合的乙烯基单体得来，

每一 R_a 相互独立地为一价基，它适合用作聚合的链终止剂，

p 与 m 无关为 3 至 500 的一个整数并

m 为 1 至 100 的一个整数。

6.按照权利要求 5 的式 I 共聚物，其中 m 为 2 和连结在组成部分“Macro”上的二个基是末端连结在“Macro”上，从而它涉及一个三嵌段共聚物。

7.按照权利要求 5 的式 I 共聚物，其中连结在组成部分“Macro”上的 m 个基只是悬垂地连结在“Macro”上，从而它涉及梳型聚合物。

8.按照权利要求 5 的式 I 共聚物，其中“Macro”为一环状大基体并连结在组成部分“Macro”上的 m 个基悬垂结合在“Macro”上，从而它涉及星型聚合物。

9.按照权利要求 6 的共聚物，其中 Macro 为聚硅氧烷的或氟化的聚醚的基并 A 部分来自具有一反应基的亲水的乙烯基单体。

10.按照权利要求 9 的共聚物，其中反应基涉及羟基或异氰酸根合。

11.按照权利要求 10 的共聚物，其中乙烯基单体是（甲基）丙烯酸羟基-低级烷基酯或（甲基）丙烯酸异氰酸根合低级烷基酯。

12.按照权利要求 6 的共聚物，其中 Macro 为聚硅氧烷的或氟化的聚醚的基并 A 部分是来自没有反应基的亲水的乙烯基单体。

13.按照权利要求 12 的共聚物，其中乙烯基单体是乙烯基内酰胺。

14.按照权利要求 6 的共聚物，其中 Macro 为亲水大基体的基并 A 部分是来自疏水的乙烯基单体。

15.含有按照权利要求 1 的聚合物的模制体。

16.按照权利要求 15 的模制体，它涉及隐形眼镜。

17.按照权利要求 1 的聚合物制备模制体的应用。

18.按照权利要求 17 的应用，其中模制体涉及隐形眼镜。

19.制备隐形眼镜的方法，其特征是，按照权利要求 1 的聚合物在隐形眼镜模具中制备或转送到隐形眼镜的模具中。

20.按照权利要求 1 的聚合物的制备方法，其特征是，共聚合和交联按照权利要求 1 的组分 a),b)和 c),

或通过使按照权利要求 1 的组分 a)和 b)共聚合并将得到的按照权利要求 5 的式 I 化合物通过与低官能的化合物（该化合物含有可与含在 - (A)_p - 部分的反应基共反应的基）反应而进行交联，

或使按照权利要求 1 的组分 a)和 b)共聚合，至少一些可共聚合的和已共聚合的乙烯基单体在一聚合后面的步骤中进行改性，以使改性的共聚合的乙烯基单体可以交联并接着交联。

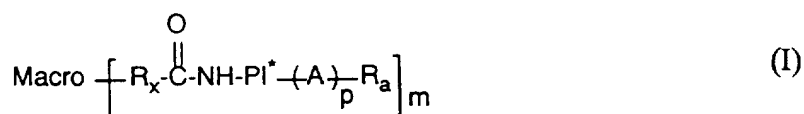
21.按照权利要求 5 的式 I 共聚物的制备方法，其特征是，如在权利要求 1 中定义的式 C 大基体与 p 摩尔当量的乙烯基单体进行反应。

说明书

基于嵌段共聚物的聚合物

本发明涉及新的基于链段共聚物例如嵌段共聚物的聚合物，它特别适合制备模制体，另外涉及含有这类聚合物的模制体，还涉及聚合物在制备模制体中的应用和制备聚合物和模制体的方法。优选的模制体是眼科的镜片，特别是隐形眼镜（Kontaktlinsen）。此外这种聚合物与已知聚合物相比特色为其含有嵌入在嵌段分隔位置上的光引发剂的基团。嵌段的连接在光化学的反应中进行，它可大大地控制末端或悬垂端成长的聚合物嵌段的链长。对链段共聚物理解为本发明的嵌段共聚物，接枝共聚物，特别是梳型共聚物或星型共聚物。

本发明的链段共聚物具有通式 I，



式中 Macro 为一大基体（Macromer）的 m 价的基，其中除去了 m 个 $\text{R}_x - \text{H}$ ，

R_x 相互独立地为一键， $-\text{O}-$ ， $-\text{NR}_N-$ 或 $-\text{S}-$ ，式中 R_N 为氢或低级烷基，

PI^* 为光引发剂的一个二价基，

A 为一个二价的，取代的 1, 2 - 亚乙基，它是从一可共聚合的乙烯基单体通过用一单键替换乙烯基 - 双键得来的，

每个 R_a 相互独立地为一价基，它适合用作聚合的链终止剂，

p 与 m 无关为 3 至 500 的一个整数和

m 为 1 至 100 的一个整数。

本发明的式 I 链段共聚物可由下述组分构成：

式 A 大基体：

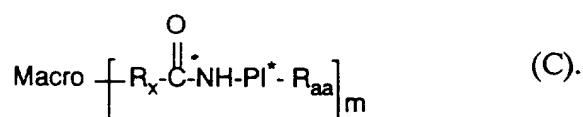


式中 Macro, R_x 和 m 如上述所定义但 R_x 不是键, 第二为式 B 光引发剂。



式中 PI^* 如上述定义并 R_{aa} 为光引发剂部分, 它在光引发剂分裂时形成弱反应的自由基, 第三为乙烯基单体, 它作为组成部分 “A” 被嵌进链段共聚物中, 其中 A 如上述定义。

本发明的适宜的式 A 大基体具有 m 个基 - R_xH , 其中它涉及羟基 (也涉及是羧基 - COOH 的组成部分的基团), 氨基或低级烷基氨基 (也涉及是酰胺基 - CONR_N 的组成部分的基团) 或巯基。这些基是与式 B 光引发剂的异氰酸酯基共反应的。式 A 大基体适宜与 m 摩尔当量式 B 光引发剂反应成式 (C) 大基体



这样形成的式 C 大基体含有经一桥 - $\text{O} - \text{CO} - \text{NH} -$, - $\text{CO} - \text{NH} -$, - $\text{NR}_N - \text{CO} - \text{NH} -$, - $\text{CO} - \text{NR}_N - \text{CO} - \text{NH} -$ 或 - $\text{S} - \text{CO} - \text{NH} -$ 结合的 m 个式 B 光引发剂, 它在另外的步骤中与 p 摩尔当量乙烯基单体反应, 后者作为组成部分 “A” 嵌入到式 I 共聚物中。链终止例如是通过式 B 光引发剂的弱反应的自由基 R_{aa} 或通过其他的适宜的链终止剂实现的, 链终止剂在反应条件下处于反应混合物中, 例如 H - 自由基或 OH - 自由基或由溶剂形成的自由基。变量 R_a 是优选式 B 光引发剂的组成部分 R_{aa} 。

R_x “键” 的含义只对下述情况是重要的: 在大基体中 OH 基是 COOH - 基的组成部分。 COOH - 基与异氰酸酯在分裂出 CO_2 情况和在形成键 “- $\text{CO} - \text{NH} -$ ” 情况下进行反应。只在这种情况下 R_x 在反应产物中为一键, 但不是在含 “ $\text{R}_x - \text{H}$ ” 基的原料中。

角标 p 优选为 5 至 200 的一个数, 特别是 10 至 100 的一个数。

角标 m 优选为 2 至 15 的一个数。最优选角标 m 为 2 至 5 的一个数。

这些基(其中,视角标 m 的含义而定, 1 至 100 是连结在式 A 的大基体上)或是末端的或悬垂的或是末端的和悬垂的。

在一特别优选的实施方案中式 A 大基体有二个末端的基 R_xH , 一种由此形成的本发明式 I 链段共聚物或式 I 嵌段共聚物同样是优选的并在此发明中被称为三嵌段共聚物: 中央的嵌段由大基体构成, 在其上结合了二个光引发剂, 两个末端的嵌段主要由二价基 A 构成。

在另一优选实施方案中式 A 大基体只具有悬垂的基 R_xH 。一种由此形成的本发明式 I 链段共聚物或式 I 接枝共聚物同样是优选的并在此发明中被称为梳型共聚物: 梳的背或横挡由大基体构成, 多个光引发剂悬垂结合其上, 梳的尖齿或牙主要由二价基 A 构成, 它是经光引发剂的基结合的。

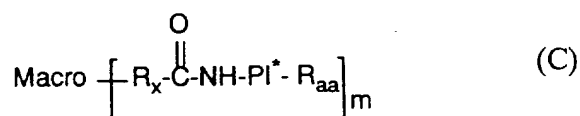
在另一优选实施方案中式 A 环状的大基体具有悬垂的基 R_xH , 一种由此形成的本发明式 I 链段共聚物或式 I 接枝共聚物同样是优选的并在此发明中被称为星型聚合物; 星的中点由大基体构成, 其上悬垂地结合了多个光引发剂, 星的辐射主要是通过二价的基 A 构成, 它是经光引发剂的基结合的。

有意义的是, 所有式 I 的本发明的共聚物和由此得到的交联聚合物出乎预料的在其性能上都与传统的共聚物和聚合物有区别。这种情况一方面是因为乙烯基单体的链长(参见式 I 中的 $-(A)_p-$)按照本发明可以尽量的控制。另外式 I 共聚物出乎意料地没有或至少基本没有各使用的乙烯基单体的均聚物, 如它们与其他的在文献中所描叙的自由的大引发剂经常构成的。这些有利的性能在制备本发明的聚合物的过程中可转用到其上。

这样本发明的链段共聚物可针对地反应或进一步加工成后面的产物。特别应强调的情况是, 未交联的式 I 共聚物可以简单的方法嵌入交联聚合物中, 例如通过使式 C 化合物与当时的乙烯基单体在交联剂存在下进行反应。对这类交联的补充, 或另一方面, 本发明的式 I 共聚物可得以改性, 若共聚物在按照式 I 的 $-(A)_p-$ 部分中具有反应基的话。

因此本发明的交联聚合物涉及有聚合能力的混合物的聚合产物, 这种混合物含有下面的组分:

a) 式 C 大基体



式中 Macro 为大基体 m 价的基，其中已除去了 m 个基 R_xH ， R_x 相互独立地为一键， $-\text{O}-$ ， $-\text{NR}_N-$ 或 $-\text{S}-$ ，式中 R_N 为氢或低级烷基，

PI^* 为光引发剂的二价的基，

R_{aa} 为光引发剂的部分，它在光引发剂分裂时形成弱反应的自由基，和 m 为 1 至 100 的一个整数，

b) 可共聚合的乙烯基单体和

c) 交联剂

另外本发明的聚合物涉及这种聚合物产物，它通过下述方法得到：使前面提到的组分 a)，b) 和 c) 以本身已知的方法，和特别是如在后面详细描述，互相反应。

投入使用的式 C 大基体优选的数量为 10 至 90 % 重量，特别是 20 至 80 % 重量，投入使用的可共聚合的乙烯基单体同样优选的数量为 10 至 90 % 重量，特别是 20 至 80 % 重量，其中这种百分数数值是以相互有关的组分为基的。投入使用的交联剂优选的数量为直至 25 % 重量，特别是数量直至 12.5 % 重量，以组分 a) 和 b) 总和为基。这种优选的 % 重量数值也适用于交联剂组分，这种交联剂组分是通过共聚合的乙烯基单体的后来的改性得到的。

交联剂，如前面作为组分 c) 提到的，可涉及典型的可共聚的低聚乙烯基的交联剂，如在现有技术已知的，在制备本发明聚合物的聚合开始前，将它加到可聚合的混合物中。

另一方面交联剂可涉及低官能的化合物，这种化合物与在 $-(\text{A})_p-$ 部分中含有的反应基是共反应的。对在 $-(\text{A})_p-$ 部分的反应基例如理解为 $\text{OH}-$ 基，这里低官能化合物的共反应的基例如是异氰酸酯基，羧基，

也作为酐，环氧基。因此适宜的低官能的化合物例如是二异氰酸酯，三异氰酸酯，二酐，二羧酸或二环氧化物。在 $-(A)_p$ - 部分中的另一种反应基例如是 COOH - 基，这里共反应基例如是氨基或羟基。适宜的低官能的化合物因此在这种情况下例如是二胺，二醇或氨基醇，另外的例子是专业技术人员已知的。

交联的另一可能性是进一步改性在 $-(A)_p$ - 部分中的反应基，使它转化成可交联的基。下面将给出这类改性的例子。

这类的反应基例如可涉及羟基，它来自乙烯基单体如（甲基）丙烯酸羟基低级烷基酯，例如甲基丙烯酸 2 - 羟基乙基酯或甲基丙烯酸 3 - 羟基丙基酯；或来自聚乙烯醇，它们以后与乙烯基异氰酸酯，例如甲基丙烯酸 2 - 异氰酸根合乙基酯，进行反应。乙烯基异氰酸酯的 $\text{C} - \text{C}$ - 双键（它以这样所描述的方式被嵌入）可交联成本发明的聚合物和/或与另外的乙烯基单体或二乙烯基单体共聚合。

这类的反应基例如可涉及异氰酸酯基团，羧基或环氧基，它们是来自乙烯基异氰酸酯，乙烯基羧酸或乙烯基环氧化合物，例如来自甲基丙烯酸 2 - 异氰酸根合乙基酯，（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸缩水甘油酯，它们随后与（甲基）丙烯酸羟基低级烷基酯，例如甲基丙烯酸 2 - 羟基乙基酯或甲基丙烯酸 3 - 羟基丙基酯进行反应。（甲基）丙烯酸羟基低级烷基酯的 $\text{C} - \text{C}$ 双键（它以这样描述的方式嵌入）可交联成本发明的聚合物和/或与另外的乙烯基单体或二乙烯基单体共聚合。

前面的和后面的“（甲基）丙烯酸酯”缩写表达为“甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯”。

所有前面提到的性能使本发明的聚合物适于作为不同类别的模制体充满各使用领域，如作为生物医学的物质，例如植入物，眼科的镜片，特别是角膜，眼球晶片体或，最优选，隐形眼镜，或作为医学的仪器，器具，隔膜，药输送系统，或作为在无机的和有机的物质上的涂层。此外未交联的式 I 链段共聚物不仅适于作为本发明聚合物的原料，而且也突出的适于作为涂层物质。与亲水组分“A”生成两亲的嵌段聚合物，梳型聚合物或星型聚合物，它们具有表面活化的性能并适合例如作乳化剂。

因此本发明涉及未交联形式的式 I 共聚物，特别优选作为三嵌段共聚物，作为梳型聚合物或作为星型聚合物。另外本发明涉及如前面定义 of 交联的聚合物，含有提到的组分作为主要的或唯一的组分。另外本发明涉及以式 I 共聚物为基础的接枝共聚物，它是通过下述方法改性的，在 $-(A)_p-$ 部分含有的或在那里经反应基引入的乙烯基上接枝了一个乙烯基单体或多个乙烯基单体。另外本发明涉及由提到的共聚物，聚合物或接枝共聚物制成的模制体，特别是隐形眼镜。另外本发明涉及在应用所述原料和后面的操作条件下制备提到的共聚物，聚合物或接枝共聚物的方法。另外本发明涉及提到的共聚物，聚合物或接枝共聚物形成模制体，特别是隐形眼镜的制备，以及提到的共聚物，聚合物或接枝共聚物在制备模制体，特别是隐形眼镜中的应用。

式 A 大基体优选涉及低聚物或聚合物，其平均分子量为 300 至 10000 道尔顿，并它们优选含有至少 3，优选 3 至 50 和特别优选 5 至 20 个结构单元。在低聚物和聚合物之间的过渡已知是连续的和不能准确划开的。聚合物可含有 50 至 10000，优选 50 至 5000 结构单元并具有平均分子量为 10000 至 2000000，优选 10000 至 500000。低聚物和聚合物也可含有直至 95mol-%，优选 5 至 90mol-% 共聚用单体的结构单元而无 H-活化基（此术语在这里与“ R_xH -基”含义相同，后者定义如前，附加说明， R_x 在这种情况下与键不同），以聚合物为基。

具有 H-活化基的低聚物和聚合物可涉及天然的或合成的低聚物或聚合物。

天然的低聚物和聚合物例如是低聚糖和聚糖或其衍生物，肽，蛋白，糖蛋白，酶和生长因子。一些例子是环糊精，淀粉，透明质酸，脱乙酰化的透明质酸，聚氨基葡糖，海藻糖，纤维素三糖，麦芽三糖，麦芽六糖，壳六糖，琼脂糖，壳多糖 50，直链淀粉，葡聚糖，肝素木聚糖，果胶，半乳聚糖，聚-半乳糖胺，葡糖胺聚糖，葡聚糖，胺化的葡聚糖，纤维素，羟烷基纤维素，羧基烷基纤维素，肝素，岩藻依聚糖，软骨素硫酸盐，硫酸盐化的聚糖，粘多糖，明胶，酪蛋白，丝心蛋白，玉米醇溶蛋白，胶原，清蛋白，球蛋白，胆红素、卵清蛋白，角蛋白，纤连蛋白和玻连蛋白，胃蛋白酶，胰蛋白酶，溶菌酶。

合成的低聚物和聚合物可涉及含有基 - COOH, - OH, - NH₂ 或 - NHR_N 的物质, 其中 R_N 为低级烷基, 优选 C₁ - C₆ - 烷基。它例如可涉及乙烯基酯或 - 醚 (聚乙烯醇) 的皂化的聚合物, 羟基化的聚二烯烃例如聚丁二烯, 聚异戊二烯或氯丁二烯; 聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸以及在酯基或酰胺基中带有羟烷基 - 或氨基烷基的聚丙烯酸酯, 聚甲基丙烯酸酯, 聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酰胺; 带有羟烷基 - 或氨基烷基的聚硅氧烷; 由环氧化物或缩水甘油基化合物和二醇构成的聚醚; 聚乙烯基苯酚或乙烯基苯酚和烯属共聚用单体的共聚物; 以及至少由下列组中一种单体与烯属不饱和共聚单体构成的共聚物, 其中单体: 乙烯基醇, 乙烯基吡咯烷酮, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 或含有羟烷基或氨基烷基的丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 或丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺, 或羟基化的二烯烃, 共聚用单体例如丙烯腈, 烯烃, 二烯烃, 氯乙烯, 二氯乙烯, 氟乙烯, 二氟乙烯, 苯乙烯, α - 甲基苯乙烯, 乙烯基醚和乙烯基酯; 或涉及带有末端的 OH - 或氨基烷氧基的聚氧杂亚烷基。

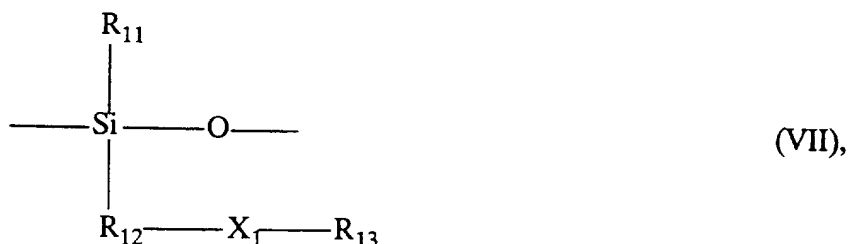
优选的低聚物和聚合物例如是带有总共 6 至 8 形成一个环的葡糖结构单元的环糊精或羟烷基 - 或氨基烷基衍生物或葡糖 - 或麦芽糖 - 取代的衍生物, 其中至少一结构单元相当于式 (V),



式中 R₇, R₈ 和 R₉ 相互独立地为 H, C₁ - C₄ - 烷基, 特别是甲基, C₂ - C₆ - 酰基, 特别是乙酰基, C₁ - C₄ - 羟烷基, 特别是羟甲基或 2 - 羟 - 乙 - 1 - 基, C₂ - C₁₀ - 氨基烷基和特别是 C₂ - C₄ - 氨基烷基, 例如 2 - 氨基 - 乙 - 1 - 基或 3 - 氨基丙 - 1 - 基或 4 - 氨基丁 - 1 - 基, X₁ 为 - O - 或 - NR_{1B} -, 其中每个环糊精单元中总共 1 至 10 和优选 1 至 6 个 X₁ 为 - NR_{1B} - 并其余的 X₁ 为 - O -, 其中 R_{1B} 为氢或低级烷基。

其他优选的低聚物和聚合物例如是在烷基, 烷氧基烷基或氨基亚烷基或其侧链中带有 OH - 或 NH₂ - 基的低硅氧烷或聚硅氧烷。它可涉及无规的或嵌段低聚物或嵌段聚合物。较优选的低聚物和聚合物是这样的化合物, 它含有

a) 5 至 100mol - % 式 (VII) 结构单元



和

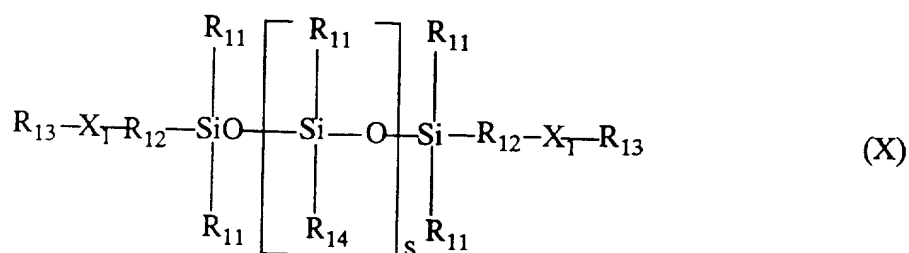
b) 95 至 0mol - % 式 (VIII) 结构单元



以低聚物或聚合物为基计, 式中 R₁₁ 是必要时部分地或全部地以 F 取代的 C₁ - C₄ - 烷基, 低级链烯基, 氰基低级烷基或芳基, 优选甲基, 乙基, 乙烯基, 烯丙基, 氰基丙基或三氟甲基, R₁₂ 为 C₂ - C₆ - 亚烷基, 优选 1, 3 - 亚丙基, - (CH₂)_z - (O - CH₂ - CHCH₃ -)_z -, - (CH₂)_z - (O - CH₂ - CH₂)_z - 或 - (CH₂)_z - NH - (CH₂)_z - NH -, 优选 - (CH₂)₃ - (O - CH₂ - CHCH₃ -)₂ - 或 - (CH₂)₃ - NH - (CH₂)₂ - NH -, 其中 z 是 2 至 4 的一个整数, R₁₄ 具有 R₁₁ 的含义或是 - R₁₂ - X₁ - H 或 - R₁₂ - X₁ - R₁₅ - H, X₁ 为 - O - 或 - NH -, R₁₃ 为基 R_xH, 和 R₁₅ 是一直接键或基 - C(O) - (CHOH)_r - CH₂ - O -, 式中 r 为 0 或 1 至 4 的一个整数。

⋮

优选的低聚的或聚合的硅氧烷也是式 (X) 这样的化合物



式中 R_{11} 是必要时部分地或全部地以 F 取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - 烷基, 乙烯基, 烯丙基或苯基, 优选甲基, R_{12} 为 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ - 亚烷基, 优选 1, 3 - 亚丙基, R_{14} 具有 R_{11} 的含义或是 $-\text{R}_{12} - \text{X}_1 - \text{H}$ 或 $-\text{R}_{12} - \text{X}_1 - \text{R}_{15} - \text{H}$, X_1 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$, s 为 1 - 1000 的一个整数和优选为 1 - 150, 和 R_{13} 为基 R_xH , 和 R_{15} 是一直接的键或 $-\text{C}(\text{O})-(\text{CHOH})_r-\text{CH}_2-\text{O}-$, 式中 r 为 0 或 1 至 4 的一个整数。 X_1 这里优选为 $-\text{NH}-$ 。

其他的优选的低聚物和聚合物是以低聚乙烯醇和聚乙烯醇为基础的这种。它涉及具有 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 结构单元的均聚物或具有其他单价的或二价的烯烃结构单元的共聚物。

较优选的是这种低聚物和聚合物, 它们含有

a) 5 至 100mol - % 式 (XI) 结构单元



和

b) 95 至 0mol - % 式 (XII) 结构单元



式中 R_{16} 是 R_xH 基, R_{17} 为 H , $C_1 - C_6$ - 烷基, $-COOR_{20}$ 或 $-COO^{\theta}$, R_{18} 为 H , F , Cl , CN 或 $C_1 - C_6$ - 烷基, 和 R_{19} 是 H , OH , $R_{10} - H$, F , Cl, CN , $R_{20} - O -$, $C_1 - C_{12}$ - 烷基, $-COO^{\theta}$, $-COOR_{20}$, $-OCO - R_{20}$, 甲基苯基或苯基, 其中 R_{10} 是一直接的键, $-(C_1 - C_4 - \text{亚烷基} - O -)-$ 或 $-(C_2 - C_{10} - \text{亚烷基} - NH) -$ 并 R_{20} 为 $C_1 - C_{18}$ - 烷基, $C_5 - C_7$ - 环烷基, $(C_1 - C_{12} - \text{烷基}) - C_5 - C_7$ - 环烷基, 苯基, $(C_1 - C_{12} - \text{烷基})$ 苯基, 苄基或 $(C_1 - C_{12} - \text{烷基})$ 苄基。

R_{17} 优选为 H 。若 R_{17} 为烷基, 则它优选为甲基或乙基。若 R_{17} 为 $-COOR_{20}$, 则 R_{20} 优选是 $C_1 - C_{12} -$, 特别是 $C_1 - C_6$ - 烷基。

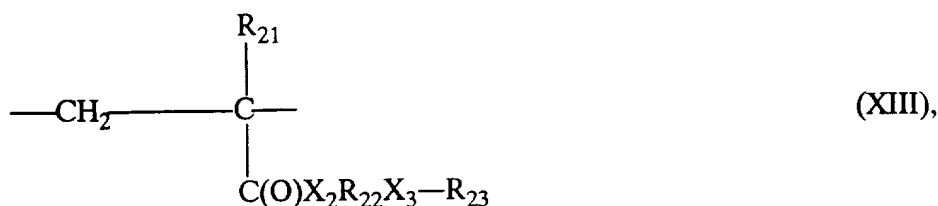
若 R_{18} 为烷基, 则它优选涉及 $C_1 - C_4$ - 烷基, 例如甲基, 乙基, n -丙基或 n -丁基。 R_{18} 优选为 H , Cl 或 $C_1 - C_4$ - 烷基。

若 R_{19} 为基 $R_{20} - O -$, 则 R_{20} 优选是 $C_1 - C_{12} -$, 特别是 $C_1 - C_6$ - 烷基。若 R_{19} 为烷基, 则它优选含有 1 至 6, 特别是 1 至 4 C - 原子。若 R_{19} 为基 $-COOR_{20}$, 则 R_{20} 优选是 $C_1 - C_{12} -$, 特别是 $C_1 - C_6$ - 烷基, 环戊基或环己基。若 R_{19} 为基 $-OCO - R_{20}$, 则 R_{20} 优选是 $C_1 - C_{12} -$, 特别是 $C_1 - C_6$ - 烷基, 苯基或苄基。

在一优选的实施方案中 R_{17} 为 H , R_{18} 为 H , F , Cl , 甲基或乙基, 和 R_{19} 为 H , OH , F , Cl , CN , $C_1 - C_4$ - 烷基, $C_1 - C_6$ - 烷氧基, $C_1 - C_6$ - 羟基烷氧基, $-COO - C_1 - C_6$ - 烷基, $-OOC - C_1 - C_6$ - 烷基或苯基。

特别优选是这种低聚物和聚合物, 式中 R_{17} 为 H , R_{18} 是 H 或甲基, 和 R_{19} 为 H , OH , CN , 甲基, OCH_3 , $O(CH_2)_tOH$ 或 $-COOCH_3$, 和 t 为 2 至 6 的整数。

低聚物和聚合物另一优选组是部分地或完全羟基烷基化的低聚或聚丙烯酸酯或 - 甲基丙烯酸酯或 - 丙烯酰胺或 - 甲基丙烯酰胺。它们可含有例如 5 至 100mol - % 式 (XIII) 结构单元。

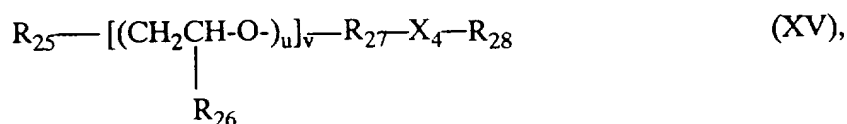


和 95 至 0mol - % 式 (XIV) 结构单元



式中 R_{21} 为 H 或甲基, X_2 和 X_3 相互独立地是 ---O--- 或 ---NH--- , R_{22} 为 $\text{---(CH}_2\text{)}_c\text{---}$ 和 c 是 2 至 12 的一个整数, 优选 2 至 6, R_{23} 是 R_xH 的一个基, R_{17} 和 R_{18} 具有前面陈述过的含义, 和 R_{24} 具有如 R_{19} 的相同含义或为 $\text{---C(O)X}_2\text{R}_{22}\text{X}_3\text{H}$ 。对 R_{17} , R_{18} 和 R_{19} 适用前面已陈述的优选情况。对 X_2 和 X_3 适用前面已陈述的优选情况。

其他优选的低聚物和聚合物是由聚烯化氧组成的这种。它可涉及例如具有相同的或不同的重复结构单元 $\text{---[CH}_2\text{CH(R}_{26}\text{)-O]---}$ 的式 (XV) 的这种,



式中 R_{25} 是基 $\text{R}_{28}\text{---X}_4\text{---}$ 或具有 1 至 20C - 原子的醇或多元醇的基 (其中此基的价为 1 至 v), R_{26} 为 H, $\text{C}_1\text{---C}_8\text{---}$ 烷基, 优选 $\text{C}_1\text{---C}_4\text{---}$ 烷基和特别优选为甲基, R_{27} 与 X_4 一起是一直接的键或 R_{27} 是 $\text{C}_2\text{---C}_6\text{---}$ 亚烷基, 优选 $\text{C}_3\text{---C}_6\text{---}$ 亚烷基和特别优选 1, 3 - 亚丙基, X_4 为 ---O--- 或 ---NH--- , R_{28} 为式 R_xH 的基, u

为 3 至 10,000 的一数值, 优选 5 至 5000, 特别优选 5 至 1000 和最优选 5 至 100, 和 v 为 1 至 6 的一个整数, 优选 1 至 4。

R_{25} 可以是醇或多元醇的一至四价的基。若 R_{25} 涉及醇的基时, 则 R_{25} 优选为直链的或支链的 $-C_3-C_{20}$ -烷基或-链烯基, C_3-C_8 -和特别是 C_5-C_6 -环烷基, $-CH_2-(C_5-C_6\text{-环烷基})$, C_6-C_{10} -芳基和特别是苯基和萘基, C_7-C_{16} -芳烷基和特别是苄基和 1-苯基乙-2-基。这些环的或芳族的基可以是以 C_1-C_{18} -烷基或 C_1-C_{18} -烷氧基取代的。

若 R_{25} 涉及二醇的基时, 则 R_{25} 优选为支链的和特别是直链的 C_3-C_{20} -亚烷基或亚链烯基和较优选 C_3-C_{12} -亚烷基, C_3-C_8 -和特别是 C_5-C_6 -亚环烷基, $-CH_2-(C_5-C_6\text{-环烷基})$ -, $-CH_2-(C_5-C_6\text{-环烷基})-CH_2-$, C_7-C_{16} -芳亚烷基和特别是亚苄基, $-CH_2-(C_6-C_{10}\text{-芳基})-CH_2-$ 和特别是亚二甲苯基。这些环的或芳族的基可以是以 C_1-C_{12} -烷基或 C_1-C_{12} -烷氧基取代的。

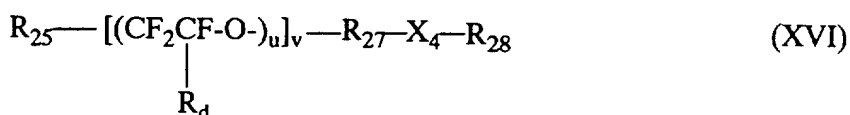
若 R_{25} 涉及一个三价基时, 则此基来自脂族的或芳族的三醇。 R_{25} 优选是一个三价的脂族的具有 3 至 12 C-原子的基, 它特别来自具有优选伯羟基的三醇。特别优选 R_{25} 是 $-CH_2(CH-)CH_2-$, $HC(CH_2-)_3$ 或 $CH_3-C(CH_2-)_3$ 。

若 R_{25} 涉及一个四价基时, 则此基优选来自脂族的四醇。 R_{25} 在这种情况下是优选 $C(CH_2-)_4$ 。

R_{25} 优选为来自 Jeffamine(Texaco), 一种 Pluriol, 一种 Poloxamer (BASF) 或聚(四氢呋喃)的基。

特别优选是具有式 $-[CH_2CH_2-O]-$ 或 $-[CH_2CH(CH_3)-O]-$ 结构单元的均-和嵌段低聚物和均-和嵌段聚合物。

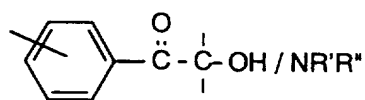
相当于式 (XVI) 的氟化的聚醚也是适合的,



式中 R_{27} , R_{28} , X_4 , u 和 v 具有前面陈述过的含义, R_{25} 具有前面陈述过的含义或是部分地或全氟化的醇的一价基, 该醇具有 1 至 20, 优选 1 至 12 和特别优选 1 至 6 个 C - 原子, 或是部分地或全氟化的二醇的二价基, 该二醇具有 2 至 6, 优选 2 至 4 和特别优选 2 或 3 个 C - 原子, 和 R_d 为 F 或具有 1 至 12, 优选 1 至 6 和特别优选 1 至 4 个 C - 原子的全氟烷基。 R_d 特别优选为 $-\text{CF}_3$ 。

另外适宜的低聚物和聚合物例如是聚胺如聚乙烯基胺或聚亚乙基亚胺。同样适宜的是聚 - ϵ 赖氨酸。

作为式 B 的光引发剂原则上是每种含异氰酸酯基的光引发剂都适宜。这类的光引发剂例如是在 EP - A - 632329 中已记述的。适宜的光引发剂通常具有这种结构单元

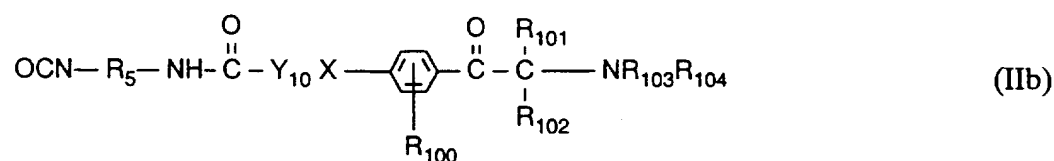
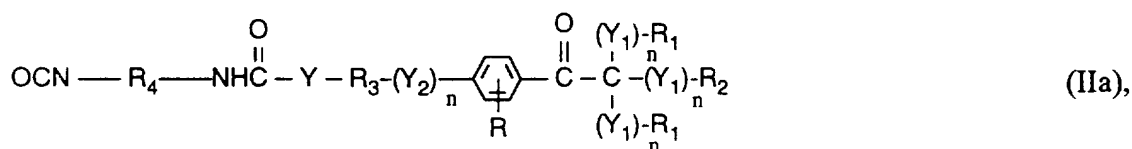


(其中式子 “ $\text{OH}/\text{NR}'\text{R}''$ ” 表示, 有关的碳原子或带有 OH - 基或带有 $\text{NR}'\text{R}''$ - 基, 式中 R' 和 R'' 相互独立地为直链的或支链的低级烷基 (它可以是以 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - 烷氧基取代的), 芳基低级烷基或低级链烯基; 或 R' 和 R'' 一起为 $-(\text{CH}_2)_z - \text{Y}_{11} - (\text{CH}_2)_z -$, 其中 Y_{11} 是一直接的键, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, 或 $-\text{NR}_{1\text{B}}-$ 和 $\text{R}_{1\text{B}}$ 为 H 或低级烷基和 z 为 2 至 4 的一个整数), 它在激发时形成二个自由基, 方法是: 分裂苯甲酰基碳和 sp^3 - 碳之间的键。通常是此苯甲酰基是更具反应性的, 它总能使聚合开始。因此式 B 的变量 PI^* 优选相当于这类的苯甲酰自由基。这种苯甲酰自由基如在现有技术中已知是被取代的并含有按本发明的附加的一异氰酸酯基。由前面可得出, 此 sp^3 - 碳自由基是弱反应的, 它通常不能使聚合开始。代替这种情况它优选作为链终止剂进行反应。因此式 B 的变量

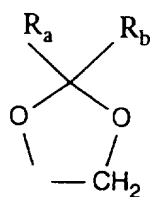
R_{aa} 优选相当于一种这类的 sp^3 - 碳自由基。

特别优选的本发明的光引发剂描述如下。

本发明使用的官能的式 B 光引发剂优选是式 IIa 或 IIb 化合物



式中 Y 为 O, NH 或 NR_{1A} ; Y_1 是 O; Y_2 为 $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$; n 相互独立地为 0 或 1; R 是 H, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -烷基, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -烷氧基或 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -烷基 $\text{NH}-$; R_1 和 R_2 相互独立地是 H, 直链的或支链的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -烷基, $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -羟基烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ -芳基, 或二个基 $R_1 - (Y_1)_n -$ 一起为 $-(\text{CH}_2)_x-$, 或基 $R_1 - (Y_1)_n -$ 和 $R_2 - (Y_1)_n -$ 一起形成下式的基;

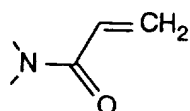


R_3 是一直接的键或直链的或支链的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -亚烷基, 它是未取代的或以 $-\text{OH}$ 取代的和/或必要时是用一个或多个基 $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 间断的; R_4 为支链的 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ -亚烷基, 未取代的或以 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -烷基或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -烷氧基取代的 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ -亚芳基, 或未取代的或以 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -烷基或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -烷氧基取代的 $\text{C}_7 - \text{C}_{18}$ -芳亚烷基, 未取代的或以 $\text{C}_1 - \text{C}_4$

- 烷基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的 $C_3 - C_8$ - 亚环烷基, 未取代的或以 $C_1 - C_4$ - 烷基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的 $C_3 - C_8$ - 亚环烷基 - CyH_{2y} - 或未取代的或以 $C_1 - C_4$ - 烷基或 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的 - CyH_{2y} - ($C_3 - C_8$ - 亚环烷基) - CyH_{2y} - ; R_5 独立地具有如 R_4 相同的含义或为直链的 $C_3 - C_{18}$ - 亚烷基; R_{1A} 为低级烷基; x 为 3 至 5 的一个整数; y 为 1 至 6 的整数; R_a 和 R_b 相互独立地是 H, $C_1 - C_8$ - 烷基, $C_3 - C_8$ - 环烷基, 苄基或苯基; 附加说明: 当 R_2 为 H 时, 在基 - (Y_1)_n - R_1 中 n 为 0; 至多 - (Y_1)_n - 基的二个 Y_1 为 O 以及 n 在其他的 - (Y_1)_n - 基中为 0; 和当 R_3 为一直接的键时, n 在基 - (Y_2)_n - 中为 0; 并另外

式中

X 为二价的 - O -, - NH -, - S -, 低级亚烷基或



; Y_{10} 是 - O - (CH_2)_y - 或一直接的键, 其中 y 为 1 - 6 的整数和其末端的 CH_2 - 基与式 (Iib) 中的相邻的 X 相连; R_{100} 是 H, $C_1 - C_{12}$ - 烷基, $C_1 - C_{12}$ - 烷氧基; $C_1 - C_{12}$ - 烷基 NH - 或 - $NR_{1A}R_{1B}$, 其中 R_{1A} 为低级烷基和 R_{1B} 为 H 或低级烷基; R_{101} 为直链的或支链的低级烷基, 低级链烯基或芳基低级烷基; R_{102} 与 R_{101} 无关具有如 R_{101} 相同的含义或为芳基, 或 R_{101} 和 R_{102} 一起为 - (CH_2)_m -, 其中 m 为 2 - 6 的整数; R_{103} 和 R_{104} 相互独立地为直链的或支链的低级烷基 (它可以是以 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的), 芳基低级烷基或低级链烯基; 或 R_{103} 和 R_{103} 一起为 - (CH_2)_z - Y_{11} - (CH_2)_z -, 其中 Y_{11} 是一直接的键, - O -, - S -, 或 - NR_{1B} - 和 R_{1B} 为 H 或低级烷基和 z 为 2 至 4 的一个整数。

在一优选实施方案中 Y 为 O。

R_{1A} 作为烷基例如可以是甲基, 乙基, n-或 i-丙基, n-, i-或 t-丁基, 戊基或己基。 R_{1A} 优选是甲基。

基 R 作为烷基, 烷氧基或烷基 NH - 优选含有 1 至 6 和特别优选 1 至 4 C - 原子。一些例子是甲基, 乙基, n-或 i-丙基, n-,i-或 t-丁基, 戊基, 己基, 辛基, 癸基, 十二烷基, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基和甲基 NH -。特别优选 R 为 H。

R₁ 作为烷基优选直链的和含有优选 1 至 4 C - 原子。一些例子是甲基, 乙基, n-或 i-丙基, n-,i-或 t-丁基, 戊基, 己基, 庚基和辛基。R₁ 特别优选涉及甲基或乙基。R₁ 作为芳基例如可为萘基和特别为苯基。若二个基 R₁ - (Y₁)_n - 一起为 - (CH₂)_x -, 则 x 优选是 4 并特别优选 5。R₁ 作为羟烷基优选是直链的并含有优选 1 至 4 C - 原子。一些例子是羟甲基, 2 - 羟基乙 - 1 - 基。

对 R₂ 适用与 R₁ 相同的优选情况。R₂ 特别优选为 H, 甲基或乙基。

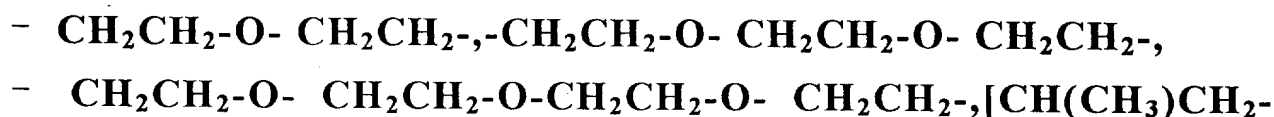
R_a 和 R_b 相互独立地优选为 H 或 C₁ - C₄ - 烷基, 例如甲基或乙基。

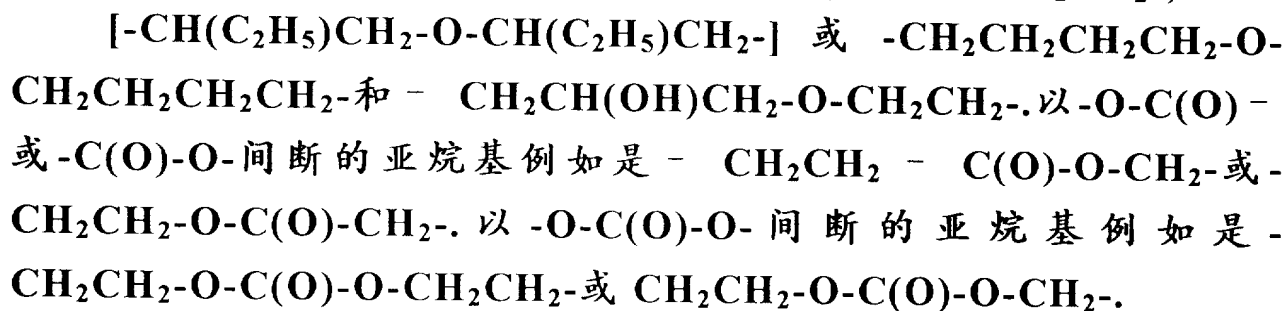
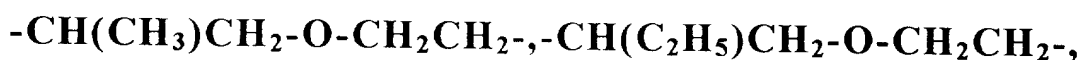
在一优选的次组中 R₁ 优选为乙基和特别优选甲基或二个基 R₁ - (Y₁)_n - 一起为五亚甲基, n 在基 - (Y₁)_n - R₂ 中优选为 0, R₂ 优选是甲基, 羟甲基或 H 和 R 为 H。

在另一优选实施方案中在基 - (Y₁)_n - R₂ 中 Y₁ 为 O, n 为 1 和 R₂ 为 H。尤其是在这种情况在基 R₁ - (Y₁)_n - 中 n 为 0。

R₃ 作为亚烷基优选含有 1 至 6 和特别优选 1 至 4C - 原子和亚烷基优选是直链的。一些例子是亚甲基, 亚乙基, 1, 2 - 或 1, 3 - 亚丙基, 1, 2 - 1, 3 - 或 1, 4 - 亚丁基, 亚戊基, 亚己基, 亚庚基和亚辛基。优选是亚甲基, 亚乙基, 1, 3 - 亚丙基和 1, 4 - 亚丁基。最优选 R₃ 是亚乙基; 或一直接的键, 其中 n 在基 - (Y₂)_n - 中为 0。

R₃ 作为以羟基取代的亚烷基可涉及例如特别是 2 - 羟基 - 1, 3 - 亚丙基或也涉及 2 - 羟基 - 1, 3 - 或 - 1, 4 - 亚丁基。用 - O - 间断的和必要时用 - OH 取代的亚烷基例如是





取代基 C₁ - C₄ - 烷基和 C₁ - C₄ - 烷氧基优选涉及甲基, 乙基, 甲氧基或乙氧基。

R_4 作为支链的亚烷基优选含有 3 至 14 和特别优选 4 至 10 C - 原子。亚烷基的例子是 1, 2 - 亚丙基, 2 - 甲基 - 或 2, 2 - 二甲基 - 1, 3 - 亚丙基, 1, 2 - , 1, 3 - 和 2, 3 - 亚丁基, 2 - 甲基 - 或 2, 3 - 二甲基 - 1, 4 - 亚丁基, 1, 2 - , 1, 3 - 或 1, 4 - 亚戊基, 2 - 甲基 - 或 3 - 甲基 - 或 4 - 甲基 - 或 2, 3 - 二甲基 - 或 2, 4 - 二甲基 - 或 3, 4 - 二甲基 - 或 2, 3, 4 - 三甲基 - 2, 2, 3 - 三甲基 - 或 2, 2, 4 - 三甲基 - 或 2, 2, 3, 3 - 四甲基 - 或 2, 2, 3, 4 - 四甲基 - 1, 5 - 亚戊基, 1, 2 - , 1, 3 - , 1, 4 - 或 1, 5 - 亚己基, 2 - 甲基 - 或 3 - 甲基 - 或 4 - 甲基 - 或 2, 2 - 二甲基 - 或 3, 3 - 二甲基 - 或 2, 3 - 二甲基 - 或 2, 4 - 二甲基 - 或 3, 4 - 二甲基 - 或 2, 2, 3 - 三甲基 - 或 2, 2, 4 - 三甲基 - 或 2, 2, 5 - 三甲基 - 或 2, 3, 4 - 三甲基 - 或 2, 2, 4, 5 - 四甲基 - 1, 6 - 亚己基。其他的例子是在 EP - A - 632329 中公开的。

一些优选的支链的亚烷基是 2, 2-二甲基-1, 4-亚丁基, 2, 2-二甲基-1, 5-亚戊基, 2, 2, 3-三甲基-1, 5-亚戊基, 2, 2-二甲基-1, 6-亚己基, 2, 2, 3-或 2, 2, 4-或 2, 2, 5-三甲基-1, 6-亚己基, 2, 2-二甲基-1, 7-亚庚基, 2, 2, 3-或 2, 2, 4-或 2, 2, 5-或 2, 2, 6-三甲基-1, 7-亚庚基, 2, 2-二甲基-1, 8-亚辛基, 2, 2, 3-或 2, 2, 4-或 2, 2, 5-或 2, 2,

6 - 或 2, 2, 7 - 三甲基 - 1, 8 - 亚辛基。

若 R_4 是亚芳基时, 则优选涉及亚萘基和特别优选涉及亚苯基。若此亚芳基是被取代的时, 则取代基优选处在异氰酸酯基的邻位上。取代的亚芳基的例子是 1 - 甲基 - 2, 4 - 亚苯基, 1, 5 - 二甲基 - 2, 4 - 亚苯基, 1 - 甲氧基 - 2, 4 - 亚苯基和 1 - 甲基 - 2, 7 - 亚萘基。

R_4 作为芳亚烷基优选是萘基亚烷基和特别优选苯基亚烷基。在芳亚烷基中的亚烷基优选含有 1 至 12, 特别优选 1 至 6 和尤其是优选 1 至 4 C - 原子。在芳亚烷基中的亚烷基最优选是亚甲基或亚乙基。一些例子是 1, 3 - 或 1, 4 - 亚苳基, 萘 - 2 - 基 - 7 - 亚甲基, 6 - 甲基 - 1, 3 - 或 - 1, 4 - 亚苳基, 6 - 甲氧基 - 1, 3 - 或 1, 4 - 亚苳基。

若 R_4 是亚环烷基时, 则优选涉及 C_5 - 或 C_6 - 亚环烷基, 它是未取代的或以甲基取代的。一些例子是 1, 3 - 亚环丁基, 1, 3 - 亚环戊基, 1, 3 - 或 1, 4 - 亚环己基, 1, 3 - 或 1, 4 - 亚环庚基, 1, 3 - 或 1, 4 - 或 1, 5 - 亚环辛基, 4 - 甲基 - 1, 3 - 亚环戊基, 4 - 甲基 - 1, 3 - 亚环己基, 4, 4 - 二甲基 - 1, 3 - 亚环己基, 3 - 甲基 - 或 3, 3 - 二甲基 - 1, 4 - 亚环己基, 3, 5 - 二甲基 - 1, 3 - 亚环己基, 2, 4 - 二甲基 - 1, 4 - 亚环己基。

若 R_4 为亚环烷基 - C_yH_{2y} - 时, 则优选涉及亚环戊基 - C_yH_{2y} - 和特别涉及亚环己基 - C_yH_{2y} -, 它是未取代的或优选以 1 至 3 个 C_1 - C_4 - 烷基, 特别优选甲基, 取代的。在基 - C_yH_{2y} - 中优选 y 为 1 至 4 的整数。更优选基 - C_yH_{2y} - 是亚乙基和特别优选亚甲基。一些例子是环戊 - 1 - 基 - 3 - 亚甲基, 3 - 甲基 - 环戊 - 1 - 基 - 3 - 亚甲基, 3, 4 - 二甲基 - 环戊 - 1 - 基 - 3 - 亚甲基, 3, 4, 4 - 三甲基 - 环戊 - 1 - 基 - 3 - 亚甲基, 环己 - 1 - 基 - 3 - 或 - 4 - 亚甲基, 3 - 或 4 - 或 5 - 甲基 - 环己 - 1 - 基 - 3 - 或 - 4 - 亚甲基, 3, 4 - 或 3, 5 - 二甲基 - 环己 - 1 - 基 - 3 - 或 - 4 - 亚甲基, 3, 4, 5 - 或 3, 4, 4 - 或 3, 5,



5 - 三甲基 - 环己 - 1 - 基 - 3 - 或 - 4 - 亚甲基。

若 R_4 为 $-C_yH_{2y}-$ 亚环烷基 $-C_yH_{2y}-$ 时, 则优选涉及 $-C_yH_{2y}-$ 亚环戊基 $-C_yH_{2y}-$ 和特别涉及 $-C_yH_{2y}-$ 亚环己基 $-C_yH_{2y}-$, 它是未取代的或优选以 1 至 3 个 C_1-C_4 - 烷基, 特别优选甲基, 取代的。在基 $-C_yH_{2y}-$ 中 y 优选为 1 至 4 的整数。基 $-C_yH_{2y}-$ 更优选为亚乙基和特别优选为亚甲基。一些例子是环戊烷 - 1, 3 - 二亚甲基, 3 - 甲基 - 环戊烷 - 1, 3 - 二亚甲基, 3, 4 - 二甲基 - 环戊烷 - 1, 3 - 二亚甲基, 3, 4, 4 - 三甲基 - 环戊烷 - 1, 3 - 二亚甲基, 环己烷 - 1, 3 - 或 - 1, 4 - 二亚甲基, 3 - 或 4 - 或 5 - 甲基 - 环己烷 - 1, 3 - 或 - 1, 4 - 二亚甲基, 3, 4 - 或 3, 5 - 二甲基 - 环己烷 - 1, 3 - 或 - 1, 4 - 二亚甲基, 3, 4, 5 - 或 3, 4, 4 - 或 3, 5, 5 - 三甲基 - 环己烷 - 1, 3 - 或 1, 4 - 二亚甲基。

若 R_5 具有如 R_4 相同的含义时, 则前面对 R_4 陈述的优选情况也适用。 R_5 作为直链的亚烷基优选含有 3 至 12 和特别优选 3 至 8 C - 原子, 一些直链亚烷基的例子是 1, 3 - 亚丙基, 1, 4 - 亚丁基, 1, 5 - 亚戊基, 1, 6 - 亚己基, 1, 7 - 亚庚基, 1, 8 - 亚辛基, 1, 9 - 亚壬基, 1, 10 - 亚癸基, 1, 11 - 亚十一烷基, 1, 12 - 亚十二烷基, 1, 14 - 亚十四烷基, 1, 18 - 亚十八烷基。

X 的优选含义是 $-O-$, $-NH-$, $-S-$ 或低级亚烷基。更优选 X 为 $-O-$ 或 $-S-$ 和特别优选为 $-O-$ 。

在一优选 Y_{10} 含义中角标 y 为 1 - 5, 更优选为 2 - 4 和最优选为 2 - 3, 因此 Y_{10} 例如为亚乙氧基或亚丙氧基。在一另外优选含义中 Y_{10} 为一直接的键, 其中 X 是或含有优选至少一杂原子。

基 R_{100} 作为烷基, 烷氧基, 烷基 $NH-$ 或 $-NR_{1A}B_{1B}$ 含有优选 1 至 6 和特别优选 1 至 4 C - 原子。一些例子是甲基, 乙基, *n*-或 *i*-丙基, *n*-, *i*-或 *t*-丁基, 戊基, 己基, 辛基, 癸基, 十二烷基, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基, N, N - 二甲基氨基和 N - 甲基氨基。特别优选 R 为 H。一优选的 $-NR_{1A}R_{1B}$ 含义是 N, N

- 二甲基氨基, N - 甲基氨基, N - 甲基 - N - 乙基氨基, N - 乙基氨基, N, N - 二乙基氨基, N - 异丙基氨基或 N, N - 二异丙基氨基。

R₁₀₁ 优选为烯丙基, 苺基, 直链的 C₁ - C₄ - 烷基例如甲基或乙基。

R₁₀₂ 优选具有如 R₁₀₁ 相同的含义, 更优选是直链的具有 1 至 4 C - 原子的和特别优选 1 至 2 C - 原子的低级烷基。R₁₀₂ 作为芳基例如可以为萘基或特别为苯基, 它是未取代的或通过低级烷基或低级烷氧基取代的。若 R₁₀₁ 和 R₁₀₂ 一起为 - (CH₂)_m - 时, 则 m 优选是 4 或 5 和特别优选 5。

R₁₀₃ 优选为直链的具有 1 至 4 C - 原子的低级烷基, 苺基或烯丙基和更优选甲基或乙基。

R₁₀₄ 优选为直链的具有 1 至 4 C - 原子的低级烷基, 和更优选甲基或乙基。

若 R₁₀₃ 和 R₁₀₄ 一起为 - (CH₂)_z - Y₁₁ - (CH₂)_z - 时, 则 Y₁₁ 优选为一直接的键, - O - 或 - N(CH₃) - 和最优选 - O - ; z 优选是 2 - 3 和特别优选 2。

式 IIa 化合物的优选次组是这样的化合物, 式中在基 R₁ - (Y₁)_n - 中 n 为 0, 在基 R₂ - (Y₁)_n - 中 Y₁ 和 Y₂ 各为 O, n 在基 R₂ - (Y₁)_n - 中为 0 或 1, R₁ 为 C₁ - C₄ - 烷基或苯基或基 R₁ - (Y₁)_n - 一起是四亚甲基或五亚甲基, R₂ 是 C₁ - C₄ - 烷基或 H, R 为氢, n 在基 - (Y₂)_n - 中为 0 或 1, R₃ 是直链的或支链的 C₂ - C₄ - 亚烷基或为一直接的键, 其中 n 在基 - (Y₂)_n - 中为 0, R₄ 为支链的 C₅ - C₁₀ - 亚烷基, 亚苯基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苯基, 亚苺基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苺基, 亚环己基或以 1 至 3 个甲基取代的亚环己基, 环己基 - C_yH_{2y} - 或 - C_yH_{2y} - 环己基 - C_yH_{2y} - 或以 1 至 3 个甲基取代的环己基 - C_yH_{2y} - 或 - C_yH_{2y} - 环己基 - C_yH_{2y} -, R₅ 具有对 R₄ 已陈述的含义或是直链的 C₃ - C₁₀ - 亚烷基, 和 y 为 1 或 2。

式 IIa 化合物特别优选的次组是这样的化合物, 式中在基 R₁

- (Y₁)_n- 和 - (Y₂)_n- 中 n 为 0, 在基 R₂ - (Y₁)_n- 中 Y₁, Y₂ 和 Y₁ 各为 O, n 在基 R₂ - (Y₁)_n- 中为 0 或 1, R₁ 为甲基或苯基或基 R₁ - (Y₁)_n- 一起是五亚甲基, R₂ 是甲基或 H, R 为氢, n 在基 - (Y₂)_n- 中为 1 和 R₃ 是亚乙基或 n 在基 - (Y₂)_n- 中为 0 和 R₃ 为一直接的键, R₄ 为支链的 C₆ - C₁₀ - 亚烷基, 亚苯基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苯基, 亚苄基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苄基, 亚环己基或以 1 至 3 个甲基取代的亚环己基, 环己基 - CH₂ - 或以 1 至 3 个甲基取代的环己基 - CH₂ -, 和 R₅ 具有对 R₄ 陈述过的含义或是直链的 C₅ - C₁₀ - 亚烷基。

式 IIb 化合物优选的次组是这样的化合物, 式中 R₁₀₁ 为直链的低级烷基, 低级链烯基或芳基低级烷基; R₁₀₂ 与 R₁₀₁ 无关具有如 R₁₀₁ 相同的含义或为芳基; R₁₀₃ 和 R₁₀₄ 相互独立地为直链的或支链的低级烷基 (它可以是以 C₁ - C₄ - 烷氧基取代的), 芳基低级烷基或低级链烯基; 或 R₁₀₃ 和 R₁₀₄ 一起为 - (CH₂)_z - Y₁₁ - (CH₂)_z -, 其中 Y₁₁ 是一直接的键, - O -, - S -, 或 - NR_{1B} - 和 R_{1B} 为 H 或低级烷基和 z 为 2 至 4 的一个整数; 和 R₅ 为直链的或支链的 C₃ - C₁₈ - 亚烷基, 未取代的或以 C₁ - C₄ - 烷基或 C₁ - C₄ - 烷氧基取代的 C₆ - C₁₀ - 亚芳基, 或未取代的或以 C₁ - C₄ - 烷基或 C₁ - C₄ - 烷氧基取代的 C₇ - C₁₈ - 芳亚烷基, 未取代的或以 C₁ - C₄ - 烷基或 C₁ - C₄ - 烷氧基取代的 C₁₃ - C₂₄ - 亚芳基亚烷基亚芳基, 未取代的或以 C₁ - C₄ - 烷基或 C₁ - C₄ - 烷氧基取代的 C₃ - C₈ - 亚环烷基, 未取代的或以 C₁ - C₄ - 烷基或 C₁ - C₄ - 烷氧基取代的 C₃ - C₈ - 亚环烷基 - C_yH_{2y} - 或未取代的或以 C₁ - C₄ - 烷基或 C₁ - C₄ - 烷氧基取代的 - C_yH_{2y} - (C₃ - C₈ - 亚环烷基) - C_yH_{2y} -, 其中 y 为 1 - 6 的一个整数。

式 IIb 化合物的优选次组是这样的化合物, 式中 X 为二价的 - O -, - NH -, - S - 或 - (CH₂)_y -; Y₁₀ 是 - O - (CH₂)_y - 或一直接的键, 其中 y 为 1 - 6 的一个整数和其末端的 CH₂ - 基与在式 (IIb) 中的相邻 X 相连接; R₁₀₀ 是 H, C₁ - C₁₂ - 烷基



或 $C_1 - C_{12}$ - 烷氧基; R_{101} 为直链的低级烷基, 低级链烯基或芳基低级烷基; R_{102} 与 R_{101} 无关具有如 R_{101} 相同的含义或为芳基, 或 R_{101} 和 R_{102} 一起为 $-(CH_2)_m-$, 其中 m 为 2 - 6 的整数; R_{103} 和 R_{104} 相互独立地为直链的或支链的低级烷基 (它可以是以 $C_1 - C_4$ - 烷氧基取代的), 芳基低级烷基或低级链烯基; 或 R_{103} 和 R_{104} 一起为 $-(CH_2)_z - Y_{11} - (CH_2)_z -$, 其中 Y_{11} 为一直接的键, $-O-$, $-S-$, 或 $-NR_{1B}-$ 和 R_{1B} 为 H 或低级烷基和 z 为 2 至 4 的一个整数; 和 R_5 为支链的 $C_6 - C_{10}$ - 亚烷基, 亚苯基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苯基, 亚苺基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苺基, 亚环己基或以 1 至 3 个甲基取代的亚环己基, 亚环己基 - CH_2- 或以 1 至 3 个甲基取代的亚环己基 - CH_2- 。

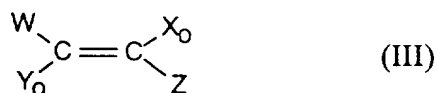
式 IIb 化合物特别优选的次组是这样的化合物, 式中 R_{101} 为甲基, 烯丙基, 甲苯甲酰甲基或苺基, R_{102} 为甲基, 乙基, 苺基或苯基或 R_{101} 和 R_{102} 一起是五亚甲基, R_{103} 和 R_{104} 相互独立地为具有直至 4 C - 原子的低级烷基或 R_{103} 和 R_{104} 一起为 $-CH_2CH_2-OCH_2CH_2-$, 和 R_5 为支链的 $C_6 - C_{10}$ - 亚烷基, 亚苯基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苯基, 亚苺基或以 1 至 3 个甲基取代的亚苺基, 亚环己基或以 1 至 3 个甲基取代的亚环己基, 亚环己基 - CH_2- 或以 1 至 3 个甲基取代的亚环己基 - CH_2- 。

基 R_4 和 R_5 尤其是涉及这样的基, 它降低了 OCN - 基的反应活性, 这主要是通过空间阻碍或电子对至少一相邻 C - 原子的影响实现的。此外 R_4 和 R_5 因此优选是不对称的基, 例如在 OCN - 基的 α - 或特别是 β - 位上有支链的亚烷基, 或至少在 α - 位上如定义取代的环烷基。

对可共聚合的乙烯基单体在本发明的范围内特别理解为一种单体, 它含有乙烯基并在用于隐形眼镜的共聚物中已提到。因此对乙烯基不仅只理解为乙烯基化 " $-CH=CH_2$ ", 而且通常也理解为每种具有碳 - 碳 - 双键的基。乙烯基单体中特别优选的组成部分 "乙烯基" 的含义由下面与式 III 化合物相联系的说明才会清楚。在本发明的意义上可共聚合的乙烯基单体例如已在 EP - A -

374,752, EP - A - 417,235 和 EP - A - 455,587 中公开过。

特别是这些单体,从这些单体出发以提供用于本发明嵌段共聚物, 聚合物或隐形眼镜的式 I 组成部分 A, 式 III 化合物



它(用字母 A 表示)以部分式 IV 的形状嵌入式 I 嵌段共聚物中,



其中取代基 W, X₀, Y₀ 和 Z 具有下面的含义: 这些基的三个为氢和第 4 个取代基是在酰基, 卤素, 杂环基或芳基中间选择的, 或这些基的 2 个为氢, 第 3 个为低级烷基, 和第 4 个取代基是选自酰基, 卤素, 杂环基或芳基, 或这些基的 2 个为氢和其他的 2 个取代基共同形成一烃桥, 它是未断开的或通过一个或二个杂原子断开的, 或此 2 个其他的取代基为相互独立的酰基。式 III 单体或是亲水的乙烯基单体或是疏水的乙烯基单体。

芳基特别是具有 6 至 15 个碳原子的芳族烃基, 如苯基或通过一个或多个(尤其直至 3 个)低级烷基, 低级烷氧基, 卤素, 氨基或羟基类的基取代的苯基。例子是苯基或甲苯基。

卤素特别是氯, 溴或氟, 但也可碘。

杂环基特别是具有 1 个或 2 个杂原子, 如氧-或氮原子, 尤其是具有 1 或 2 个氮原子的 5 元-或 6 元芳族的或饱和的环。其中也包括内酰胺。

烃桥(它是未断开的或通过 1 或 2 个杂原子断开的)特别是低级亚烷基或通过氧或氮断开的低级亚烷基。通过氮断开的低级亚烷基也可是取代的, 例如通过低级烷基。例子是 1, 3-亚丙基, 2

- 氮杂 - 1, 3 - 亚丙基或 N - 甲基 - 2 - 氮杂 - 1, 3 - 亚丙基。

酰基为羧基, 芳酰基, 环烷酰基或烷酰基和尤其是为羧基, 未取代的或取代的芳氧基羰基, 未取代的或取代的环烷氧基羰基或未取代的或取代的烷氧基羰基。

芳酰基例如为苯甲酰基或通过 1 或多个 (特别是直至 3 个) 低级烷基, 低级烷氧基, 卤素或羟基类的基取代的苯甲酰基, 但也可作为苯磺酰基或苯氧磺酰基以及通过低级烷基, 低级烷氧基, 卤素或羟基取代的苯磺酰基或苯氧磺酰基。

链烷酰基优选为低级链烷酰基和例如是乙酰基, 丙酰基或丁酰基。

环烷酰基优选为具有直至 8 C - 原子的环烷氧基羰基和例如为环己氧基羰基。

未取代的烷氧基羰基优选是低级烷氧基羰基和例如为甲氧基羰基, 乙氧基羰基, 丙氧基羰基, 丁氧基羰基, 叔 - 丁氧基羰基, 叔丁基甲氧基羰基或 2 - 乙基己氧基羰基。

未取代的芳氧基羰基优选是苯氧基羰基。

取代的芳氧基羰基优选是通过 1 或多个 (特别是直至 3 个) 低级烷基, 低级烷氧基, 卤素或羟基类的基取代的苯氧基羰基。

取代的烷氧基羰基优选是通过疏水基, 如卤素例如氟, 硅氧烷基或亲水基, 如羟基, 氨基, 单或二低级烷基氨基, 异氰酸根合或通过低级烷二醇取代的。取代的烷氧基羰基, 和还有取代的芳氧基羰基和取代的环烷氧基羰基的其他含义, 通过下面的特别适宜的式 III 乙烯基单体的描述已隐含地给出。

本发明可应用的亲水乙烯基单体优选是式 III 的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 式中 W 和 Y₀ 为氢, X₀ 为氢或甲基和 Z 为 - Z¹ - Z² 基, 式中 Z¹ 为 - COO -, 它经氧结合在 Z² 上, 和 Z² 为一通过引起水溶的基如羧基, 羟基或叔 - 氨基, 例如每个低级烷基具有 1 至 7 碳原子的叔低级烷基氨基, 具有 2 - 100 重复单元, 优选具有 2 - 40 重复单元的聚环氧乙烷, 或硫酸酯 -, 磷酸酯 -, 磺酸酯 - 或膦酸酯基一次或多次取代的具有 1 至 10 碳原子的烃基, 例如相

应取代的烷基，环烷基或苯基或这种基的结合，如苯基烷基或烷基环烷基；

另外式 III 的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，式中 W 和 Y_0 为氢， X_0 为氢或甲基和 Z 为氨基羰基或二低级烷基氨基羰基；

式 III 的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，式中 W 和 Y_0 为氢， X_0 为氢或甲基和 Z 为单取代的氨基羰基，它是通过一个如前面定义的基 Z^2 或低级烷基取代的；

式 III 的马来酸酯和富马酸酯，式中 W 和 X_0 （或 W 和 Z）为氢，和 Y_0 和 Z（或 X_0 和 Y_0 ）相互独立地为 $-Z^1-Z^2$ 基，式中 Z^1 和 Z^2 定义如前面；

式 III 的丁烯酸酯，式中 W 和 X_0 为氢， Y_0 为甲基和 Z 为 $-Z^1-Z^2$ 基，式中 Z^1 和 Z^2 如前面定义；

式 III 的乙烯基醚，式中 W， X_0 和 Y_0 为氢和 Z 为 $-Z^1-Z^2$ 基，式中 Z^1 为氧和 Z^2 如前面定义；

具有 1 或 2 个氮原子的乙烯基取代的 5 元或 6 元杂环以及式 III 的 N-乙烯基内酰胺，如 N-乙烯基-2-吡咯烷酮，式中 W， X_0 和 Y_0 为氢和 Z 为具有 1 或 2 个氮原子的 5 元或 6 元杂环的基，以及经氮结合的内酰胺基，例如 2-吡咯烷酮的那种；

式 III 的烯属不饱和的具有总共 3 至 10 碳原子的羧酸，如甲基丙烯酸，丁烯酸，富马酸或肉桂酸。

优选的例如是通过羟基取代的 C_2-C_4 -烷基（甲基）丙烯酸酯，5 至 7 节的 N-乙烯基内酰胺，N，N-二- C_1-C_4 -烷基（甲基）丙烯酰胺和烯属不饱和的具有总共 3 至 5 个碳原子的羧酸。

属于可应用的水溶性的单体有：2-羟基乙基，2-和 3-羟基丙基，2，3-二羟基丙基，聚乙氧基乙基和聚乙氧基丙基丙烯酸酯和-甲基丙烯酸酯以及相应的丙烯酰胺类和甲基丙烯酰胺类，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，N-甲基丙烯酰胺和-甲基丙烯酰胺，双丙酮-丙烯酰胺，2-羟基乙基丙烯酰胺，二甲基丙烯酰胺和-甲基丙烯酰胺以及羟甲基丙烯酰胺和-甲基丙烯酰胺，N，

· · ·
· · ·
· · ·

N - 二甲基 - 和 N, N - 二乙基氨基乙基丙烯酸酯和 - 甲基丙烯酸酯以及相应的丙烯酰胺类和甲基丙烯酰胺类, N - 叔 - 丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯和 - 甲基丙烯酰胺, 2 - 和 4 - 乙烯基吡啶, 4 - 和 2 - 甲基 - 5 - 乙烯基吡啶, N - 甲基 - 4 - 乙烯基吡啶, 1 - 乙烯基 - 和 2 - 甲基 - 1 - 乙烯基 - 咪唑, 二甲基烯丙胺和甲基二烯丙胺以及对 - , 间 - 和邻 - 氨基苯乙烯, 二甲氨基乙基乙烯基醚, N - 乙烯基吡咯烷酮和 2 - 吡咯烷基乙基 (甲基丙烯酸) 酯, 丙烯酸和甲基丙烯酸, 衣康酸, 肉桂酸, 丁烯酸, 富马酸, 马来酸和其羟基低级烷基单和 - 二酯, 如 2 - 羟基乙基 - 和二 - (2 - 羟基) - 乙基富马酸酯, - 马来酸酯和 - 衣康酸酯, 以及丁基富马酸 3 - 羟基丙基酯和二 - 聚烷氧基烷基 - 富马酸酯, - 马来酸酯和 - 衣康酸酯, 马来酸酐, N - 甲基马来酰亚胺, 丙烯酸钠和甲基丙烯酸钠, 2 - 甲基丙烯酰氧基乙基磺酸, 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙烷磺酸, 甲基丙烯酸 2 - 磷乙基酯, 乙烯基磺酸, 苯基乙烯基磺酸酯, 乙烯基磺酸钠, 对 - 苯乙烯磺酸, 对 - 苯乙烯磺酸钠和烯丙基磺酸, N - 乙烯基吡咯烷酮, N - 乙烯基吡啶酮, N - 乙烯基己内酰胺, 另外四元化的阳离子单体的衍生物, 它是用选出的烷基化剂如卤化烃例如甲基碘, 苄基氯或十六烷氯, 环氧化物如缩水甘油, 表氯醇或环氧乙烷, 丙烯酸, 二甲基硫酸酯, 甲基硫酸酯和丙烷磺内酯通过四元化得到的。

较完整的与此发明有关的可用的水溶性的单体表出现在:
R.H.Yocum 和 E.B.Nyquist, 官能的单体 [Funktionelle Monomere], 卷 1, S.424-440 (M.Dekker, N.Y.1973)。

优选的亲水的乙烯基单体是甲基丙烯酸 2 - 羟基乙基酯, 甲基丙烯酸 3 - 羟基丙基酯, N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮, 聚甲基丙烯酸乙二醇酯, 尤其是具有分子量约为 400 的乙二醇部分, N, N - 二甲基丙烯酰胺以及丙烯酸和甲基丙烯酸。

作为疏水的乙烯基单体 (必要时按照本发明使用它们) 例如考虑:

式 III 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 式中 W 和 Y_0 为氢, X_0 为氢



或甲基和 Z 为 $-Z^1-Z^3$ 基，式中 Z^1 为 $-\text{COO}-$ ，它经氧结合在 Z^3 上，和 Z^3 是一直链的或支链的脂族的，环脂族的或芳族的具有 1 至 21 碳原子的基，例如相应取代的烷基-，环烷基-或苯基或这些基的结合，如苯基烷基或烷基环烷基，它们可含有醚键或硫醚键，亚砷或砷基或羰基；或 Z^3 是一杂环基，它含有氧-，硫-或氮原子和 5 或 6，或若它是双环的，直至 10 个环原子，或一具有 2 至 50 个重复的烷氧基单元的聚环氧丙烷-或聚-正-环氧丁烷基，或 Z^3 是一具有 1-12 个碳原子的烷基，它含有卤素原子，特别是氟原子，或 Z^3 是一具有 1 至 6Si-原子的硅氧烷基；

式 III 丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，式中 W 和 Y_0 为氢， X_0 为氢或甲基和 Z 为单取代的氨基羰基，它是通过一如前定义的基 Z^3 取代的；

式 III 马来酸酯和富马酸酯，式中 W 和 X_0 (或 W 和 Z) 为氢，和 Y_0 和 Z (或 X_0 和 Y_0) 相互独立地为 $-Z^1-Z^3$ 基，式中 Z^1 和 Z^3 如前面定义；

式 III 衣康酸酯，式中 W 和 Y_0 为氢， X_0 为 $-Z^1-Z^3$ 基，式中 Z^1 和 Z^3 如前面定义的和 Z 为 $-\text{CH}_2-Z^1-Z^3$ 基，式中 Z^1 和 Z^3 如前面定义的；

式 III 丁烯酸酯，式中 W 和 X_0 为氢， Y_0 为甲基和 Z 为 $-Z^1-Z^3$ 基，式中 Z^1 和 Z^3 如前面定义；

式 III 乙烯基酯，式中 W ， Y_0 和 X_0 为氢和 Z 为 $-Z^1-Z^3$ 基，式中 Z^1 为 $-\text{COO}-$ ，它经碳结合在 Z^3 上，和 Z^3 如前面定义；

式 III 乙烯基醚，式中 W ， X_0 和 Y_0 为氢和 Z 为 $-Z^1-Z^3$ 基，式中 Z^1 为氧和 Z^3 如前面定义；

特别优选是烯属不饱和的具有 3 至 5 碳原子的羧酸的 C_1-C_4 -烷基酯或 C_5-C_7 -环烷基酯。

适宜的疏水单体的例子是甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，叔-丁基，乙氧基乙基，甲氧基乙基，苄基，苯基，环己基，三甲基环己基，异冰片基，二环戊二烯基，降冰片基甲基，环十二烷基，1, 1, 3, 3-四甲基丁基， n -丁基， n -辛基，

2-乙基己基，癸烷基，十二烷基，十三烷基，十八烷基，缩水甘油基，乙基硫乙基，呋喃基，三-，四-和五-硅氧烷基丙基-丙烯酸酯和-甲基丙烯酸酯，以及相应的酰胺；N(1, 1-二甲基-3-氧代丁基)-丙烯酰胺；单-和二甲基-富马酸酯，-马来酸酯和-衣康酸酯；二乙基-富马酸酯；异丙基-和二异丙基-富马酸酯和-衣康酸酯；单-和二苯基-和甲基苯基-富马酸酯和-衣康酸酯；甲基-和乙基丁烯酸酯；甲基乙烯基醚和甲氧基乙基乙烯基醚，乙酸乙烯基酯，丙酸乙烯基酯，苯甲酸乙烯基酯，丙烯腈，二氯乙烯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯和叔-丁基苯乙烯。

优选的疏水乙烯基单体是甲基丙烯酸甲基酯，甲基丙烯酸 n-丁基酯，甲基丙烯酸异丙基酯，甲基丙烯酸异丁基酯，甲基丙烯酸环己基酯或它们的混合物。

在前面提到的乙烯基单体中与本发明有关的二种特殊类型的疏水的乙烯基单体特别值得述及，即硅氧烷单乙烯基组分和含氟的乙烯基化合物。

特别优选的硅氧烷单乙烯基组分是式 III 化合物，式中 W 和 Y_0 为氢， X_0 为氢或甲基和 Z 为 $-Z^1-Z^4$ 基，式中 Z^1 为 $-COO-$ ，它经氧结合在 Z^4 上和式中 Z^4 是一次或多次，例如 3 至 9 次，通过三低级烷基甲硅烷氧基取代的甲硅烷基-低级烷基。对甲硅烷基-低级烷基因此理解为一种通过一或多个硅原子取代的低级烷基，其在硅原子上的自由价特别是通过三低级烷基甲硅烷氧基饱和的。特别要强调的单一化合物例如是甲基丙烯酸三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基酯和甲基丙烯酸三(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基酯。

特别优选的含氟的乙烯基化合物是式 III 化合物，式中 W 和 Y_0 为氢， X_0 为氢或甲基和 Z 为 $-Z^1-Z^5$ 基，式中 Z^1 为 $-COO-$ ，它经氧结合在 Z^5 上和式中 Z^5 是通过氟取代的烷基，尤其是低级烷基。这里专门的例子是甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙基酯，甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3-四氟丙基酯，甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊基酯和甲基丙烯酸六氟异丙基酯。

如已提到的，式 I 的共聚物是特别优选的，其中涉及三嵌段共聚物，梳型聚合物或星型聚合物。对所有这三种式 I 共聚物类型，但尤其是对三嵌段共聚物，都适用下述这样是特别优选的，式中 Macro 为聚硅氧烷的基或氟化的聚醚的基和 A 部分是来自具有一反应基的亲水的乙烯基单体。反应基特别涉及羟基或异氰酸根合。具有这种基的乙烯基单体的例子是（甲基）丙烯酸羟基 - 低级烷基酯或（甲基）丙烯酸异氰酸根合 - 低级烷基酯，如特别是甲基丙烯酸羟基乙基酯或甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯。

另外优选的是式 I 共聚物，尤其是三嵌段共聚物，式中 Macro 为聚硅氧烷的基或氟化的聚醚的基和 A 部分是来自没有反应基的亲水的乙烯基单体。这样的乙烯基单体特别是乙烯基丙酰胺，主要是 N - 乙烯基吡咯烷酮。另外式 I 共聚物，特别是嵌段共聚物，也是优选的，式中 Macro 为亲水大基体的基，如前面定义的，和部分 A 是来自疏水的乙烯基单体。

如已提到的，本发明的聚合物优选是由式 C 化合物和乙烯基单体在交联剂存在时制备的。

适合的交联剂特别是低烯烃的，尤其是二烯烃的单体，例如烯丙基丙烯酸酯和 - 甲基丙烯酸酯，乙二醇 - ，二乙二醇 - ，三乙二醇 - ，四乙二醇 - 和一般的聚环氧乙烷二元醇二丙烯酸酯和二（甲基丙烯酸）酯，1, 4 - 丁二醇 - 和聚 - 正 - 环氧丁烷二元醇二丙烯酸酯和 - 二（甲基丙烯酸）酯，丙二醇 - 和聚环氧丙烷二元醇二丙烯酸酯和 - 二（甲基丙烯酸）酯，硫二乙二醇二丙烯酸酯和 - 二（甲基丙烯酸）酯，二 - （2 - 羟基乙基） - 砒二丙烯酸酯和 - 二（甲基丙烯酸）酯，新戊二醇二丙烯酸酯和 - 二（甲基丙烯酸）酯，三羟甲基丙烷 - 三 - 和 - 四丙烯酸酯，季戊四醇 - 三 - 和 - 四 - 丙烯酸酯，二乙烯基苯，二乙烯基醚，二乙烯基砒，二硅氧烷基 - 双 - 3 - 羟基丙基 - 二丙烯酸酯或 - 甲基丙烯酸酯和相关的化合物。乙二醇二（甲基丙烯酸）酯是优选的。

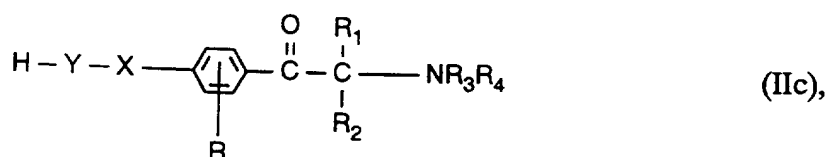
作为交联剂也考虑低乙烯基大基体，例如二乙烯基大基体，如在 US - A - 4,136,250 中所描述的。另外作为与本发明有关的交

联剂低乙烯基硅氧烷化合物也是适合的，例如双（甲基）-丙烯酰氧基-低级烷基-硅氧烷（直至10个硅原子）。这里的例子是3，5-双（3-甲基丙烯酰氧基丙基）-3，5-双（三甲基甲硅烷氧基）-1，1，1，7，7，7-六甲基四硅氧烷和1，3-二（甲基丙烯酰氧基）丙基-四甲基二硅氧烷。

制备本发明的共聚物，聚合物和接枝共聚物时使用的原料，例如式A，B，III的这种和交联剂是本身已知的和/或这里已描述过。

式II化合物可以本身已知的方法通过二异氰酸酯与相应的H-酸的光引发剂的反应制造。即使在光引发剂中同时出现二种不同的反应的H-酸基时，例如二个OH基，得到的化合物也是高产率的和高纯度的。特别有利的是，使用具有不同反应性的异氰酸酯基的二异氰酸酯，因为就此可以进一步抑制异构体和二加成物的生成。不同的反应性例如可如前面已描述的通过空间的障碍引起。不同的反应性也可通过在二异氰酸酯中的异氰酸酯基得到，例如用羧酸或羟基胺，式IIa化合物由EP-A-632329是已知的。

式（IIb）化合物可通过下述方法制备，使式IIc化合物



式中X，Y，R，R₁，R₂，R₃和R₄具有前面已陈述的含义，优选在一惰性有机溶剂中与式IIc二异氰酸酯或必要时这样单封闭的二异氰酸酯反应



式中R₅具有前面已陈述的含义，

封闭剂是由《尿烷化学》已知的。例如它可涉及酚类（甲酚，二甲苯酚），内酰胺（ε-己内酰胺），脲（丙酮脲，二苯甲酮脲），H-活化的亚甲基化合物（丙二酸二乙基酯，乙酰乙酸乙基酯），

吡啶或苯三唑。封闭剂例如是由 Z.W.Wicks, Jr. in Progress in Organic coatings, 9(1981), Seiten 3-28 描述过。

式 IIc 类型的离析物是已知的并例如描述在 EP - A - 284,561, EP - A - 117, 233 或 EP - A - 088,050。

适宜的惰性溶剂是质子惰性的非极性的或极性的溶剂例如烃类(石油醚, 甲基环己烷, 苯, 甲苯, 二甲苯), 卤化烃类(氯仿, 二氯甲烷, 三氯乙烷, 四氯乙烷, 氯苯), 醚(二乙基醚, 二丁基醚, 乙二醇二甲基醚, 二乙二醇二甲基醚, 四氢呋喃(THF), 二噁烷), 酮类(丙酮, 二丁基酮, 甲基-异丁基酮), 羧酸酯和内酯(乙酸乙基酯, 丁内酯, 戊内酯), 烷基化的羧酸酰胺(N, N-二甲基乙酰胺(DMA)或N, N-二甲基甲酰胺(DMF), N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)), 腈(乙腈), 砜和亚砜(二甲基亚砜(DMSO), 四亚甲基砜)。优选使用极性溶剂。

有利的是以等摩尔的数量投入反应物。反应温度例如可为 0 至 200 °C。在应用催化剂时温度有利地可处于 - 20 ° 至 60 °C 的范围并优选 - 10 至 50 °C 的范围。适合的催化剂例如是金属盐如羧酸的碱金属盐, 叔胺, 例如 (C₁ - C₆ - 烷基)₃N (三乙基胺, 三-n-丁基胺), N-甲基吡咯烷, N-甲基吗啉, N, N-二甲基哌啶, 吡啶和 1, 4-二氮杂-双环辛烷。锡化合物证实特别有效, 特别是羧酸的烷基锡盐, 例如二月桂酸二丁基锡或例如二辛酸锡。

如果在式 IIc 化合物中存在自由的 NH-基, 则这种基在与二异氰酸酯反应期间用适宜保护基首先保护起来并此后通过保护基的分解又释放出来。适宜的保护基对专业技术人员来说是已公知的。代表性的例子例如可由 T.W.Greene, "有机合成中的保护基(Protective Groups in Organic Synthesis)", Wiley Interscience, 1981, 获得。

制备的化合物的分离和纯化是按已知方法进行的例如提取, 结晶, 重结晶或色谱的纯化方法。得到的化合物是高产率的和高纯度的。非优化方法的产率可超过理论的 85 %。

式 A 大基体与式 B 光引发剂的反应可简单地和以在《尿烷化学》中本身已知的方法进行。

反应产物（由式 A 大基体和式 B 光引发剂构成）与乙烯基单体（它作为组成部分“A”嵌入共聚物中）的反应可同样地以本身已知的方式进行。因此反应产物（由式 A 大基体和式 B 光引发剂构成）与乙烯基单体（它作为组成部分“A”嵌入共聚物中）在室温或在最大直至必要时使用的溶剂的沸点温度在不存在或存在适宜的溶剂时可以共聚。适宜的溶剂是例如烃，如己烷，苯或甲苯，或醚，如二乙基醚或四氢呋喃，或醇，如乙醇或异丙醇，或酰胺，如 N - 甲基吡咯烷酮，或二甲基亚砷，或多种这些溶剂的混合物。纯化以本身已知的方式实现。对交联反应成本发明的聚合物和接枝聚合物原则上可使用相同的条件。

提到的接枝聚合的适宜烯烃例如是丙烯酰胺，N，N - 二甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸羟基乙基酯，甲基丙烯酸甘油基酯，低环氧乙烷单和双丙烯酸酯，乙二醇二（甲基丙烯酸）酯，亚甲基双丙烯酰胺，乙烯基己内酰胺，丙烯酸，甲基丙烯酸，富马酸单乙烯基酯，乙烯基三氟乙酸酯和亚乙烯基碳酸酯，其中必要时可接着水解活性的酯。

在一定的情况使用二种或多种光引发剂的混合物是有利的。当然也可使用已知光引发剂的混合物，例如具有二苯酮，乙酰苯衍生物，苯偶姻醚或苯偶酰缩酮的混合物。

为加速光聚合可添加胺，例如三乙醇胺，N - 甲基 - 二乙醇胺，p - 二甲氨基苯甲酸乙酯或米蚩酮。胺的作用通过加入芳族的二苯酮类型的酮可以强化。

另外加速光聚合可通过加入光敏剂实现，它推延或加宽光谱的灵敏度。特别是芳族的羰基化合物例如二苯酮 - ，噻吨酮 - ，蒽醌 - 和 3 - 酰基苯并邻吡喃酮衍生物以及 3 - （芳酰基亚甲基） - 噻唑啉是这种情况。

光引发剂的有效性可通过加入带有有机氟基的钛茂衍生物使之提高，如在 EP - A - 122，223 和 EP - A - 186，626 已描

述的，例如数量为 1 - 20 %。这样的钛茂的例子是双（甲基环戊二烯基）- 双（2, 3, 6 - 三氟苯基）- 钛，双（环戊二烯基）- 双 - （4 - 二丁基氨基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苯基）- 钛，双（甲基环戊二烯基）- 2 - （三氟甲基）苯基 - 异氰酸钛，双（环戊二烯基）- 2 - （三氟甲基）苯基 - 三氟乙酸钛或双（甲基环戊二烯基）- 双（4 - 癸氧基 - 2, 3, 5, 6 - 四氟苯基）- 钛。对这些混合物液体的 α - 氨基酮最适合。

由本发明链段共聚物和特别是由本发明聚合物可以本身已知的方法制备模制体，特别是隐形眼镜。为此例如在圆柱形模具内聚合本发明的聚合物，并在脱模后将得到的棒切成片或块。它们可进一步机械加工，尤其是通过旋转方法。此外本发明的模制体和镜片也可按其他本身为已知的方法如在静止的模具中浇注，旋转浇注，压制，深冲，热成形，旋转或激光加工制造。这些方法步骤本身是已知的并因此对普通技术人员来说无需详细说明。

若生产在开放的模具中进行时，优选在惰性气氛下制作。公知氧抑制聚合并导致聚合时间延长。若使用封闭模具形成聚合物，则模具有利地由惰性的具有低透氧性的和不粘结性能的物料构成。适宜的模料例子是聚四氟乙烯，如特氟隆[®]，硅橡胶，聚乙烯，聚丙烯和聚酯如 Mylar[®]。在使用脱模剂时玻璃模具和金属模具也是可用的。

浇注静止模具，若使用具有内部曲线和外部曲线的模具，例如可以直接形成隐形眼镜。这样隐形眼镜可在一适宜的模具中通过聚合直接（“全塑模”方法）或只作好表面（“半塑模”方法）制造。

按照本发明可同样使用旋转浇注（spin casting），方法是，将一种本发明的原料溶液加到旋转铸件的模具中，使模具旋转，与此同时使溶剂蒸发。制好的隐形眼镜（其尺寸可通过模具尺寸，旋转速度和放入的溶液的粘度进行调控）留在模具中。

压制按照本发明例如是通过由本发明的聚合物薄膜的模压进行的。聚合物薄膜可以本身已知的方法例如通过浇注溶液制造。

由例如前面已提到的制出的薄膜也可以本身已知的方法通过

深冲或热成型制造隐形眼镜。

同样旋转加工用作为制备本发明的隐形眼镜的最后方法步骤。若一例如按前面提到的方法得到的坯件还需进一步加工时，这种情况总是适用的。对旋转加工理解为这种本身已知的切削隐形眼镜-坯件的加工方法。相应的坯件例如可通过圆棒的挤压和其切开或由溶液浇注制造。与此有关切块 (button) 或半塑模产物，例如内部曲线坯件属于隐形眼镜-坯件概念。典型的坯件具有厚度为 4 或 6mm 和直径为 10 至 17，例如 12 或 14mm。对软物料可要求，在相应的加工前对物料冷冻，特别是在软化点以下，并必需时在加工期间维持为此要求的温度。

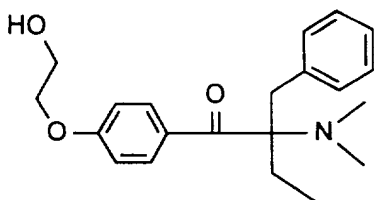
从坯件或按另外的一种方法制造的隐形眼镜出发，若后面还需对其表面附加精细加工时，按照本发明还可使用激光加工。

下面的实施例说明本发明的主题，但对它不限制在实施例的范围内。数量值的百分数只要不作其他说明是 % 重量。在下面的实施例中温度，若不作另外的说明的话，是以摄氏度公开的，分子量，也与一向在说明书中的一样，是平均分子量 (标为: “ M_w ”)，若不作另外说明的话。

A - 实施例: 氮杂 - 光引发剂的制备

实施例 A1

2 - 二甲基氨基 - 2 - 苄基 - 1 - (4 - (2 - 羟基乙氧基)苯基) - 丁烷 - 1 - 酮

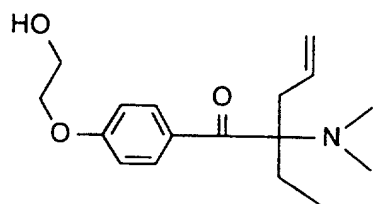


标题化合物的制备依靠在 EP - A - 284,561 所描述的合成步骤。

实施例 A2

2 - 乙基 - 2 - 二甲基氨基 - 1 - (4 - (2 - 羟基乙氧基)苯基) - 丁烷 - 1 - 酮

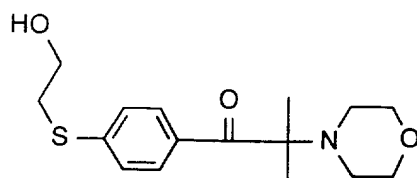
基) - 戊 - 4 - 烯 - 1 - 酮



类似于实施例 A1 以定量产率制备标题化合物。留下熔点为 80 - 82 °C 的黄色结晶。

实施例 A3

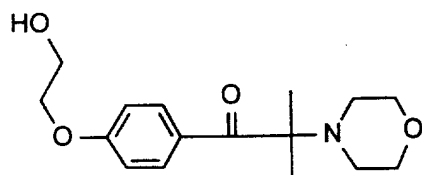
1 - (4 - (2 - 羟基乙硫基)苯基) - 2 - 甲基 - 2 - 吗啉代 - 丙烷 - 1 - 酮



标题化合物的制备描述在 EP - A - 088,050 中。

实施例 A4

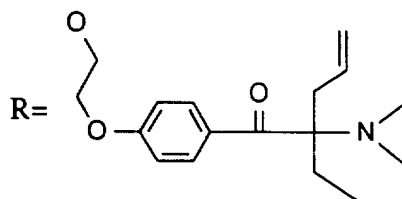
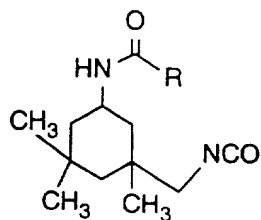
1 - (4 - (2 - 羟基乙氧基)苯基) - 2 - 甲基 - 吗啉代 - 丙烷 - 1 - 酮



类似于实施例 A3 制备标题化合物。

实施例 A5

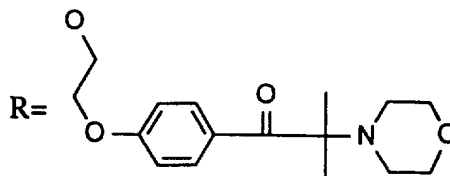
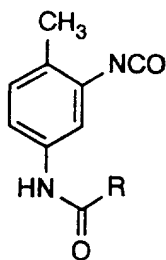
下面化合物的制备:



在一具有回流冷却器，温度计，搅拌器和氮导入管的 100ml 圆烧瓶中使 2.92g(10mmol)2 - 乙基 - 2 - 二甲基氨基 - 1 - (4 - (2 - 羟基乙氧基)苯基) - 戊 - 4 - 烯 - 1 - 酮(来自实施例 A2)溶于 30ml 干二氯甲烷中，并与溶于 30ml 干二氯甲烷的 2.22g(10mmol)IPDI 混合。对此加入 2.0g 催化剂 DBTDL 并在室温下搅拌 72 小时。反应进程用 DC 跟踪(展开剂(Laufmittel)是甲苯/丙酮 6: 1)。此后将反应液搅入水中。分离出有机相并二次用水洗涤。有机相经 MgSO_4 干燥并在旋转蒸发器(RV)上浓缩。余下的残余物用柱色谱纯化(甲苯/丙酮 6: 1)。余下 3.4g (66%) 黄色油。结构用质子 - NMR, 红外(IR)和元素分析验证。

实施例 A6

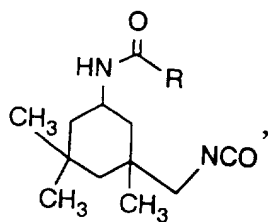
类似于实施例 A5 由 1.17g(4mmol) 1 (4 - (2 - 羟基乙氧基)苯基) - 2 - 甲基 - 2 - 吗啉代 - 丙烷 - 1 - 酮(来自实施例 A4), 0.7g(4mmol)2,4-TDI 用 DBTDL 作催化剂在二氯甲烷中制备下面的异氰酸酯。在向 RG (反应混合物) 中加入 50ml 醚和 200ml 石油醚后，标题化合物以结晶形式沉淀出来。将其过滤出来，用石油醚洗涤并接着在真空中干燥，得下述化合物，具有熔点为 97 - 102 $^{\circ}\text{C}$ ：



...

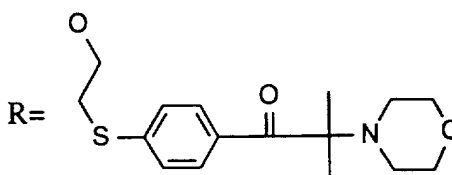
实施例 A7 和 A8

类似于实施例 A5 制备下面的化合物:

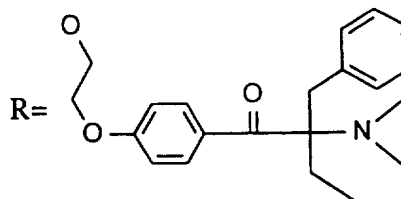


其中 R 为下面的基:

实施例号 A7



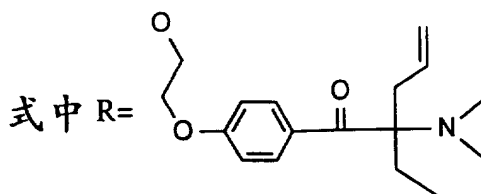
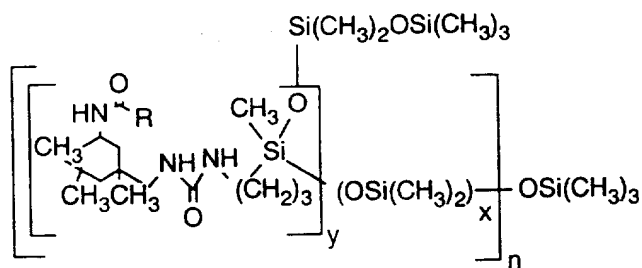
实施例号 A8



B - 实施例: 大光引发剂 (Makrophotoinitiator) 的制备:

实施例 B1

低聚的光引发剂的制备:

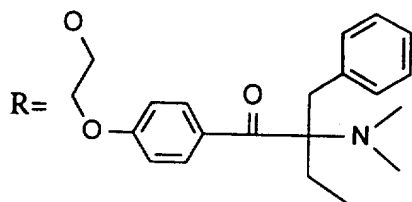


并 $x: y$ 约是 27: 1, 并 n 是 5。

在按实施例 A5 仪器中放入 0.7g(1.3mmol)来自实施例 A5 的异氰酸酯, 20ml 干二氯甲烷和 2.55g(0.51mVal NH₂/g)氨基烷基聚硅氧烷 KF 8003 (Shin Etsu, 日本)。此反应混合物在室温搅拌 2 小时和在 40 ℃ 搅拌 20 分钟。此后在旋转蒸发器 (RV) 除去溶剂。残余物在真空中 (40 ℃, 0.001 毫巴(0.1Pa)) 去掉剩余的溶剂。以定量的产率得到标题化合物。在红外光谱 (IR) 中不存在 OCN - 谱带。

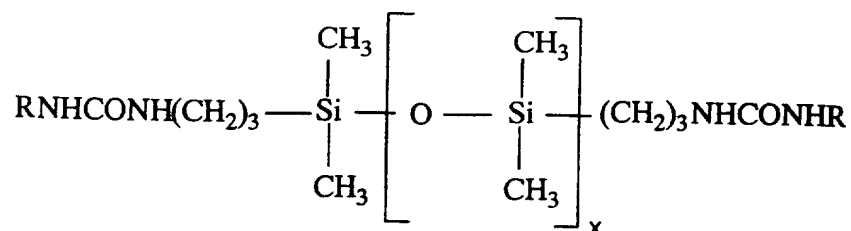
实施例 B2

类似于实施例 B1 由 0.76g(1.3mmol)实施例 A8 的异氰酸酯和 2.55g(0.51mVal NH₂/g)氨基烷基聚硅氧烷 KF8003 (Shin Etsu, 日本) 出发, 制备有实施例 B1 结构的低聚的光引发剂, 其中 R 有下列含义:



实施例 B3

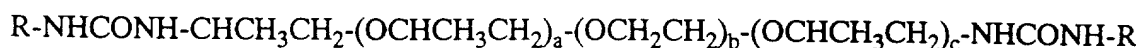
类似于实施例 B1 由 0.55g(0.97mmol)异氰酸酯 (来自实施例 A8) 和 1.47g(0.7mVal NH₂/g)氨基烷基聚硅氧烷 X - 22 - 161B (Shin Etsu, 日本) 出发制备一种具有下面结构的低聚的光引发剂:



其中 x 约是 38, 和 R 相当于减去了异氰酸酯的来自实施例 A8 标题化合物的基。

实施例 B4

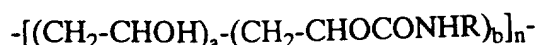
类似于实施例 B1 使 1.0g(1.95mmol)来自实施例 A5 的异氰酸酯在 20ml 干的乙腈中的溶液与 2.24g(0.84mVal NH₂/g)杰弗胺 (Jeffamine ED) 2001 (Texaco,USA) 在 30ml 干乙腈中混合并在室温搅拌 24 小时。在加工后得 3.2g(99%)下面的光引发剂:



其中 a+c=2.5 和 b=40.5, 并 R 相当于减去了异氰酸酯的来自实施例 A5 标题化合物的基。

实施例 B5

在按实施例 A5 仪器中在氮气下在 80 °C 使 1.65g 聚乙烯醇 (PVA) (Serva[®]03/20, 分子量约 13000) 溶入干的 NMP。然后冷却至室温并掺入 1.0g(1.88mmol)来自实施例 A7 的异氰酸酯在 10ml 干 NMP 中的溶液和 5mg DBTDL 作为催化剂, 然后将此混合物加温至 40 °C 48 小时。在此时间以后用红外线证明在 2250cm⁻¹ 无 OCN 出现。冷却反应混合物 (RG) 至室温并掺入 700ml 二乙醚, 与此同时沉淀出产物。过滤, 用乙醚洗涤并接着在真空中干燥。余下 1.9g 白色产物, 按照元素分析该产物含有 2.20 % S。质子核磁共振 (NMR) 测定与下述结构一致:



其中 n 约是 10 和 a:b = 20:1; 和 R 相当于减去了异氰酸酯的来自实施例 7 标题化合物的基。

实施例 B6, B7 和 B8

类似于实施例 B5 使二种羟烷基取代的聚二甲基硅氧烷 (KF

∴

- 6002/KF-6001) 和一葡聚糖与来自实施例 A7 的异氰酸酯反应。下面的参数描述了这种化合物，对所有化合物产率约为 90 %。这种化合物的硫含量利用燃烧分析测定（表的末列）。

实施例 A7 的 异氰酸酯	OH - 大基体	溶剂	S-含量(%) 理论值/测定值
0.5 g (0.94 mmol)	KF-6002, Shin-Etsu, JP 1.5g (0.63 Val OH/g)	THF	1.50 / 1.38
0.5 g (0.94 mmol)	KF-6001, Shin-Etsu, JP 0.85g (1.1 mVal OH/g)	THF	2.22 / 2.08
0.5 g (0.94 mmol)	Dextran 8, Serva G 2.3 g, MG ≈ 8 - 12000	DMSO	1.08 / 0.99

实施例 B9

类似于实施例 B5 在 12 小时内使 3.23g 胶原（ Serva 1744 , MG ≈ 80000 ）溶入二甲基亚砷中（ DMSO ）并接着掺入 1.0g(1.9mmol)来自实施例 A8 的异氰酸酯在 10ml 二甲基亚砷中。在室温搅拌 72 小时后用 500ml 甲醇稀释反应混合物，接着沉淀出产物。将其过滤分离并多次用干四氢呋喃洗涤。然后在高真空中干燥（ 0.1Pa，室温， 72 小时）。余下 2.8g 黄 - 白色产物，其红外光谱和质子核磁共振与期待的结构相一致。

实施例 B10

全氟聚醚大基体的制备（ Fomblin ZDOL TX1000 ），两侧末端带有一含异佛尔酮二异氰酸酯的光引发剂

在一带有回流冷却器，温度计，搅拌器和氮气导入管的 100ml 圆烧瓶中使 4.46g(0.01mol)活性的光引发剂（按 EP - A - 632, 329 的实施例 A1 制备）溶入 10g 干的四氢呋喃中并与 5.73g(0.005mol)Fomblin ZDOL TX1000，分子量 = 1146（Ausimont SpA, Milano, 意大利）混合。对此加入 2mg 催化剂 DBTDL 并在 40 °C 搅拌 72 小时。在此反应时间后红外光谱分光仪可证明不再有未反应的异氰酸酯。在冷却至室温后在旋转蒸发器通过蒸发除去溶剂。得到一种高粘度的，无色的油，再在高真空中脱除痕量的溶剂。产物的结构利用 ^1H - NMR - 光谱证实。

C - 实施例：线性的三嵌段 - 大基体的制备

实施例 C1：

在一带有回流冷却器，搅拌器和氮导入管的褐色圆烧瓶中使 800mg(0.2mmol)大光引发剂（来自按 EP - A - 632, 329 的实施例 B6）在氮气下溶入 4ml 干的四氢呋喃中。对此加入 2.95g(20mmol)新蒸馏的甲基丙烯酸 2 - 羟丙基酯（2 - HPMA）并搅拌 60 分钟。圆烧瓶与其内容物接着浸入液氮中 10 分钟并使冷冻的溶液在负压下（0.004mbar）脱气 15 分钟。用氮去除真空并加温溶液至室温并通入氮 15 分钟。在通过 0.45 μm 孔眼的过滤器过滤后干净的聚丙烯 - 模具在氮气下灌入这种溶液（每模约 200 μl 溶液），封闭并用紫外光辐射 20 分钟（12mW/cm²）。带有高粘度的聚合物溶液的模具接着在 40 °C 的烘箱中除去四氢呋喃。余下清澈透明的小片（Disks），它们是可溶入乙醇的。按 GPC 分析的三嵌段 - 大基体的 Mw 是 18700。其中应注意的是：GPC 只表明了三嵌段共聚物的形成并没有观察到作为副产物的所用乙烯基单体的均聚物。

实施例 C2：

类似于实施例 C1 使 1.96g(0.5mmol)硅氧烷 - 大光引发剂 B6（按 EP - A - 632329）溶入 4ml 干四氢呋喃中（在惰性气氛下）。对此加入 720mg（5mmol）新蒸馏的甲基丙烯酸 2 - 羟丙基酯并搅拌 60 分钟。下面的试样制剂与在实施例 C1 中的相同。这种三嵌

段 - 大基体的 M_w 按照 GPC - 分析相当于 7800。其中注意的是, GPC 只表明三嵌段 - 共聚物的形成并与此同时没有观察到作为副产物的所用乙烯基单体的均聚物。

实施例 C3 至 C9:

相应于实施例 C1 制备了另外的大光引发剂 (参见 B - 实施例) 的以及具有共聚用单体不同类别和组成的三嵌段 - 大基体。下面的表格中含有最重要的参数 (缩写具有下面的含义: HEMA = 甲基丙烯酸 2 - 羟乙基酯, 2 - HPMA = 甲基丙烯酸 2 - 羟基丙基酯, PME 400 = 聚乙二醇 (分子量 400) 甲基丙烯酸酯, NVP = N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮):

实施例 C3:

大引发剂 (" MI ") :	按 EP-A-632329 的 B10
共聚用单体:	HEMA ,
MI/共聚用单体比 (mol/mol)	1 : 13 ,
溶剂, 浓度:	乙醇, 33 %
辐射时间 (分钟) :	20 ,
按 GPC 产物的 M_w :	3547 .

实施例 C4:

大引发剂 (" MI ")	按 EP-A-632329 的 B10
共聚用单体:	PME 400 ,
MI/共聚用单体比 (mol/mol)	1 : 100 ,
溶剂, 浓度:	THF , 50 %
辐射时间 (分钟) :	25 ,
按 GPC 产物的 M_w :	39620 .

实施例 C5

大引发剂 (" MI ") :	按 EP-A-632329 的 B6
共聚用单体:	HEMA ,
MI/共聚用单体比 (mol/mol)	1 : 10 ,
溶剂, 浓度:	THF , 50 %
辐射时间 (分钟) :	25 ,

∴
∴
∴

按 GPC 产物的 Mw :	13590 .
实施例 C6	
大引发剂 (“ MI ”)	按 EP-A-632329 的 B2
共聚用单体:	2 - HPMA ,
MI/共聚用单体比(mol/mol)	1 : 35 ,
溶剂, 浓度:	THF , 35 % ,
辐射时间 (分钟) :	20 ,
按 GPC 产物的 Mw :	26600 .
实施例 C7:	
大光引发剂 (“ MI ”)	按 EP-A-632329 的 B2
共聚用单体:	PME 400 ,
MI/共聚用单体比(mol/mol)	1 : 100 ,
溶剂, 浓度:	THF , 50 % ,
辐射时间 (分钟) :	25 ,
按 GPC 产物的 Mw :	97651 .
实施例 C8:	
大引发剂 (“ MI ”)	B10
共聚用单体:	2 - HPMA ,
MI/共聚用单体比(mol/mol)	1 : 6 ,
溶剂, 浓度:	THF , 30 % ,
辐射时间 (分钟) :	20 ,
按 GPC 产物的 Mw :	1900 .
实施例 C9:	
大引发剂 (“ MI ”)	B4
共聚用单体:	NVP ,
MI/共聚用单体比(mol/mol)	1 : 10 ,
溶剂, 浓度:	乙醇, 30 %
辐射时间 (分钟) :	20 ,
按 GPC 产物的 Mw :	2960 .
实施例 C10:	

⋮

来自实施例 B3 的 2.0g 大引发剂在氮气下溶入 3ml 干 THF 中。在 2g 这种溶液中混入 0.9g (8mmol) 新蒸馏的 NVP 并通氮气 30 分钟。然后在氮气下用这种溶液装满干净的聚丙烯模具 (每模约 200 μ l 溶液), 封闭并用紫外光 ($12.5\text{mW}/\text{cm}^2$) 辐射 10 分钟。具有高粘度的聚合物溶液的模具接着在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中去除 THF。余下清澈的, 浅黄的片 (Disk), 它们在乙醇中是可溶解的。按 GPC 的 M_w 为约 5800。

实施例 C11:

类似于实施例 C10 由 2.0g 来自实施例 B3 的大引发剂和 0.9g (8.15mmol) 二甲基丙烯酰胺 (DMA) 的混合物制备透明的, 稍模糊的盘片。这种三嵌段 - 大基体的 M_w 按 GPC 相当于 5560。

D - 实施例: 交联盘片或镜片的制造

实施例 D1:

使按 EP - A - 632329 的 B6 的 2.0g(0.5mmol)大光引发剂在一 20ml 圆烧瓶中在氮气下溶入 3ml 乙醇中。在加入 2.6g(0.02mol)HEMA 和 0.4g(8%)乙二醇二(甲基丙烯酸)酯 (EGDMA) 作交联剂后在氮气下在 2 小时内搅拌反应混合物。然后用液氮冰冻溶液并在高真空中 (0.004 毫巴) 脱气 15 分钟。下面的样品制备以及聚合是在手套箱 (Glove Box) 里面在隔绝氧的情况下进行的。先搅拌反应混合物 15 分钟, 然后微过滤 (0.45 μm 过滤器) 并接着装入丙烯模具。不仅可以使使用隐形眼镜模具也可使用圆形的小片模具 (Disk)。封闭的模具在一为此安装的紫外 - 炉中在紫外光强度为 $12.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 时辐射 20 分钟。制成的盘片或镜片在乙醇中提取 24 小时并在高真空中在 40 $^{\circ}\text{C}$ 和 10^{-3} 托干燥。盘片表明 E - 模量为 2.1MPa 和透氧性为 98Barrer。

实施例 D2:

类似于实施例 D1 由按 EP-A-632329 的实施例 B6 的 2.0g (0.5mmol)大引发剂, 1.3g(10mmol)HEMA, 0.23g(6.5%) EGDMA 和 3ml 异丙醇制备镜片和盘片。

实施例 D3:

⋮

类似于实施例 D1 由按 EP - A - 632329 的实施例 B6 的 1g(0.25mmol)大引发剂, 1g(10mmol)DMA, 0.2g (9 %) EGDMA 和 2.2g 异丙醇制备镜片。

实施例 D4:

类似于实施例 D1 由实施例 B1 的 3.45g 大引发剂, 5.95g 甲基丙烯酸 3 -[三(三甲基甲硅烷氧基)- 甲硅烷基]丙基酯 (TRIS), 0.6g NVP 和 0.5g(4.75 %)EGDMA 制备镜片, 其中 TRIS 和 NVP 用作相应的大引发剂的溶剂。

实施例 D5:

类似于实施例 D1 由实施例 B3 的 3.92g(1mmol)大引发剂, 3.92g(8mmol)PME 400, 和 0.5g(6%)EGDMA 制备盘片。使用 THF (5ml) 作为溶剂。

实施例 D6:

类似于实施例 D1 由实施例 B10 的 1.0g(0.5mmol)大引发剂, 0.28g(2.5mmol)NVP, 0.1g(7.2%)EGDMA 和 1g THF 制备盘片。

下面的概况表明得到的镜片和盘片的性能:

实施例	吸水性 (%)	E - 模量 (MPa)	断裂伸长 (%)
D2	25,2	2,8	140
D3	39,1	3,6	69
D4	5,2	0,1	97.4
D5	41,1	0,8	144
D6	4,0	3,0	74

实施例 D7:

按 EP - A - 632329 实施例 B5 的 2.5g(0.3mmol)大引发剂在氮气下溶入 4ml 干乙醇中。对此加入新蒸馏的 2.4g(0.018mol)HEMA 和 4.0g(7.5%)交联剂 EGDMA。然后在氮气下搅拌 30 分钟并接着通氮气 15 分钟。然后将溶液过滤入一瓶中(孔

眼 0.45 μ m)。在氮气下使溶液装入干净的聚丙烯 - 模具中 (每模 200 μ l)，封闭模具并用紫外光辐射 25 分钟。打开模具并将含镜片的一半模具放入乙醇浴中，与此同时镜片从半模松开。然后镜片在乙醇中再提取 24 小时并接着在高真空 (10^{-4} 托) 中干燥。在压煮后对镜片进行分析。镜片显示透氧性为 91.3Barrer 和接触角为 110° (前进角) 和 102° (后退角)。

实施例 D8

来自实施例 B5 的 0.16g 大光引发剂在氮气下溶入 N - 甲基吡咯烷酮 (NMP) 在 DMSO (70: 12) 中的 0.82g 溶液中。对此加入 20 μ g 交联剂 EGDMA 并接着通入氮气 20 分钟。然后将溶液滤入瓶中 (四氟乙烯过滤器，孔眼 0.45 μ m)。在氮气下用这种溶液装入干净的聚丙烯 - 模具 (每模 180 - 200 μ l)，封闭模具并用紫外光辐射 30 分钟 ($12\text{mW}/\text{cm}^2$)。打开模具并将含镜片的一半模放入乙醇浴中，与此同时透明的，弱黄色的镜片从半模上松下来。然后将镜片在乙醇中再提取 24 小时并接着在真空干燥。

实施例 D9

类似于实施例 D8 由来自实施例 B5 的 0.1g 大光引发剂， 0.5g DMSO, 0.4gNVP 和 20 μ g EGDMA 制备隐形眼镜。

实施例 D10

来自实施例 B8 的 0.25g 大光引发剂在氮气下溶入 0.5g 干的 DMSO 中。对此加入 0.25g HEMA 和 20 μ g 交联剂 EGDMA。接着通入氮气 30 分钟。然后过滤溶液 (孔眼 0.45 μ m) 并在氮气下装入干净聚丙烯 - 模具中。如在实施例 D8 中辐射并加工。

下表给出这样制备的隐形眼镜的参数 (其中“应变”也称“断裂伸长”)：

实施例	吸水性 (%)	应变 (%)	E-模量 (MPa)
D8	178	490	0.04
D9	441	73	0.24
D10	19	67	0.52

实施例 D11:

类似于实施例 D8 用下述的组合物进行聚合: 实施例 B4 的大引发剂 (20 %), DMA (20 %), TRIS (5 %), EGDMA (5 %)。替代 NMP 和 DMSO 聚合在乙醇 (40 %) 中进行。镜片表明吸水性为 160 % 和 E - 模量为 0.34MPa。

实施例 D12:

2.5g 在实施例 C5 中描述的二嵌段共聚物 (由中央的聚硅氧烷嵌段和二端末端的聚 - HEMA - 嵌段构成) 在干氮气下溶入 3.5ml 干 THF 中并掺入 0.08g 甲基丙烯酸 2 - 异氰酸根合乙基酯 (IEM) 以及 5mg 二月桂酸二丁基锡。此混合物在 40 °C 搅拌 24 小时, 直至所有的 IEM 都已反应 (红外光谱)。然后通过加入 0.25g DMA 以及 150mg Irgacure 184 作为光引发剂配制隐形眼镜配方。按照实施例 D1 用这种配方制造软的隐形眼镜。在压煮以后这样得到的隐形眼镜表明透氧性为 87 barrer。