



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113248719 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 21

(21) 申请号 202110419149.3

(22) 申请日 2021.04.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113248719 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(73) 专利权人 江苏海伦隐形眼镜有限公司
地址 212331 江苏省镇江市丹阳市丹伏路
88号

专利权人 东南大学
海昌隐形眼镜有限公司

(72) 发明人 张雪勤 金诗萍 杨洪 陈平
韩雪莲 王玉东

(74) 专利代理机构 北京远立知识产权代理事务
所(普通合伙) 11502
专利代理师 吴云华

(51) Int. Cl.

- C08G 77/46 (2006.01)
- C08F 283/12 (2006.01)
- C08F 230/08 (2006.01)
- C08F 226/10 (2006.01)
- C08F 226/06 (2006.01)
- C08F 220/20 (2006.01)
- C08F 222/14 (2006.01)
- G02C 7/04 (2006.01)

审查员 刘晓波

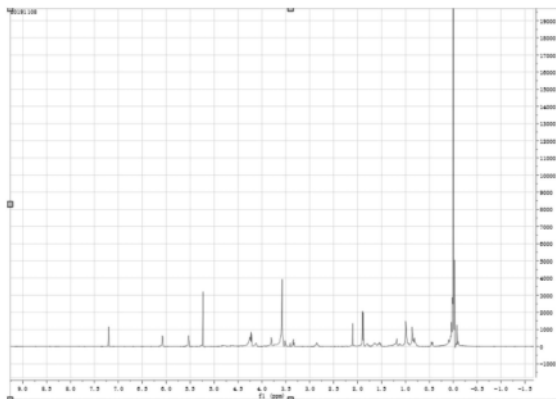
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

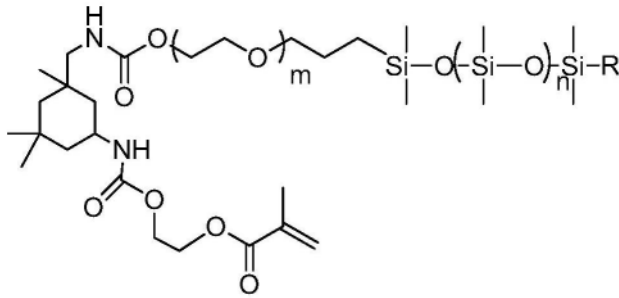
单封端有机硅氧烷齐聚物、硅水凝胶、角膜接触镜及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种单封端有机硅氧烷齐聚物,在无溶剂助溶的情况下它和各种亲水性单体互混优良,克服了有机硅氧烷齐聚物和亲水性单体互溶难的问题,能够制备出高透氧性和高亲水性的硅水凝胶材料。同时本发明还提供了一种硅水凝胶,由该单封端有机硅氧烷齐聚物与亲水性单体等聚合而成,该硅水凝胶配方中没有添加溶剂,有利于大规模工业生产;而且该硅水凝胶中有机硅氧烷齐聚物的添加比例大,从而使该硅水凝胶具有高透氧性,同时也保持了凝胶的高亲水性和柔韧性。本发明还提供了一种角膜接触镜,由该硅水凝胶材料制成,具有透氧性高、亲水性强、透光性好、脂质沉淀少、柔韧性好和配戴舒适等优点。



1. 一种单封端有机硅氧烷齐聚物,其特征在于,具有如式(I)所示的结构:



式 (I)

其中,m的取值范围为4-20之间的整数,n的取值范围为5-100之间的整数,R为 C_1-C_{10} 的烷基。

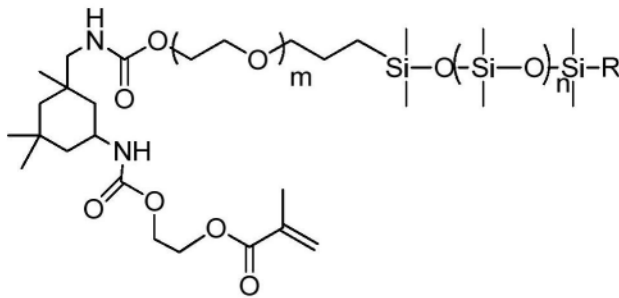
2. 一种如权利要求1所述的单封端有机硅氧烷齐聚物的制备方法,其特征在于,包括:在催化剂的作用下,在 $20\sim 90^\circ\text{C}$ 温度区间内,单羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷首先和异氟尔酮二异氰酸酯反应,然后加入甲基丙烯酸羟乙酯继续反应,得到式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物。

3. 权利要求1所述的单封端有机硅氧烷齐聚物用于制备硅水凝胶和角膜接触镜。

4. 一种硅水凝胶,其特征在于,包含下列组分,按照质量份数计,通过聚合反应制成:

单封端有机硅氧烷齐聚物	5~55份,
小分子硅单体	0~30份,
亲水性单体	15~70份,
引发剂和交联剂;	

其中,单封端有机硅氧烷齐聚物具有如式(I)所示的结构:



式 (I)

其中,m的取值范围为4-20之间的整数,n的取值范围为5-100之间的整数,R为 C_1-C_{10} 的烷基;

单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体的质量份数之和为100份;引发剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的 $0.5\sim 3\%$;交联剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的 $0.5\sim 3\%$ 。

5. 根据权利要求4的硅水凝胶,其特征在于,所述式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物的质量份数为30~55份。

6. 根据权利要求4或5的硅水凝胶,其特征在于,所述的小分子硅单体为甲基丙烯酰氧基甲基三(三甲基硅氧基)硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、 γ -氨丙基三

乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和3-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)丙基双(三甲基硅氧烷)甲基硅烷中的一种或任意组合。

7. 根据权利要求4或5的硅水凝胶,其特征不在于,所述的亲水性单体为N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基环己酰胺、聚醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基乙酰胺和N-乙烯基甲基乙酰胺中的一种或几种的组合。

8. 根据权利要求4或5的硅水凝胶,其特征不在于,所述的引发剂为光引发剂或热引发剂;所述的光引发剂为1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮和2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化膦中的至少一种,所述的热引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈和过氧化苯甲酰中的至少一种;

所述的交联剂为异氰脲酸三烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基聚乙二醇醚和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯中的至少一种。

9. 一种角膜接触镜,其特征不在于,由权利要求4-8中任一所述的硅水凝胶制成。

10. 一种如权利要求9所述的角膜接触镜的制备方法,其特征不在于,包括:将式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物5~55份、小分子硅单体0~30份、亲水性单体15~70份、引发剂和交联剂混合均匀,注入角膜接触镜模具中,光引发或热引发聚合固化,水合后制得角膜接触镜;其中,单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体的质量份数之和为100份;引发剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%;交联剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

单封端有机硅氧烷齐聚物、硅水凝胶、角膜接触镜及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种单封端有机硅氧烷齐聚物、硅水凝胶、角膜接触镜及制备方法,属于隐形眼镜镜片的材料制备领域。

背景技术

[0002] 隐形眼镜,又名角膜接触镜,是直接配戴在人的眼球上,用于矫正视力的镜片。与普通的眼镜相比,隐形眼镜具有方便美观、舒适等特点。角膜接触镜可以分为硬性角膜接触镜和软性角膜接触镜。硬性角膜接触镜,由于其材质偏硬,湿润性差等缺点,配戴时容易引起眼球的不适感。软性角膜接触镜具有良好的化学稳定性、透光性、生物相容性、离子透过性和机械性能,配戴更加舒适。

[0003] 在软性角膜接触镜行业发展历史中,最先出现的是以丙烯酸为原料制备的水凝胶材料,20世纪70年代,以聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯)(HEMA)和其他亲水性聚合物为基础的水凝胶被引入作为材料,以满足气体传输和角膜接触镜的机械可操作性的要求。但是这些聚合物本质上不具有透氧性,只能通过溶胀在其中的水分子传递氧气,获得较低的氧气渗透性。

[0004] 角膜接触镜领域对于材料透氧性的要求较高,如果隐形眼镜配戴过程中氧气不能正常供应,角膜就会缺氧,长期供氧不足会造成角膜上皮变薄,眼部干涩等问题。为了解决供氧问题,前期,人们尝试通过提高水凝胶的含水率来提高其透氧能力。但是不改变常规水凝胶的组成成分,单纯的提高含水率,透氧值最高也只能达到40barrer,虽能满足部分生物医学领域的需要,但是对于角膜接触镜这类对透氧要求比较高的产品,其应用还存在局限性。

[0005] 随着研究的深入,人们发现了许多高透氧的材料,其中含硅聚合物材料具有极高的透氧性、良好的机械性能与生物相容性、安全环保等优点,但这种材料表面疏水,在应用于生物组织中时会黏附脂质、蛋白质,长期使用存在危害。这种材料与水凝胶材料之间的性质存在互补,于是研究者们尝试了改变水凝胶的组成成分,将其与高透氧的材料进行结合,改善其透氧能力。基于含硅聚合物良好的透气性与生物相容性,两者结合后形成综合性能良好的硅水凝胶,其硅氧烷部分决定了材料的透氧性能,水凝胶部分则能够减少材料与组织之间的磨损,增加舒适感。基于硅水凝胶独特的性能优势,它在角膜接触镜领域有着广阔的应用前景。

[0006] 硅水凝胶镜片一般是由有机硅单体和亲水性单体共聚而成的,通常含有一种或两种以上的小分子量有机硅单体或分子量较大的有机硅齐聚物。小分子有机硅单体例如甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷(TRIS)、3-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)丙基双(三甲基硅氧烷)甲基硅烷(SIGMA)等,亲水性较好,与亲水性单体具有良好的相容性,但是对材料透氧值的提升作用有限。分子量较大的有机硅齐聚物一般是由聚二甲基硅氧烷(PDMS)接枝反应性官能团得到的,与亲水性单体共聚,可以有效提高材料的透氧值。但是,由于PDMS具有高疏水性,与亲水性单体的相容性较差,加入量有限,限制了材料透氧值的提

高;而且得到的硅水凝胶表面疏水性较强,影响镜片的配戴舒适性。

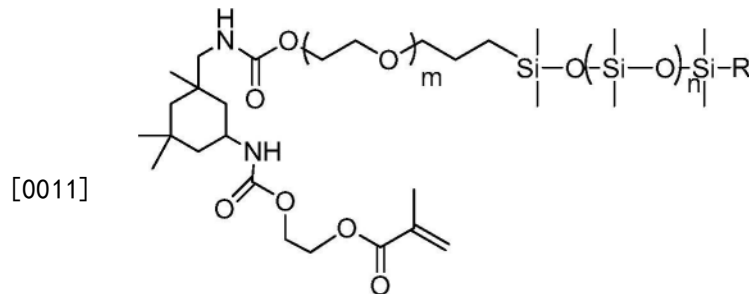
[0007] 另外,由于PDMS表面能较低且疏水,有机硅单体与亲水性单体聚合后,含硅基团容易迁移到硅水凝胶表面,从而导致较高的脂质吸附。镜片脂质吸附过高容易引起视觉模糊,降低配戴舒适性,长期配戴还会引起炎症。

[0008] 因此,开发一种有效的有机硅氧烷齐聚物,用于制备兼具高透氧性、高亲水性和抗脂质沉淀性能的硅水凝胶镜片,是本领域技术人员亟待解决的技术问题之一。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种单封端有机硅氧烷齐聚物,在无溶剂助溶的情况下它和多种亲水性单体互溶良好,能够制备出高透氧性、高亲水性和低脂质吸附率的硅水凝胶镜片;同时还提供一种硅水凝胶材料以及角膜接触镜,具有良好的透氧性、透光性和抗脂质沉淀性能,亲水性强,柔韧性好,配戴舒适。

[0010] 本发明提供了一种单封端有机硅氧烷齐聚物,具有如式(I)所示的结构:



式 (I)

[0012] 其中,m的取值范围为4-20之间的整数,n的取值范围为5-100之间的整数,R为 C_1-C_{10} 的烷基。

[0013] 本发明还提供了所述单封端有机硅氧烷齐聚物的制备方法,包括:在催化剂的作用下,在20~90℃温度区间内,单羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷首先和异氟尔酮二异氰酸酯反应,然后加入甲基丙烯酸羟乙酯继续反应,得到式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物。

[0014] 所述单封端有机硅氧烷齐聚物用于制备硅水凝胶和角膜接触镜。

[0015] 另一方面,本发明还提供了一种硅水凝胶,包含所述单封端有机硅氧烷齐聚物和下列组分,按照质量份数计,通过聚合反应制成:

[0016] 式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物 5~55份,

[0017] 小分子硅单体 0~30份,

[0018] 亲水性单体 15~70份,

[0019] 引发剂和交联剂;

[0020] 其中,单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体的质量份数之和为100份;引发剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%;交联剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

[0021] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,所述式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物的质量份数为30~55份。

[0022] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,所述的小分子硅单体为甲基丙烯酸酰氧基甲基三(三甲基硅氧基)硅烷、甲基丙烯酸酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酸酰氧)丙基三甲氧基硅烷和3-(3-甲基丙烯酸酰氧基-2-羟丙基)丙基双(三甲基硅氧烷)甲基硅烷中的一种或任意组合。

[0023] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,所述的亲水性单体为N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基环己酰胺、聚醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基乙酰胺和N-乙烯基甲基乙酰胺中的一种或几种的组合。

[0024] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,所述的引发剂为光引发剂或热引发剂;所述的光引发剂为1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮和2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化膦中的至少一种,所述的热引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈和过氧化苯甲酰中的至少一种;

[0025] 所述的交联剂为异氰脲酸三烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基聚乙二醇醚和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯中的至少一种。

[0026] 本发明还提供了一种角膜接触镜,由所述的硅水凝胶制成。

[0027] 同时本发明还提供了所述角膜接触镜的制备方法,包括:将式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物5~55份、小分子硅单体0~30份、亲水性单体15~70份、引发剂和交联剂混合均匀,注入角膜接触镜模具中,光引发或热引发聚合固化,水合后制得角膜接触镜;其中,单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体的质量份数之和为100份;引发剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%;交联剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

[0028] 本发明的有益效果主要体现在:

[0029] 1. 本发明的单封端有机硅氧烷齐聚物具有优异的亲水性,与亲水性单体互溶良好,有效解决了有机硅氧烷齐聚物和亲水性单体互溶难的问题,在不需助溶溶剂的条件下可以大比例添加到硅水凝胶中,大幅提高了有机硅氧烷齐聚物的添加量,显著提升了硅水凝胶的透氧率,从而使制得的硅水凝胶材料同时具备高亲水性、高透氧性和良好的透光性。

[0030] 2. 本发明的硅水凝胶配方中没有添加溶剂,有利于大规模工业生产,不仅降低了生产成本,减少环境污染,更重要的是,避免了在混合单体聚合制备镜片过程中溶剂的大量挥发,降低了对操作人员的健康危害以及引发爆炸、燃烧等重大事故的风险。

[0031] 3. 本发明制备的硅水凝胶材料具有很好的透氧性和透光性,同时保持了凝胶的高亲水性和柔韧性,有很好的抗脂质沉淀性能。

[0032] 4. 本发明制备的角膜接触镜,具有高透氧性、高含水量和良好的抗脂质沉淀等性能,配戴舒适,柔韧性好,高透氧性能可以减少因缺氧导致的眼科疾病的发病率,有利于眼睛健康。

附图说明

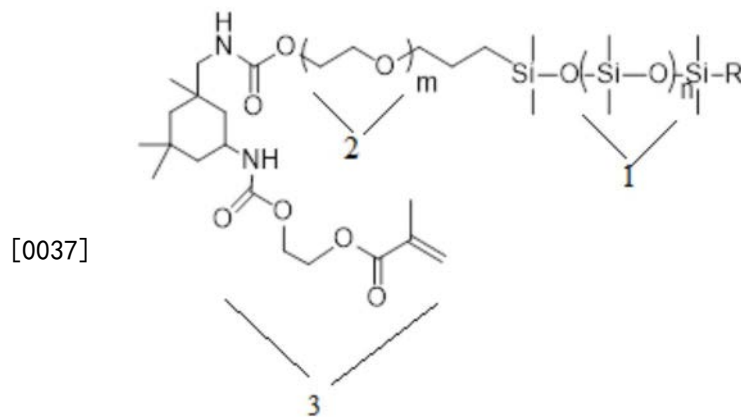
[0033] 图1是实施例1制备的单封端有机硅氧烷齐聚物的核磁谱图。

具体实施方式

[0034] 下文提供了具体的实施方式进一步说明本发明,但本发明不仅仅限于以下的实施方式。

[0035] 本申请的发明人通过实验发现,当聚醚链段与聚硅氧烷长链相连时,合成的有机硅氧烷齐聚物亲水性更好,与亲水性单体互溶良好,可以将有机硅氧烷齐聚物大比例添加到硅水凝胶中,大幅提高了有机硅氧烷齐聚物的添加量,从而显著提升硅水凝胶材料的透氧率。通常有机硅氧烷齐聚物需要在助溶剂的参与下才能与亲水性单体良好互溶,然而本发明合成的单封端有机硅氧烷齐聚物因亲水性能优异,不需要溶剂助溶就可以与各种亲水性单体互混良好,故本发明的硅水凝胶配方中没有添加溶剂,避免使用溶剂有利于大规模工业化生产,因此本发明有益效果十分显著。而本发明提供的单封端有机硅氧烷齐聚物结构以及由其制备的硅水凝胶目前未见文献报道。

[0036] 本发明提供一种单封端有机硅氧烷齐聚物,具有如式(I)所示的结构:

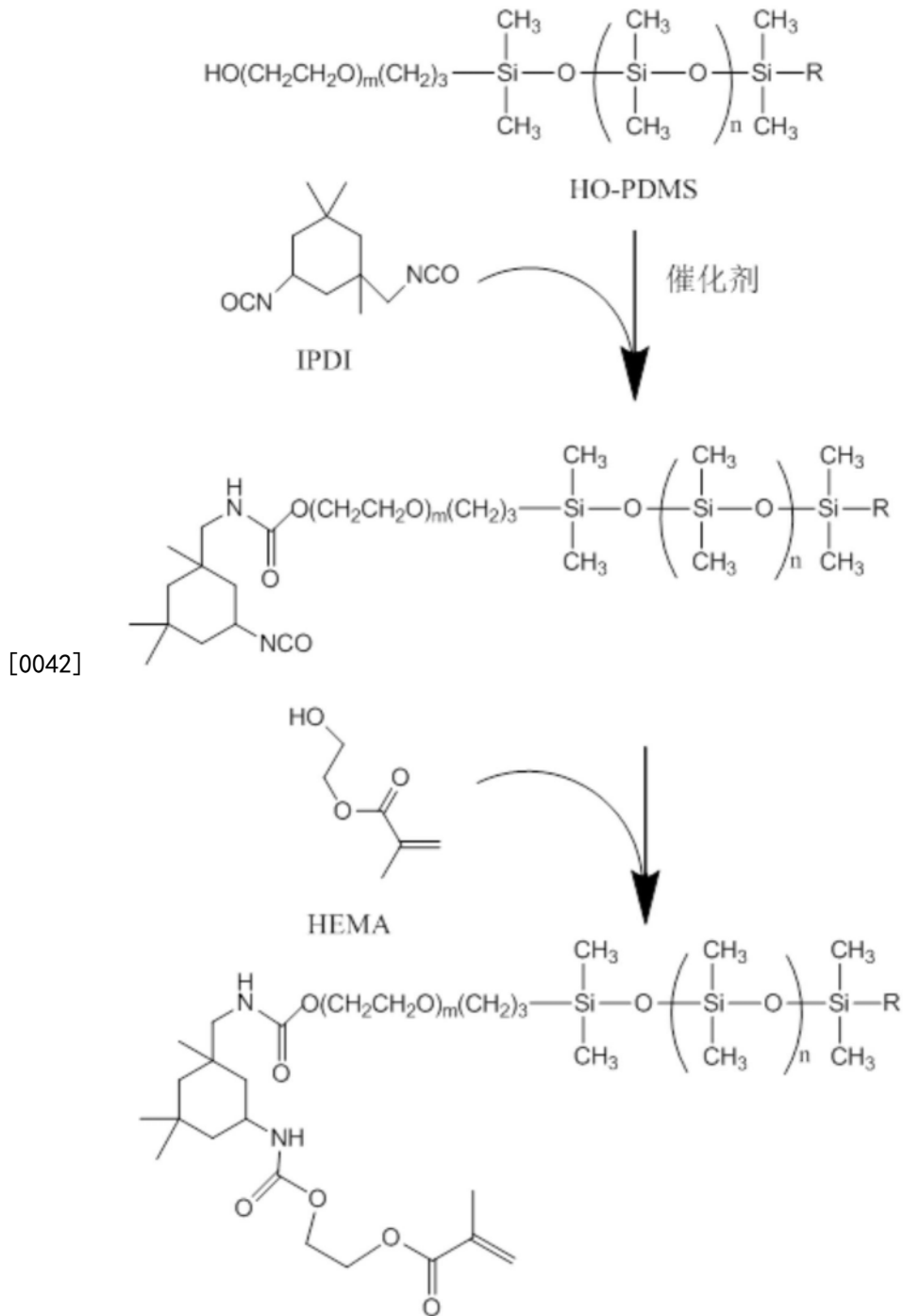


[0038] 其中,m的取值范围为4-20之间的整数,n的取值范围为5-100之间的整数,R为C₁-C₁₀的烷基。优选地,m的取值范围为8~15之间的整数,n的取值范围为20~60之间的整数。

[0039] 上述式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物为嵌段共聚物,其中聚硅氧烷长链(1)赋予材料良好的透氧性,聚醚链段(2)及端基接枝的酰胺基团和甲基丙烯酸酯基团(3)提供了良好的亲水性。我们通过实验发现,当聚醚链段(2)与聚硅氧烷长链(1)相连时,合成的聚合物亲水性更好,与亲水性单体互溶良好,解决了有机硅氧烷齐聚物和亲水性单体互溶难的问题,在不需要助溶溶剂的条件下可以将有机硅氧烷齐聚物大比例添加到硅水凝胶中,大幅提高了有机硅氧烷齐聚物的添加量,从而显著提升了硅水凝胶材料的透氧率和透光性。而且,聚醚链段(2)与聚硅氧烷长链(1)相连还有利于提高硅水凝胶材料的抗脂质沉淀性能,通过实验发现,二者相连时制得的硅水凝胶镜片的脂质吸附更低。

[0040] 式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物可以通过以下方法制备:

[0041] 在催化剂的作用下,在20~90℃温度区间内,单羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷(HO-PDMS)首先和异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应,生成IPDI封端的中间产物,然后加入甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)继续反应,得到单封端有机硅氧烷齐聚物。其中,催化剂为二月桂酸二丁基锡。HO-PDMS与IPDI和HEMA按等比例反应。



[0043] 其中, m 的取值范围为 4-20 之间的整数, n 的取值范围为 5-100 之间的整数, R 为 C_1 - C_{10} 的烷基。

[0044] 进一步地, 本发明提供一种硅水凝胶, 包含下列组分, 按照质量份数计, 通过聚合反应制成:

[0045] 式(I) 的单封端有机硅氧烷齐聚物 5~55份,

[0046] 小分子硅单体 0~30份,

[0047] 亲水性单体 15~70份,

[0048] 引发剂和交联剂;

[0049] 其中, 单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体的质量份数之和为

100份；引发剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%；交联剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

[0050] 优选地，式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物的质量份数为30~55份，其它各组分的质量份数范围不变。

[0051] 具体地，式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物如上所述。

[0052] 所述的小分子硅单体可以是甲基丙烯酰氧基甲基三(三甲基硅氧基)硅烷(MTTS)、甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷(TRIS)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)和3-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)丙基双(三甲基硅氧烷)甲基硅烷(SIGMA)的一种或任意组合。小分子硅单体在硅水凝胶中作为增溶单体，可以增加硅氧烷大分子单体和亲水单体的相溶性，同时小分子硅单体对透氧性能的提高有一定的作用。

[0053] 所述的亲水性单体可以是N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、乙烯基环己酰胺(NVCA)、聚酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)、N-乙烯基乙酰胺(NVA)和N-乙烯基甲基乙酰胺中的一种或几种的组合。每个亲水单体的性能特点不同，将多种单体复合使用可以充分发挥每种单体的优良性能。

[0054] 所述的引发剂为光引发剂或热引发剂。所述的光引发剂为1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮(D1173)和2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化磷中的至少一种，所述的热引发剂为偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异庚腈和过氧化苯甲酰(BPO)中的至少一种。

[0055] 所述的交联剂可以是异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基聚乙二醇醚和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯中的至少一种。

[0056] 在实际生产时，硅水凝胶材料还可以根据需要添加其它功能性单体，例如包含有色单体、变色单体或阻隔紫外光、蓝光、近红外光的单体。

[0057] 由于式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物具有优异的亲水性，它与亲水性单体相容性良好，不需要溶剂助溶，故本发明的硅水凝胶配方中没有添加溶剂，这对于大规模工业化生产来说是一巨大优势。因为在大规模工业生产中，添加有机溶剂是一个非常严重的制约因素，添加有机溶剂不但增加生产和回收成本，还会造成环境污染。更重要的是，在混合单体聚合制备镜片的过程中，无论是热聚合还是光聚合，溶剂都会大量挥发到空气中，当空气中溶剂浓度超过一定值后，不但会影响操作人员健康，还会有爆炸、燃烧等危险。

[0058] 同时，由于式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物与亲水性单体互溶良好，可以大比例添加到硅水凝胶中，大幅提高了有机硅氧烷齐聚物的添加量，从而显著提升了硅水凝胶的透氧率。本发明的单封端有机硅氧烷齐聚物在硅水凝胶中的添加量为5-55%，有机硅氧烷齐聚物几乎占硅水凝胶总重量的5-55%，也就是说，本发明可以做到有机硅氧烷齐聚物的添加量达到40%以上，而市售的单封端有机硅氧烷齐聚物只能添加20%左右，远低于本发明的添加水平。

[0059] 本发明有效解决了有机硅氧烷齐聚物和亲水性单体互溶难的问题，在保持高含水率的前提下大幅提高了硅水凝胶的透氧率，从而实现了硅水凝胶材料兼具高透氧性和高含水率的目标，极大提高了硅水凝胶材料的性能。实验表明，本发明制备的硅水凝胶含水率在

30-60%，透氧率达到150barrer以上，甚至能达到180barrer以上，显著高于市售的硅水凝胶角膜接触镜片；而且，脂质吸附非常低，低于0.0030mg/片，说明本发明制备的镜片抗脂质吸附性能优异；同时断裂伸长率达到160%以上，说明本发明制备的角膜接触镜具有很好的柔韧性。

[0060] 本发明还提供一种由上述硅水凝胶材料制成的角膜接触镜。该角膜接触镜通过以下方法制备：

[0061] 将式(I)的单封端有机硅氧烷齐聚物5~55份、小分子硅单体0~30份、亲水性单体15~70份、引发剂和交联剂混合均匀，注入角膜接触镜模具中，光引发或热引发聚合固化，水合后制得硅水凝胶角膜接触镜；其中，单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体的质量份数之和为100份；引发剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%；交联剂占单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

[0062] 本发明的角膜接触镜采用上述硅水凝胶材料制成，该硅水凝胶材料具有良好的透氧性和透光性，同时保持了凝胶的高亲水性和柔韧性，有很好的抗脂质沉淀性能。用此种硅水凝胶制备的角膜接触镜配戴舒适，柔韧性好，透氧性高，可以减少因缺氧导致的眼科疾病的发病率，有利于眼睛健康；良好的透光性能保证了配戴的视觉效果和舒适度。

[0063] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述，但本发明并不限于以下实施例。上文及下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法。上文及下述实施例中所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

[0064] 实施例1

[0065] 单封端有机硅氧烷齐聚物的制备

[0066] 取单羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷50g (HO-PDMS, 数均分子量约为1500, 结构式如上文所示, 其中m约为8, n约为15, 购自南京福群化工有限公司), 滴加0.3g二月桂酸二丁基锡, 搅拌均匀, 逐渐加入IPDI 7.41g, 同时打开恒温水浴加热装置, 调节温度70℃, 滴加完成后开始计时, 反应4h。降温至50℃, 再滴加HEMA单体4.34g, 搅拌24h, 得到产物, 记为M1 (结构式如上文式(I)所示, 其中m约为8, n约为15), 密封保存。图1是实施例1制备的单封端有机硅氧烷齐聚物的核磁谱图。

[0067] 实施例2

[0068] 单封端有机硅氧烷齐聚物的制备

[0069] 取单羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷50g (HO-PDMS, 数均分子量约为3000, 结构式如上文所示, 其中m约为10, n约为35, 购自南京福群化工有限公司), 滴加0.2g二月桂酸二丁基锡, 搅拌均匀, 逐渐加入IPDI 3.71g, 同时打开恒温水浴加热装置, 调节温度70℃, 滴加完成后开始计时, 反应4h。降温至50℃, 再滴加HEMA单体2.17g, 搅拌24h, 得到产物, 记为M2 (结构式如上文式(I)所示, 其中m约为10, n约为35), 密封保存。

[0070] 实施例3

[0071] 单封端有机硅氧烷齐聚物的制备

[0072] 取单羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷50g (HO-PDMS, 数均分子量约为4000, 结构式如上文所示, 其中m约为12, n约为45, 购自南京福群化工有限公司), 滴加0.2g二月桂酸二丁基锡, 搅拌均匀, 逐渐加入IPDI 2.78g, 同时打开恒温水浴加热装置, 调节温度70℃, 滴

加完成后开始计时,反应4h。降温至50℃,再滴加HEMA单体1.63g,搅拌24h,得到产物,记为M3(结构式如上文式(I)所示,其中m约为12,n约为45),密封保存。

[0073] 实施例4

[0074] 单封端有机硅氧烷齐聚物的制备

[0075] 取单羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷50g(HO-PDMS,数均分子量约为6000,结构式如上文所示,其中m约为15,n约为70,购自南京福群化工有限公司),滴加0.15g二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀,逐渐加入IPDI 1.85g,同时打开恒温水浴加热装置,调节温度70℃,滴加完成后开始计时,反应4h。降温至50℃,再滴加HEMA单体1.08g,搅拌24h,得到产物,记为M4(结构式如上文式(I)所示,其中m约为15,n约为70),密封保存。

[0076] 实施例5-8

[0077] 一种硅水凝胶,由下列组分通过聚合反应制备:

	单封端有机硅氧烷齐聚物	40 份,
[0078]	甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷(TRIS)	20 份,
	N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)	20 份,
	乙烯基环己酰胺(NVCA)	5 份,
	甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)	15 份,
[0079]	2-羟基-2-甲基苯丙酮(D1173)	0.5 份,
	二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)	0.5 份,

[0080] 实施例5-8中,单封端有机硅氧烷齐聚物分别由实施例1-4制备,其它组分及份数不变。

[0081] 实施例9-16

[0082] 角膜接触镜的制备

[0083] 将单封端有机硅氧烷齐聚物、小分子硅单体、亲水单体、引发剂、交联剂混合均匀,注入角膜接触镜模具中,热引发聚合,然后脱模,水合后制得硅水凝胶角膜接触镜。制得的角膜接触镜具有前表面和后表面。

[0084] 其中,单封端有机硅氧烷齐聚物分别由实施例1-4制备;小分子硅单体采用甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷(TRIS);亲水单体采用N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),乙烯基环己酰胺(NVCA),甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA);引发剂采用偶氮二异丁腈(AIBN);交联剂采用二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)。实施例9-16的角膜接触镜都按上述过程制备,它们各自的反应组分和配比关系(按质量份数计)列于表1中。

[0085] 对比例1-2

[0086] 用市售单封端大分子硅单体(7-9%甲基丙烯酰氧基丙基-甲基硅氧烷)-二甲基硅氧烷共聚物(RMS-083)替代本发明的单封端有机硅氧烷齐聚物,按照实施例9-16的方法制备角膜接触镜,所用的反应组分和配比关系见表1,其它反应条件不变。

[0087] 表1实施例9-16和对比例1-2的反应组分和配比(按质量份数计)

反应组分	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	对比例 1	对比例 2
M1	40	36	/	/	/	/	/	/	/	/
M2	/	/	40	36	/	/	/	/	/	/
M3	/	/	/	/	40	36	/	/	/	/
M4	/	/	/	/	/	/	40	36	/	/
RMS-083	/	/	/	/	/	/	/	/	22	18
TRIS	20	29	20	29	20	29	20	29	38	47
NVP	20	15	20	15	20	15	20	15	20	15
HPMA	15	15.5	15	15.5	15	15.5	15	15.5	15	15.5
NVCA	5	4.5	5	4.5	5	4.5	5	4.5	5	4.5
EGDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
AIBN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0090] 实施例17

[0091] 使用电子拉力试验机XLW (PC) 分别测试实施例9-16制备的角膜接触镜的伸长率。分别用夹板将各样品夹住进行测量,测得角膜接触透镜样品的断裂拉伸率,测试结果列于表2。

[0092] 采用国标 (GBT 11417.3-2012) 库仑法分别测实施例9-16制备的角膜接触镜的透氧值,测试结果列于表2。

[0093] 采用称重法分别测实施例9-16制备的角膜接触镜的含水率,载玻片重量Q1,镜片与载玻片重量Q2,50℃烘箱内干燥至恒重后,毛重G3,含水量 = $(Q2-G3) / (Q2-Q1)$,测试结果如表2所示。

[0094] 采用铁矾显色剂遇脂质显色法来检测实例9-16的脂质吸附,然后用evolution220型分光光度计来检测脂质吸附量。

[0095] 将对比例1-2与实施例9-16一并进行各种性能测试,测试结果列于表2。

[0096] 表2性能测试结果

性能	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	对比 例 1	对比 例 2
透氧系数 Dk*10 ⁻¹¹ (cm ² /s) (mLO ₂ /m L·mmHg)	150.2	162.3	160.5	175.5	152.3	180.6	160.3	185.5	75.3	87.2
[0097] 断裂伸长 率 (%)	255	230	218	210	188	165	220	180	145	123
含水率 (%)	53.5	50.5	43.5	36.2	38.5	35.5	35.5	30.3	28.3	26.5
脂质吸附 mg/片	0.0025	0.0026	0.0027	0.0024	0.0025	0.0029	0.0024	0.0030	0.0052	0.0059

[0098] 从表2可以看出,本发明的角膜接触镜透氧率都在150barrer以上,有的实施例甚至高达180barrer以上,显著高于对比例;而且本发明的角膜接触镜含水率也明显高于对比例;本发明的角膜接触镜脂质吸附非常低,均较大程度低于对比例,比对比例降低了40%以上;这说明由本发明的单封端有机硅氧烷齐聚物制备的角膜接触镜兼具高透氧性、高含水率和抗脂质吸附等优良性能。同时本发明的角膜接触镜具有很高的断裂伸长率,说明本发明制备的角膜接触镜柔韧性好,耐用,不易断裂。

[0099] 本领域的技术人员应该了解,本发明不受上述具体实施例的限制,上述具体实施例和说明书中的描述只是为了进一步说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护的的范围由权利要求书及其等效物界定。

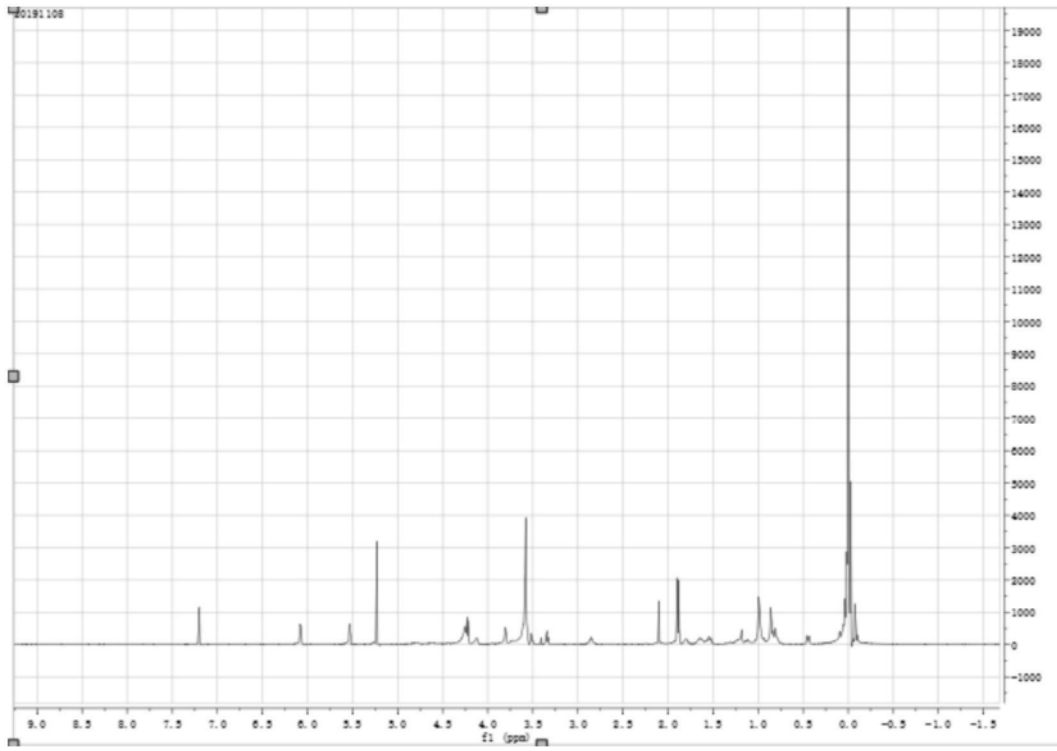


图1