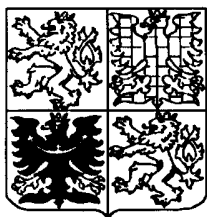


ČESKÁ
REPUBLICA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 01.07.94
(32) 02.07.93
(31) 93/2006
(33) CH
(40) 18.01.95

(21) 1610-94

(13) A3

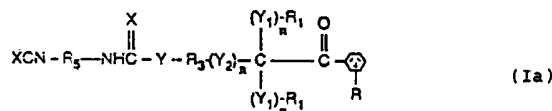
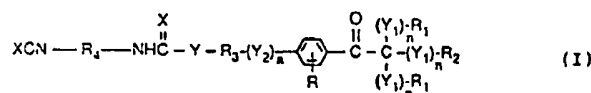
5(51)

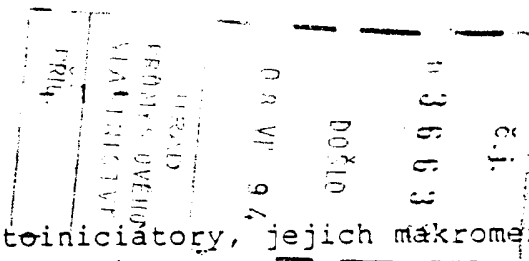
C 07 C 49/76
C 07 C 49/82
C 08 F 16/36
C 08 B 31/00
C 08 B 33/00
C 08 B 37/00
C 08 B 37/16
C 08 G 77/04
C 08 L 101/02
C 08 J 3/28
G 02 B 1/04

- (71) CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;
(72) Chabrecek Peter dr., Basle, CH;
Lohmann Dieter dr., Münchenstein, CH;
(54) Funkčně modifikované fotoiniciátory, jejich makromery a jejich použití

(57) Sloučeniny vzorce I nebo Ia, kde X je O, Y je O, NH nebo NR₆, Y₁ je O, Y₂ je -O-, -O-(O)-C-, -C(O)-O- nebo -O-C(O)-O-, n je 0 nebo 1, R je H, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₁₂-alkoxy nebo C₁-C₁₂-alkyl-NH-, R₁ a R₂ je H, lineární nebo rozvětvený C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-hydroxyalkyl nebo C₆-C₁₀-aryl nebo dvě skupiny R₁-(Y₁)_n- společně znamenají skupinu -(CH₂)_x- nebo skupiny R₁-(Y₁)_n- a R₂-(Y₁)_n společně znamenají zbytek Ib, R₃ znamená přímou vazbu nebo lineární nebo rozvětvenou C₁-C₈-alkylenovou skupinu, která je nesubstituována nebo substituována skupinou -OH nebo/a která je případně přerušena jednou nebo více skupinami -O-O-C(O)- nebo -O-C(O)-O-, R₄ je C₃-C₁₈-alkylen, C₆-C₁₀-arylen, který je nesubstituován nebo substituován C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, nebo C₇-C₁₈-aralkylenovou skupinou, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, C₃-C₈-cykloalkylenovou skupinu, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, C₃-C₈-cykloalkylen-C₇H₂y-skupinu, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo -C₇H₂y-(C₃-C₈-cykloalkylen)-C₇H₂y, n-skupinu, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, R₅ má stejný význam jako R₄ nebo znamená lineární C₃-C₁₈-alkyl, R₆ je lineární nebo rozvětvený C₁-C₆-alkyl, skupinu, x je celé číslo od 3 do 5, y je celé číslo od 1 do 6, R_a a R_b H, C₁-C₈-alkylovou skupinu, C₃-C₈-cykloalkylovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, s výhradou spočívající v tom, že n ve skupinách -(X₁)_n-R₁ znamená 0, když R₂ znamená H, že ve vzorci I nejvýše dva Y₁ ve skupinách -(Y₁)_n- znamenají O a n v ostatních skupinách -(Y₁)_n- znamená 0, že ve vzorci Ia nejvýše jeden Y₁ skupin -(Y₁)_n- znamená O a n ve druhé

skupině -(Y₁)_n- znamená 0 a že n ve skupině -(Y₂)_n- znamená 0, když R₃ znamená přímou vazbu, jsou fotoiniciátory, které mohou být funkčně modifikovány ethylenickými skupinami nebo mohou být vázány na H-aktivní látky, například za účelem modifikace povrchů fotopolymerovatelnými látkami.





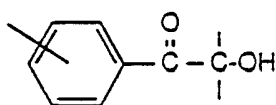
Funkčně modifikované fotoiniciátory, jejich makromery a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká acetofenonů obsahujících hydroxy-skupiny funkčně modifikované organickými diisokyanáty, oligomerů a polymerů, na které jsou takové funkčně modifikované acetofenony vázány, polymerovatelných fotoiniciátorů, acetofenonů ethylenicky nenasycených přes bifunkční diisokyanátovou vazebnou skupinu, jakož i jejich použití jako fotoiniciátorů, ovrstvených materiálů a použití funkčně modifikovaných acetofenonů k modifikování povrchů.

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny alkylfenonového typu nebo hydroxyalkylfenonového typu se strukturálním prvkem vzorce A



(A)

jsou znamenitými fotoiniciátory pro zářením-indukovanou polymeraci ethylenicky nenasycených monomerů, oligomerů nebo polymerních sloučenin. Jako zvláštní nevýhoda použití těchto fotoiniciátorů bývá v mnoha případech uváděno zbarvení (zežloutnutí) vyrobených polymerů a toxické vlastnosti nízkomolekulárních fragmentů, což může snižovat aplikační vlastnosti takto získaných polymerů. Za účelem omezení těchto a jiných nevýhod takových monomerních iniciátorů bylo v EP-A-0 281 941

navrženo modifikovat iniciátory na fenylovém jádru tak, aby produkty fotolýzy zůstaly pevně zabudovány v rezultující polymerní struktuře. K tomuto účelu byly zcela obecně také zmíněny isokyanátové skupiny jako funkční skupiny, které jsou vázány na fenylové jádro přes distanční skupinu, kterou je například lineární alkylenová skupina. Avšak již výroba takových sloučenin představuje značné syntetické problémy, poněvadž se při reakci lineárních diisokyanátů se sloučeninami obsahujícími hydroxy-skupiny nedaří potlačit tvorbu diaduktů, přičemž tvorba takových diaduktů dokonce převažuje.

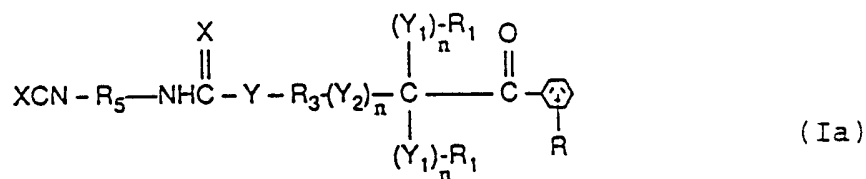
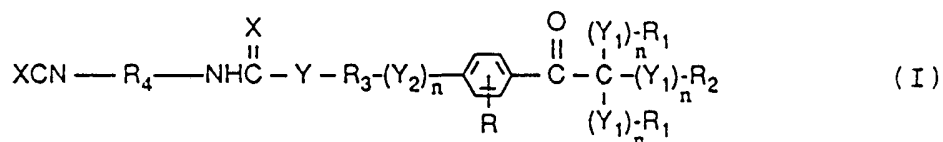
V současné době stále trvá potřeba jednoduše připravitelných funkčních fotoiniciátorů se strukturním prvkem vzorce A, které by byly připravitelné ve vysoké čistotě a které by se vyznačovaly vysokou reaktivitou a dobrou stabilitou při skladování, které by mohly být adovány na vhodné oligomery nebo polymery za účelem přípravy makromerních fotoiniciátorů s vysokou účinností, které by byly vhodné k modifikování povrchů, zejména povrchů umělých hmot mechanismem fotoindukované roubovací polymerace a které by mohly být také použity pro biologicky snesitelné látky, zejména v oboru biomedicíny, jako například pro kontaktní čočky.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že tohoto cíle může být dosaženo v případě, kdy se k zavedení isokyanátových skupin použijí diisokyanáty, které obsahují různě reaktivní isokyanátové skupiny a kdy se tyto diisokyanáty uvedou v reakci s funkčními skupinami vázanými k fenylovému jádru strukturního prvku vzorce A nebo s hydroxy-skupinou ve strukturním prvkem vzorce A, v důsledku čehož se vysokou regioselektivitou potlačí tvorba isomerů a dalších vedlejších produktů.

Předmětem vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce I

nebo Ia



ve kterých

X znamená atom kyslíku,

Y znamená atom kyslíku, skupinu NH nebo skupinu NR_4 ,

Y_1 znamená atom kyslíku,

Y_2 znamená skupinu -O-, skupinu -O-(O)C-, skupinu -C(O)-O-
nebo skupinu -O-C(O)-O-,

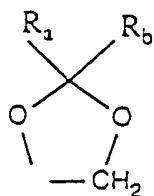
n nezávisle jeden na druhém znamenají 0 nebo 1,

R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1
až 12 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinu obsahující 1
až 12 uhlíkových atomů nebo skupinu alkyl-NH obsahu-
jící 1 až 12 uhlíkových atomů,

R^1 a R^2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, li-

neární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů nebo arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů,

nebo dvě skupiny $R_1-(Y_1)_n$ společně tvoří skupinu $-(CH_2)_x$ nebo skupiny $R_1-(Y_1)_n$ a $R_2-(Y_1)_n$ společně tvoří zbytek obecného vzorce



- R_3 znamená přímou vazbu nebo lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována skupinou $-H$ nebo/a která je případně přerušena jednou nebo více skupinami $-O-$, $-O-C(O)-$ nebo $-O-C(O)-O-$,
- R_4 znamená rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 3 až 18 uhlíkových atomů, arylenovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, nebo aralkylenovou skupinu obsahující 7 až 18 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, cykloalkylenovou skupinu obsahující 3 až 8 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, cykloalkylen- C_yH_{2y} -skupinu, která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, nebo skupinu $-C_yH_{2y}-(C_3-C_8\text{-cykloalkylen})-C_yH_{2y}-$, která je nesubsti-

- tuována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy,
- R_5 má nezávisle stejný význam jako R_4 nebo znamená lineární alkylenovou skupinu obsahující 3 až 18 uhlíkových atomů,
- R_6 znamená lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,
- x znamená celé číslo od 3 do 5,
- y znamená celé číslo od 1 do 6,
- R_a a R_b nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 8 uhlíkových atomů, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu,
- s výhradou spočívající v tom, že n ve skupinách $-(Y_1)_n-R_1$ znamená 0, když R_2 znamená atom vodíku, že v obecném vzorci nejvýše dva Y_1 ve skupinách $-(Y_1)_n$ znamenají atom kyslíku a n v ostatních skupinách $-(Y_1)_n$ znamená 0, že v obecném vzorci Ia nejvýše jeden Y_1 skupin $-(Y_1)_n$ znamená atom kyslíku a n ve druhé skupině $-(Y_1)_n$ znamená 0 a že n ve skupině $-(Y_2)_n$ znamená 0, když R_3 znamená přímou vazbu.

Ve výhodném provedení Y znamená atom kyslíku.

Obecný symbol R_6 může jako alkylovou skupinu znamenat například metylovou skupinu, ethylovou skupinu, n - nebo i -propylovou skupinu, n -, i - nebo t -butylovou skupinu, pentylovou skupinu nebo hexylovou skupinu. Výhodně R_6 znamená metylovou skupinu.

Alkylová skupina, alkoxy-skupina nebo alkyl-NH-skupina ve významu skupiny R obsahují výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně 1 až 4 uhlíkové atomy. Příklady takových skupin jsou metylová skupina, ethylová skupina, n - nebo i -propylová skupina, n -, i - nebo t -butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina, oktylová skupina, decy-

lová skupina, dodecylová skupina, methoxy-skupina, ethoxy-skupina, propoxy-skupina, butoxy-skupina a methyl-NH-skupina. Obzvláště výhodně R znamená atom vodíku.

Alkylovou skupinu ve významu R_1 je výhodně lineární alkylová skupina, která výhodně obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy. Příklady takových skupin jsou methylová skupina, ethylová skupina, n- nebo i-propylová skupina, n-, i- nebo t-butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina, heptylová skupina a oktylová skupina. U R_1 se obzvláště výhodně jedná o methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu. Arylovou skupinou ve významu obecného symbolu může být například naftylová skupina a zejména fenylová skupina. V případě, že obě skupiny $R_1-(Y_1)_n$ znamenají skupinu $-(CH_2)_x-$, potom x znamená výhodně 4 a obzvláště výhodně 5. Hydroxyalkylová skupina ve významu obecného symbolu R_1 výhodně znamená lineární hydroxyalkylovou skupinu, která výhodně obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy. Příklady takových skupin jsou hydroxymethylová skupina a 2-hydroxyeth-1-ylová skupina.

Pro R_2 platí stejné významy jako pro R_1 . R_2 obzvláště výhodně znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu.

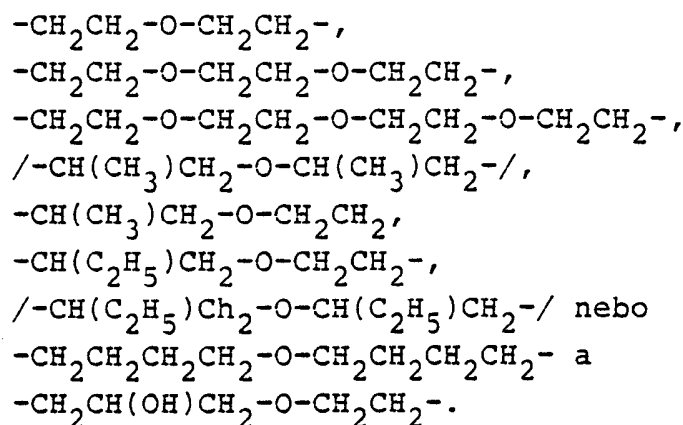
R_a a R_b výhodně a nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, například methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu.

Ve výhodné podskupině R_1 výhodně znamená ethylovou skupinu a obzvláště výhodně methylovou skupinu nebo obě skupiny $R_1-(Y_1)_n$ společně tvoří pentamethylenovou skupinu, n ve skupině $-(Y_1)_n-R_2$ výhodně znamená methylovou skupinu, hydroxymethylovou skupinu nebo atom vodíku a R znamená atom vodíku.

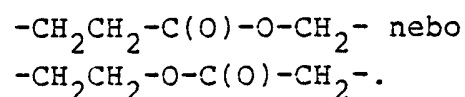
V jiném výhodném provedení ve skupině $-(Y_1)_n-R_2 Y_1$ znamená atom vodíku, n znamená 1 a R_2 znamená atom vodíku. V tomto případě n ve skupinách $R_1-(Y_1)_n$ zejména znamená 0.

Alkylenová skupina ve významu obecného symbolu R_3 výhodně obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, přičemž tato skupina je výhodně lineární alkylenovou skupinou. Příklady takových skupin jsou methylenová skupina, ethylenová skupina, 1,2- nebo 1,3-propylenová skupina, 1,2-, 1,3- nebo 1,4-butylenová skupina, pentylenová skupina, hexylenová skupina, heptylenová skupina a oktylenová skupina. Výhodnými skupinami jsou methylenová skupina, ethylenová skupina, 1,3-propylenová skupina a 1,4-butylenová skupina. Zcela mimořádně výhodně R_3 znamená ethylenovou skupinu nebo přímou vazbu, přičemž n ve skupině $-(Y_2)_n$ znamená 0.

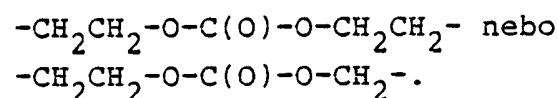
Alkylenová skupina substituovaná hydroxy-skupinou ve významu obecného symbolu R_3 může například zejména znamenat 2-hydroxy-1,3-propylenovou skupinu nebo také 2-hydroxy-1,3- nebo -1,4-butylenovou skupinu. U alkylenové skupiny přerušené skupinou -O- a případně substituované skupinou -OH se například může jednat o skupiny



Alkylenovou skupinou přerušenu skupinou -O-C(O)- nebo skupinou -C(O)-O- je například skupina



Alkylenovou skupinou přerušenu skupinou -O-C(O)-O- je například skupina



U substituentů tvořených alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy se výhodně jedná o methylovou skupinu, ethylovou skupinu, methoxy-skupinu nebo ethoxy-skupinu.

Rozvětvená alkylenová skupina ve významu obecného symbolu R_4 výhodně obsahuje 3 až 14 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně obsahuje 4 až 10 uhlíkových atomů. Příklady takových alkylenových skupin jsou 1,2-propylenová skupina, 2-methyl- nebo 2,2-dimethyl-1,3-propylenová skupina, 1,2-, 1,3- a 2,3-butylenová skupina, 2-methyl- nebo 2,3-dimethyl-1,4-butylenová skupina, 1,2-, 1,3- nebo 1,4-pentylenová skupina, 2-methyl- nebo 3-methyl- nebo 4-methyl- nebo 2,3-dimethyl- nebo 2,4-dimethyl- nebo 3,4-dimethyl- nebo 2,3,4-trimethyl- nebo 2,2,3-trimethyl- nebo 2,2,4-trimethyl- nebo 2,2,3,3-tetramethyl- nebo 2,2,3,4-tetramethyl-1,5-pentylenová skupina, 1,2-, 1,3-, 1,4- nebo 1,5-hexylenová skupina, 2-methyl- nebo 3-methyl- nebo 4-methyl- nebo 2,2-dimethyl- nebo 3,3-dimethyl- nebo 2,3-dimethyl- nebo 2,4-dimethyl- nebo 3,4-dimethyl- nebo 2,2,3-trimethyl- nebo 2,2,4-trimethyl- nebo 2,2,5-trimethyl- nebo 2,3,4-trimethyl- nebo 2,2,4,5-tetramethyl-1,6-hexylenová skupina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- nebo 1,6-heptylenová skupina, 2-methyl- nebo 3-methyl- nebo 4-methyl- nebo 5-methyl- nebo 2,2-dimethyl- nebo 3,3-dimethyl- nebo 2,3-dimethyl- nebo 2,4-dimethyl- nebo 3,4-dimethyl- nebo 2,2,3-trimethyl- nebo 2,2,4-trimethyl- nebo 2,2,5-trimethyl- nebo 2,2,6-trimethyl- nebo 2,3,4-trimethyl- nebo 2,4,5-trimethyl- nebo 2,4,6-trimethyl- nebo 2,2,4,5-tetramethyl-1,7-heptylenová skupina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- nebo 1,7-oktylenová skupina, 2-methyl- nebo 3-methyl- nebo 4-methyl- nebo 5-methyl- nebo 6-methyl- nebo 7-methyl- nebo 2,2-dimethyl- nebo 3,3-dimethyl- nebo 2,3-dimethyl- nebo 2,4-dimethyl- nebo 3,4-dimethyl- nebo 2,6-dimethyl- nebo 2,7-dimethyl- nebo 2,2,4-trimethyl- nebo 2,2,5-trimethyl- nebo 2,2,6-trimethyl- nebo 2,2,5,6-tetramethyl-1,8-oktylenová skupina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- nebo 1,8-nonylenová skupina, 2-methyl- nebo 3-methyl- nebo 4-methyl- nebo 5-methyl- nebo 6-methyl-

nebo 7-methyl- nebo 8-methyl- nebo 2,2-dimethyl- nebo 3,3-dimethyl- nebo 2,3-dimethyl- nebo 2,4-dimethyl- nebo 3,4-dimethyl- nebo 2,6-dimethyl- nebo 2,7-dimethyl- nebo 2,8-dimethyl- nebo 2,2,4-trimethyl- nebo 2,2,5-trimethyl- nebo 2,2,6-trimethyl- nebo 2,2,7-trimethyl- nebo 2,2,8-trimethylnonylenová skupina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8- nebo 1,9-decylelenová skupina, 2-methyl- nebo 3-methyl- nebo 4-methyl- nebo 5-methyl- nebo 6-methyl- nebo 7-methyl- nebo 8-methyl- nebo 9-methyl- nebo 2,2-dimethyl- nebo 3,3-dimethyl- nebo 2,3-dimethyl- nebo 2,4-dimethyl- nebo 3,4-dimethyl- nebo 2,6-dimethyl- nebo 2,7-dimethyl-, 2,8-dimethyl- nebo 2,9-dimethyl-1,10-decylelenová skupina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9- nebo 1,10-undecylová skupina, 2-methyl- nebo 3-methyl- nebo 4-methyl- nebo 5-methyl- nebo 6-methyl- nebo 7-methyl- nebo 8-methyl- nebo 9-methyl- nebo 10-methyl-1,11-undecylová skupina, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10- nebo 1,11-dodecylová skupina.

Některými výhodnými rozvětvenými alkylenovými zbytky jsou 2,2-dimethyl-1,4-butylenová skupina, 2,2-dimethyl-1,5-pentylenová skupina, 2,2,3- nebo 2,2,4-trimethyl-1,5-pentylenová skupina, 2,2-dimethyl-1,6-hexylenová skupina, 2,2,3- nebo 2,2,4- nebo 2,2,5-trimethyl-1,6-hexylenová skupina, 2,2-dimethyl-1,7-heptylenová skupina, 2,2,3- nebo 2,2,4- nebo 2,2,5- nebo 2,2,6-trimethyl-1,7-heptylenová skupina, 2,2-dimethyl-1,8-oktylenová skupina, 2,2,3- nebo 2,2,4- nebo 2,2,5- nebo 2,2,6- nebo 2,2,7-trimethyl-1,8-oktylenová skupina.

V případě, že R_4 znamená arylenovou skupinu, potom se výhodně jedná o naftylenovou skupinu a obzvláště výhodně o fenyleneovou skupinu. Když je arylenová skupina substituována, potom se substituent výhodně nachází v ortho-poloze vzhledem k isokyanátové skupině. Příklady substituované arylenové skupiny jsou 1-methyl-2,4-fenyleneová skupina, 1,5-dimethyl-2,4-fenyleneová skupina, 1-methoxy-2,4-fenyleneová skupina a 1-methyl-2,7-naftylenová skupina.

V případě, že R_4 znamená aralkylenovou skupinu, potom je touto skupinou výhodně naftylalkylenová skupina a obzvláště výhodně fenylalkylenová skupina. Alkylenová skupina v aralkylenové skupině obsahuje výhodně 1 až 12 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů a mimořádně výhodně 1 až 4 uhlíkové atomy. Zcela mimořádně výhodně znamená alkylenová skupina v aralkylenové skupině methylenovou skupinu nebo ethylenovou skupinu. Příklady takových skupin jsou 1,3- nebo 1,4-benzylénová skupina, naft-2-yl-7-methylenová skupina, 6-methyl-1,3- nebo 1,4-benzylénová skupina, 6-methoxy-1,3- nebo 1,4-benzylénová skupina.

V případě, že R_4 znamená cykloalkylenovou skupinu, potom se výhodně jedná o cykloalkylenovou skupinu obsahující 6 nebo 6 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována methylovou skupinou. Příklady takových skupin jsou 1,3-cyklobutylénová skupina, 1,3-cyklopentylénová skupina, 1,3- nebo 1,4- nebo 1,5-cyklooktylenovou skupinu, 4-methyl-1,3-cyklopentylénovou skupinu, 4-methyl-1,3-cyklohexylénovou skupinu, 4,4-dimethyl-1,3-cyklohexylénovou skupinu, 3-methyl- nebo 3,3-dimethyl-1,4-cyklohexylénovou skupinu, 3,5-dimethyl-1,3-cyklohexylénovou skupinu, 2,4-dimethyl-1,4-cyklohexylénovou skupinu.

V případě, že R_4 znamená cykloalkylen- $C_{y}H_{2y}$ -skupinu, potom se výhodně jedná o cyklopentylén- $C_{y}H_{2y}$ -skupinu a zejména o cyklohexylén- $C_{y}H_{2y}$ -skupinu, která je nesubstituována nebo výhodně substituována 1 až 3 alkylovými skupinami obsahujícími po 1 až 4 uhlíkových atomech, zejména methylovou skupinou. Ve skupině $C_{y}H_{2y}$ y výhodně znamená celé číslo od 1 do 4. Výhodněji znamená skupina $-C_{y}H_{2y}-$ ethylenovou skupinu a obzvláště výhodně methylenovou skupinu. Příklady takových skupin jsou cyklopent-1-yl-3-methylenová skupina, 3-methylcyklopent-1-yl-3-methylenová skupina, 3,4-dimethylcyklopent-1-yl-3-methylenová skupina, 3,4,4-trimethylcyklopent-1-yl-3-methylenová skupina, cyklohex-1-yl-3- nebo -4-methylenová skupina, 3- nebo 4- nebo 5-methylcyklohex-1-yl-3- nebo -4-methylenová skupina,

3,4- nebo 3,5-dimethylcyklohex-1-yl-3- nebo -4-methylenová skupina, 3,4,5- nebo 3,4,4- nebo 3,5,5-trimethylcyklohex-1-yl-3- nebo -4-methylenová skupina.

V případě, že R_4 znamená skupinu $-C_yH_{2y}$ -cykloalkylen- C_yH_{2y} -, potom se výhodně jedná o skupinu $-C_yH_{2y}$ -cyklopentyl- C_yH_{2y} - a zejména o skupinu $-C_yH_{2y}$ -cyklohexylen- C_yH_{2y} -, která je nesubstituována nebo substituována výhodně 1 až 3 alkylovými skupinami obsahujícími po 1 až 4 uhlíkových atomech, obzvláště výhodně substituována methylovou skupinou.

Ve skupině $-C_yH_{2y}$ - y výhodně znamená celé číslo od 1 do 4. Výhodněji znamená skupina $-C_yH_{2y}$ - ethylenovou skupinu a obzvláště výhodně methylenovou skupinu. Příklady takových skupin jsou cyklopentan-1,3-dimethylenová skupina, 3-methylcyklopentan-1,3-dimethylenová skupina, 3,4-dimethylcyklopentan-1,3-dimethylenová skupina, 3,4,4-trimethylcyklopentan-1,3-dimethylenová skupina, cyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenová skupina, 3- nebo 4- nebo 5-methylcyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenová skupina, 3,4- nebo 3,5-dimethylcyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenová skupina, 3,4,5- nebo 3,4,4- nebo 3,5,5-trimethylcyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenová skupina.

V případě, že R_5 má stejný význam jako R_4 , potom i v tomto případě platí výhodná vymezení uvedená výše pro R_4 . Lineární alkylenová skupina ve významu obecného symbolu R_5 obsahuje výhodně 3 až 12 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně 3 až 8 uhlíkových atomů. Příklady takové lineární alkylenové skupiny jsou 1,3-propylenová skupina, 1,4-butylenová skupina, 1,5-pentylenová skupina, 1,6-hexylenová skupina, 1,7-heptylenová skupina, 1,8-oktylenová skupina, 1,9-nonylenová skupina, 1,10-decylenová skupina, 1,11-undecylenová skupina, 1,12-dodecylenová skupina, 1,14-tetradecylenová skupina a 1,18-oktadecylenová skupina.

Výhodná podskupina sloučenin obecného vzorce I a Ia za-

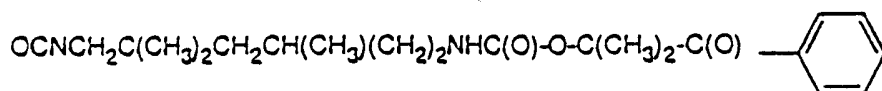
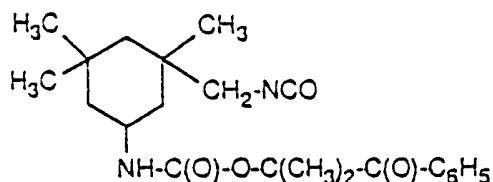
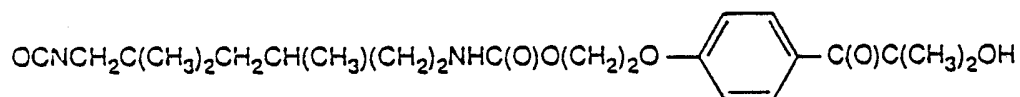
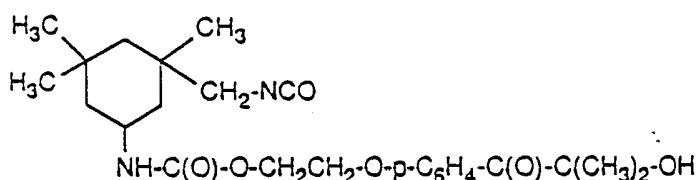
hrnuje takové sloučeniny, ve kterých ve skupinách $R_1-(Y_1)_n-$ n znamená 0, X, Y, Y_2 a Y_1 ve skupině $R_2-(Y_1)_n-$ vždy znamená atom kyslíku, n ve skupině $R_2-(Y_1)_n-$ znamená 0 nebo 1, R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo fenylovou skupinu nebo skupiny $R_1-(Y_1)_n-$ společně znamená tetramethylenovou skupinu nebo pentamethylenovou skupinu, R_2 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo atom vodíku, R znamená atom vodíku, n ve skupině $-(Y_2)_n-$ znamená 0 nebo 1, R_3 znamená lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy nebo přímou vazbu, přičemž n ve skupině $-(Y_2)_n-$ znamená 0, R_4 znamená rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 5 až 10 uhlíkových atomů, fenylenovou skupinu nebo fenylenovou skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami, benzylenovou skupinu nebo benzylenovou skupinu substituovanou 1 až 3 methylenovými skupinami, cyklohexylenovou skupinu nebo cyklohexylenovou skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami, cyklohexyl- $C_YH_{2Y}-$ skupinu nebo skupinu $-C_YH_{2Y}-$ cyklohexyl- $C_YH_{2Y}-$ nebo cyklohexyl- $C_YH_{2Y}-$ skupinu nebo skupinu $-C_YH_{2Y}-$ cyklohexyl- $C_YH_{2Y}-$ která je substituována 1 až 3 methylovými skupinami, R_5 má významy uvedené pro R_4 nebo znamená lineární alkylenovou skupinu obsahující 3 až 10 uhlíkových atomů a y znamená 1 nebo 2.

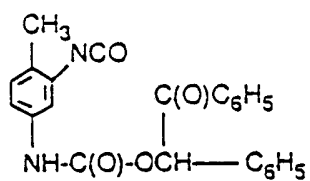
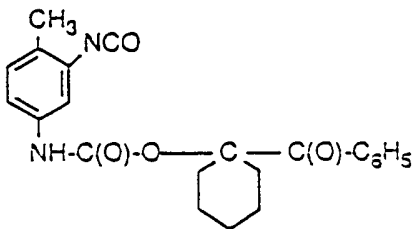
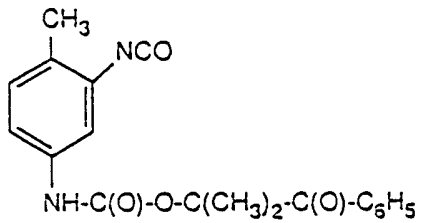
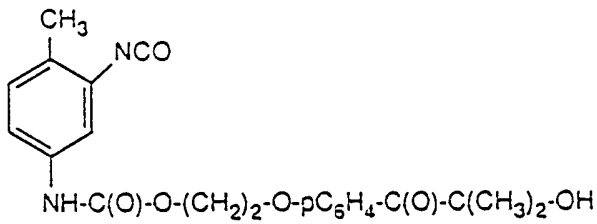
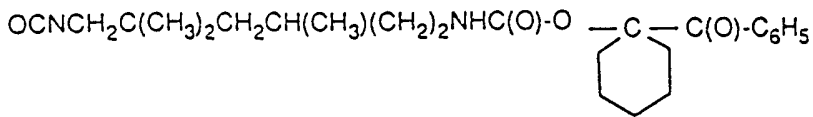
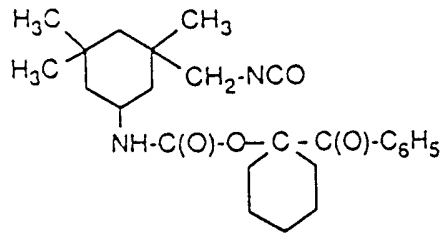
Obzvláště výhodná podskupina sloučenin obecného vzorce I a Ia zahrnuje takové sloučeniny, ve kterých ve skupinách $R_1-(Y_1)_n-$ a $-(Y_2)_n-$ n znamená 0, X, Y, Y_2 a Y_1 ve skupině $R_2-(Y_1)_n-$ vždy znamená atom kyslíku, n ve skupině $R_2-(Y_1)_n-$ znamená 0 nebo 1, R_1 znamená methylovou skupinu nebo fenylovou skupinu nebo skupiny $R_1-(Y_1)_n-$ společně znamenají pentamethylenovou skupinu, R_2 znamená methylovou skupinu nebo atom vodíku, R znamená atom vodíku, n ve skupině $-(Y_2)_n-$ znamená 1 a R_3 znamená ethylenovou skupinu nebo n ve skupině $-(Y_2)_n-$ znamená 0 a R_3 znamená přímou vazbu, R_4 znamená rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, fenylenovou skupinu nebo fenylenovou skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami, benzylenovou skupinu nebo benzyle-

novou skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami, cyklohexylenovou skupinu nebo cyklohexylenovou skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami, cyklohexyl-CH₂-skupinu nebo cyklohexyl-CH₂-skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami a R₅ má významy uvedené pro R₄ nebo znamená lineární alkylenovou skupinu obsahující 5 až 10 uhlíkových atomů.

U skupin R₄ a R₅ se zejména jedná o takové skupiny, které snižují reaktivitu XCN-skupiny, čehož může být v podstatě dosaženo stericným bráněním na alespoň jednom sousedním uhlíkovém atomu. Výhodně jsou proto R₄ a R₅ alkylenovými skupinami, které jsou rozvětveny v poloze alfa nebo obzvláště v poloze beta vzhledem k XCN-skupině, nebo cyklickými uhlovodíkovými zbytky, které jsou v alfa-poloze substituovány již definovaným způsobem.

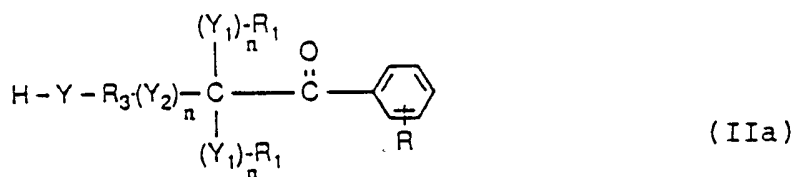
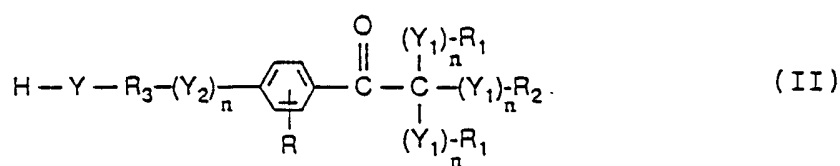
Příklady obzvláště výhodných sloučenin jsou





Sloučeniny obecného vzorce I a Ia mohou být o sobě známým způsobem připraveny reakcí diisokyanátů s odpovídajícími H-acidickými fotoiniciátory. Tyto sloučeniny se získají ve vysokém výtěžku a ve vysoké čistotě a to dokonce i v případě, kdy se ve fotoiniciátoru současně nachází dvě různé reaktivní H-acidické skupiny, například dvě skupiny -OH. Obzvláště výhodné je použít diisokyanáty s isokyanátovými skupinami majícími odlišnou reaktivitu, poněvadž se tím může potlačit tvorba isomerů a diaduktů a to do značné míry. Tato odlišná reaktivita může být například způsobena již popsaným sterickým bráněním. Odlišné reaktivity může být také docíleno blokováním isokyanátové skupiny v diisokyanátu například karboxylovou kyselinou nebo hydroxylaminem ve funkci závěrných činidel (Verkappungsmittel).

Dalším předmětem vynálezu je způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I a Ia, jehož podstata spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce II nebo IIa



ve kterých Y , Y_1 , Y_2 , R , R_1 , R_2 , R_3 a n mají výše uvedené významy, uvede v reakci v inertním organickém rozpouštědle, s diisokyanátem obecného vzorce III nebo IIIa nebo s tímto diisokyanátem mono-opatřeným závěrnou skupinou



ve kterých R_4 , R_5 a X mají výše uvedené významy, zejména při teplotě až 40°C , výhodně při okolní teplotě.

Uvedená závěrná činidla jsou známa z chemie urethanů. Jedná se například o fenoly (kresol, xylenol), laktamy (-kaptoprolaktam), oximy (acetoxim, benzofenonoxim), H-aktivní methylenové sloučeniny (diethylmalonát, ethylacetoacetát), pyrazoly nebo benzotriazoly. Závěrná činidla jsou například popsána v: Z.W.Wicks, Jr., Progress in Organic Coatings, 9(1981), str. 3-28.

Sloučeniny obecného vzorce II a IIa jsou známými fotoiniciátory hydroxyalkylfenonového typu, které jsou popsány v literatuře /viz například H.F.Gruber, Prog.Polym.SCI., sv.17, str.953 až 1044 (1992), Pergamon Press Ltd./. V případě isokyanátu se jedná o velmi dobře známé sloučeniny z chemie polyurethanů.

Vhodnými inertními rozpouštědly jsou aprotická, výhodně polární rozpouštědla, jako například uhlovodíky (petrolether, methylcyklohexan, benzen, toluen, xylen), halogenované uhlovodíky (chloroform, methylechlorid, trichlorethan, tetra-

chlormethan, chlorbenzen), ethery (diethylether, dibutyl-ether, ethylenglykoldimethylether, diethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran, dioxan), ketony (aceton, dibutylketon, methylisobutylketon), estery karboxylových kyselin a laktony (ethylacetát, butyrolakton, valerolakton), alkylované amidy karboxylových kyselin (N,N-dimethylacetamid, N-methylpyrrolidon), nitrily (acetonitril), sulfony a sulfoxidy (dimethylsulfoxid, tetramethylensulfon). Výhodně se používají polární rozpouštědla.

Reakční složky se uvedou v reakci výhodně v ekvimolárních množstvích. Reakční teplota může například činit 0 až 200 °C. Při použití katalyzátorů může tato teplota účelně ležet v rozmezí od 0 do 50 °C, přičemž výhodnou reakční teplotou je okolní teplota. Vhodnými katalyzátory jsou například soli kovů, jako soli alkalických kovů odvozené od karboxylových kyselin, terciární aminy, například (C₁-C₆-alkyl)₃N (triethylamin, tri-n-butylamin), N-methylpyrrolidin, N-methylmorfolin, N,N-dimethylpiperidin, pyridin a 1,4-diazabicyklo-oktan. Jako obzvláště účinné se ukázaly soli cínu, obzvláště alkylcín-soli odvozené od karboxylových kyselin, jako například dibutylcíndilaurát a cíndioktoát. Pokud sloučeniny obecného vzorce II a IIa obsahují alespoň dvě hydroxy-skupiny, provádí se reakce z důvodů selektivity účelně při okolní teplotě.

Izolace a čištění připravených sloučenin se provádí o sobě známými postupy, jakými jsou například extrakce, krystalizace, rekrystalizace nebo chromatografické čistící postupy. Tyto sloučeniny se získají ve vysokých výtěžcích a čistotách. Tyto výtěžky mohou u neoptimalizovaných postupů přípravy dosáhnout hodnot vyšších než 85 % teorie.

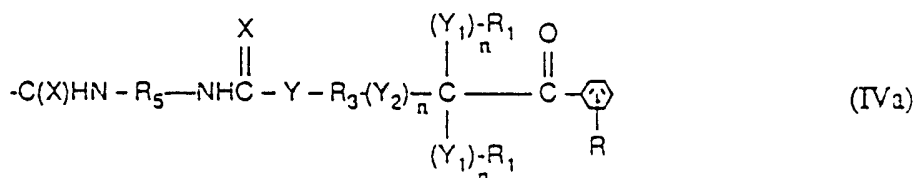
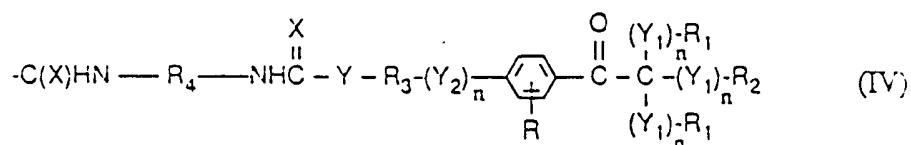
Sloučeniny obecného vzorce I a Ia se znamenitě hodí jako fotoiniciátory pro ethylenicky nenasycené radikálově polymerovatelné sloučeniny, zejména pro takové sloučeniny,

které navíc obsahují H-aktivní skupiny, jako například skupiny -OH, -COOH, -CONH- nebo -NH-. V tomto případě jsou fotoiniciátory vázané na vytvořené polymery přes isokyanátové skupiny a fotochemické rozkladné produkty (látky iniciující tvorbu radikálů a popřípadě přenašeče řetězců) jsou na tyto polymery vázány kovalentně, čímž se dosáhne rozšířených aplikačních možností uvedených fotoiniciátorů.

Dalším předmětem vynálezu je použití sloučenin obecného vzorce I a Ia jako fotoiniciátorů pro ethylenicky nenasycené radikálové polymerovatelné sloučeniny, zejména pro takové sloučeniny, které navíc obsahují H-aktivní skupiny.

Sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I a Ia se také znamenitě hodí pro přípravu oligomerních nebo polymerních fotoiniciátorů reakcí s funkčními oligomery nebo polymery, které obsahují aktivní H-atomy, například OH- nebo NH-skupiny. Tyto makromerní fotoiniciátory se vyznačují dobrou snášenlivostí a vysokou účinností, přičemž fotochemické rozkladné produkty, které již byl zmíněny, jako například iniciátory řetězové reakce nebo přerušovače řetězců, jsou kovalentně zabudovány do vytvořených polymerů, takže jsou v nich zajištěny po dlouhou dobu životnosti uvedených polymerů. Jako další výhodu lze uvést zvláštní strukturu foto polymerizátu, poněvadž polymerní řetězce vyrůstají na makromerním fotoiniciátoru, čímž se dosáhne dalších výhodných aplikačních vlastností. Volbou oligomerů nebo polymerů lze ve fotopolymeru docílit požadovaných vlastností.

Dalším předmětem vynálezu jsou oligomery a polymery s H-aktivními skupinami -OH nebo/a -NH- vázanými na oligomerní nebo polymerní základní řetězec případně přes můstkovou skupinu nebo s H-aktivními skupinami -NH- vázanými v oligomerním nebo polymerním základním řetězci, jejichž H-atomy jsou částečně nebo zcela substituovány zbytky obecných vzorců IV nebo/a IVA



ve kterých R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Y, Y₁, Y₂ a n mají výše uvedené významy.

U H-aktivních skupin se výhodně jedná o skupiny -COOH, -OH nebo -NH-.

Uvedené oligomery mohou mít střední molekulovou hmotnost 300 až 10 000 Daltonů a výhodně obsahují alespoň 3, výhodně 3 až 50 a obzvláště 5 až 20 strukturních jednotek. Přejchod mezi oligomery a polymery je jak známo plynulý a nikterak přesně ohraničený. Uvedené polymery mohou obsahovat 50 až 10 000, výhodně 50 až 5 000 strukturních jednotek a mohou mít střední molekulovou hmotnost od 10 000 do 1 000 000, výhodně od 10 000 do 500 000. Tyto oligomery a polymery mohou také obsahovat až 95 mol.%, výhodně 5 až 90 mol.% komonomerních strukturních jednotek bez H-aktivních skupin, vztaženo na polymer.

U oligomerů a polymerů s H-aktivními skupinami se může jednat o přírodní nebo syntetické oligomery nebo polymery.

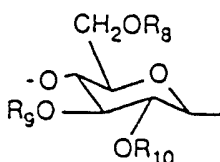
Přírodními oligomery a polymery jsou například oligo- a polysacharidy nebo jejich deriváty, proteiny, glykoproteiny, enzymy a růstové faktory. Příklady těchto látek jsou cyklo-dextrin, škroby, kyselina hyaluronová, deacetylovaná kyselina

hyaluronová, chitosan, trehalosa, cellobiosa, maltotriosa, maltohexaosa, chitohexaosa, chitin 50, amylosa, glukán, heparin, xylan, pektin, galaktan, glykosaminoglykan, dextran, aminovaný destran, celulosa, hydroxyalkylcelulosa, karboxyalkylcelulosa, heparin, fukoidan, chondroitinsulfát, sulfatované polysacharidy, mukopolysacharidy, želatina, zein, kolagen, albumin, globulin, bilirubin, vaječný albumin, keratin, fibronektin a vitronektin, pepsin, trypsin a lysozym.

U syntetických oligomerů a polymerů se může jednat o látky obsahující skupiny $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ nebo $-\text{NHR}_7$, přičemž R_7 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů. Může se například jednat o zmídelněné polymerisáty vinylesterů nebo vinyletherů (polyvinylalkohol), hydroxylované polydiolefiny, jako například polybutadien, polyisopren nebo chloropren, kyselinu polyakrylovou a polymethakrylovou a polyakryláty, polymethakryláty, polyakrylamidy nebo polymethakrylamidy s hydroxyalkyl- nebo aminoalkyl-zbytky v esterové nebo amidové skupině, polysiloxany s hydroxyalkylovými nebo aminoalkylovými skupinami, polyethery z epoxidů nebo gkycidylové sloučeniny a dioly, polyvinylfenoly nebo kopolymery vinylfenolu a olefinických komonomerů, jakož i kopolymery alespoň jednoho monomeru z množiny zahrnující vinylalkohol, vinylpyrrolidon, kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou nebo akryláty obsahující hydroxyalkylovou nebo aminoalkylovou skupinu, methakryláty nebo akrylamid nebo methakrylamid nebo hydroxylované diolefiny s ethylenicky nenasycenými komonomery, jakými jsou například akrylonitril, olefiny, diolefiny, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylfluorid, vinylidenfluorid, styren, alfa-methylstyren, vinylethery a vinylestery, polyoxalkyleny s koncovými skupinami $-\text{OH}$ nebo aminoalkyloxy-skupinami.

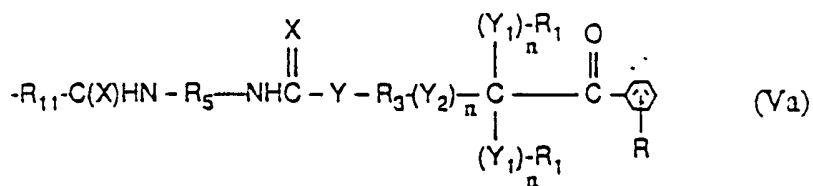
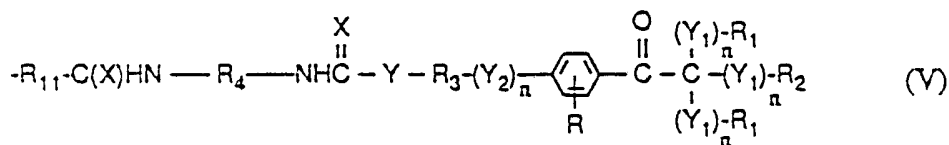
Výhodnými oligomery a polymery jsou například cyklodextriny s 6 až 8, kruh tvořícími glukosovými strukturními jednotkami nebo hydroxyalkyl- nebo aminoalkylderiváty nebo glukoso- nebo maltoso-substituované deriváty, z čehož alespoň jedna struk -

turní jednotka odpovídá obecnému vzorci XVI



(XVI)

ve kterém R_8 , R_9 a R_{10} nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, obzvláště methylovou skupinu, acylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, obzvláště acetylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, obzvláště hydroxymethylovou skupinu nebo 2-hydroxyeth-1-yllovou skupinu, aminoalkylovou skupinu obsahující 2 až 10 uhlíkových atomů a obzvláště aminoalkylovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy, například 2-aminoeth-1-yllovou skupinu nebo 3-aminopropylovou skupinu nebo 4-aminobut-1-yllovou skupinu a alespoň jeden ze zbytků R_8 , R_9 a R_{10} znamená zbytek obecného vzorce V nebo/a Va

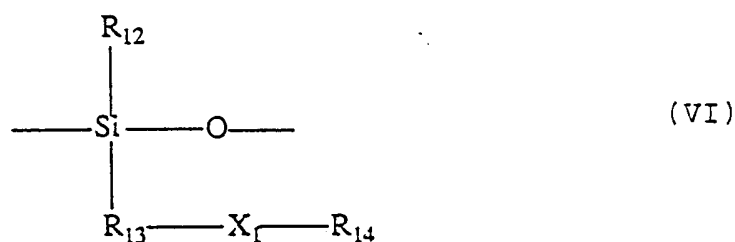


ve kterých R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 a n mají výše uvedené významy a R_{11} znamená přímou vazbu, skupinu $-(C_1-C_4\text{-alkyle-O})-$ nebo skupinu $-(C_2-C_{10}\text{-alkylen-NH})-$.

Ve výhodném provedení obsahují alespoň polovina glukosových jednotek až všech 6 až 8 glukosových jednotek alespoň jeden zbytek obecného vzorce V nebo Va. Pro R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 a n platí výše uvedené významy. R_{11} znamená výhodně přímou vazbu, skupinu $-\text{CH}_2\text{-O}-$, skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}-$ nebo skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}-$.

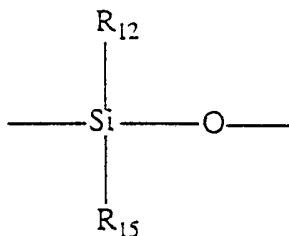
Jinými výhodnými oligomery a polymery jsou například oligo- a polysiloxany s se skupinami $-\text{OH}$ nebo NH_2 v alkylenových skupinách nebo v bočních řetězcích, jejichž H-atomy jsou substituovány fotoiniciátorem podle vynálezu. Může se jednat o statistické nebo blokové oligomery nebo blokové polymery. Výhodnými oligomery a polymery jsou takové oligomery a polymery, které obsahují

- a) 5 až 100 mol.% strukturních prvků obecného vzorce VI



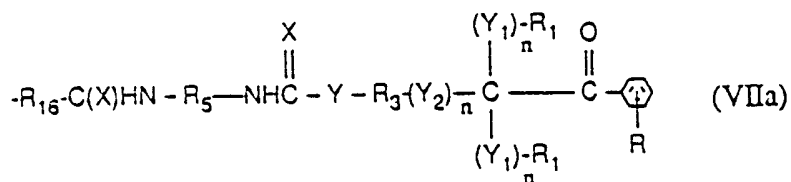
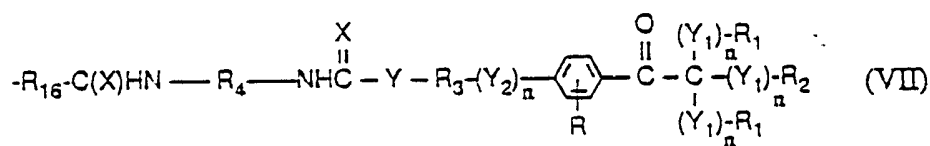
a

- b) 95 až 0 mol.% strukturních prvků obecného vzorce VIa



(VIa)

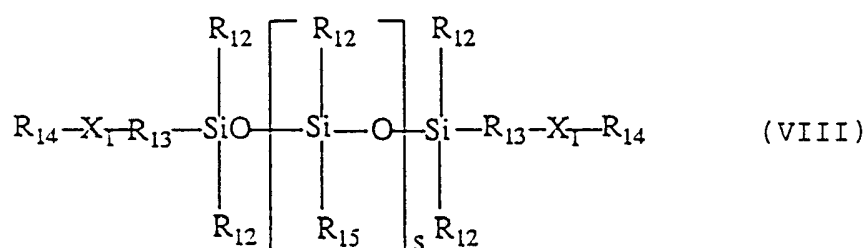
vztaženo na oligomer nebo polymer, přičemž v uvedených vzorcích R_{12} znamená případně částečně nebo zcela fluorem substituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, vinylovou skupinu, allylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, výhodně methylovou skupinu nebo trifluormethylovou skupinu, R_{13} znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, výhodně 1,3-propylenovou skupinu, R_{15} má významy uvedené pro R_{12} nebo znamená skupinu $-R_{13}-X_1-H$ nebo skupinu $-R_{13}-X_1-R_{16}-H$, X_1 znamená skupinu $-O-$ nebo skupinu $-NH-$ a R_{14} znamená zbytek obecného vzorce VII nebo VIIa



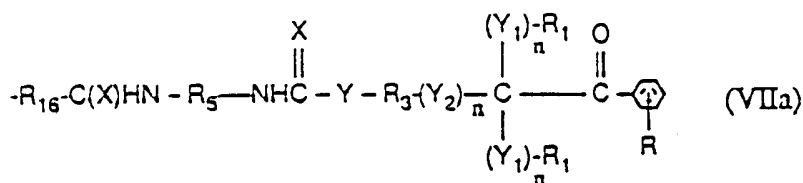
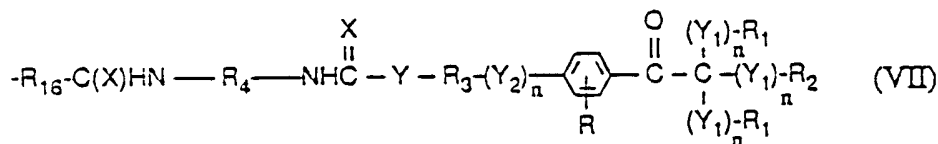
ve kterých $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ a n mají výše uvedené významy a R_{16} znamená přímou vazbu nebo skupinu

$-\text{C}(\text{O})-(\text{CHOH})_r-\text{CH}_2-\text{O}-$, ve které r znamená 0 nebo celé číslo od 1 do 4. Pro $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ a n platí výše uvedené výhodné významy. X_1 výhodně znamená skupinu $-\text{NH}-$.

Výhodnými oligomerními nebo polymerními siloxany jsou takové sloučeniny obecného vzorce VIII



ve kterém R_{12} znamená případně částečně nebo zcela fluorem substituovanou alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, vinylovou skupinu, allylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, výhodně methylovou skupinu, R_{13} znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, výhodně 1,3-propylenovou skupinu, R_{15} má významy uvedené pro R_{12} nebo znamená skupinu $-\text{R}_{13}-\text{X}_1-\text{H}$ nebo skupinu $-\text{R}_{13}-\text{X}_1-\text{R}_{16}-\text{H}$, X_1 znamená skupinu $-\text{O}-$ nebo skupinu $-\text{NH}-$ a R_{14} znamená zbytek obecného vzorce VII nebo VIIa

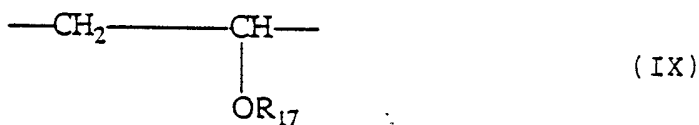


ve kterých $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ a n mají výše uvedené významy a R_{16} znamená přímou vazbu nebo skupinu $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$, ve které r znamená 0 nebo celé číslo od 1 do 4. Pro $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ a n platí výše uvedené výhodné významy.

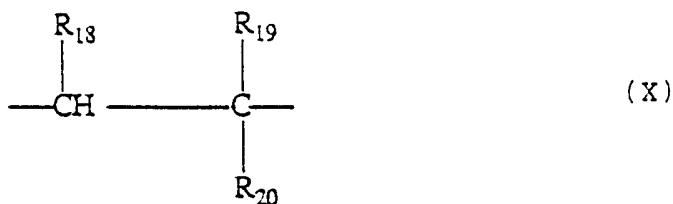
Dalšími výhodnými oligomery a polymery jsou oligomery a polymery na bázi oligo- a polyvinylalkoholu, ve kterých jsou H-atomy v OH-skupinách částečně nebo zcela substituovány zbytkem obecného vzorce V nebo Va. Může se jednat o homopolymery se strukturními jednotkami $-CH_2CH(OH)-$ nebo o kopolymery s dalšími mono- nebo bi-valenčními strukturními jednotkami olefinů.

Výhodné jsou takové oligomery nebo polymery, které obsahují

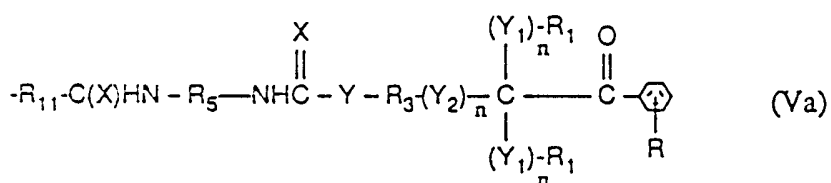
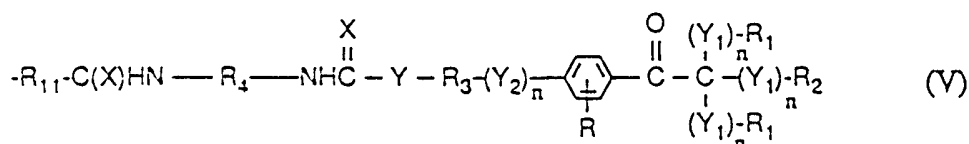
- a) 5 až 100 mol.% strukturních jednotek obecného vzorce IX



- a
- b) 95 až 0 mol.% strukturních jednotek obecného vzorce X



ve kterých R_{17} znamená zbytek obecného vzorce V nebo Va



ve kterých $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ a n mají výše uvedené významy a R_{11} znamená přímou vazbu, skupinu $-(C_1-C_4\text{-alkylen-O})-$ nebo skupinu $-(C_2-C_{10}\text{-alkylen-NH})-$, R_{18} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, skupinu $-\text{COOR}_{21}$ nebo skupinu $-\text{COO}^-$, R_{19} znamená atom vodíku, atom fluoru, atom chloru, skupinu CN nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a R_{20} znamená atom vodíku, skupinu OH , skupinu $R_{11}-\text{H}$, atom fluoru, atom chloru, skupinu CN , skupinu $R_{21}-\text{O}-$, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, skupinu $-\text{COO}^-$, skupinu $-\text{COOR}_{10}$, skupinu $-\text{OCO}-R_{10}$, methylfenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž R_{21} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, alkylcykloalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů a cykloalkylový zbytek obsahuje 5 až 7 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, alkylfenylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů, benzylovou skupinu nebo alkylbenzylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů.

R_{18} výhodně znamená atom vodíku. V případě, že R_{18} znamená alkylovou skupinu, potom se výhodně jedná o metylovou skupinu nebo ethylovou skupinu. Znamená-li R_{18} skupinu $-\text{COOR}_{21}$, potom R_{21} výhodně znamená alkylovou skupinu, která obsahuje výhodně 1 až 12 uhlíkových atomů a zejména 1 až 6 uhlíkových atomů.

V případě, že R_{19} znamená alkylovou skupinu, potom se výhodně jedná o alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, například metylovou skupinu, ethylovou skupinu, n-propylovou skupinu a n-butylovou skupinu. R_{19} výhodně znamená atom vodíku, atom chloru nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy.

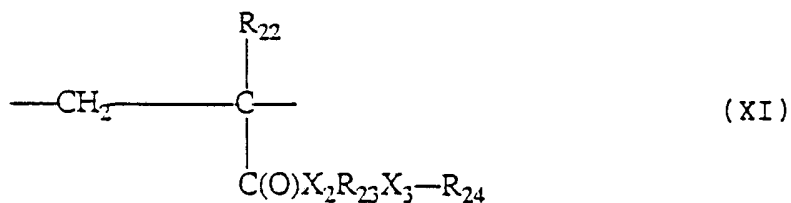
V případě, že R_{20} znamená skupinu $R_{21}-O-$, potom R_{21} výhodně znamená alkylovou skupinu, která výhodně obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů. Znamená-li R_{20} alkylovou skupinu, potom tato alkylová skupina výhodně obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně 1 až 4 uhlíkové atomy. Znamená-li R_{20} skupinu $-\text{COOR}_{21}$, potom R_{21} výhodně znamená alkylovou skupinu, která obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně obsahuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, nebo cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu. V případě, že R_{20} znamená skupinu $-\text{OCO}-R_{21}$, potom R_{21} výhodně znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, zejména 1 až 6 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu nebo benzylovou skupinu.

Ve výhodném provedení R_{18} znamená atom vodíku, R_{19} znamená atom vodíku, atom fluoru, atom chloru, metylovou skupinu nebo ethylovou skupinu a R_{20} znamená atom vodíku, skupinu OH, atom fluoru, atom chloru, skupinu CN, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, $-\text{COO}-$ alkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů, $-\text{OOC}-$ alky-

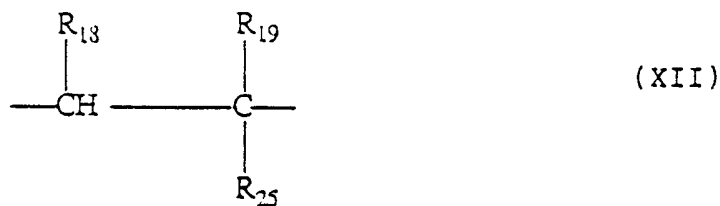
lovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů nebo fenylovou skupinu.

Obzvláště výhodné jsou takové oligomery nebo polymery, ve kterých R_{18} znamená atom vodíku, R_{19} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu a R_{20} znamená atom vodíku, skupinu OH, skupinu CN, methylovou skupinu, skupinu OCH_3 , skupinu $P(CH_2)_tOH$ nebo skupinu $-COOCH_3$ a t znamená celé číslo od 2 do 6.

Další výhodná skupina oligomerů nebo polymerů zahrnuje částečně nebo zcela hydroxyalkylované oligo- nebo polyakryláty nebo -methakryláty, popřípadě -akrylamidy nebo -methakrylamidy, ve kterých je primární hydroxy-skupina, popřípadě amino-skupina substituována zbytky obecného vzorce VII nebo VIIa. Tyto sloučeniny mohou například obsahovat 5 až 100 mol.% strukturálních jednotek obecného vzorce XI

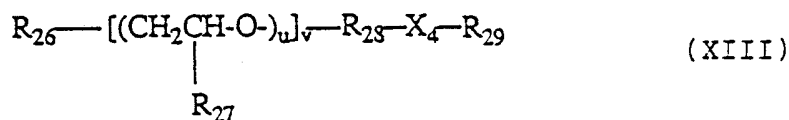


a 95 až 0 mol.% strukturálních jednotek obecného vzorce XII



ve kterých R_{22} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, X_2 a X_3 nezávisle jeden na druhém znamenají skupinu -O- nebo skupinu -NH-, R_{23} znamená skupinu $-(CH_2)_c$ a c znamená celé číslo od 2 do 12, výhodně 2 až 6, R_{24} znamená zbytek obecného vzorce VII nebo VIIa, R_{18} a R_{19} mají výše uvedené významy a R_{25} má stejné významy jako R_{20} nebo znamená skupinu $-C(O)X_2-R_{23}X_3H$. Pro R_{24} , R_{18} , R_{19} a R_{20} platí výše uvedené výhodné významy. Také pro X_2 a X_3 platí výše uvedené výhodné významy.

Dalšími výhodnými oligomery nebo polymery jsou oligomery a polymery tvořené polyalkylenoxidy, ve kterých jsou H-atomy koncových skupin -OH nebo $-NH_2$ částečně nebo zcela substituovány zbytky obecného vzorce VII nebo obecného vzorce VIIa. Může se například jednat o takové polyalkylenoxidy obecného vzorce XIII se stejnými nebo odlišnými opakujícími se strukturními jednotkami $-/CH_2CH(R_{27})-O/-$



ve kterém R_{26} znamená skupinu $R_{29}-X_4$ nebo v -mocný zbytek alkoholu nebo polyalkoholu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, R_{27} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, výhodně alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a obzvláště výhodně methylovou skupinu, R_{28} společně s X_4 znamená přímou vazbu nebo R_{28} znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, výhodně alkylenovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně 1,3-propylenovou skupinu, X_4 znamená skupinu -O- nebo skupinu -NH-, R_{29} znamená zbytek obecného vzorce VII nebo VIIa, u znamená číselnou hodnotu od 3 do 10 000, výhodně 5 až 5 000,

obzvláště výhodně 5 až 1000 a zejména výhodně 5 až 100 a v
znamená celé číslo od 1 do 6, výhodně 1 až 4.

R_6 může znamenat jedno- až čtyřmocný zbytek alkoholu
nebo polyolu. V případě, že se u R_{26} jedná o zbytek alkoholu, po-
tom R_{26} výhodně znamená lineární nebo rozvětvenou alkylovou
skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů nebo alkenylovou
skupinu obsahující 3 až 20 uhlíkových atomů, cykloalkylovou
skupinu obsahující 3 až 8 uhlíkových atomů a zejména cyklo-
alkylovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů,
-CH₂-(C₅-C₆-cykloalkyl)ovou skupinu, arylovou skupinu obsahu-
jící 6 až 10 uhlíkových atomů a zejména fenylovou skupinu a
naftylovou skupinu, aralkylovou skupinu obsahující 7 až 16
uhlíkových atomů a zejména benzylovou skupinu a 1-fenyleth-2-
ylovou skupinu. Cyklické, popřípadě aromatické zbytky mohou být
substituovány alkylovou skupinou obsahující 1 až 18 uhlíko-
vých atomů nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 18 uhlíkových
atomů.

V případě, že se u R_{26} jedná o zbytek diolu, potom R_{26}
výhodně znamená rozvětvenou a zejména lineární alkylenovou
skupinu nebo alkenylenovou skupinu obsahující 3 až 20 uhlíko-
vých atomů a výhodně alkylenovou skupinu obsahující 3 až 12
uhlíkových atomů, cykloalkylenovou skupinu obsahující 3 až 8
uhlíkových atomů a zejména cykloalkylenovou skupinu obsahují-
cí 5 nebo 6 uhlíkových atomů, -CH₂-(C₅-C₆-cykloalkyl)ovou skupi-
nu, skupinu -CH₂-(C₅-C₆-cykloalkyl)-CH₂, aralkylenovou skupi-
nu obsahující 7 až 16 uhlíkových atomů a zejména benzyleno-
vou skupinu, skupinu -CH₂-(C₆-C₁₀-aryl)-CH₂- a zejména xyly-
lenovou skupinu. Cyklické, popřípadě aromatické zbytky mohou
být substituovány alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 uhlí-
kových atomů nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 12 uhlíko-
vých atomů.

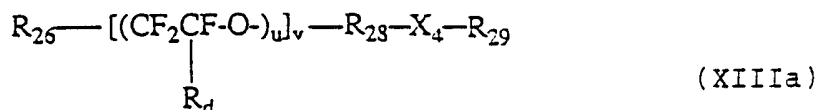
V případě, že se R_{26} jedná o trojmocný zbytek, potom
se tyto zbytky odvozují od alifatických nebo aromatických

triolů. R_{26} výhodně znamená trojmocný alifatický zbytek obsahující 3 až 12 uhlíkových atomů, který je odvozen od triolů, majících výhodně primární hydroxy-skupiny. Výhodně R_{26} znamená skupinu $-\text{CH}_2(\text{CH})\text{CH}_2-$, skupinu $\text{HC}(\text{CH}_2-)_3$ nebo skupinu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-)_3$.

V případě, že se R_{26} jedná o čtyřmocný zbytek, potom jsou tyto zbytky výhodně odvozeny od alifatických triolů. R_{26} v tomto případě výhodně znamená skupinu $\text{C}(\text{CH}_2-)_4$.

Pro R_{29} platí výše uvedené výhodné významy. Obzvláště výhodné jsou homooligomery a blokové oligomery a homopolymery a blokové polymery se strukturními jednotkami obecných vzorců $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ a $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$.

Vhodné jsou také fluorované polyethery, které odpovídají obecnému vzorci XIIIa



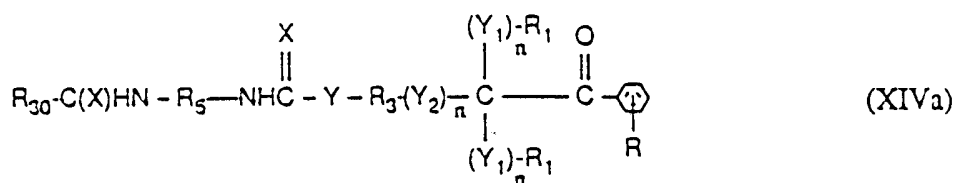
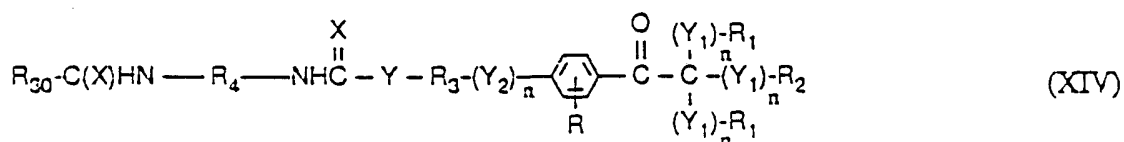
ve kterém R_{28} , R_{29} , X_4 , u a v mají výše uvedené významy, R_{26} má výše uvedené významy nebo znamená jednomocný zbytek částečně nebo perfluorovaného alkoholu obsahujícího 1 až 20 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 12 uhlíkové atomy a obzvláště výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů nebo dvojmocný zbytek částečně nebo perfluorovaného diolu obsahujícího 2 až 6 uhlíkových atomů, výhodně 2 až 4 uhlíkové atomy a obzvláště výhodně 2 nebo 3 uhlíkové atomy, a R_d znamená atom fluoru nebo perfluoealkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, výhodně 1 až 6 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně 1 až 4 uhlíkové atomy. R_d obzvláště výhodně znamená skupinu $-\text{CF}_3$.

Dalšími vhodnými oligomery a polymery jsou například polyethyleniminy, ve kterých jsou H-atomy NH-skupin substituované zbytky obecných vzorců V nebo/a Va, včetně již zmíněných výhodných významů. Vhodný je také poly- -lysin.

Příprava oligomerů a polymerů podle vynálezu může být jednoduše a o sobě známým způsobem provedena reakcí sloučenin-obecného vzorce I a Ia s HO- nebo NH-funkčními oligomery a polymery. Uvedené NH-funkční oligomery a polymery jsou ve velké míře známé a komerčně dostupné. Jejich reakce s cukrovými kyselinami poskytne odpovídající estery a amidy s koncovými polyhydroxyalkylovým zbytkem.

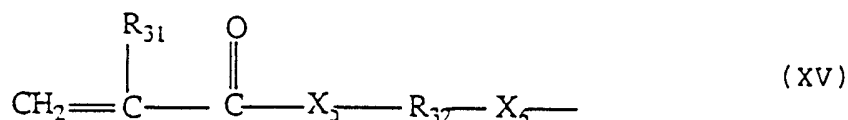
Fotoiniciátory podle vynálezu obecného vzorce I a Ia mohou být také použity k přípravě polymerovatelných fotoiniciátorů s ethylenicky nenasycenými skupinami tak, že se sloučeniny obecného vzorce I nebo Ia uvedou v reakci s OH- nebo NH-funkčními ethylenicky nenasycenými sloučeninami. Tato reakce je obecně známa a nebude blíže objasňována. OH- nebo NH-funkčními ethylenicky nenasycenými sloučeninami jsou například (hydroxyalkyl)- nebo (aminoalkyl)-estery kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové nebo akryl- nebo methakrylamidy.

Dalším předmětem vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce XIV nebo XIVa



ve kterých X, Y, Y₁, Y₂, R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a n mají výše

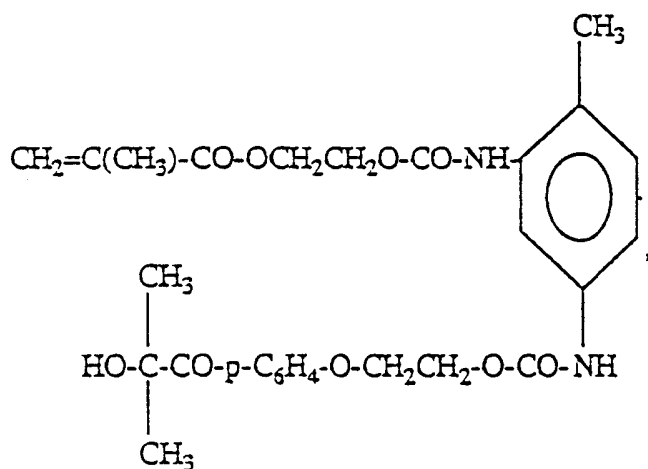
uvedené významy, včetně uvedených výhodných významů a R_{30} znamená zbytek obecného vzorce XV

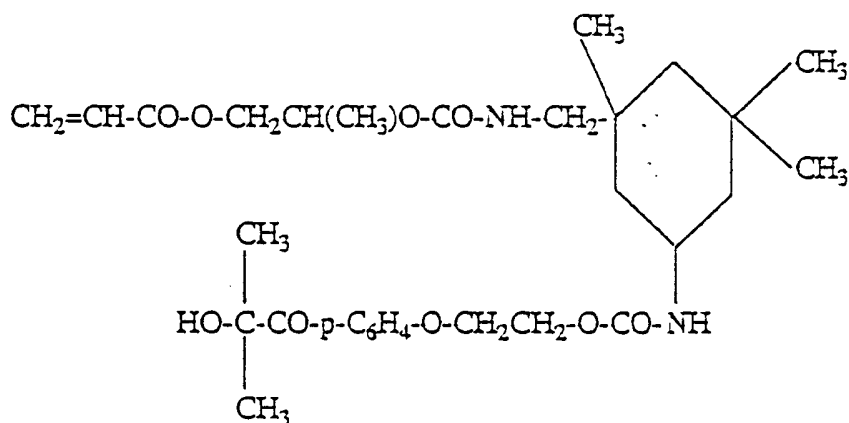
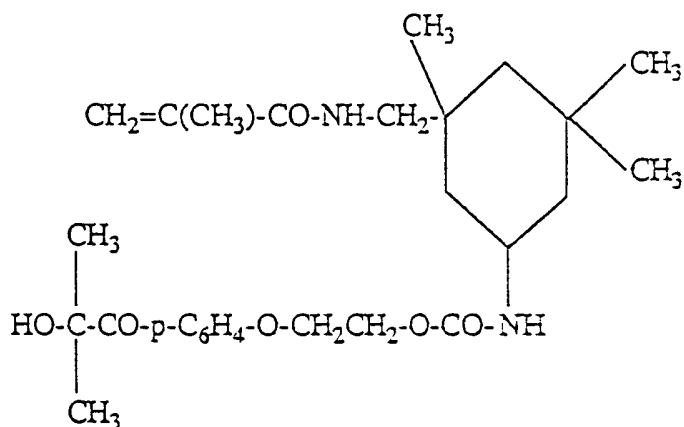
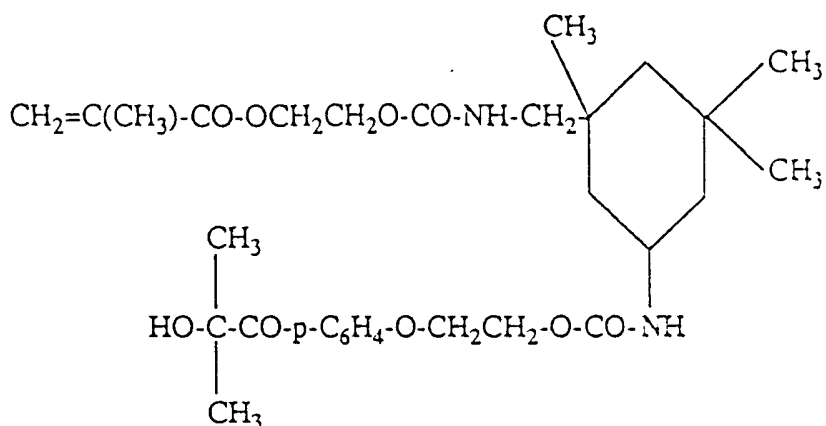


ve kterém R_{31} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, R_{32} znamená rozvětvenou nebo výhodně lineární alkylenovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů a X_5 a X_6 nezávisle jeden na druhém znamenají skupinu -O- nebo skupinu -NH-.

R_{32} výhodně znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, například ethylenovou skupinu, 1,3-propylenovou skupinu, 1,4-butylenovou skupinu, 1,5-pentylenovou skupinu a 1,3-hexylenovou skupinu.

Příklady uvedených sloučenin jsou:





Sloučeniny obecných vzorců I, Ia, XIV a XIVa se zřejmě hodí jako iniciátory pro zářením-indukovanou polymeraci ethylenicky nenasycených sloučenin. Sloučeniny obecných vzorců XIV a XIVa jsou přitom celé nebo jako fragmenty zabudované do polymerů a to buď přes nenasycené skupiny nebo/a přes

vytvořené radikály. Oligomery a polymery podle vynálezu se rovněž znamenitě hodí jako iniciátory, přičemž se tvoří roubované polymery nebo mohou být také tvořeny v závislosti na obsahu iniciátorových skupin v makroiniciátoru pronikající se a nikoliv nebo pouze částečně vázané polymerní síťové struktury.

Dalším předmětem vynálezu je na záření citlivá kompozice, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje

a) ethylenicky nenasycenou a fotopolymerovatelnou nebo fotozesíťovatelnou sloučeninu (tato bude dále označována jako na záření citlivá organická látka) a

b) účinné iniciační množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, Ia, XIV, XIVa nebo oligomeru nebo polymeru se strukturními prvky obecných vzorců IV a IVa.

Sloučeniny složky b) mohou být obsaženy v množství od 0,001 do 70 % hmotnosti, zejména od 0,001 do 50 % hmotnosti, obzvláště od 0,01 do 40 % hmotnosti a zcela mimořádně v množství od 0,01 do 20 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost složky a). Toto množství se hlavně řídí podle fotoaktivních skupin vázaných v iniciátoru. Čím méně je přítomno těchto skupin, tím větší je přidané množství uvedené sloučeniny.

Ethylenicky nenasycené fotozesíťovatelné sloučeniny a tím také fotostrukturovatelné látky jsou známé. Takové látky jsou například popsány G.E.Green-em a kol. v J. Macromol.Sci; Revs.Macromol. und Chem.,C21(2),187-273(1981 až 1982) a G.A.Delzenne-m v Adv.Photochem.,11, str.1-103(1979).

Výhodně se jedná u na záření citlivých látek o netěkavé nebo nesnadno těkavé monomerní, oligomerní nebo polymerní látky s fotopolymerovatelnými ethylenicky nenasycenými skupinami.

Fotopolymerovatelnými látkami jsou například estery

kyseliny akrylové a zejména kyseliny methakrylové odvozené od alkoholů a polyolů nebo akryl- a zejména methakrylamidy odvozené od aminů a polyaminů, jakými jsou například alkanoly obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, ethylenglykol, propan-diol, butandiol, hexandiol, di(hydroxymethyl)cyklohexan, polyoxyalkylendioly, jako například di-, tri- nebo tetraethylenglykol, di- nebo tri-1,2-propylenglykol, trimethylolmethan, -ethan nebo -propan a pentaerythrit, alkylaminy obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, ethylendiamin, diethylentriamin a triethylentetramin a to samotné nebo ve vzájemných směsích a směsích s pojivy. Dále jsou vhodné mono-, oligo- a polysiloxany se zbytky kyseliny akrylové a obzvláště kyseliny methakrylové, které jsou vázány na boční nebo koncové hydroxyalkylové skupiny obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů nebo aminoalkylové skupiny obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů, například 1-trimethylsilyl-3-methakroyloxypropan, 1-pentamethyldisoxanyl-3-methakryloxypropan a 3-/tris(trimethylsiloxy)silyl/propylmethakrylát. Vhodné jsou také perfluoralkylakryláty a methakryláty.

Uvedené fotopolymerovatelné látky mohou také obsahovat další obvykle zpracovatelské a aplikační přísady, jakož i další fotoiniciátory nebo fotosenzibilizátory.

Fotopolymerace se provádí působením záření, výhodně ultrafialového záření, přičemž mohou být použity známé zdroje záření, jako například rtuťové výbojky.

Sloučeniny obecného vzorce I a Ia mohou být také vázány na povrchy anorganických nebo organických látek (tyto látky jsou dále označeny jako substráty), které obsahují H-aktivní skupiny -COOH, -OH, -SH nebo -NH. Vhodné postupy pro tento účel jsou známé a jsou jimi například máčení, postřikování, roztírání, nanášení natíracím nožem, polévání, navalování a obzvláště odstředivé lití nebo vakuové napařování. Sloučeniny obecného vzorce I a Ia se na povrchu pevně zakotví reakcí s isokyanátovými skupinami. Tato reakce může být například pro-

vedena při zvýšené teplotě, například při teplotě 40 až 100 °C. Po reakci mohou být nadbytečná množství sloučenin odstraněna například rozpouštědly. Na modifikované povrchy mohou být nyní nanесeny fotopolymerovatelné látky, které se potom polymerují a pevně váží se substrátem roubovací polymerací přes fotoiniciátory. Tím se na povrchu substrátu vytvoří chapadlovitá nebo kartáčovitá polymerní struktura.

Vhodnými substráty jsou například skla, silikátové minerály (křemičité gely), oxidy kovů a zejména přírodní nebo syntetické umělé hmoty, které jsou známé ve velkém množství. Příklady umělých hmot jsou polyadiční a polykondenzační umělé hmoty (polyurethany, epoxidové pryskyřice, polyethery, polyesteru, polyamidy, polyimidy), vinylové polymery (polyakryláty, polymetakryláty, polystyre, polyethylen a jeho halogenované deriváty, polyvinylacetát a polyakrylonitril), elastomery (silikony, polybutadien a polyisopren), případně modifikované biopolymery (kolagen, celulóza, chitosan a dříve jmenované biopolymery). V případě, že substrát obsahuje pouze málo funkčních skupin nebo neobsahuje žádné funkční skupiny, potom může být povrch substrátu modifikován o sobě známými způsoby, například za použití plasmy, a na povrchu mohou být získány funkční skupina jako -OH, -NH₂ nebo -CO₂H. Obzvláště výhodnými substráty jsou kontaktní čočky.

Dalším předmětem vynálezu je látka tvořená a) anorganickým nebo výhodně organickým substrátem, na který je b) jako fotoiniciátor vázána alespoň jedna sloučenina obecného vzorce I nebo Ia, která je se substrátem pevně spojena jednak přes O-atomy, S-atomy, N-C₁-C₆-alkylové skupiny nebo NH-skupiny a jednak přes isokyanátové skupiny fotoiniciátoru, a případně c) tenkou vrstvou polymeru na vrstvě fotoiniciátoru, přičemž tento polymer je připravitelný nanесením tenké vrstvy fotopolymerovatelných ethylenicky nenasycených látek na povrch substrátu opatřený fotoiniciátorovými zbytky a polymerací uvedené vrstvy ethylenicky nenasycených látek ozářením, vý-

hodně ozářením ultrafialovým světlem.

U této látky se výhodně jedná o oftalmické tvarové tělísko z transparentního organického základového materiálu, jako například o kontaktní čočku nebo intraokulární čočku, obzvláště výhodně o kontaktní čočku.

Tloušťka vrstvy ethylenicky nenasycených se hlavně řídí podle požadovaných vlastností produktu. Tato tloušťka může výhodně činit 0,001 až 1000 mikrometrů, výhodně 0,01 až 500 mikrometrů, obzvláště výhodně 0,01 až 100 mikrometrů, zejména výhodně 0,5 až 50 mikrometrů a zcela mimořádně výhodně 1 až 20 mikrometrů. Specificky pro výrobu kontaktních čoček je žádoucí tloušťka uvedené vrstvy 0,5 až 5 mikrometrů. Výroba této vrstvy může být provedena některým z výše zmíněných ovrstvovacích postupů.

U ethylenicky nenasycených látek se může jednat o výše zmíněné sloučeniny. Dalšími vhodnými ethylenicky nenasycenými sloučeninami jsou netěkavé substituované polyolefiny, obzvláště kyselina akrylová a kyselina methakrylová, jakož i jejich estery a amidy, například C_1-C_{12} -alkylestery kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové nebo oligooxaalkylenestery nebo C_1-C_{12} -hydroxyalkylestery kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové nebo amidy kyseliny akrylové a methakrylové (2,3-dihydroxypropylmethakrylát, N,N-dimethylakrylamid, akrylamid, N,N-diethylaminoethylmethakrylát, oligoethylenoxidakrylát a methakrylát, 2-hydroxyethylester kyseliny methakrylové), a N-vinylpyrrolidon.

Dalším předmětem vynálezu je způsob modifikace povrchů anorganických a organických substrátů, které obsahují H-aktivní skupiny -OH, -SH, $HN-C_1-C_6$ -alkyl-skupiny nebo $-NH_2$ -skupiny, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje

a) nanesení tenké vrstvy fotoiniciátoru tvořeného alespoň jednou sloučeninou obecného vzorce I a Ia na substrát, případně

společně s katalyzátorem, jakým je například dibutylcínlaurát,

b) případné zahřátí ovrstveného substrátu a smytí přebytečného fotoiniciátoru,

c) nanesení tenké vrstvy fotopolymerovatelných ethylenicky nenasycených látek na povrch substrátu opatřený zbytky fotoiniciátoru a

d) polymeraci vrstvy ethylenicky nenasycených látek ozářením, výhodně ozářením ultrafialovým zářením.

Případně vytvořené nekovalentně vázané polymery mohou být po polymeraci odstraněny, například působením vhodných rozpouštědel.

Způsobem podle vynálezu mohou být povrchy modifikovány rozmanitým způsobem a povrchy mohou takto získat zvláštní vlastnosti požadované pro různé účely použití. Podle volby ethylenicky nenasycených látek mohou být zlepšeny například mechanické vlastnosti povrchů, jako například povrchová tvrdost, odolnost proti poškrábání, smáčitelnost, odolnost proti otěru a popisovatelnost, jakož i fyzikální vlastnosti, jako například součinitel tření, prostupnost pro plyny, kapaliny a rozpustěné anorganické nebo organické látky s nízkou až vysokou molekulovou hmotností, jakož i propustnost světla, přičemž obzvláštní výhodou představuje pevná adheze polymerních vrstev.

Fotoiniciátory podle vynálezu, popřípadě substráty modifikované fotoiniciátory se vyznačují se vysokou chemickou a fotochemickou reaktivitou. Mohou být použity pro přípravu fotoreaktivních materiálů, které mohou najít použití jako ovrstvovací materiály, fotostrukturovatelné materiály pro sendvičové materiály a zejména jako materiály pro biomedicínní použití, například pro výrobu kontaktních čoček a chirurgických materiálů. Tyto materiály se obzvláště hodí

pro výrobu hydrofilních a biokompatibilních povrchů na kontaktních čočkách roubovací polymerací za tvorby chapadlovitě (kartáčovitě) struktury obzvláště vhodné pro požadované vlastnosti uvedených povrchů.

Obzvláštní význam mají vysoká smáčitelnost a získání stabilního vlhkého filmu na povrchu, například slzného filmu na povrchu kontaktní čočky. Dále má velký význam zlepšení chování v biologických systémech, například zlepšená biokompatibilita, ochrana proti bioerozi, inhibice tvorby skvrn a bio-depositů a žádná tvorba krevních sraženin nebo žádné toxické a alergické reakce.

Materiály modifikované způsobem podle vynálezu se obzvláště hodí pro výrobu kontaktních čoček. S ohledem na kontaktní čočky jsou obzvláště důležitá následující zlepšení vlastností: vysoká smáčenlivost (malý kontaktní úhel), vysoká pevnost v tahu, dobrá mazivost, vysoká odolnost proti otěru, žádná nebo nepodstatná enzymatická degradace, žádné usazování složek slzné tekutiny (proteiny, lipidy, soli a produkty degradace buněk), žádná afinita ke kosmetickým přípravkům, těkavým chemikáliím, jakými jsou například rozpouštědla, špíně a prachu a žádné zachycení se, popřípadě žádná inkorporace mikroorganismů.

Materiály modifikované způsobem podle vynálezu se hodí také pro výrobu umělých krevních cév a dalších biomedicínálních materiálů pro protézy, pro chirurgii a pro diagnostiku, přičemž obzvláště výhodné je, že tyto materiály mohou být porostlé buňkami endothelu.

Dalším předmětem vynálezu je kontaktní čočka z a) transparentního organického základového materiálu s funkčními skupinami, zejména hydroxy-skupinami, merkapto-skupinami, amino-skupinami, alkylamino-skupinami a karboxylovými skupinami, a b) tenké vrstvy na povrchu tvořené b1) alespoň jedním fotoiniciátorem obecného vzorce I nebo Ia a b2) roubovaným

polymerem fotopolymerací netěkavého nebo obtížně těkavého olefinu.

Vhodnými základovými materiály jsou například případně modifikované přírodní polymery, jako například kolagen, chitosan, kyselina hyaluronová a estery celulózy, jako acetat celulózy nebo butyrát celulózy. Vhodnými základovými materiály jsou například modifikované syntetické polymery, jako například polyvinylalkohol, polyhydroxyethylmethakrylát, glycerylmethakrylát, a kopolymery na bázi těchto polymerů. Vhodné jsou také přírodní a syntetické polymery, například polymery se silikonovými, perfluoralkylovými nebo/a alkylakrylátovými strukturními jednotkami, u kterých se vhodným způsobem, například působením plasmou, leptáním nebo oxidací, na povrchu vytvoří funkční skupiny.

Vhodné jsou netěkavé nebo nesnadno těkavé olefiny, například akrylamid, N,N-dimethylakrylamid, methakrylamid, hydroxyethylmethakrylát, glycerylmethakrylát, oligoethylenoxidmono- a bidakrylát, ethylenglykolmethakrylát, methylenbisakrylamid, vinylkaprolaktam, kyselina akrylová, kyselina methakrylová, monovinylester kyseliny fumarové, vinyltrifluoracetát a vinylenkarbonát.

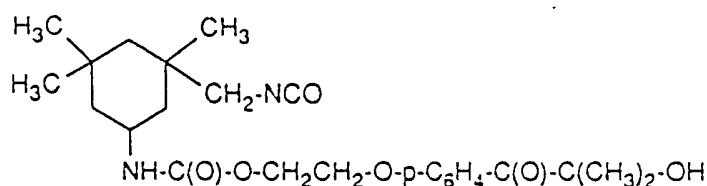
V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, které mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně formulován definicí patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

A) Příklady týkající se sloučenin podle vynálezu

Příklad 1

Příprava sloučeniny vzorce



V baňce o obsahu 500 ml, opatřené zpětným chladičem, teploměrem, míchadlem a přívodem dusíku, se smísí roztok 11,125 g (0,05 molu) čerstvě destilovaného isoforondiisokyanátu (IPDI) v 50 ml bezvodého methylenchloridu s roztokem 11,2 g (0,05 molu) 4'-(beta-hydroxyethoxy)-2-hydroxyprop-2-ylfenonu (Darocure 2959^R) ve 300 ml bezvodého methylenchloridu, načež se získaná směs po přidavku 20 mg dibutylcindilaurátu jako katalyzátoru míchá po dobu 48 hodin při okolní teplotě. Průběh reakce se sleduje chromatografií na tenké vrstvě (silikagelové desky 60 F₂₅₄, Art.5719 Merck) za použití eluční soustavy tvořené směsí toluenu a acetonitrilu v objemovém poměru 7:3. Získaný produkt se zbaví malého množství nezreagovaného produktu Darocure 2959 a dvojnásobně substituovaného IPDI chromatografií na sloupci silikagelu (Kieselgel 60) za použití eluční soustavy tvořené směsí toluenu a acetonitrilu v objemovém poměru 7:3. Po zahuštění čistých frakcí v rotační odparce se získá bezbarvý olej, který při ochlazení na teplotu -16 °C pozvolna krystalizuje. Získané krystaly se potom rekrystalizují ze suchého diethyletheru, přičemž se získá bílý krystalický produkt.

Výtěžek: 15,6 g (70 % teorie),

teplota tání: 76 °C.

Obsah isokyanátu v produktu se stanoví titrací s dibutylaminem v toluenu:

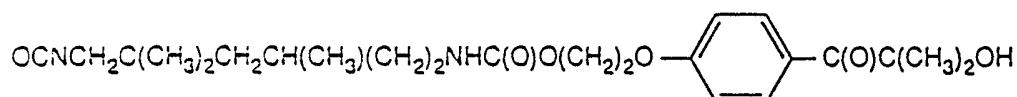
vypočteno: 2,242 mval/g

nalezeno: 2,25 mval/g.

Metoda stanovení je popsána v "Analytical Chemistry of Polyurethanes" (High Polymer Series XVI/Part III, D.S. David + H.B. Staley editors, Interscience Publishers, New York 1969, str.86).

Příklad A2

Příprava sloučeniny vzorce



Postupem, který je analogický s postupem, popsaným v příkladu A1, se při teplotě okolí, pod dusíkovou atmosférou a po dobu 40 hodin uvede v reakci 10,5 g (0,05 molu) 1,6-diisokyanato-2,2,4-trimethylhexanu (TMDI) s 11,1 g (0,05 molu) produktu Darocure^R ve 400 ml suchého methylenchloridu. Takto se získá 14,5 g (67 % teorie) bílého krystalického produktu. Teplota tání: 41-43 °C,

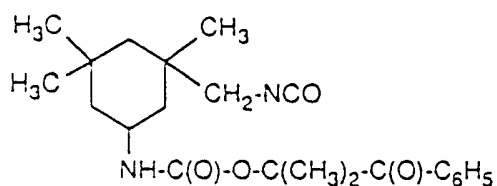
NCO-titrace:

vypočteno: 2,30 mval/g,

nalezeno: 2,36 mval/g.

Příklad A3

Příprava sloučeniny vzorce



Postupem, který je analogický s postupem, popsaným v příkladu A1, se uvede v reakci 11,125 g (0,05 molu) IPDI v 15 ml bezvodého methylenchloridu s 8,2 g (0,05 molu) 2-hydroxyprop-2-ylfenonu (Darocure 1173^R). Reakční směs se nejdříve míchá po dobu 24 hodin při okolní teplotě, potom po dobu 24 hodin při teplotě 30 °C a potom ještě 48 hodin při teplotě 45 °C. Po odpaření rozpouštědla se produkt přečistí chromatograficky na sloupci silikagelu (Kieselgel 60) za použití eluční soustavy tvořené směsí toluenu a acetonu v objemovém poměru 7:1. Získá se bílý krystalický produkt.

Výtěžek: 12,5 g (70 % teorie),

teplota tání: 100 až 102 °C,

NCO-titrace:

vypočteno: 2,58 mval/g

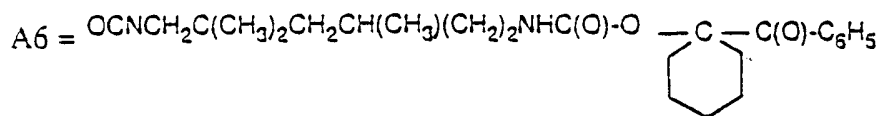
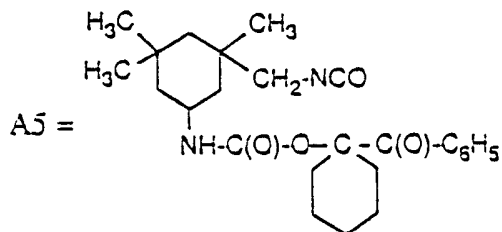
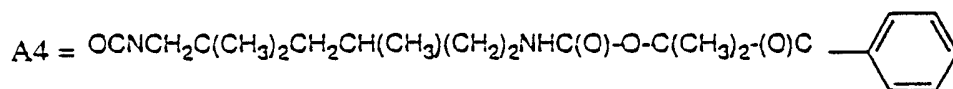
nalezeno: 2,52 mval/g.

Příklady A4 až A6

Postupem, který je analogický s postupem popsaným v příkladu A3 se s diisokyanaty uvedou v reakci ve 250 ml methylenchloridu další fotoiniciátory. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1. Produkt Irgacure 184^R je 1-hydroxycyklohex-1-ylfenon.

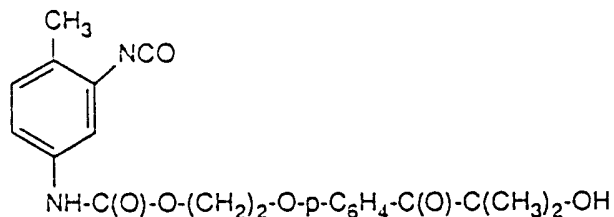
Tabulka 1

Př.	Isokyanát	Fotoiniciátor	Výtěžek	T.t. (°C)	OCN-Titrace /mval/g/
A4	TMDI 10,5 g (0,05 molu)	Darocure 1173 ^R 8,2 g (0,05 molu)	12,5 g /67% teorie/	bezbarvý olej	vypočteno: 2,67 nalezeno: 2,52
A5	IPDI 11,125 g (0,05 molu)	Irgacure 184 ^R 10,25 g (0,05 molu)	17,5 g /82% teorie/	121-123	vypočteno: 2,34 nalezeno: 2,30
A6	TMDI 10,5 g (0,05 molu)	Irgacure 184 ^R 10,25 g (0,05 molu)	14,1 g /68% teorie/	bezbarvý olej	vypočteno: 2,41 nalezeno: 2,27



Příklad A7

Příprava sloučeniny vzorce



V zařízení popsaném v příkladu A1 se uvede v reakci 1,74 g (0,01 molu) toluylen-2,4-diisokyanátu (TDI) ve 20 ml dichlormethanu s 2,24 g (0,01 molu) produktu Darocure 2959^R rozpuštěného v 60 ml bezvodého dichlormethanu. Reakční směs se míchá bez přídavku katalyzátoru po dobu 48 hodin při okolní teplotě a potom ještě po dobu jedné hodiny při teplotě 40 °C, kdy už není analýzou provedenou chromatografií na tenké vrstvě prokázána přítomnost žádného nezreagovaného produktu Darocure 2959. Požadovaný produkt se izoluje vysrážením reakčního roztoku ve 180 ml bezvodého petroletheru (teplota varu: 40-60 °C), načež se produkt dvakrát rekrystalizuje ze směsi dichlormethanu a petroletheru v objemovém poměru 1:3. Takto se získá bílý krystalický produkt.

Výtěžek: 17,2 g (87 % teorie),

teplota tání: 124-125 °C,

OCN-titrace:

vypočteno: 2,50 mval/g

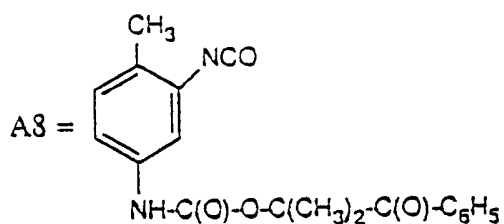
nalezeno: 2,39 mval/g.

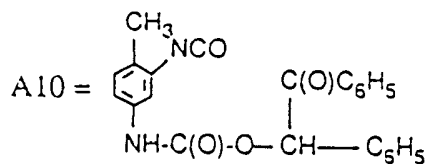
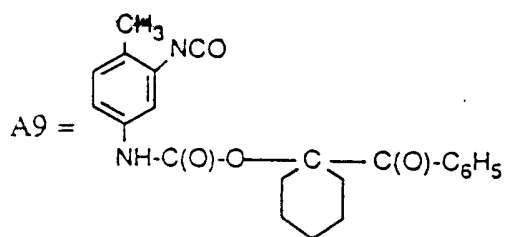
Příklady A8 až A10

Postupem, který je analogický s postupem popsaným v příkladu A7 se uvede v reakci ve 40 ml petroletheru toluylen-diisokyanát s různými fotoiniciátory. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2

Tabulka 2

Př.	Diisokanát	Fotoiniciátor	Výtěžek	T.t.(°C)	OCN-Titrace /mval/g/
A8	TDI 2,61 g (0,015 molu)	Darocure 1173 ^R 1,6 g (0,01 molu)	2,8 g (83 % teorie)	177-178	vypočteno: 2,95 nalezeno: 2,95
A9	TDI 2,61 g (0,015 molu)	Irgavure 184 2,0 g (0,01 molu)	3,33 g (88 % teorie)	225-226	vypočteno: 2,64 nalezeno
A10	TDI 2,61 g (0,015 molu)	benzoin 2,12 g (0,01 molu)	3,73 g (79 % teorie)	229-232	vypočteno: 2,59 nalezeno: 2,95

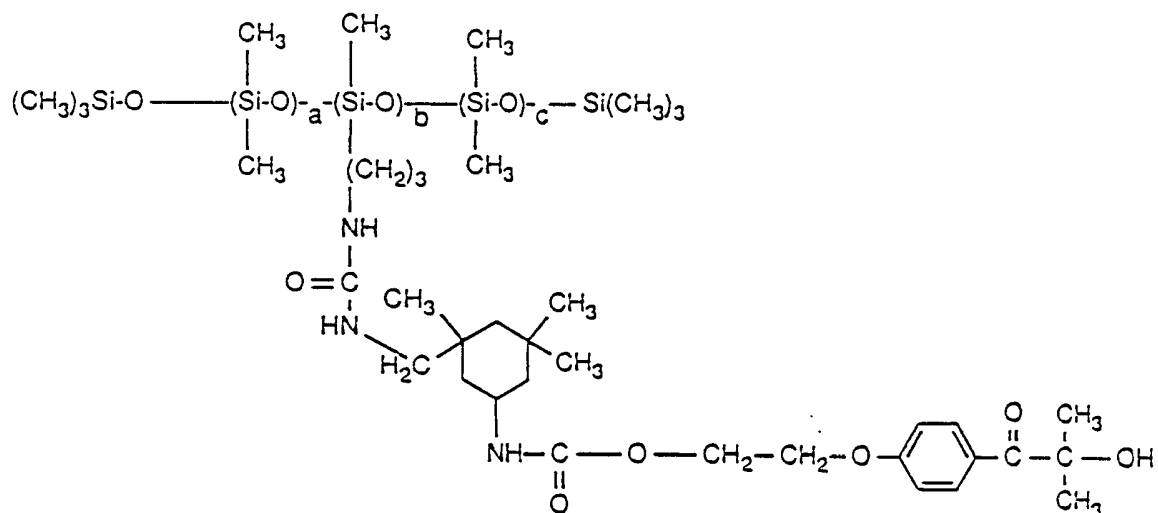




B) Příprava makrofotoiniciátorů

Příklad B1

Příprava sloučeniny vzorce



V baňce popsané v příkladu A1 o obsahu 250 ml se uvede v reakci roztok 1 g Sloučeniny podle příkladu A1 (0,00224 molu) v 50 ml bezvodého dichlormethanu s 4,37 g aminoalkylpolysiloxanu (0,515 mval NH_2/g , Petrarch PS 813^R, střední číselná molekulová hmotnost M_n rovna asi 3000, $b=3$, $a+c=37$) rozpuštěného ve 100 ml dichlormethanu. Reakční směs se míchá 10 hodin při okolní teplotě a potom ještě 1 hodinu při teplotě 40 °C. Po ochlazení se rozpouštědlo odstraní odpařením

v rotační odparce. Získá se vysoce viskózní bezbarvý olej, který se zbaví stopového množství rozpouštědla zahříváním na teplotu 40 °C za hlubokého vakua 0,01 Pa.

Výtěžek: 5,34 g (99,5 % teorie).

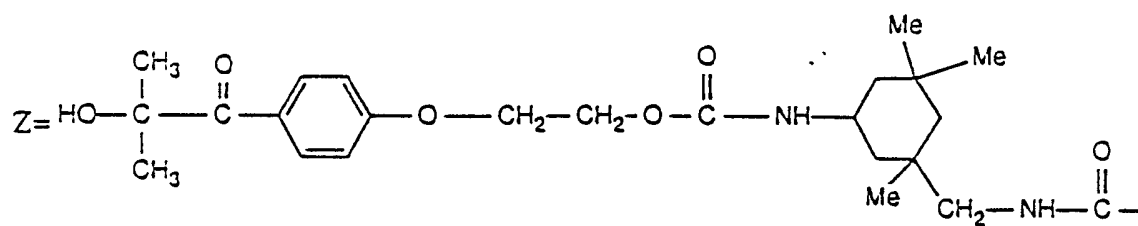
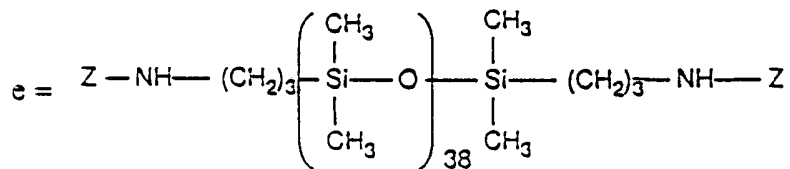
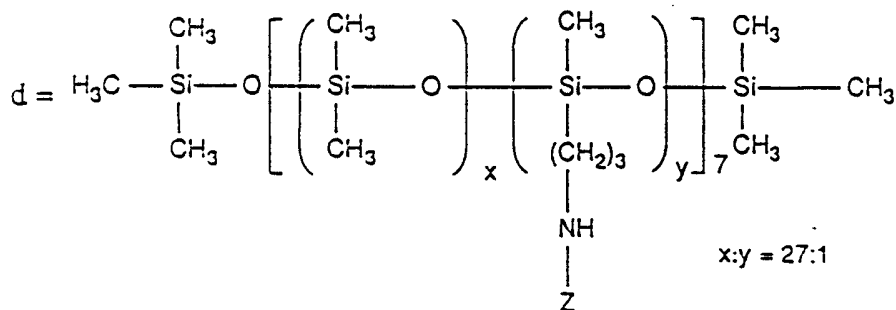
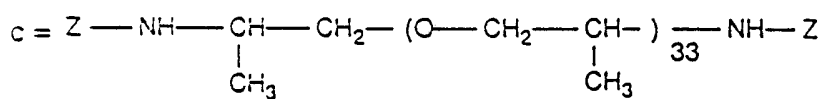
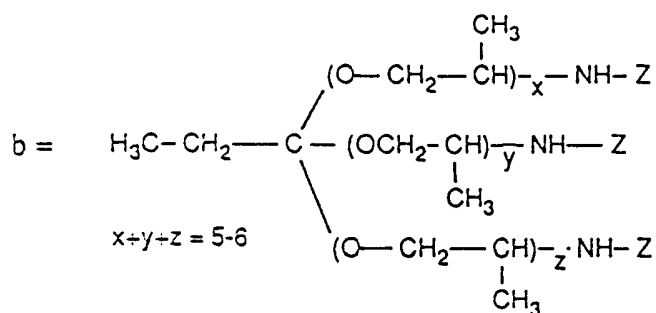
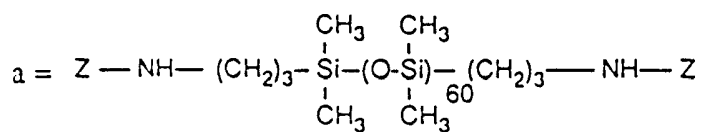
Produkt již nevykazuje v infračerveném spektru žádné pásy odpovídající skupinám OCN.

Příklady B2 až B6

Postupem, který je analogický s postupem popsaným v příkladu B1 se se sloučeninou popsanou v příkladu A1 uvedou v reakci další aminofunkční makromery. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3.

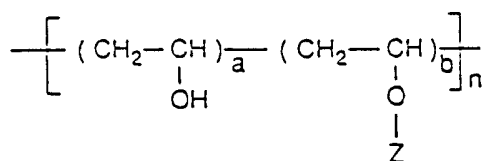
Tabulka 3

Př.	Aminofunkční makromer	Sloučenina podle příkladu A1	Struktura (produkt)	Výtěžek	N(%) (vypočteno/nalezeno)
B2	X-22-161c (Shin Etsu,JP) 7,8 g (0,43 mval NH ₂ /g) střední M:asi 4600	1,5 g (3,36 mmolu)	a	9,2 g (99,6 %)	1,52/1,42
B3	Jeffamin ^R T403 (Texaco,USA) 2,8 g (6,38 mval NH ₂ /g)	2,84 g (6,36 mmolu)	b	5,62 g (99,7 %)	7,08/7,11
B4	Jeffamin ^R D2000 (Texaco,USA) 4,0 g (1 mval NH ₂ /g)	1,786 g (2,0 mmoly)	c	5,78 g (99,9 %)	2,90/2,89
B5	KF-8003 (Skin Etsu,JP) 4,6 g (0,49 mval/g)	1,0 g (2,29 mmolu)	d	4,55 g (98,9 %)	1,63/1,58
B6	X-22-161B (Shin Etsu,JP) 3,23 g (0,699 mval NH ₂ /g) střední M:asi 2900	1,0 g (2,29 mmolu)	e	4,2 g (99,3 %)	2,23/2,09



Příklad B7

Příprava sloučeniny vzorce



V zařízení popsaném v příkladu A1 se pod dusíkovou atmosférou rozpustí 2,1 g polyvinylalkoholu (PVA) (Serva^R 03/20, střední číselná molekulová hmotnost M_n rovna asi 13000) při teplotě 90 °C v 50 ml bezvodého N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP). Roztok se ochladí na okolní teplotu, načež se k němu po filtraci skrze skleněnou fritu G4 přidá roztok 0,7 g (1,567 mmolu) sloučeniny podle příkladu A1 v 10 ml bezvodého NMP. Po přidání 10 mg dibutylcindilaurátu se reakční směs míchá po dobu 48 hodin při teplotě 50 °C. Po uplynutí této reakční doby nelze v infračerveném spektru již prokázat přítomnost nezreagovaného isokyanátu (OCN při 2280 cm^{-1}). Po ochlazení na okolní teplotu se produkt vysráží ve 400 ml bezvodého diethyletheru, sraženina se odfiltruje, promyje bezvodým diethyletherem a vysuší ve vakuu. Získá se 2,6 g bílého produktu, který obsahuje 1,38 % dusíku. ¹H-chemické posuny aromatických protonů fotoiniciátorů, které jsou vázané na PVA: delta 7,00-7,10(d,2H), delta 8,15-8,28(d,2H).

Příklad B8

Reakce kyseliny hyaluronové s reaktivním fotoiniciátorem z

příkladu A1

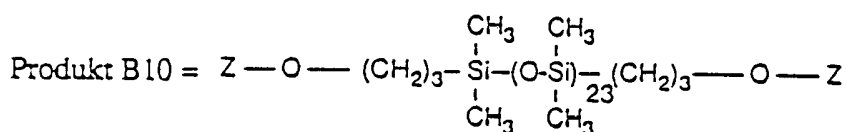
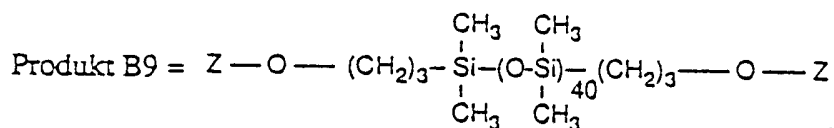
Postupem, který je analogický s postupem popsáním v příkladu B7 se při teplotě 50 °C uvede v reakci 444 mg kyseliny hyaluronové (Denki Kagaku Kogyo, střední číselná molekulová hmotnost M_n rovna asi $1,2 \times 10^6$) rozpuštěné ve 100 ml dimethylsulfoxidu (DMSO) s roztokem 200 mg sloučeniny popsané v příkladu 1 v 10 ml bezvodého DMSO. Získá se 534 mg (82,7 % teorie) bílého produktu, který asi na 30 % zbytků v hlavním polymerním řetězci nese fotoiniciátorovou skupinu vázanou jako urethan nebo amid karboxylové kyseliny, což je patrné z ^1H -nukleárního magnetickorezonančního spektra. ^1H -chemické posuny aromatických protonů fotoiniciátorů, které jsou vázané na kyselině hyaluronové: delta 7,00-7,10(d,2H), delta 8,15-8,25(d,2H).

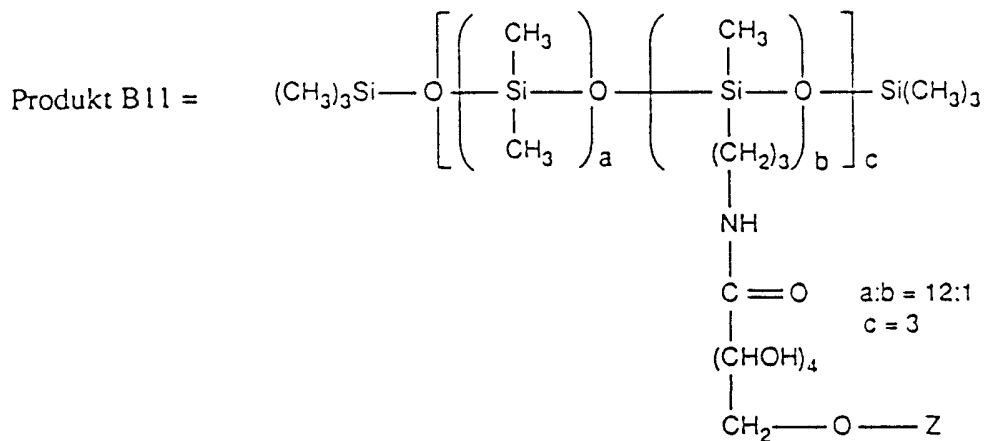
Příklady B9 až B11

Postupem, který je analogický s postupem popsáním v příkladu B8, se reaktivní iniciátor popsaný v příkladu A1 uvede v reakci v dichlormethanu jako rozpouštědlo s hydroxyalkyl-substituovaným polydimethylsiloxanem. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4

Př.	Fotoiniciátor podle příkladu 1	Polysiloxan	Výtěžek	Elementární analýza (% vypočteno/nalezeno)
B9	1,0 g (2,25 mmolu)	KF-6002 (Shin Etsu,JP)	4,55 g (98,9 %) 3,6 g (0,625 mval OH/g)	C 39,87/39,86 H 7,96/8,29 N 1,36/1,04
B10	1,0 g (2,23 mmolu)	KF-6001 (Shin Etsu,JP)	3,0 g (98,3 %) 2,05 g (1,1 mval OH/g)	C 23,49/24,11 H 8,12/8,54 N 2,03/1,79
B11	1,0 g (2,25 mmolu)	glukoamido- propylmethyl- dimethylsilo- xanový kopo- lymer	4,8 g (86,5 %) 4,55 g (6,495 mval OH/g)	C -(36,18 H -/8,08 N -/1,03

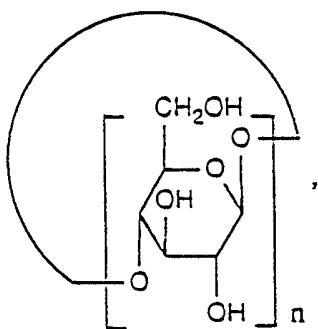




Příklad B12

Cyklodextrinmakroiniciátor

Cyklodextriny jsou cyklické oligosacharidy obecného vzorce



ve kterém n znamená číslo od 6 do 8. Tyto sloučeniny jsou komerčně dostupné, stejně jako jejich hydroxyalkylované deriváty se substitučním stupněm 0,6 až 1,6 na dextrinovou jednotku.

Reakce s fotoiniciátory podle vynálezu obecně poskytne směsi, které obsahují deriváty s nejrozmanitějšími způsoby substituce a nejrůznějšími substitučními stupni. Výhodným substitučním místem je primární hydroxyalkylová skupina. Tyto směsi mohou být rozděleny chromatograficky, přičemž deriváty, které jsou monosubstituované na C₆ 6 až 8 fotoiniciátory, mohou být snadno odděleny.

V baňce z hnědého skla o obsahu 250 ml, opatřené zpětným chladičem, míchadlem, vnitřním teploměrem a kapací nálevkou, se pod dusíkovou atmosférou rozpustí 5 g (4,4053 mmolu) bezvodého beta-cyklodextrinu a 0,094 g dibutylcínlaurátu v 50 ml bezvodého dimethylsulfoxidu. K získanému roztoku se při okolní teplotě přikape roztok 13,77 g (3,084 mmolu) sloučeniny podle příkladu A1 v 50 ml bezvodého dimethylsulfoxidu. Tato směs se nejdříve míchá po dobu 3 hodin při okolní teplotě a potom 15,5 hodin při teplotě 50 °C. Potom již nelze chromatograficky prokázat přítomnost nezreagovaného beta-cyklodextrinu. Reakční směs se ochladí a produkt se vysráží přidáním 1000 ml bezvodého diethyletheru. Izolovaný viskózní produkt se rozpustí ve 25 ml acetonu a znovu se vysráží v 500 ml diethyletheru, přičemž se získá bílá suspenze. Produkt se odfiltruje a získaný bílý prášek se dvakrát promyje 100 ml diethyletheru a potom vysuší za vakua a za nepřístupu světla. Získá se 13,04 g (53,5 % teorie) produktu. Obsah dusíku 3,73 % odpovídá střednímu substitučnímu stupni 5,6 na cyklodextrinový kruh. Tento produkt se frakcionuje mžikovou chromatografií (výška sloupce 60 cm a průměr sloupce 5 cm) na silikagelu (Merck 60 F, zrnění 0,04 až 0,063 mm) za použití eluční soustavy tvořené směsí methanolu a toluenu v objemovém poměru 2:8. Ze 13 g surového produktu byly získány následující frakce, přičemž frakce 2 byla eluována čistým methanolem a frakce 3 byla eluována směsí methanolu a vody v objemovém poměru 1:1.

Frakce	Množství (g)	Obsah N (%)	Střední substituční stupeň
1	1,3	4,25	6,4
2	3,59	3,59	5,4
3	1,36	1,36	2,0

- C) Povrchová reakce polymerních filmů s reaktivním foto-
iniciátorem popsáným v příkladu A1

Příklady C1 až C5

Filmy z různých polymerních materiálů, které obsahují reaktivní skupiny, byly na povrchu smáčeny roztokem fotoiniciátoru ve vhodném rozpouštědle (koncentrace asi 20 % hmotnosti), přičemž bylo použito techniky máčení, postřikování a potírání. Takto ošetřené filmy byly potom zahřívány pod bezvodým dusíkem na teplotu 60 °C po dobu 24 hodin a potom promyty acetonem za účelem odstranění nezreagovaného fotoiniciátoru. Po vysušení za nepřístupu světla byly získané filmy analyzovány FTIR-mikroskopií.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Př.	Polymerní film	Střední M_n	Rozpouštědlo	Pásky infračerveného spektra (cm^{-1})
C1	Polyvinyl- alkohol	asi 70000	DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510 (C=O) 1695
C2	Chitosan	asi 145000	DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510 (C=O) 1690
C3	Polyvinyl- alkohol ze- sítěný 1 % TMDI	-	MEK+1%DMSO	(Ar C=C) 1600 (C=O) 1705
C4	Kolagen	asi 80000	DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510 (C=O) 1695
C5	Glukonamido- propylme- thyl dime- thylsiloxano- vý kopolymer zesíťovaný IPDI (20 % OH skupin)	asi 4000	MEK+1%DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510

MEK = methylethylketon

Příklad C6

Povrchová reakce kontaktní čočky

Kontaktní čočky ze zesíťovaného polyhydroxyethylmethakrylátu (Poly-HEMA) byly na povrchu zvlhčeny roztokem sloučeniny A1 v tetrahydrofuranu (koncentrace 5 %), popřípadě v diethyletheru. Takto ošetřené kontaktní čočky byly potom uloženy pod bezvodým dusíkem a při okolní teplotě po dobu 16 hodin. Potom se tyto kontaktní čočky 8 hodin perou v acetonu, načež se vysuší za hlubokého vakua.

- D) Povrchová roubovací polymerace s polymerními filmy modifikovanými a získanými podle příkladů C1 až C4 a N-vinyl-2-pyrrolidonem

Příklady D1 až D4

Polymerní filmy podle příkladů C1 až C4 se máčením, postřikováním nebo potíráním zvlhčí čerstvě destilovaným N-vinyl-2-pyrrolidonem, načež se opakovaným evakuováním a zrušením vakua přívodem dusíku zbaví kyslíku a exponují pod dusíkovou atmosférou ultrafialovým zářením rtuťové vysokotlaké výbojky (Photoresist Belichter 82420, Oriel). Filmy se potom vícekrát promyjí methanolem za účelem odstranění nepolymerovaného N-vinyl-pyrrolidonu a nevázaného homopolymeru. Filmy se potom vysuší ve vakuu a analyzují FTIR spektroskopií (pásky NVP v infračerveném spektru). Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Příklad	Doba ozařování UV-světlem	FTIR-pásky (cm^{-1})
D1	20 minut	(C=C Ar) 1510, 1600 NVP: (C=O) 1660, 1440-1470
D2	30 minut	(C=C Ar) 1510, 1600 NVP: (C=O) 1660

Tabulka (pokračování)

D3	15 minut	(C=C Ar)1600 NVP:(C=O)1660
D4	40 minut	(C=O Ar)1600 NVP:(C=O)1675,1400-1450

Ar = aromatický
NVP = N-vinylpyrrolidon

Příklad 6

Modifikace povrchu kontaktní čočky

Kontaktní čočky ošetřené postupem popsáním v příkladu C6 se ponoří do vodného roztoku akrylamidu, načez se zbaví kyslíku opakovaným evakuováním a zrušením vakua přívodem dusíku. Tyto čočky se potom ozařují pod dusíkovou atmosférou a po dobu 2 krát dvou minut rtuťovou vysokotlakou výbojkou (Photoresistbelichter 82420 Oniel, 2000 W). Kontaktní čočky se potom promyjí destilovanou vodou a vysuší za hlubokého vakua. Kontaktní čočky vykazují před (Poly-HEMA) a po uvedeném ošetření následující hodnoty pro kontaktní úhel a pro hysterezi kontaktního úhlu.

Produkt	Advancing angle	Receding angle	Hystereze
Poly-HEMA	70°	33°	44°
Kontaktní čočka z příkladu D6	54°	49°	5°

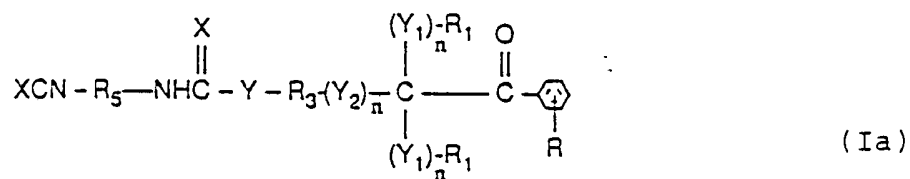
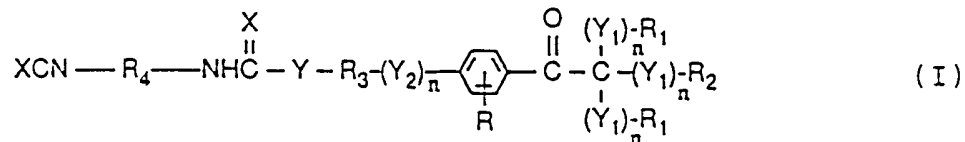
Tabulka (pokračování)

Kontaktní čočka z příkladu D6	49°	41°	8°
Kontaktní čočka	53°	48°	5°

P A T E N T O V É

N Á R O K Y

1. Sloučeniny obecného vzorce I nebo Ia



ve kterých

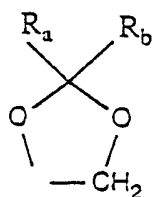
X znamená atom kyslíku,

Y znamená atom kyslíku, skupinu NH nebo skupinu NR_6 ,

Y_1 znamená atom kyslíku,

Y_2 znamená skupinu $-\text{O}-$, skupinu $-\text{O}-(\text{O})\text{C}-$, skupinu $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ nebo skupinu $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$,

- n nezávisle jeden na druhém znamená 0 nebo 1,
R znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, alkoxy-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů nebo alkyl-NH-skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů,
R₁ a R₂ nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů nebo arylovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů nebo dvě skupiny R₁-(X₁)_n- společně znamenají skupinu -(CH₂)_x- nebo skupiny R₁-(Y₁)_n- a R₂-(Y₁)_n- společně tvoří zbytek obecného vzorce



- R₃ znamená přímou vazbu nebo lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována skupinou -OH nebo/a která je případně přerušena jednou nebo více skupinami -O-, -O-C(O)- nebo -O-C(O)-O-,
R₄ znamená rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 3 až 18 uhlíkových atomů, arylenovou skupinu obsahující 6 až 10 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, aralkylenovou skupinu obsahující 7 až 18 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, cykloalkylenovou skupinu obsahující

- 3 až 8 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, skupinu $-\text{cykloalkylen}-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, ve které cykloalkylenový zbytek obsahuje 3 až 8 uhlíkových atomů a která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo skupinu $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-\text{cykloalkylen}-\text{C}_2\text{H}_2y-$, ve které cykloalkylenový zbytek obsahuje 3 až 8 uhlíkových atomů a která je nesubstituována nebo substituována alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy,
- R_5 má nezávisle stejný význam jako R_4 nebo znamená lineární alkylenovou skupinu obsahující 3 až 18 uhlíkových atomů,
- R_6 znamená lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů,
- x znamená celé číslo od 3 do 5,
- y znamená celé číslo od 1 do 6,
- R_a a R_b nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 8 uhlíkových atomů, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu,
- s výhradou spočívající v tom, že n ve skupinách $-(Y_1)_n-R_1$ znamená 0, když R_2 znamená atom vodíku, že ve vzorci I nejvýše dva Y_1 skupin $-(Y_1)_n-$ znamenají atom kyslíku a n v ostatních skupinách $-(Y_1)_n-$ znamená 0, že ve vzorci Ia nejvýše jeden Y_1 skupin $-(Y_1)_n-$ znamená atom kyslíku a n v další skupině $-(Y_1)_n-$ znamená 0 a že n ve skupině $-(Y_2)_n-$ znamená 0, když R_3 znamená přímou vazbu.

2. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých Y znamená atom kyslíku.

3. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých Y_2 znamená atom

kyslíku.

4. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo alkoxy-skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů.

5. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo alkoxy-skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy.

6. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R znamená atom vodíku.

7. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých alkylové substituenty a alkoxy-substituenty znamenají metylovou skupinu, ethylovou skupinu, methoxy-skupinu nebo ethoxy-skupinu.

8. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_1 jako lineární alkylovou skupinu znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy.

9. Sloučeniny podle nároku 8, ve kterých R_1 znamená metylovou skupinu nebo ethylovou skupinu.

10. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_1 jako arylovou skupinu znamená fenylovou skupinu.

11. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých obě skupiny

$R_1-(Y_1)_n^-$ znamenají skupinu $-(CH_2)_x^-$, ve které x znamená 4 nebo 5.

12. Sloučeniny podle nároku I, ve kterých R_2 znamená atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu.

13. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_1 znamená ethylovou skupinu nebo methylovou skupinu nebo obě skupiny $R_1-(Y_1)_n^-$ dohromady znamenají pentamethylenovou skupinu, n ve skupině $-(Y_1)_n^-R_2$ znamená 0, R_2 znamená methylovou skupinu nebo atom vodíku a R znamená atom vodíku.

14. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých ve skupině $-(Y_1)_n^-R_2$ Y_1 znamená atom kyslíku, n znamená 1 a R_2 znamená atom vodíku.

15. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých ve skupině $-(Y_1)_n^-R_2$ Y_1 znamená atom kyslíku, n znamená 1 a R_2 znamená atom vodíku a n ve skupinách $R_1-(Y_1)_n^-$ znamená 0.

16. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_3 znamená alkylenovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy.

17. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_3 znamená ethylenovou skupinu nebo R_3 znamená přímou vazbu a n ve skupině $-(Y_2)_n^-$ znamená 0.

18. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_4 znamená rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 4 až 10 uhlíkových atomů.

19. Sloučeniny podle nároku 18, ve kterých R_4 znamená 2,2-dimethyl-1,4-butylenovou skupinu, 2,2-dimethyl-1,5-pentylenovou skupinu, 2,2,3- nebo 2,2,4-trimethyl-1,5-pentylenovou skupinu, 2,2-dimethyl-1,6-hexylenovou skupinu, 2,2,3- nebo 2,2,4- nebo 2,2,5-trimethyl-1,6-hexylenovou skupinu, 2,2-dimethyl-1,7-heptylenovou skupinu, 2,2,3- nebo 2,2,4- nebo 2,2,5- nebo 2,2,6-trimethyl-1,7-heptylenovou skupinu, 2,2-dimethyl-1,8-oktylenovou skupinu, 2,2,3- nebo 2,2,4- nebo 2,2,5- nebo 2,2,6- nebo 2,2,7-trimethyl-1,8-oktylenovou skupinu.

20. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_4 jako arylenovou skupinu znamená fenylenovou skupinu, zejména fenylenovou skupinu substituovanou v poloze ortho vzhledem ke skupině XCN.

21. Sloučeniny podle nároku 20, ve kterých R_4 jako arylenovou skupinu znamená 1-methyl-2,4-fenylenovou skupinu, 1,5-dimethyl-2,4-fenylenovou skupinu, 1-methoxy-2,4-fenylenovou skupinu nebo 1-methyl-2,7-naftylenovou skupinu.

22. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_4 jako aralkylenovou skupinu znamená fenylalkylenovou skupinu, ve které alkylenový zbytek obsahuje 1 až 6 uhlíkových atomů.

23. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_4 jako cykloalkylenovou skupinu znamená cykloalkylenovou skupinu obsahující 5 nebo 6 uhlíkových atomů, která je nesubstituována nebo substituována methylovou skupinou.

24. Sloučeniny podle nároku 23, ve kterých R_4 znamená 1,3-cyklopentylenovou skupinu, 1,3- nebo 1,4-cyklohexylenovou skupinu, 4-methyl-1,3-cyklopentylenovou skupinu, 4-methyl-1,3-cyklohexylenovou skupinu, 4,4-dimethyl-1,3-cyklohexyle-

novou skupinu, 3-methyl- nebo 3,3-dimethyl-1,4-cyklohexyle-
novou skupinu, 3,5-dimethyl-1,3-cyklohexylenovou skupinu ne-
bo 2,4-dimethyl-1,4-cyklohexylenovou skupinu.

25. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_4 jako skupinu
-cykloalkylen- C_yH_{2y} - znamená skupinu -cyklohexylen- C_yH_{2y} -,
která je nesubstituována nebo substituována 1 až 3 alkylovými
skupinami obsahujícími po 1 až 4 uhlíkových atomech.

26. Sloučeniny podle nároku 25, ve kterých skupina $-C_yH_{2y}-$
znamená methylenovou skupinu.

27. Sloučeniny podle nároku 23, ve kterých R_4 znamená
cyklopent-1-yl-3-methylenovou skupinu, 3-methylcyklopent-1-yl-
3-methylenovou skupinu, 3,4-dimethylcyklopent-1-yl-3-methyle-
novou skupinu, 3,4,4-trimethylcyklopent-1-yl-3-methylenovou
skupinu, cyklohex-1-yl-3- nebo -4-methylenovou skupinu, 3- nebo
4- nebo 5-methylcyklohex-1-yl-3- nebo -4-methylenovou skupinu,
3,4- nebo 3,5-dimethylcyklohex-1-yl-3- nebo -4-methylenovou
skupinu, 3,4,5- nebo 3,4,4- nebo 3,5,5-trimethylcyklohex-1-
yl-3- nebo -4-methylenovou skupinu.

28. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_4 jako skupinu
 $-C_yH_{2y}$ -cykloalkylen- $-C_yH_{2y}$ - znamená skupinu $-C_yH_{2y}$ -cyklohexylen-
 $-C_yH_{2y}$ -, která je nesubstituována nebo substituována 1 až 3
alkylovými skupinami obsahujícími po 1 až 4 uhlíkových ato-
mech.

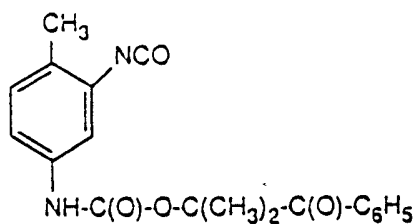
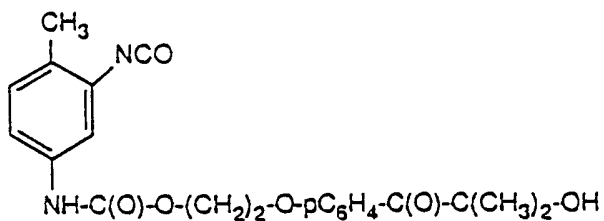
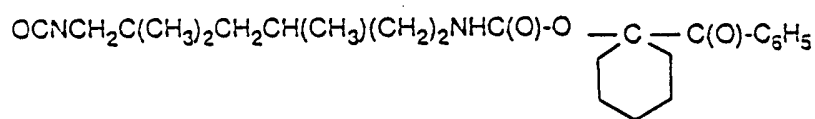
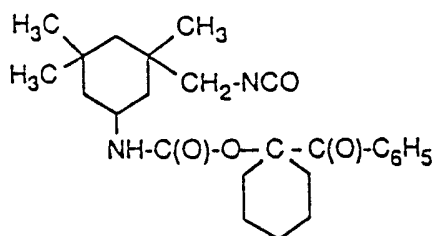
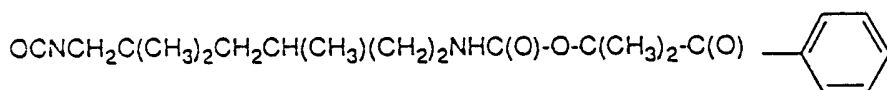
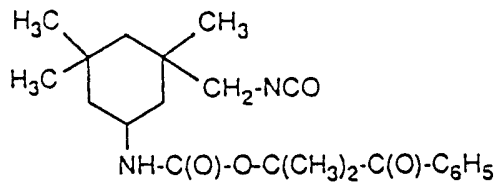
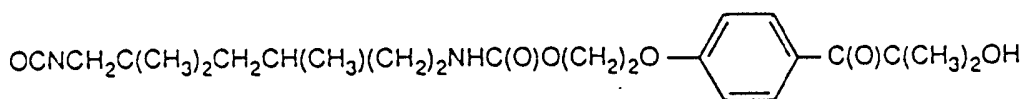
29. Sloučeniny podle nároku 28, ve kterých skupina $-C_yH_{2y}-$
znamená methylenovou skupinu.

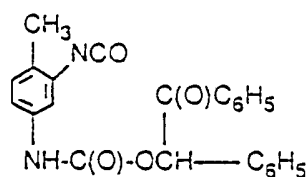
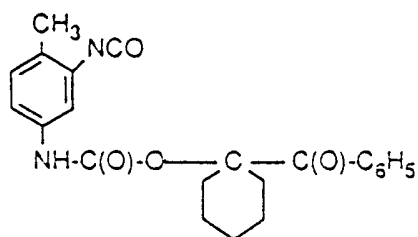
30. Sloučeniny podle nároku 28, ve kterých R_4 znamená cyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenovou skupinu, 3- nebo 4- nebo 5-methylcyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenovou skupinu, 3,4- nebo 3,5-dimethylcyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenovou skupinu, 3,4,5- nebo 3,4,4- nebo 3,5,5-trimethylcyklohexan-1,3- nebo -1,4-dimethylenovou skupinu.

31. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých, R_5 jako lineární alkylenovou skupinu znamená alkylenovou skupinu obsahující 3 až 12 uhlíkových atomů.

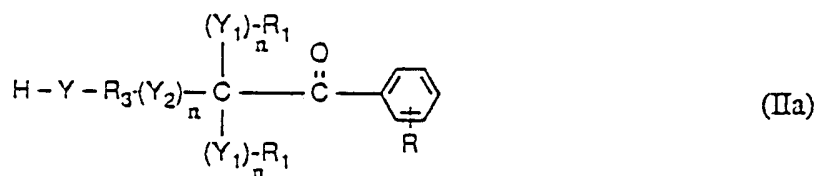
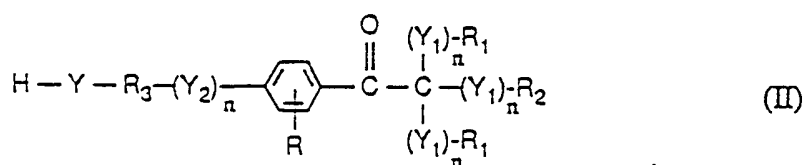
32. Sloučeniny podle nároku 1, ve kterých R_4 a R_5 znamenají alkylenovou skupinu, která je rozvětvena v poloze alfa nebo zejména v poloze beta vzhledem ke skupině XCN nebo cyklické uhlovodíkové zbytky, které jsou substituovány, jak již bylo definováno, v alespoň jedné poloze alfa.

33. Sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I a Ia, ve kterých ve skupinách $R_1-(Y_1)_n-$ n znamená 0,
 X, Y a Y_2 a Y_1 ve skupině $R_2-(Y_1)_n-$ vždy znamenají atom kyslíku, n ve skupině $R_2-(Y_1)_n-$ znamená 0 nebo 1, R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo fenylovou skupinu nebo skupiny $R_1-(Y_1)_n-$ společně znamenají tetramethylenovou nebo pentamethylenovou skupinu, R_2 znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo atom vodíku, R znamená atom vodíku, n ve skupině $-(Y_2)_n-$ znamená 0 nebo 1, R_3 znamená lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 2 až 4 uhlíkové atomy nebo znamená přímou vazbu, přičemž n ve skupině $-(Y_2)_n-$ znamená 0, R_4 znamená rozvětvenou alkylenovou skupinu obsahující 5 až 10 uhlíkových atomů, fenylenovou skupinu nebo fenylenovou skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami, benzylenovou skupinu nebo benzylenovou skupinu substituovanou 1 až 3 methylovými skupinami, cyklohexylenovou skupinu nebo





36. Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce I a Ia, v y-
z n a č e n ý t í m , že se sloučenina obecného vzorce II nebo
IIa



ve kterých Y, Y₁, Y₂, R, R₁, R₂, R₃ a n mají výše uvedené
významy v nároku 1, uvede v reakci v inertním organickém
rozpuštědle s diisokyanátem obecného vzorce III nebo IIIa
nebo s tímto diisokyanátem mono-opatřeným závěrnou skupinou

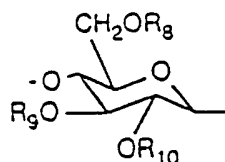
39. Oligomery a polymery podle nároku 37, tvořené přírodními nebo syntetickými oligomery a polymery s H-aktivními skupinami.

40. Oligomery a polymery podle nároku 39 z množiny zahrnující cyklodextriny, škroby, kyselinu hyaluronovou, deacetylovanou kyselinu hyaluronovou, chitosan, trehalosu, celobiosu, maltotriosu, maltohexaosu, chitohexaosu, agar, chitin 50, amylosu, glukany, heparin, xylan, pektin, galaktan, glyosaminoglykany, dextran, aminovaný dextran, celulosu, hydroxyalkylcelulosy, karboxyalkylcelulosy, heparin, fukoidan, chondroinsulfát, sulfatované polysacharidy, mukopolysacharidy, želatina, kolagen, albumin, vaječný albumin, bilirubin, globulin, keratin, fibronektin, vitronektin, pepsin, trypsin a lysozym.

41. Oligomery a polymery podle nároku 39 tvořené syntetickými oligomery a polymery z množiny zahrnující zmydlněné polymery vinylesterů nebo vinyletherů (polyvinylalkohol), hydroxylované polydiolefiny, jako například polybutadien, polyisopren nebo chloropren, kyselinu polyakrylovou, kyselinu polymethakrylovou, polyakryláty, polymethakryláty, polyakrylamidy nebo polymethakrylamidy s hydroxyalkyl- nebo aminoalkylovými zbytky v esterové skupině nebo amidové skupině, polysiloxany s hydroxyalkyl- nebo aminoalkylovými skupinami, polyethery z epoxidů nebo glycidylových sloučenin a diolů, polyvinylfenoly nebo kopolymery vinylfenolů a olefinických komonomerů, jakož i kopolymery alespoň jednoho monomeru z množiny zahrnující vinylalkohol, akryláty obsahující hydroxyalkylové nebo aminoalkylové skupiny, methakryláty, akrylamid, methakrylamid, kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou, hydroxylované diolefiny s ethylenicky nenasycenými komonomery, jakými jsou například vinylpyrrolidon, akrylonitril, olefiny, diolefiny, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylfluorid, vinylidenufluorid, styren, alfa-methylstyren, vinylethery a vinylestery, a dále polyoxaalkyleny s koncovými skupinami OH nebo

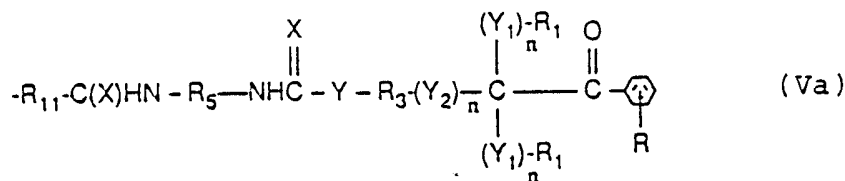
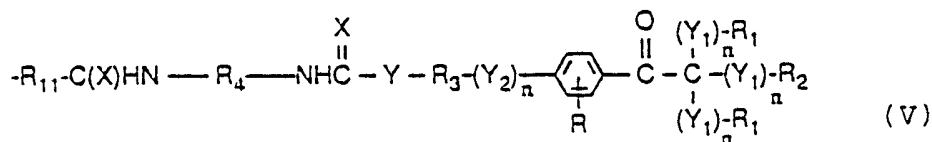
aminoalkyloxy-skupinami.

42. Oligomery a polymery podle nároku 39, tvořené cyklo-dextriny s celkem 6 až 8 glukosovými strukturálními jednotkami tvořícími kruh nebo hydroxyalkyl- nebo aminoalkylderiváty nebo glukoso- nebo maltoso-substituovanými deriváty, přičemž alespoň jedna strukturální jednotka odpovídá obecnému vzorci XVI



(XVI)

ve kterém R₈, R₉ a R₁₀ nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, acylovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, hydroxyalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo aminoalkylovou skupinu obsahující 2 až 10 uhlíkových atomů a alespoň jeden ze zbytků R₈, R₉ a R₁₀ znamená zbytek obecného vzorce V nebo/a Va

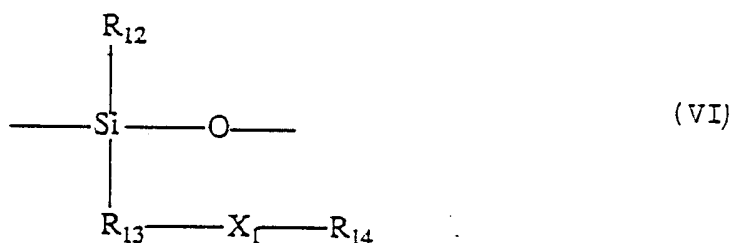


ve kterých R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Y, Y₁, Y₂ a n mají výše uvedené významy v nároku 1 a R₁₁ znamená přímou vazbu, skupinu -(alkylen-O)- obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo skupinu -(alkylen-NH)- obsahující 2 až 10 uhlíkových atomů.

43. Oligomery a polymery podle nároku 41, tvořené oligo- a polysiloxany se skupinami OH nebo NH₂ v koncových skupinách nebo bočních řetězcích, jejichž H-atomy jsou substituované fotoiniciátorem podle nároku 1.

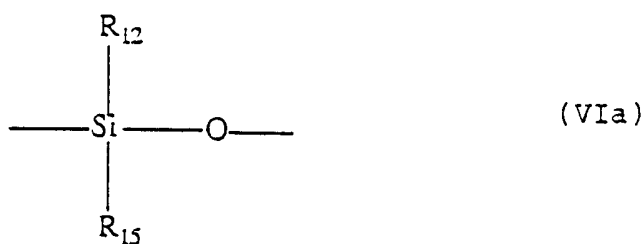
44. Oligomery a polymery podle nároku 43, tvořené oligomery a polymery, které obsahují

a) 5 až 100 mol.% strukturních prvků obecného vzorce VI

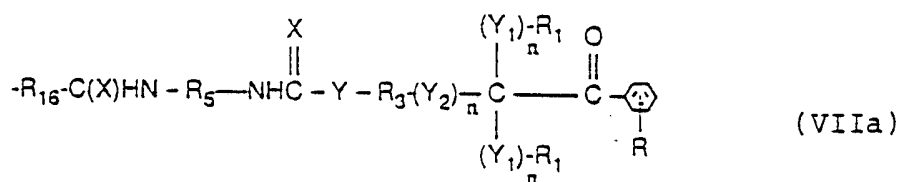
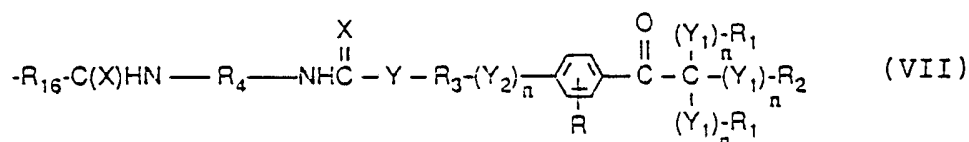


a

b) 95 až 0 mol.% strukturních prvků obecného vzorce VIa



vztaženo na oligomer nebo polymer, přičemž v uvedených vzorcích R_{12} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a případně substituovanou fluorem, vinylovou skupinu, allylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, výhodně methylovou skupinu, R_{13} znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, výhodně 1,3-propylenovou skupinu, R_{15} má význam uvedený pro R_{12} nebo znamená skupinu $-R_{13}-X_1-H$ nebo skupinu $-R_{13}-X_1-R_{16}-H$, X_1 znamená skupinu $-O-$ nebo skupinu $-NH-$ a R_{14} znamená zbytek obecného vzorce VII nebo VIIa



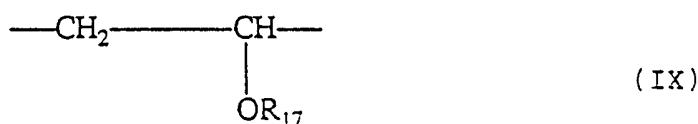
ve kterých R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 a n mají významy uvedené v nároku 1 a R_{16} znamená přímou vazbu nebo skupinu $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$, ve které r znamená 0 nebo celé číslo od 1 do 4.

45. Oligomery a polymery podle nároku 43, tvořené oligomerními nebo polymerními siloxany obecného vzorce VIII

ve kterých $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ a n mají výše uvedené významy v nároku 1 a R_{16} znamená přímou vazbu nebo skupinu $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$, ve které r znamená 0 nebo celé číslo od 1 do 4.

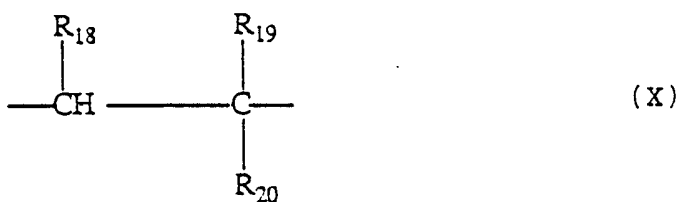
46. Oligomery a polymery podle nároku 41, tvořené oligomery a polymery, které obsahují

a) 5 až 100 mol.% strukturních jednotek obecného vzorce IX

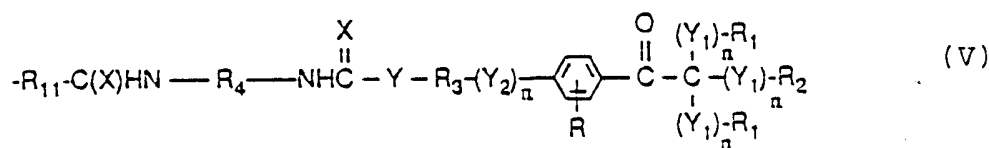


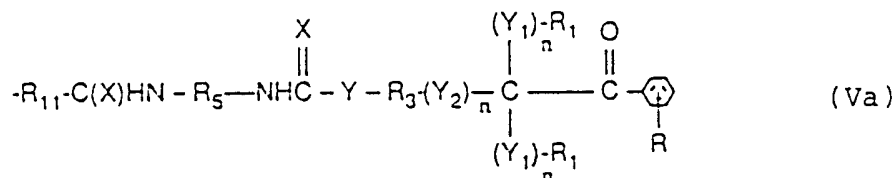
a

b) 95 až 0 mol.% strukturních jednotek obecného vzorce X



ve kterých R_{17} znamená zbytek obecného vzorce V nebo Va

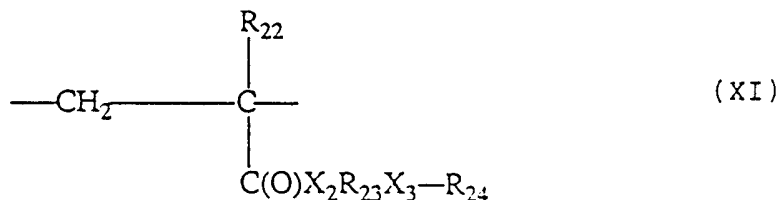




ve kterých R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Y, Y₁, Y₂ a n mají výše uvedené významy v nároku 1 a R₁₁ znamená přímou vazbu, skupinu -(alkyle-O)-obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo skupinu -(alkylen-NH)- obsahující 2 až 10 uhlíkových atomů, R₁₈ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, skupinu -COOR₂₁ nebo skupinu -COO⁻, R₁₉ znamená atom vodíku, fluor, chlor, skupinu CN nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a R₂₀ znamená atom vodíku, skupinu OH, skupinu R₁₁-H, atom fluoru, atom chloru, skupinu CN, skupinu R₂₁-O-, alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, skupinu -COO⁻, skupinu -COOR₁₀, skupinu -OCO-R₁₀, methylfenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž R₂₁ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 18 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 7 uhlíkových atomů, alkylycykloalkylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů a cykloalkylový zbytek obsahuje 5 až 7 uhlíkových atomů, fenylovou skupinu, alkylyfenylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů, benzylovou skupinu nebo alkylybenzylovou skupinu, ve které alkylový zbytek obsahuje 1 až 12 uhlíkových atomů.

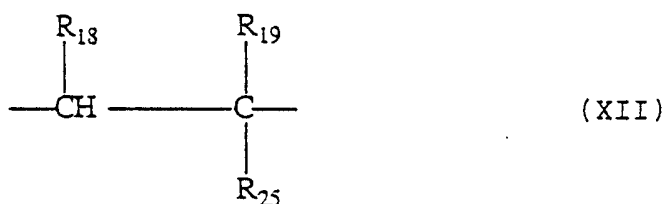
47. Oligomery a polymery podle nároku 41, tvořené oligomery a polymery, které obsahují

- a) 5 až 100 mol.% strukturních jednotek obecného vzorce
XI



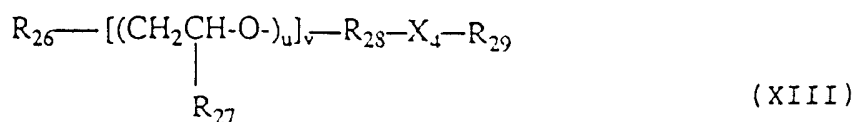
a

- b) 95 až 0 mol.% strukturních jednotek obecného vzorce
XII



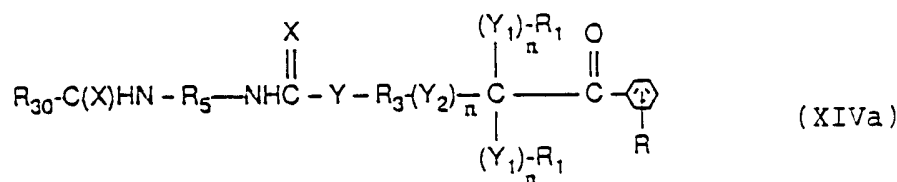
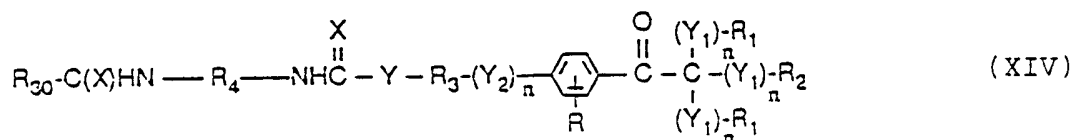
ve kterých R_{22} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, X_2 a X_3 nezávisle jeden na druhém znamenají skupinu $-\text{O}-$ nebo skupinu $-\text{NH}-$, R_{23} znamená skupinu $-(\text{CH}_2)_c-$ a c znamená celé číslo od 2 do 12, výhodně 2 až 6, R_{24} znamená zbytek obecného vzorce VII nebo VIIa, R_{18} a R_{19} mají významy uvedené v nároku 46 a R_{25} má stejný význam jako R_{20} nebo znamená skupinu $-\text{C(O)X}_2\text{R}_{23}\text{X}_3\text{H}$.

48. Oligomery a polymery podle nároku 41, tvořené polyoxaalkylenoxidy obecného vzorce XIII se stejnými nebo různými opakujícími se strukturními jednotkami $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_{27})-\text{O}-$

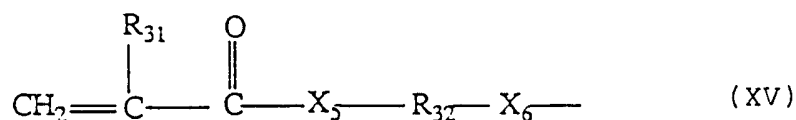


ve kterém R_{26} znamená skupinu $R_{29}-X_4-$ nebo v-mocný zbytek alkoholu nebo polyolu s 1 až 20 uhlíkovými atomy, R_{27} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů, výhodně alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a obzvláště výhodně methylovou skupinu, R_{28} společně s X_4 znamená přímou vazbu nebo R_{28} znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 uhlíkových atomů, výhodně alkylenovou skupinu obsahující 3 až 6 uhlíkových atomů a obzvláště výhodně 1,3-propylenovou skupinu, X_4 znamená skupinu $-O-$ nebo skupinu $-NH-$, R_{29} znamená zbytek obecného vzorce VII nebo VIIa, u znamená číselnou hodnotu od 3 do 10 000 a v znamená celé číslo od 1 do 6.

49. Sloučeniny obecného vzorce XIV nebo XIVa



ve kterých X, Y, Y₁, Y₂, R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a n mají výše uvedené významy v nároku 1 a R₃₀ znamená zbytek obecného vzorce XV



ve kterém R₃₁ znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, R₃₂ znamená rozvětvenou nebo lineární alkylenovou skupinu obsahující 2 až 12 uhlíkových atomů a X₅ a X₆ nezávisle jeden na druhém znamená skupinu -O- nebo skupinu -NH-.

50. Radiačně citlivá kompozice, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje

a) alespoň jednu ethylenicky nenasycenou fotopolymerovatelnou nebo fotozesíťovatelnou sloučeninu

a

b) účinné iniciační množství alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, Ia, XIV, XIVa nebo oligomeru nebo polymeru se strukturními prvky vzorců IV a IVa.

51. Radiačně citlivá kompozice podle nároku 50, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje sloučeniny složky b) v množství od 0,001 do 70 % hmotnosti, vztaženo na skožku a).

52. Materiál, v y z n a č e n ý t í m, že sestává z

a) anorganického nebo organického substrátu, na jehož po-

vrchu je vázána b) jako iniciátor alespoň jedna sloučenina obecného vzorce I nebo Ia definovaná v nároku 1, která je pevně vázána k substrátu přes O-atomy, S-atomy, N-alkylskupiny obsahující po 1 až 6 uhlíkových atomech nebo NH-skupiny a isokyanátovou skupinu fotoiniciátorů.

53. Materiál podle nároku 52, v y z n a č e n ý t í m , že je tvořen transparentním organickým základovým materiálem, u kterého se jedná o oftalmické tvarové tělísko, zejména o kontaktní čočku.

54. Materiál podle nároku 52, v y z n a č e n ý t í m , že navíc na vrstvě fotoiniciátoru obsahuje c) tenkou vnější polymerní vrstvu, která je získána nanesením tenké vrstvy fotopolymerovatelné ethylenicky nenasycené látky na povrch substrátu opatřený zbytky fotoiniciátoru a polymerací vrstvy ethylenicky nenasycené látky ozářením, výhodně ultrafialovým světlem.

55. Materiál podle nároku 54, v y z n a č e n ý t í m , že se jedná o kontaktní čočku.

56. Způsob modifikace povrchů anorganických nebo organických substrátů, které obsahují H-aktivní HO-skupiny, HS-skupiny, -HN-alkylové skupiny obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo -NH₂-skupiny, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje

a) nanesení tenké vrstvy iniciátoru tvořeného alespoň jednou sloučeninou I a Ia na substrát,

b) vázání fotoiniciátoru za případného zahřívání ovrstveného materiálu a odstranění přebytečného fotoiniciátoru promytím,

c) nanesení tenké vrstvy fotopolymerovatelné ethylenicky nenasycené látky na povrch substrátu opatřený zbytky fotoiniciátoru a

d) polymeraci vrstvy ethylenicky nenasycené látky ozářením, výhodně ultrafialovým zářením.

57. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že sestává z a) transparentního organického základového materiálu s funkčními skupinami a b) tenké povrchové vrstvy sestávající z b1) alespoň jednoho fotoiniciátoru obecného vzorce I nebo Ia a b2) roubovaného polymeru, vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

58. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 37 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

59. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 38 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

60. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 39 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

61. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahu-

je oligomer nebo polymer podle nároku 40 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

62. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 41 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

63. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 42 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

64. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 43 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

65. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 44 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

66. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 45 a tenkou vnější

vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

67. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 46 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

68. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 47 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

69. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer podle nároku 48 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

70. Kontaktní čočka, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje oligomer nebo polymer ze sloučeniny podle nároku 49 a tenkou vnější vrstvu, nacházející se alespoň na části povrchu, sestávající z roubovaného polymeru a vytvořenou fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

71. Polymer připravený fotopolymerací nebo fotozesítním kompozice podle nároku 50.

72. Polymer podle nároku 71, na jehož povrchu je nanesena

tenká vrstva roubovaného polymeru vytvořená fotopolymerací netěkavého nebo nesnadno těkavého olefinu.

73. Oftalmické tvarové tělísko, zejména kontaktní čočka, v y z n a č e n é t í m , že je vytvořeno z polymeru podle nároku 72.

Zastupuje :

Anotace

Název vynálezu: Funkčně modifikované fotoiniciátory, jejich makromery a jejich použití

~~Vynález se týká~~ Sloučeniny obecného vzorce I nebo Ia, kde ve kterých X znamená O, Y znamená O, NH nebo NR₆, Y₁ znamená je O, Y₂ znamená -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- nebo -O-C(O)-O-, n ~~ne~~ je závisle jeden na druhém znamená 0 nebo 1, R znamená H, C₁-C₁₂-alkylovou skupinu, C₁-C₁₂-alkoxy skupinu nebo C₁-C₁₂-alkyl-NH skupinu, R₁ a R₂ nezávisle jeden na druhém znamenají H, lineární nebo rozvětvenou C₁-C₈-alkylovou skupinu, C₁-C₈-hydroxyalkylovou skupinu nebo C₆-C₁₀-arylovou skupinu nebo dvě skupiny R₁-(Y₁)_n společně znamenají skupinu -(CH₂)_x nebo skupiny R₁-(Y₁)_n a R₂-(Y₁)_n společně znamenají zbytek Ib, R₃ znamená přímou vazbu nebo lineární nebo rozvětvenou C₁-C₈-alkylenovou skupinu, která je nesubstituována nebo substituována skupinou -OH nebo/a která je případně přerušena jednou nebo více skupinami -O-, -O-C(O)- nebo -O-C(O)-O-, R₄ znamená je C₃-C₁₈-alkylenovou skupinu, C₆-C₁₀-arylenovou skupinu, který je nesubstituován nebo substituován C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, nebo C₇-C₁₈-aralkylenovou skupinu, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, C₃-C₈-cykloalkylenovou skupinu, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, C₃-C₈-cykloalkylen-C_YH_{2Y}-skupinu, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, nebo -C_YH_{2Y}-(C₃-C₈-cykloalkylen)-C_YH_{2Y}-skupinu, která je nesubstituována nebo substituována C₁-C₄-alkylovou skupinou nebo C₁-C₄-alkoxy-skupinou, R₅ má nezávisle stejný význam jako R₄ nebo znamená lineární C₃-C₁₈-alkylenovou skupinu, R₆ znamená lineární nebo rozvětvenou C₁-C₆-alkylovou skupinu, x znamená celé číslo od 3 do 5, y je znamená celé číslo od 1 do 6, R_a a R_b nezávisle jeden na druhém znamenají H, C₁-C₈-alkylovou skupinu, C₃-C₈-cykloalky-

lovou skupinu, benzylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, s výhradou spočívající v tom, že n ve skupinách $-(Y_1)_n-R_1$ znamená 0, když R_2 znamená H, že ve vzorci I nejvýše dva Y_1 ve skupinách $-(Y_1)_n$ znamenají 0 a n v ostatních skupinách $-(Y_1)_n$ znamená 0, že ve vzorci Ia nejvýše jeden Y_1 skupin $-(Y_1)_n$ znamená 0 a n ve druhé skupině $-(Y_1)_n$ znamená 0 a že n ve skupině $-(Y_2)_n$ znamená 0, když R_3 znamená přímou vazbu,

~~Uvedené sloučeniny~~ jsou fotoiniciátory, které mohou být funkčně modifikovány ethylenickými skupinami nebo mohou být vázány na H-aktivní látky, například za účelem modifikace povrchů fotopolymerovatelnými látkami.

jiroslav