



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159371 B

(45) 授权公告日 2013.09.04

(21) 申请号 200980136953.8

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009.09.22

US 4534916 A, 1985.08.13, 全文.

(30) 优先权数据

CN 1479673 A, 2004.03.03, 全文.

61/099,601 2008.09.24 US

US 2006/051454 A1, 2006.03.09, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

US 4208365 A, 1980.06.17, 全文.

2011.03.22

审查员 宋聪雨

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/057801 2009.09.22

(87) PCT申请的公布数据

W02010/036639 EN 2010.04.01

(73) 专利权人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 A·W·刘 N·M·托尔福森

D·R·科斯曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

B29C 33/40 (2006.01)

B29D 11/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

铸造成型隐形眼镜的方法

(57) 摘要

一种铸造成型隐形眼镜的改进方法，其中在阳模和阴模的成型表面之间形成的透镜成形模腔中将透镜成形混合物固化，其中所述改进包括所述阳模和阴模中的至少一个由丙烯与乙烯的共聚物注射成型。

1. 一种铸塑成型隐形眼镜的方法，包括如下步骤：

将透镜成形材料引入模具中，其中模具包括阳模和阴模，其中使阳模和阴模成形以彼此接受而形成透镜成形模腔，其中阳模和阴模中的至少一个由丙烯与乙烯的共聚物注射成型，其中所述共聚物包含 0.1-2.0 重量 % 乙烯和具有 950-1400MPa 的弯曲模量；

在透镜成形模腔中将透镜成形材料固化以形成隐形眼镜。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述共聚物包含 0.2-1.2 重量 % 乙烯。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述共聚物包含 0.3-0.8 重量 % 乙烯。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述共聚物具有 1100-1350MPa 的弯曲模量。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中所述共聚物具有 1250-1320MPa 的弯曲模量。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中阳模和阴模均由丙烯与乙烯的共聚物注射成型制得。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中阴模由丙烯与乙烯的共聚物注射成型制得。

铸造成型隐形眼镜的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及铸造成型隐形眼镜的改进方法。特别地，本发明涉及铸造成型隐形眼镜的改进方法，其包括由丙烯与乙烯的共聚物注射成型至少一个部件。

[0002] 发明背景

[0003] 隐形眼镜优选通过所谓模塑或全模法大量经济地制造。用于制造隐形眼镜的透镜模具对于本领域熟练技术人员而言是公知的，例如使用铸造成型或旋涂法。例如，模具（对于全铸造成型）通常包括至少两个模具部件（或部分）或半模，即第一半模和第二半模。第一半模定义为第一成型（或光学）表面和第二半模定义为第二成型（或光学）表面。第一半模和第二半模成形以彼此接受，使得在第一成型表面和第二成型表面之间形成透镜成形模腔。半模的成型表面是模具的形成模腔的表面，且直接与流体可聚合组合物接触。

[0004] 用于铸造成型隐形眼镜的最常用模具材料是聚丙烯或聚乙烯。然而，各种问题与所述材料的注射成型相关。例如，许多级别的聚丙烯显示差的可加工性；其它尽管具有优异的可加工性，但是由于表面变形等而导致不令人满意的模具。几个专利或专利申请公布描述了识别或改进聚丙烯性能以改善模具质量的方法。US 5843346 公开了静态铸造成型隐形眼镜的改进方法。所述改进包括由熔体流动速率为至少约 21 克 /10 分钟的热塑性聚烯烃树脂注射成型至少一个模具部件。US 2006/0051454A1 也公开了静态铸造成型隐形眼镜的改进方法。所述改进包括由熔体流动速率小于 21 克 /10 分钟的基于齐格勒 - 纳塔催化剂的聚烯烃注射成型至少一个模具部件。US6582631 公开阳模和阴模中的至少一个由金属茂催化的热塑性聚烯烃树脂注射成型。

[0005] 然而，在本领域仍需要一种用由聚丙烯均聚物或聚丙烯共聚物形成的模具铸造成型隐形眼镜的改进方法以提供质量一贯优越的模塑透镜。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明提供一种铸造成型隐形眼镜的方法，包括如下步骤：

[0008] 将透镜成形材料引入模具中，其中模具包括阳模和阴模，其中使阳模和阴模成形以彼此接受而形成透镜成形模腔，其中阳模和阴模中的至少一个由丙烯与乙烯的共聚物注射成型，其中所述共聚物包含约 0.1-2.0 重量% 乙烯和具有约 950-1400MPa 的弯曲模量；

[0009] 在透镜成形模腔中将透镜成形材料固化以形成隐形眼镜。

[0010] 发明详述

[0011] 现将详细参考本发明实施方案。对本领域熟练技术人员显而易见的是，在不背离本发明的精神或范围的情况下，可在本发明中进行各种修改和变化。例如作为一个实施方案的一部分所阐述或描述的特征可用于另一个实施方案以产生更进一步的实施方案。因此，本发明意欲涵盖所附权利要求项及其等价项范围内的这类修改和变化。本发明的其它目的、特征和方面在以下详细描述中公开或由以下详细描述而显而易见。本领域普通熟练技术人员应能理解目前所讨论的仅仅是对示例性实施方案的描述，并不意欲限制本发明的更宽方面。

[0012] 除非另作定义，本文使用的所有科技术语都具有如本发明所属领域普通熟练技术

人员通常理解的相同意思。通常，本文使用的命名法和实验室程序是众所周知的且通常在现有技术中使用。这些程序使用常规方法，例如在现有技术和各种一般参考文献中提供的那些方法。在术语以单数形式提供时，发明者也考虑该术语的复数。本文使用的命名法和以下所述的实验室程序是众所周知的且通常在现有技术中使用。当在整个公开中使用时，除非另作说明，以下术语应理解为具有下述意思。

[0013] 术语“隐形眼镜”在本文中广义使用，且意欲包括用于矫正视力、诊断、标本采集、给药、伤口愈合、化妆品外观（如眼睛的颜色修改）或其他眼科应用的在眼睛上或眼部附近使用的任何硬或软透镜。

[0014] 术语“水凝胶材料”是指当它完全水合时可吸收至少 10 重量% 水的聚合物材料。通常，水凝胶材料通过至少一种亲水单体在额外单体和 / 或大分子单体存在下或不存在下聚合或共聚获得。示例性水凝胶包括但不限于聚乙烯醇 (PVA)、改性的聚乙烯醇（例如作为 nelfilcon A）、聚甲基丙烯酸羟乙酯 (hydroxyethyl ethacrylate)、聚乙烯基吡咯烷酮、具有聚羧酸的 PVA（例如 carbopol）、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、含聚硅氧烷的水凝胶、聚氨酯、聚脲等。水凝胶可以根据本领域熟练技术人员已知的任何方法制备。

[0015] “HEMA 基水凝胶”是指通过包含甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 的可聚合组合物共聚获得的水凝胶。

[0016] “聚硅氧烷水凝胶”是指通过包含至少一种含聚硅氧烷单体、至少一种含聚硅氧烷大分子单体或至少一种合聚硅氧烷预聚物的可聚合组合物共聚获得的水凝胶。

[0017] “透镜成形材料”是指可以光或热聚合和 / 或交联以形成隐形眼镜的材料。

[0018] “模具”是指可用于由未固化制剂形成透镜的硬物体。优选的模具是上述的两部分模具，其中阳模或 / 和阴模之一由聚丙烯均聚物或聚丙烯共聚物制得。制备本发明模具的优选方法是使用已知技术的注射成型法，但是模具可通过其它车削、金刚石车削或激光切割技术制造。

[0019] 术语“丙烯聚合物”和“聚丙烯”可替换使用，且通常是指丙烯均聚物，包括基于齐格勒 - 纳塔催化的聚丙烯和金属茂催化的聚丙烯以及所述材料的所有几何构型。这些构型包括但不限于等规、间规和无规对称性。

[0020] 术语“原始聚丙烯”是指在通过可控流变方法之前的初始聚丙烯。

[0021] 术语“控制流变性聚丙烯”是指由原始聚丙烯通过可控流变方法得到且性能不同于原始聚丙烯的聚丙烯。可以使用任何已知或合适的可控流变方法，例如如美国专利 3,940,379、4,951,589、5,530,073 和 6,599,985 中所述。

[0022] 作为举例，可控流变方法可以如下进行。可以将聚丙烯树脂、无机或有机过氧化物加入混合区。通过将惰性气体供入混合区而将惰性气体（如氮气、氩气等）保护层维持在所述区中。借助搅拌器、搅棒、叶片等在混合区中将过氧化物与聚丙烯树脂均匀混合。尽管不严格认为必须将混合区保持在惰性保护层下，但是出于安全的原因，认为使用惰性气体是优选的。需要的话，聚丙烯和过氧化物的混合可以在挤出操作过程中通过组分的混合来进行。

[0023] 在本发明方法中可以使用任何无机或有机过氧化物。适合使用的示例性过氧化物为过氧化氢、过氧化二枯基、过氧异丙基碳酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、过氧化对氯苯甲酰、二过氧化二苯甲酰、过氧化叔丁基枯基、过氧化叔丁基羟乙基、过氧化二叔戊基、2,5-二甲

基己烯 -2,5- 二过异壬酯等。过氧化物可以以丙烯树脂的约 0.01-0.1 重量% 的量与丙烯树脂混合。

[0024] 然后可以将所得过氧化物 / 聚丙烯混合物供入如挤出机提供的高剪切区的进料斗中。当熔体通过挤出机到达位于挤出机末端的成型装置或模具时，通过借助与挤出机相连的加热装置将树脂混合物加热到熔融状态并在挤出机螺杆与挤出机筒的内壁之间的环形区中处理熔体而在挤出机中保持高剪切条件。挤出机的热机械作用在约 150-300°C 的温度下进行。

[0025] 控制流变性聚丙烯表现出比原始聚丙烯较窄的分子量分布、较高的熔体流动速率、较低的粘度、较低的弹性特征。用于铸塑成型隐形眼镜的示例性控制流变性聚丙烯模具通常描述于 Norris M. Tollefson 在 2007 年 12 月 20 提交的共同美国专利申请系列号 61/008,417 中，在此将其全部内容作为参考引入。

[0026] 本文使用的术语“熔体流动速率”是热塑性聚合物熔体流动难易程度的一种度量。其定义为对于可选择的规定温度通过规定的可选择重量施加的压力，在 10 分钟内流过特定直径和长度的毛细管的以克计的聚合物重量。该方法在 ASTM D1238 中给出。熔体流动速率是分子量的间接度量，高熔体流动速率对应于低分子量。同时，熔体流动速率是熔融材料在压力下流动能力的度量。

[0027] 本文使用的术语“弯曲模量”是材料刚度的度量，且根据 ASTM D-790 测量。

[0028] 本文使用的术语“模具扭曲或圆筒 (cylinder)”是指模具的变形。前曲透镜模具（阴模）和后曲透镜模具（阳模）的曲率半径共同确定了隐形眼镜的矫正放大率。通过测定与孔 (gate)（用于注射成型透镜模具的聚丙烯来源）对齐方向上的曲率半径以及垂直于孔的曲率半径来确定模具各片的扭曲。惯例认为相对于孔 90° 方向的曲率半径减去 0° 方向的曲率半径定义为扭曲（或圆筒）。对于 12 点钟的孔，在 12 点钟和 6 点钟之间测量与孔对齐的曲率半径，在 3 点钟和 9 点钟之间测量与孔垂直的曲率半径。两种常用技术涉及干涉分析法和光学 / 目测检查。使用激光反射，光学检测更易于自动测量。用于自动目测检查的激光反射用于测量聚丙烯透镜模具中的曲率半径。

[0029] “不圆度”被定义为定义模具透镜边缘特征的直径的切弦长度之间的最大差。通常，最大直径位于通过孔的 12 点钟和 6 点钟子午线中，而最小直径通过 3 点钟和 9 点钟子午线垂直于孔。它通常用非接触光学仪器如工具显微镜或视频计量系统，特别是光学量具产品 Avant 200 测量。“圆筒”和“不圆度”描述相同的缺陷，但是在隐形眼镜模具的不同具体区域：“圆筒”在三维曲率半径中和“不圆度”在定义透镜边缘的直径中。

[0030] 本发明部分基于如下发现：当使用丙烯与乙烯的共聚物作为模具材料时，相较于丙烯均聚物，可以减小模具扭曲。新发现当乙烯含量高于 2.0% 时，不能减小模具扭曲。

[0031] 本发明进一步部分基于如下发现：在上段设定的限度内，弯曲模量低于 1400MPa 的共聚物可以获得较小的模具扭曲。然而，当弯曲模量低于 950MPa 时，没有观察到模具扭曲的减小。

[0032] 本发明还进一步部分基于如下发现：在上述两段设定的限度内，向聚丙烯共聚物中加入成核剂可以获得较小的模具扭曲。

[0033] 虽然发明者不希望受限于任何特定理论，相信丙烯与乙烯的共聚物比丙烯均聚物更柔韧。柔韧模具可以补偿注射成型过程中的体积收缩。所有这些因素都对减小模具扭曲

做出贡献。

[0034] 然而,当共聚物中的乙烯含量高于 2%时,共聚物的弯曲模量迅速降低,且共聚物变得太柔软而不能保持模具形状和导致模具扭曲增加。

[0035] 本发明提供一种铸塑成型隐形眼镜的方法,包括如下步骤:

[0036] 将透镜成形材料引入模具中,其中模具包括阳模和阴模,其中使阳模和阴模成形以彼此接受而形成透镜成形模腔,其中阳模和阴模中的至少一个由丙烯与乙烯的共聚物注射成型,其中所述共聚物包含约 0.1-2.0 重量% 乙烯和具有约 950-1400MPa 的弯曲模量;

[0037] 在透镜成形模腔中将透镜成形材料固化以形成隐形眼镜。

[0038] 根据本发明,在本发明中可以使用本领域已知的任何透镜成形材料。优选的透镜成形材料能够形成水凝胶。透镜成形材料可以由乙烯基单体如 HEMA(甲基丙烯酸羟乙酯)构成或可以包含一种或多种预聚物,任选一种或多种乙烯基单体和 / 或大分子单体,且任选进一步包含各种组分,如光引发剂、可见性着色剂、填料等。应该理解的是在本发明中可以使用任何含聚硅氧烷的预聚物或任何不含聚硅氧烷的预聚物。虽然透镜成形材料的选择主要取决于成品隐形眼镜的最终使用情况,但是目前优选的透镜材料为 HEMA 基水凝胶或聚硅氧烷水凝胶。

[0039] 优选的透镜成形材料的实例包括至少一种含聚硅氧烷的单体,至少一种含聚硅氧烷的大分子单体,或至少一种含聚硅氧烷的预聚物,并描述于美国专利 No. 5,760,100、6,951,894 中,在此将其全部内容作为参考引入。

[0040] 优选的透镜成形聚合物的实例包括乙烯基单体如 HEMA(甲基丙烯酸羟乙酯),且描述于美国专利 No. 4,405,773(Loshaek 等)、4,668,240(Loshaek 等) 中,在此将其全部内容作为参考引入。

[0041] 根据本发明,可以使用任何常规制造方法,例如其中包含所需量乙烯的丙烯 - 乙烯气体混合物在一定条件下经历聚合反应的方法,其中两种气体的混合比在聚合反应过程中连续或间歇变化的方法,或其中改变反应压力的反应温度以控制乙烯转化率的方法。丙烯与乙烯的共聚物可以通过物理混合丙烯和乙烯制得。

[0042] 根据本发明,丙烯与乙烯的共聚物具有 0.1-2 重量%,优选 0.2-1 重量%,进一步更优选 0.3-0.8 重量% 的乙烯含量。

[0043] 根据本发明,丙烯与乙烯的共聚物具有约 950-1400MPa,更优选 1100-1350MPa,进一步更优选 1250-1300MPa 的弯曲模量。

[0044] 市购聚丙烯均聚物和丙烯与乙烯无规共聚物的实例在下表中提供。

[0045]

制造商	等级	熔体流动速率		弯曲模量 (MPa)
		(g/10min.)	乙烯, 重量%	
Exxon	1654	16	0	1550
Flint Hills	P4C5N-046	20	0	1590
Flint Hills	P4C5B-075	20	0	1300
Flint Hills	P5C5N-062	20	<2	1300
Flint Hills	12N25Acs296	25	<2	1655
Flint Hills	12R25A	25	<2	1140
Total Polyolefins	3727W	20	<2	1310
Total Polyolefins	3727WZ	20	<2	1310
Sunoco	52T30V	30	<2	1345
Basell	SV954	35	<2	1345
Flint Hills	13M25Acs328	25	2-4	1010
Flint Hills	P5M6K-048	35	2-4	1050
Formosa	7335A	35	2-4	1140
Total Polyolefins	6823MZ	32	2-4	1030

[0046] 根据本发明,许多类型的成核剂适于包含在丙烯与乙烯配制剂的共聚物中。合适的成核剂例如被 H. N. Beck 公开于 Heterogeneous Nucleating Agents for Polypropylene Crystallization, 11 J. APPLIED POLY. SCI. 673-685 (1967) 和 Heterogeneous Nucleation Studies on Polypropylene, 21 J. POLY. SCI. :POLY. LETTERS 347-351 (1983) 中。示例性的成核剂包括但不限于微滑石、山梨醇衍生物、磷酸盐、苯甲酸钠、2,2'-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝、二亚苄基山梨醇、二(对亚甲苯基)山梨醇、二(对乙基亚苄基)山梨醇、二(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇,和 N',N'-二环己基-2,6-萘二甲酰胺以及歧化松香酯的盐。优选地,成核浓度为丙烯与乙烯共聚物树脂的 500-3000 重量 ppm。

[0047] 根据本发明,许多类型的抗静电剂适于包含在本发明丙烯与乙烯配制剂的共聚物中。合适的抗静电剂可以是离子性的或非离子性的。离子性抗静电剂包括阳离子化合物,如季铵盐、𬭸或锍盐,和阴离子化合物,通常为磺酸钠盐、磷酸钠盐和羧酸钠盐。非离子抗静电剂包括酯如脂肪酸的甘油酯,以及乙氧基化的叔胺。抗静电剂的分子通常具有亲水和疏水部分,类似于表面活性剂的那些,疏水侧与材料的表面相互作用,而亲水侧与空气湿气相互作用并从空气中结合水分子以增加表面电导率。抗静电剂还可以改进表面润滑性和用作脱模剂。本发明特别优选的抗静电剂是单硬脂酸甘油酯。优选地,抗静电剂为丙烯与乙烯共聚物的 0.5-1 重量%。

[0048] 前述公开内容将能够使本领域普通技术人员实施本发明。为了使读者更好地理解

具体实施方案及其优点,建议参考下述实施例。

[0049] 实施例 1(比较例)

[0050] 将购自 Exxon 的聚丙烯 1654 的丸粒引入注射成型机中,一部分致力于 FC(阴) 半模,第二部分致力于 BC(阳) 半模。基于经验成型聚丙烯,将工艺参数设为面值。面值参数表示在制造设置中该级别聚丙烯的最佳设置。对填充时间、填充速率、恢复时间、注射压力、停留时间、保持压力、模具温度等进行小调整。对于 FC(阴) 半模和 BC(阳) 半模,当圆筒 = 0±0.020mm 或更优选 0±0.010mm 且不圆度 = 0±0.020mm 或更优选 0±0.010mm 时,达到最佳。

[0051] 实施例 2(比较例)

[0052] 如上所述,用购自 Flint Hills 的聚丙烯 P4C5B-075 丸粒制备 FC(阴) 半模和 BC(阳) 半模。

[0053] 实施例 3(比较例)

[0054] 如上所述,用购自 Flint Hills 的聚丙烯 P4C5N-046 丸粒制备 FC(阴) 半模和 BC(阳) 半模。

[0055] 实施例 4(本发明)

[0056] 将购自 Flint Hills 的丙烯与乙烯的共聚物 P5C5N-062 的丸粒引入注射成型机中,一部分致力于 FC(阴) 半模,第二部分致力于 BC(阳) 半模。基于经验成型聚丙烯,将工艺参数设为面值。在调整工艺参数和测量模具尺寸的几个迭代周期中确定最佳工艺参数。通常,对填充时间、填充速率、恢复时间、注射压力、停留时间、保持压力、模具温度等进行调整。对于 FC(阴) 半模和 BC(阳) 半模,当圆筒 = 0±0.020mm 或更优选 0±0.010mm 且不圆度 = 0±0.020mm 或更优选 0±0.010mm 时,达到最佳。对于 FC(阴) 半模,最终工艺参数包括相对于初始面值条件较低的模具温度和较高的保持压力,和对于 BC(阳) 半模,最终工艺参数包括相对于初始面值条件较高的模具温度和较低的保持压力。

[0057] 实施例 5(本发明)

[0058] 将购自 Total Polyolefins 的丙烯与乙烯的共聚物聚丙烯 3727W 的丸粒引入注射成型机中,一部分致力于 FC(阴) 半模,第二部分致力于 BC(阳) 半模。基于经验成型聚丙烯,将工艺参数设为面值。在调整工艺参数和测量模具尺寸的几个迭代周期中确定最佳工艺参数。通常,对填充时间、填充速率、恢复时间、注射压力、停留时间、保持压力、模具温度等进行调整。对于 FC(阴) 半模和 BC(阳) 半模,当圆筒 = 0±0.020mm 或更优选 0±0.010mm 且不圆度 = 0±0.020mm 或更优选 0±0.010mm 时,达到最佳。对于 FC(阴) 半模,最终工艺参数为相对于初始面值条件较低的注射速率和较高的保持压力,和对于 BC(阳) 半模,最终工艺参数为相对于初始面值条件较高的注射速率、较低的注射压力、较低的保持压力和较长的停留时间,导致循环时间的总体减少。

[0059] 上述实施例的结果总结在下表中。所有圆筒测量使用 ZygoCorporation 干涉仪 (PTI 或 GPX) 进行。整个部分的球质量也基于条纹评估使用 Zygo 干涉仪进行评估。使用光学量具产品 Avant 200 视频系统测量用于计算不圆度的直径。

[0060]

实施例	制造商/材料	乙烯,重量%	弯曲模量(MPa)	最佳圆筒(mm), BC	最佳圆筒(mm), FC	最佳圆度(mm), BC	最佳圆度(mm), FC
1	Exxon/ 1654	0	1550	0.020	0.035	0.030	0.050
2	Flint Hills/ P4C5B-075	0	1300	0.016	0.028	0.030	0.054
3	Flint Hills/ P4C5N-046	0	1590	0.009	0.009	-0.011	0.013
4	Flint Hills/ P5C5N-062	<2	1303	0.005	0.008	0.003	0.020
5	Total Polyolefins/ 3727W	<2	1310	-0.004	0.000	-0.003	0.001

[0061] 这些结果表明本发明模具具有优异的低模具扭曲或圆筒和低不圆度。

[0062] 可以理解的是用于说明目的的前述实施例不意欲限制本发明的范围,本发明范围由下述权利要求项及其等效项确定。