

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

G02B 1/04

C08F230/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95196633.2

[43]公开日 1997年12月24日

[11] 公开号 CN 1168723A

[22]申请日 95.11.22

[30]优先权

[32]94.12.5 [33]US[31]08 / 349,646

[86]国际申请 PCT / EP95 / 04603 95.11.22

[87]国际公布 WO96 / 18122 英 96.6.13

[85]进入国家阶段日期 97.6.5

[71]申请人 诺瓦蒂斯有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 J·R·罗伯逊 C·R·艾伦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 适于眼科用途的含硅氧烷的聚合物

[57]摘要

公开了在基本没有另外的交联剂的情况下,由聚亚烷基二醇的二(甲基丙烯酸酯)和含至多20个硅原子的乙烯基活性硅氧烷形成的共聚物。这类共聚物可以包含亲水性改良单体。优选的硅氧烷是TRIS(即:3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷),优选的聚亚烷基二醇是聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。这类共聚物因其具有优良的耐久性和高的氧气渗透性而特别适用于制备软质隐形眼镜。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种具有高的氧气渗透性、眼睛生物相容性和视觉清晰度的共聚物，所述的共聚物由下述单体形成：

- 5 (a) 50 ~ 95 % 重量含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷；和
(b) 5 ~ 50 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇，

其中所述的共聚物是在基本没有另外的交联剂的情况下形成的。

2. 权利要求 1 的共聚物，其中所述的乙烯基活性硅氧烷含 10 个以下硅原子。

10 3. 权利要求 1 的共聚物，其中所述的乙烯基活性硅氧烷含 7 个以下硅原子。

4. 权利要求 3 的共聚物，其中所述的乙烯基活性硅氧烷选自 3 - 甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、3 - 甲基丙烯酰氧基丙基二(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷、3 - 甲基丙烯酰氧基丙基 - 五甲基二硅氧烷及其混合物。

15 5. 权利要求 4 的共聚物，其中所述的乙烯基活性硅氧烷是 3 - 甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷 (TRIS)。

20 6. 权利要求 1 的共聚物，其中所述的二乙烯基聚亚烷基二醇选自聚乙二醇的二(甲基丙烯酸酯)、聚丙二醇的二(甲基丙烯酸酯)、联苯乙烯-封端的聚乙二醇、联苯乙烯-封端的聚丙二醇、1,4 - 丁二醇的二(甲基丙烯酸酯)及其组合。

7. 权利要求 6 的共聚物，其中所述的二乙烯基聚亚烷基二醇是聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。

8. 权利要求 6 的共聚物，其中所述的二乙烯基聚亚烷基二醇的重均分子量为 425 ~ 4000。

25 9. 权利要求 1 的共聚物，它包含：

(a) 50 ~ 95 % 重量含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷；

(b) 5 ~ 49 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇，和

1 ~ 40 % 重量亲水单体。

30 10. 权利要求 9 的共聚物，其中所述的亲水单体选自二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2 - 羟乙基酯、N - 乙烯基吡咯烷酮、单甲基丙烯酰基代的聚乙二醇、单甲基丙烯酰基代的聚丙二醇及其混合物。

11. 权利要求 1 的共聚物，它包含：

- (a) 50 ~ 95 % 重量含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷;
- (b) 5 ~ 49 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇, 和
1 ~ 40 % 重量疏水单体。
12. 权利要求 11 的共聚物, 其中所述的疏水单体选自甲基丙烯酸甲酯、乙烯基活性氟化单体、苯乙烯基单体、甲基丙烯酸异冰片基酯及其混合物。
13. 权利要求 1 的共聚物, 它包含 60 ~ 80 % 重量所述的乙烯基硅氧烷和 20 ~ 40 % 重量所述的二乙烯基聚亚烷基二醇。
14. 由下述单体成型的亲水隐形眼镜:
- 10 (a) 50 ~ 95 % 重量含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷; 和
(b) 5 ~ 50 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇,
其中所述隐形眼镜是在基本没有另外的交联剂的条件下成型的。
15. 权利要求 14 的隐形眼镜, 它是由下述单体成型的:
- 15 (a) 50 ~ 95 % 重量 3 - 甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷
氧基)硅烷; 和
(b) 5 ~ 50 % 重量聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。
16. 权利要求 14 的隐形眼镜, 它主要由下述组成:
- (a) 50 ~ 95 % 重量含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷;
- (b) 5 ~ 49 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇, 和
- 20 (c) 1 ~ 40 % 重量亲水性改良剂。
17. 一种在基本没有另外的交联剂的条件下制备软质隐形眼镜的方法, 该方法包括下述步骤:
- (a) 在基本没有另外的交联剂的条件下, 使含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷与二乙烯基聚亚烷基二醇接触, 由此形成一种预聚合
- 25 混合物;
- (b) 在足以使聚亚烷基二醇和硅氧烷在基本没有另外的交联剂的情况下发生共聚作用的条件下, 将所述的预聚合混合物和聚合引发剂置于隐形眼镜模具中; 和
- (c) 在基本没有交联剂的条件下, 使所述的聚亚烷基二醇和所述的
- 30 的硅氧烷进行共聚, 并且使所述的共聚作用进行一段足以制成隐形眼镜的时间。
18. 权利要求 17 的方法, 其中所述的乙烯基活性硅氧烷含 10 个以

下硅原子。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述的乙烯基活性硅氧烷含 7 个以下硅原子。

20. 权利要求 19 的方法，其中所述的乙烯基活性硅氧烷选自 3 - 甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷、3 - 甲基丙烯酰氧基丙基二（三甲基甲硅烷氧基）甲基硅烷、3 - 甲基丙烯酰氧基丙基 - 五甲基二硅氧烷及其混合物，和

所述的聚亚烷基二醇选自聚乙二醇的二（甲基丙烯酸酯）、聚丙二醇的二（甲基丙烯酸酯）、联苯乙烯-封端的聚乙二醇、联苯乙烯-封端的聚丙二醇、1,4 - 丁二醇的（甲基丙烯酸酯）及其组合。

21. 权利要求 20 的方法，其中所述的乙烯基活性硅氧烷是 3 - 甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷（TRIS），所述的聚亚烷基二醇是聚丙二醇。

22. 权利要求 17 的方法，其中所述的共聚产物包含：

(a) 50 ~ 95 % 重量含至多 10 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷；和
(b) 5 ~ 50 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇。

23. 权利要求 17 的方法，该方法还包括将亲水单体或疏水单体加入到所述预聚合混合物中的步骤，以便改善所述隐形眼镜的亲水性。

说明书

适于眼科用途的含硅氧烷的聚合物

5 本发明涉及适于成型隐形眼镜的聚合物。更具体地说，本发明涉及适用于制造软质隐形眼镜的有机硅氧烷-聚亚烷基二醇共聚物。

10 隐形眼镜一般可以分为两类。第一类是硬质隐形眼镜，它是随着聚甲基丙烯酸甲酯透镜的出现于 20 世纪 40 年代有影响地研制出来的。硬质隐形眼镜虽然具有某些优良性能，但是对消费者而言舒适性通常较差。第二类是软质隐形眼镜，它主要是作为发现聚-HEMA，即聚甲基丙烯酸 2-羟乙基酯的结果，开发出来的。虽然软质隐形眼镜改善了患者舒适性，但是这类透镜存在耐久性方面的问题。另外，软质透镜通常要求高含水量，以便获得足够的氧气渗透性，在长期配戴中保持角膜健康。

15 软质隐形眼镜的一个目标是高的氧气渗透性。因为角膜通过吸收泪膜中的氧来补充所消耗的氧，而泪膜的氧来自周围空气，所以要求隐形眼镜具有高的氧气渗透性。除非透镜具有足够的透氧性，否则覆盖角膜的隐形眼镜就会使供给角膜的氧减少。因此，人们一直尽力致力于生产软质的、具有高的氧气渗透性的隐形眼镜。

20 采用聚硅氧烷材料，特别是聚二甲基硅氧烷，改善了氧气渗透性。但是这些材料本来就是不可湿的，或者是疏水的。因为聚硅氧烷的疏水性不利于患者的舒适性，所以使聚硅氧烷与亲水材料共聚来生产隐形眼镜。

25 在发明人雷波叶夫和辛格的欧洲专利申请 A2 - 108,886 中，公开了一个适于成型硬质隐形眼镜的聚硅氧烷共聚物材料的实例。该文献公开了一种硬质隐形眼镜材料，即下述 (a)、(b) 和 (c) 的共聚物，其中 (a) 是 15 ~ 40 % 三(三甲基甲硅烷氧基)甲基丙烯氧基丙基硅烷(即: TRIS)，(b) 是 10 ~ 80 % 交联剂，(c) 是至多 60 % 链烷醇酯和/或亲水单体。

30 在发明人谬勒和普兰克的欧洲专利申请 A2 - 493, 320 中，公开了一个适于成型软质隐形眼镜的聚硅氧烷共聚物材料的实例。该文献公开了一种软质隐形眼镜材料，即下述 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的共聚产物，其中 (a) 是 15 ~ 69.9 % 乙烯基-远整聚醚，(b) 是 30 ~

84.9 % 氟化烯键不饱和单体，含硅氧烷的烯键不饱和单体或其混合物，
(c) 是至多 40 % 另一种烯键不饱和单体，(d) 是 0.1 ~ 10 % 多烯键
不饱和共聚单体 (即：交联剂)。乙烯基-远整聚醚可以包括聚环氧乙
烷或聚环氧丙烷。优选的 (b) 单体之一是三 (三甲基甲硅烷氧基-甲
5 硅烷基) 丙基 (甲基丙烯酸酯) (即：TRIS)。

在软质隐形眼镜成型中，由于采用硅氧烷 (如 TRIS) 而产生的一个
问题是，为增加聚合物的耐久性，聚合材料包含交联剂。这类交联剂的
加入降低了透镜的氧气渗透性 (Dk)。因此，仍然需要具有增加氧气渗
透性，并提供优良的患者舒适性的软质隐形眼镜。

10 本发明的一个目的是提供一种适于成型具有高的氧气渗透性、优良
亲水性、优良耐久性、优良的视觉清晰度和患者舒适性的软质隐形眼镜
的聚合物材料。

本发明的另一个目的是提供一种在基本没有加入的交联剂的条件下
制造能保持高的氧气渗透性和优良耐久性的软质隐形眼镜的方法。

15 本发明的一个实施方案是一种具有优良耐久性、高的氧气渗透性、
眼睛生物相容性、优良光学清晰度和优良亲水性的共聚物。该共聚物是
在没有或基本没有另外的交联剂的条件下从一种单体混合物形成的，该
混合物包括 (a) 50 ~ 95 % 重量含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧
烷和 (b) 5 ~ 50 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇。在这里，“另外的交
20 联剂”这个词在某种意义上理解为，它指的是除了乙烯基活性硅氧烷和
二乙烯基聚亚烷基二醇以外的交联剂。共聚物可以包括亲水性改良剂，
例如疏水物和亲水物，以便适当地将亲水性减少到所需要的水平。优选
的乙烯基活性硅氧烷是 3-甲基丙烯酰氧基丙基三 (三甲基甲硅烷氧基)
硅烷，优选的二乙烯基聚亚烷基二醇是聚丙二醇二 (甲基丙烯酸酯)。

25 本发明的另一个实施方案是由上述共聚物成型的亲水 (软质) 隐形
眼镜。该隐形眼镜优选含有 10 ~ 50 % 重量水。

本发明的再一个实施方案是一种在基本没有加入的交联剂的条件下
成型软质隐形眼镜的方法。该方法包括：首先，在基本没有另外的交联
剂的条件下形成含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷和二乙烯基聚
30 亚烷基二醇的混合物。将该混合物置于在足以使硅氧烷和聚亚烷基二醇
单体聚合的条件下的隐形眼镜模具中，从而成型软质隐形眼镜。

本发明的一个实施方案是一种具有机械耐久性、氧气渗透性和视觉

清晰度的优良平衡的共聚物。因为这种聚合材料具有这些优良的性能，所以可用于制造视力校正器件，优选用于隐形眼镜。本发明的另一个实施方案是由硅氧烷/聚亚烷基二醇共聚物成型的软质隐形眼镜。本发明的聚合材料或隐形眼镜的 Dk 优选为至少 70，更优选 Dk 为至少 75，甚至更优选 Dk 为至少 78，最优选 Dk 为至少 80。本发明的第三个实施方案是一种成型具有高的氧气渗透性的隐形眼镜的方法。

制备本发明的共聚物所需要的单体包括 (A) 一种或一种以上含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷和 (B) 一种或一种以上二官能聚亚烷基二醇单体。乙烯基活性硅氧烷的单体重量百分数可为约 50 ~ 95%，更优选为约 60 ~ 80%；聚亚烷基二醇的重量百分数为约 5 ~ 50%，更优选为约 20 ~ 40%。

在一个实施方案中，共聚物包括一种或一种以上亲水性改良剂，例如在美国专利申请 4,921,956 (莫罗克等人) 中公开的亲水性改良剂，该文引入本文作为参考。共聚物中可以包含的亲水性改良剂为约 0.5 ~ 40% 重量，优选约 1 ~ 40% 重量，更优选约 1 ~ 30% 重量。在这种改良剂存在的情况下，二乙烯基聚亚烷基二醇单体的上限为约 49.5% 重量，更优选为约 49% 重量。

有利的是，含硅氧烷的单体和聚亚烷基二醇在没有加入的交联剂的条件下完成共聚作用。虽然二官能聚亚烷基二醇本身可以起交联剂的作用，但是聚亚烷基二醇主要是用来与乙烯基活性硅氧烷共聚。通过在基本没有另外的交联剂的条件下聚合，本发明制造了氧气渗透性 (Dk) 增加的隐形眼镜，与需要加入交联剂的现有技术方法比较，对耐久性没有不利的影 响。优选的是，本发明的方法完全不用外加的交联剂。

含硅氧烷的单体 (A)：本文使用的“乙烯基-活性硅氧烷”指的是具有硅氧烷基团和乙烯基基团 (不饱和碳-碳双键) 的，能与其他活性基团反应与一个碳原子形成化学键的单体、低聚物或大分子单体。按照本发明所使用的乙烯基活性硅氧烷包括含少于约 20 个硅原子的、优选少于约 10 个硅原子的、更优选少于 7 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷。这类乙烯基活性硅氧烷的实例包括，但不限于，3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基-二(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷和 3-甲基丙烯酰氧基丙基-五甲基二硅氧烷及其混合物。特别优选的乙烯基活性硅氧烷是 3-甲基丙烯酰氧基丙基

三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷[化学文摘序号 17096 - 07 - 0], 也称作 TRIS。

5 二官能聚亚烷基二醇单体(B): 按照本发明所使用的二官能(或二乙烯基)聚亚烷基二醇单体包括, 但不限于, 聚乙二醇的二(甲基丙烯酸酯)、聚丙二醇的二(甲基丙烯酸酯)、联苯乙烯基封端的聚乙二醇、联苯乙烯基封端的聚丙二醇、1,4-丁二醇的二(甲基丙烯酸酯)及其组合。优选聚亚烷基二醇的重均分子量为约 425 ~ 约 4000。具体地说, 特别优选的聚亚烷基二醇是聚丙二醇, 更优选 POLYPROPYLENE GLYCOL (聚丙二醇) 4000, 可从道(DOW)化学公司(密执安州、米德兰)得到。另外优选的是, 聚亚烷基二醇的二(甲基丙烯酸酯)也包含一个或一个以上氨基甲酸乙酯键。

15 聚亚烷基二醇的二(甲基丙烯酸酯)可以在催化剂存在下在室温下通过把甲基丙烯酸酯与聚亚烷基二醇混合制备。这类二(甲基丙烯酸酯)可以例如由聚亚烷基二醇与单异氰酸乙酯基酯反应得到。例如: 可以在约 0.01 ~ 0.05 % 重量二月桂酸二丁基锡催化剂存在下以将聚丙二醇与甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯混合。所得到的聚丙二醇具有甲基丙烯酸酯端基, 该端基使所生成的加合物具有自由基加聚作用反应性。

20 亲水性改良剂: 按照本发明使用的亲水性改良剂包括疏水物和亲水物, 优选后者。亲水性改良剂的优选基团包括由下式定义的那些基团:



式中: 亲水基团 G 一般含一个或一个以上游离的或醚化的羟基、氨基、酰胺、氨基甲酸酯和/或其他典型的亲水基团;

25 X 是选自烯键不饱和基的可聚合基团或反应基, 优选乙烯基、1 或 2 低级烷基乙烯基、更优选 1 - 甲基乙烯基或 2 - 甲基乙烯基或烯丙基;

T 通常是可选自能连接到 G 和 X 上的各种二价基的二价连接基团。美国专利申请 4, 921, 956 较详细地叙述了这些亲水性改良剂, 在此引入作为参考。

30 按照本发明使用的其他亲水物包括, 但不限于, 选自下述的单体及其混合物, 它们是二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2 - 羟乙基酯、N - 乙烯基吡咯烷酮、单甲基丙烯酰基代的聚乙二醇和单甲基丙烯酰基代的聚

丙二醇。按照本发明使用的其他疏水物包括，但不限于，选自下述的单体及其混合物，它们是甲基丙烯酸甲酯、乙烯基活性氟化单体如甲基丙烯酸六氟异丙基酯、苯乙烯基单体和甲基丙烯酸异冰片基酯。

隐形眼镜的成型方法：隐形眼镜可以从上述单体用各种方法成型。

5 优选的方法是，使包含硅氧烷、聚亚烷基二醇和任选的亲水性改良剂的预聚合混合物在隐形眼镜模具中，优选在双侧式透镜模具中进行聚合而成型为隐形眼镜。可以通过加入聚合引发剂引发聚合反应，例如 DAROCUR[®] 1173，可从 EM 化学品公司（新泽西州，霍索恩）得到。

10 预聚合混合物可以通过将所需要的单体与溶剂，例如，但并不限于异丙醇，掺和来制备。在模塑加工透镜之前，应制备单体溶液，并贮存在不利于聚合的条件下。优选地，单体溶液在施加到透镜模塑器具之后，立刻聚合。

15 单体溶液可在溶剂存在下通过将约 50 ~ 95 % 重量乙烯基活性硅氧烷掺和到 5 - 50 % 重量二乙烯基聚亚烷基二醇中制备，两者均以单体重计。溶剂浓度应足够高，以便制备粘度低得足以能充分流动的单体溶液，而不致粘度高得在随后排出溶剂过程中产生问题。以溶液总重量计，单体溶液可以含约 1 ~ 约 10 % 重量溶剂，优选 2 ~ 5 %。适用的溶剂包括异丙醇和甲基·乙基甲酮。

20 可以将聚合引发剂如 DAROCUR[®] 1173 加入到单体混合物中引发聚合。优选聚合引发剂的加入量为每克混合单体至多约 0.05 克，更优选约 0.003 克/克单体。

25 因此，按照本发明可以用如下方法制备隐形眼镜。首先，在溶剂和聚合引发剂存在下，使含至多 20 个硅原子的乙烯基活性硅氧烷与二乙烯基聚亚烷基二醇接触，由此形成预聚合混合物。在足以使聚亚烷基二醇与硅氧烷在基本没有交联剂的情况下发生共聚作用的条件下，将预聚混合物置于隐形眼镜模具，优选双侧式模具中。对该混合物施加强度足以引发聚合作用的紫外线。在基本没有加入的交联剂的条件下使共聚作用进行至完成，由此得到具有基本上由模具确定形状的隐形眼镜。

30 上述公开的内容将使本领域中的普通技术人员能够实施本发明。为了使读者能够更好地理解具体实施方案及其优点，提出如下实例供参考。温度均为摄氏度。

实例 1：为了赋予其反应性，使甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯端基键

合到分子量为约 425 ~ 4000 的聚丙二醇上。在保持无水条件下，将约 20 克（约 0.05 克分子）POLYPROPYLENE GLYCOL 4000（可从道化学公司得到，密执安州，米德兰）加入到火焰干燥的冷却至约 23 °C 的 500 毫升三颈圆底烧瓶中。向烧瓶中加入约 1.55 克（约 0.01 克分子）甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯（可从单体聚合物（MONOMER POLYMER）公司得到，新罕布什尔州温德姆）和约 0.004 克（约 0.02 % 重量）二月桂酸二丁基锡催化剂（可从 PHALTZ BAUER 公司得到，CT 州沃特伯里）。将烧瓶轻轻手动回荡，然后用金属箔覆盖以减少和光接触，在室温下氮气中缓慢机械搅拌一夜。所得到的具有甲基丙烯酸酯端基的聚丙二醇（聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯））的重均分子量为约 425 ~ 4000。

重均分子量为约 200、400 和 600 的聚乙二醇二（甲基丙烯酸酯）可从单体聚合物实验室（新罕布什尔州，温德姆）购得。

实例 2：基本如实例 1 所述制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）（“PPG”）。将约 0.80 克聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）加入到约 1.2 克 3 - 甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷（即：TRIS，可从 GELESTE 公司得到，宾夕法尼亚州，塔利城）和约 0.05 毫升 DAROCUR® 1173 引发剂中。将所得的溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。该溶液在氮气氛围下的聚合，或固化，是通过施加其强度足以能引发共聚合作用，且在施加时间为约 3 小时之后，能使共聚作用基本完成的紫外线进行的。将所得隐形眼镜脱模并水合。

对基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的氧气渗透性进行评价。氧通量（J）是采用 Dk1000 仪（可从 Applied Design and Development 公司得到，佐治亚州，诺克斯）于 34 °C 下在一个潮湿的小室（即：维持气流相对湿度约 100 %）中测定的。使氧气流以约 20 厘米³/分钟的速率横穿过透镜一侧，同时将氮气流以约 15 厘米³/分钟的速率通到透镜的另一侧。在平衡条件下，测定氮气流中的氧浓度（即：穿过透镜扩散的氧）。

然后从下式求出 Dk，即材料的氧气渗透性的一种度量。

$$Dk = Jt / (P_{\text{氧}})$$

式中：J = 氧通量 [微升 O₂/厘米²·分]

$$P_{\text{氧}} = (P_{\text{测量}} - P_{\text{水蒸汽}}) (\text{试验气体中 } O_2 \text{ 的 } \%)$$

[mmHg]

$$P_{\text{测量}} = \text{气压计压力 [mmHg]}$$

$$P_{\text{水蒸汽}} = 0 \text{ mmHg, 在 } 34 \text{ }^\circ\text{C} \text{ 下 (在干燥小室中)}$$

[mmHg]

$$P_{\text{水蒸汽}} = 40 + / - 1 \text{ mmHg, 在 } 34 \text{ }^\circ\text{C} \text{ 下 (在潮湿小室中)}$$

[mmHg]

$$t = \text{透镜材料的厚度 [mm]}$$

$$10 \quad \text{式中本文所报告的 Dk 单位为} [(\text{毫升 } O_2) (\text{毫米/厘米}^2) (\text{厘米/秒}) (\text{mmHg}) \times 10^{-10}] .$$

按照实例 1 的步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 87，弹性模量为约 1.6 兆帕 (Mpa)。

实例 3 (比较例) : 基本如实例 1 所述制备分子量为约 4000 的聚丙
二醇二 (甲基丙烯酸酯) 。将约 0.80 克聚丙二醇二 (甲基丙烯酸酯)
15 (PPG) 加入到约 1.1 克 TRIS、约 0.10 克乙二醇二 (甲基丙烯酸酯)
(“ EGDMA ” ，可从 Sartomer 公司得到，宾夕法尼亚州，韦斯特斯特)
和约 0.05 毫升 DAROCUR[®] 1173 引发剂中。将所得的溶液充分混合，然
后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。该溶液在氮气氛围下的聚
合，或固化，是通过施加其强度足以能引发共聚合作用，且在施加时间
20 为约 3 小时之后，能使共聚作用基本完成的紫外线进行的。将所得隐形
眼镜脱模并水合。基本上按照比较例 3 的步骤制造的全水合隐形眼镜的
Dk 为约 70，弹性模量为约 10.9 兆帕。

实例 4 (比较例) : 基本如实例 1 所述制备分子量为约 4000 的聚丙
二醇二 (甲基丙烯酸酯) 。将约 0.7 克聚丙二醇二 (甲基丙烯酸酯) (PPG)
25 加入到约 1.2 克 TRIS、约 0.10 克 EGDMA 和约 0.05 毫升 DAROCUR[®] 1173
引发剂中。将所得的溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形
眼镜模具中。该溶液在氮气氛围下的聚合，或固化，是通过施加其强度
足以能引发共聚合作用，且在施加时间为约 3 小时之后，能使共聚作用
基本完成的紫外线进行的。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本上按照比
30 较例 4 的步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 45，弹性模量为约 13.8
兆帕。

表 I 总结了按照实例 2 和比较实例 3 和 4 的步骤成型的隐形眼镜的特性。

表 I

实例	单体	Dk	模量
2	0.80g PPG 4000, 1.2g TRIS	87	1.6
3	0.80g PPG 4000, 1.1g TRIS, 0.10g EGDMA	70	10.9
4	0.70g PPG 4000, 1.2g TRIS, 0.10g EGDMA	45	13.8

5 * g = 克

实例 2 叙述了 Dk 为约 87 的聚丙二醇 - TRIS 共聚物隐形眼镜的制备。实例 3 和 4 叙述了加入乙二醇二(甲基丙烯酸酯)作交联剂增加机械性能的相似隐形眼镜的制备。与实例 2 比较,实例 3 和 4 两者,采用加入交联剂所得到的 Dk 不利地降低了。然而,在没有另外的交联剂的条件下,实例 2 隐形眼镜的弹性模量仍是可以接受的。

因此,实例 2 和比较实例 3 和 4 说明,通过在没有另外的传统交联剂如乙二醇二(甲基丙烯酸酯)(EGDMA)的条件下,使聚亚烷基二醇二(甲基丙烯酸酯)与 TRIS 共聚可得到较高氧气渗透性(Dk)和可接受的机械性能的隐形眼镜。

15 实例 5: 基本如实例 1 所述制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.59 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.01 克疏水单体甲基丙烯酸六氟异丙基酯(即:“HFIM”,可从 Polysciences 公司得到,宾夕法尼亚州,沃灵顿)和约 0.05 毫升 DAROCUR[®]1173 引发剂中。将所得的溶液充分混合,然后将其转移到聚
20 丙烯双侧式隐形眼镜模具中。该溶液在氮气氛围下的聚合,或固化,是通过施加其强度足以能引发共聚合作用,且在施加时间为约 3 小时之后,能使共聚作用基本完成的紫外线进行的。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照实例 5 的步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 87。

25 实例 6: 基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.29 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.01 克 HFIM 和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合,然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得

隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 88。

实例 7：基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）。将约 0.28 克聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.02 克 HFIM 和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 85。

实例 8：基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）。将约 0.30 克聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.02 克疏水单体甲基丙烯酸异冰片基酯（Sartomer 公司，宾夕法尼亚州，韦斯特切斯特）、约 0.03 克异丙醇（JT Baker 公司，新泽西州，菲利普斯堡）和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 85。

实例 9：将约 0.85 克分子量为约 200 的聚乙二醇二（甲基丙烯酸酯）加入到约 0.15 克 TRIS、约 0.10 克疏水单体甲基丙烯酸甲酯（Aldrich 化学公司，威斯康星州，密尔沃基）和约 0.05 毫升 DAROCUR[®] 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。

实例 10：基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）。将约 0.20 克聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.10 克亲水单体 N - 乙烯基吡咯烷酮和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。

实例 11：基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）。将约 0.24 克聚丙二醇二（甲基丙烯酸酯）加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.02 克 N - 乙烯基吡咯烷酮、0.04 克异丙醇

(Aldrich 化学公司) 溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气下通过施加紫外线固化约 3 小时。将该材料在 60 °C 下再固化 1 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 78。

实例 12: 基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 1200 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.18 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.12 克亲水单体甲基丙烯酸羟乙基酯和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 58。

实例 13: 基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 1200 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.10 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 1.0 克 TRIS、约 0.10 克甲基丙烯酸羟乙基酯、约 0.10 克甲基·乙基甲酮溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。

实例 14: 将约 0.10 克分子量为约 600 的聚乙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 1.0 克 TRIS、约 0.60 克亲水单体二甲基丙烯酰胺 (Alcolac 公司, 马里兰州, 巴尔的摩) 和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 96。

实例 15: 基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.30 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 0.70 克 TRIS、约 0.025 克亲水单体二甲基丙烯酰胺、约 0.025 克异丙醇溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 98。

实例 16: 将约 0.15 克分子量为约 200 的聚乙二醇二(甲基丙烯酸酯)

加入到约 0.85 克 TRIS、约 0.10 克甲基·乙基甲酮溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。

5 实例 17：基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 1200 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.30 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 1.0 克 TRIS 和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。

10 实例 18：将约 0.40 克分子量为约 1000 的聚 1,4-丁二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 1.40 克 TRIS、约 0.40 克二甲基丙烯酰胺、约 0.10 克异丙醇溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气
15 下通过施加紫外线固化约 3 小时。在约 60 °C 下再固化约 1 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 47。

实例 19：基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.26 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯) 4000
20 加入到约 0.040 克分子量为约 600 的聚乙二醇二(甲基丙烯酸酯)、约 0.70 克 TRIS、约 0.02 克异丙醇溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约
25 52。

实例 20：基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 3.0 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯)加入到约 7.0 克 TRIS、约 0.05 克异丙醇溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173
30 引发剂中。将所得溶液充分混合，然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在氮气下通过施加紫外线固化约 3 小时。在约 60 °C 下再固化约 1 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 58。

实例 21: 将约 0.85 克分子量为约 400 的聚乙二醇二(甲基丙烯酸酯) 加入到约 0.15 克 TRIS、约 0.10 克疏水单体甲基丙烯酸甲酯、约 0.05 克 甲基·乙基甲酮和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液 充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将该溶液在 5 氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。

实例 22: 基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙 二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.30 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯) 加入 到约 0.70 克 TRIS、约 0.05 克异丙醇溶剂和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼 10 镜模具中。将该溶液在氮气下通过施加紫外线固化约 3 小时。在约 60 °C 下再固化约 1 小时。将所得隐形眼镜脱模并水合。基本按照上述步骤制 备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 93。

实例 23: 将约 0.30 克分子量为约 200 的聚乙二醇二(甲基丙烯酸酯) 加入到约 1.0 克 TRIS、约 0.10 克疏水单体甲基丙烯酸甲酯、约 0.30 克 15 亲水单体二甲基丙烯酰胺和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。将 所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。将 该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜脱 模并水合。

实例 24: 基本按照实例 1 所述的步骤制备分子量为约 4000 的聚丙 二醇二(甲基丙烯酸酯)。将约 0.18 克聚丙二醇二(甲基丙烯酸酯) 加入 到约 0.70 克 TRIS、约 0.02 克亲水单体甲基丙烯酸羟乙基酯、约 0.10 克亲水单体二甲基丙烯酰胺和约 0.05 毫升 DAROCUR 1173 引发剂中。 将所得溶液充分混合, 然后将其转移到聚丙烯双侧式隐形眼镜模具中。 将该溶液在氮气氛围下通过施加紫外线固化约 3 小时。将所得隐形眼镜 25 脱模并水合。基本按照上述步骤制备的全水合隐形眼镜的 Dk 为约 32。

表 II 总结了实例 5 ~ 24 所述的氧气渗透性结果。

表 II

实例	单 体	Dk
5	0.59g PPG 4000, 0.70g TRIS, 0.01g HFIM	87
6	0.29g PPG 4000, 0.70g TRIS, 0.01g HFIM	88
7	0.28g PPG 4000, 0.70g TRIS, 0.02g HFIM	85
8	0.30g PPG 4000, 0.70g TRIS, 0.02g HFIM	85
11	0.24g PPG 4000, 0.70g TRIS, 0.02g NVP	78
12	0.18g PPG 1200, 0.70g TRIS, 0.12g HEMA	58
14	0.10g PEG 600, 1.0g TRIS, 0.60g DMA	96
15	0.30g PPG 4000, 0.70g TRIS, 0.025g DMA	98
18	0.40g PTG 1000, 1.40g TRIS, 0.40g DMA	47
19	0.26g PPG 4000, 0.04g PEG 600, 0.70g TRIS	52
20	3.0g PPG 4000, 7.0g TRIS	58
22	0.30g PPG 4000, 0.70g TRIS	93
24	0.18g PPG 4000, 0.70g TRIS 0.02g HEMA, 0.01g DMA	32

实例 5 ~ 24 说明按照本发明可以对配方作各种改变。亲水性隐形眼镜制造领域中的一般技术的人员能配制出许多其他组合物而不会脱离本发明范围。

- 5 上文参考某些优选的实施方案，详细叙述了本发明，以便使读者无需过多的实验，就能实施本发明。然而，本领域中的普通技术人员能容易地考虑到，在不脱离本发明的范围和精神实质的条件下，可以在一定程度内改变或改进许多上述组分和参数。此外，还提供了题目、标题等，有助于读者对本文件的理解，而不应认为是对本发明范围的限制。因此
- 10 本发明的知识产权仅由如下权利要求确定。