



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102617784 B

(45) 授权公告日 2016.08.17

(21) 申请号 201110034239.7

(22) 申请日 2011.02.01

(73) 专利权人 爱博诺德(北京)医疗科技有限公司

地址 102200 北京市昌平区科技园超前路
37号6号楼1楼北区

(72) 发明人 解江冰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段家荣 李连涛

(51) Int. Cl.

C08F 220/18(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

C08F 220/60(2006.01)

A61L 27/16(2006.01)

A61K 47/32(2006.01)

A61P 27/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101318029 A, 2008.12.10,

CN 101318029 A, 2008.12.10,

JP 平 1-299560 A, 1989.12.04,

审查员 刘捷

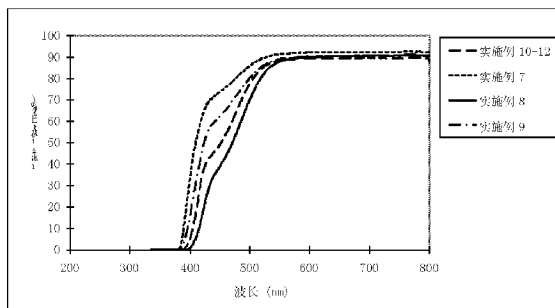
权利要求书3页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

具有高折射率的丙烯酸类聚合物材料

(57) 摘要

本发明涉及具有高折射率的丙烯酸类聚合物材料,具体地,涉及具有高折射率、低色散偏差、和任选地包含防蓝光辐射的丙烯酸类聚合物材料,其可用于制备医疗器材,特别地,制备眼部医疗器材,例如用于制备人工晶体、隐性眼镜、人工角膜、角膜内环、角膜内透镜、青光眼引流阀、药物缓释载体、眼镜、护目镜、医疗设备透镜、望远镜、观测镜等。本发明还涉及一种可聚合黄色偶氮染料,其最大吸收波长在大约 360-370nm 左右,结构中含有甲基丙烯酰胺不饱和基团,可以达到有效吸收蓝光和 / 或紫外线的效果。



1. 聚合物, 是主要由以下两种单体制备得到的:

(a) 第一种单体, 选自丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丙酯, 甲基丙烯酸正丙酯, 丙烯酸异丙酯和甲基丙烯酸异丙酯;

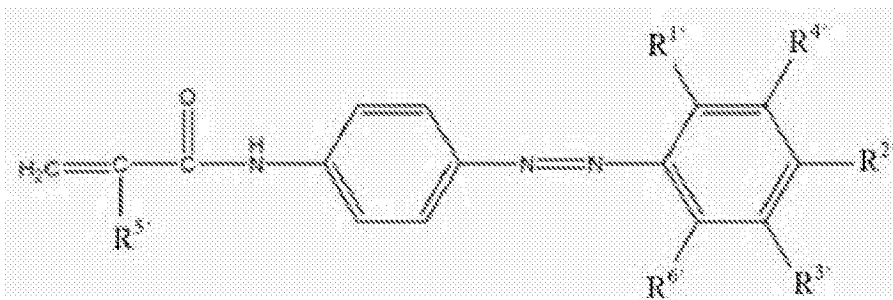
(b) 第二种单体, 选自2-丙烯酸苯乙酯, 2-甲基丙烯酸苯乙酯, 2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯, 2-苯氧基乙基丙烯酸酯, 2-苯硫基乙基丙烯酸酯, 丙烯酸苄基酯和甲基丙烯酸苄基酯;

(c) 以上(a)和(b)两种单体加起来的重量至少要有全部组分总重量的92%,

其中所述聚合物具有至少1.52的折光指数和至少42的阿贝数, 折光指数和阿贝数是通过Atago Multi-wavelength ABBE折光指数仪在25°C温度环境下测定的,

其中第一种单体在配方中所占比重为25-45%之间, 第二种单体在配方中所占比重为50-70%之间。

2. 根据上述权利要求1所述聚合物, 其进一步含有具有通式(III)的蓝光吸收剂:

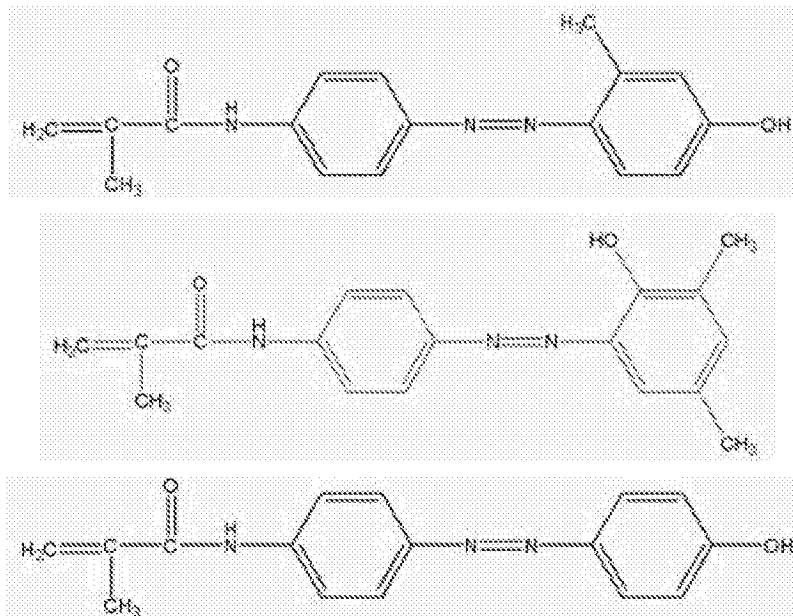


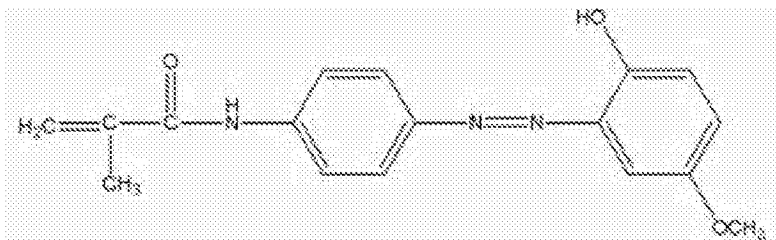
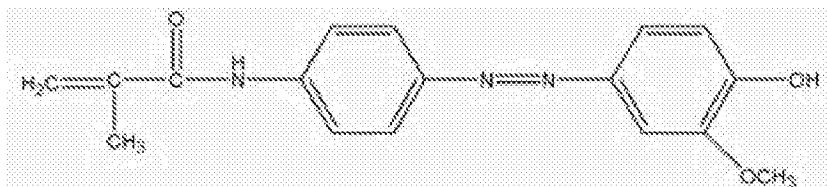
通式(III)

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$, 相同或不同, 分别独立地代表氢、羟基、卤素、取代或未被取代的, C1-30烷基、C1-30烷氧基、C1-30羟烷基、C3-30环烷基、C5-30芳基、C1-30亚烷基氧基烷基、C1-30亚烷基氧基芳基、C1-30亚烷基氧基杂芳基;

当 $R^{2'}$ 为 -OH 时, $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 不同时代表 -H。

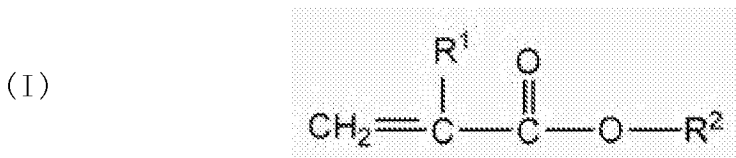
3. 根据上述权利要求2所述聚合物, 其中通式(III)化合物是:



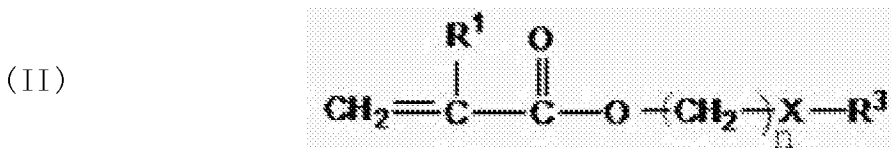


4. 根据上述权利要求1-3任一项所述聚合物,其中第一种单体在配方中所占比重为30-40%。

5. 根据上述权利要求1-3任一项所述聚合物,其中聚合物中包含第三单体,第三单体具有通式(I)或(II),但具体结构式不同于第一种单体和第二种单体:



其中R¹是氢原子或甲基;R²是含有1-3个碳原子的烷基;



其中R¹是氢原子或甲基;R³是含有取代基或不含有取代基的芳香烃基;X是氧原子,硫原子,或没有任何原子,n=1-2。

6. 根据上述权利要求2所述聚合物,其中蓝光吸收剂在配方中所占比重为0.005-0.08%之间。

7. 根据上述权利要求1-3任一项所述聚合物,其中在聚合过程中使用具有多交联官能团的交联剂。

8. 根据上述权利要求7所述聚合物,其中所有交联剂总重在配方中所占比重为0.5-10%之间。

9. 根据权利要求1-3任一项所述聚合物,其中所述聚合物在385纳米以下波长的透射率低于1%,在550纳米以上波长的透射率高于85%,其中透射率是如下方法获得的:将聚合物材料做成具有1毫米厚,6毫米直径的小圆盘;通过紫外-可见光分光光度计,测量小圆盘材料的透射率。

10. 根据权利要求1-3任一项所述聚合物,其中所述聚合物的玻璃化转变温度在5-20℃范围内,玻璃化转变温度是通过差示扫描量热仪在10℃每分钟升温条件下测定的。

11. 根据上述权利要求1所述聚合物,其中第二种单体在配方中所占比重为55-65%。

12. 根据上述权利要求6所述聚合物,其中蓝光吸收剂在配方中所占比重为0.01-0.04%。

13. 根据上述权利要求8所述聚合物,其中所有交联剂总重在配方中所占比重为2-5%。
14. 根据上述权利要求1-3任一项所述聚合物,其中在聚合过程中使用具有双交联官能团的交联剂。
15. 根据权利要求1-14任一项所述聚合物在制备眼科医疗器材中的用途。
16. 根据权利要求15所述的用途,其中该聚合物用于制备人工晶体、人工角膜、角膜内环、青光眼引流阀、眼内药物缓释载体、眼镜、医学设备透镜。
17. 根据权利要求15所述的用途,其中该聚合物用于制备隐性眼镜、护目镜。
18. 医疗器材,其包含1-14任一项所述的聚合物。
19. 根据权利要求18所述的医疗器材,其中医疗器材包括眼科医疗器材。
20. 根据权利要求19所述的医疗器材,其中眼科医疗器材选自人工晶体、人工角膜、角膜内环、青光眼引流阀、眼内药物缓释载体、眼镜和医学设备透镜。
21. 根据权利要求19所述的医疗器材,其中眼科医疗器材选自隐性眼镜和护目镜。

具有高折射率的丙烯酸类聚合物材料

技术领域

[0001] 本发明涉及具有高折射率的丙烯酸类聚合物材料,具体地,涉及具有高折射率、低色散偏差、和任选地包含防蓝光辐射的丙烯酸类聚合物材料,其可用于制备医疗器材,特别地,制备眼部医疗器材,例如用于制备人工晶体、隐性眼镜、人工角膜、角膜内环、角膜内透镜、青光眼引流阀、药物缓释载体、眼镜、护目镜、医疗设备透镜、望远镜、观测镜等。本发明还涉及一种可聚合黄色偶氮染料,其最大吸收波长在大约360-370nm左右,结构中含有甲基丙烯酰胺不饱和基团,可以达到有效吸收蓝光和/或紫外线的效果。

背景技术

[0002] 医疗器材,特别地,制备眼部医疗器材,例如用于制备人工晶体、隐性眼镜、人工角膜、角膜内环或角膜内透镜是能植入眼内的人造材料或透镜,用于取代例如因为白内障疾病而变混浊的人眼中的天然晶体,或者用于屈光手术以纠正人眼的视力。它们的形态,通常是由一个圆形光学部和任选的周边支撑物组成。其中光学部是由透明的高分子材料制成的。这些高分子材料可以是硬的,也可以是软的。具体地,例如由硬材料制成的人工晶体,必须通过一个较大的切口(通常大于6毫米)才能植入眼内,所以在发达国家基本已被淘汰。由软材料制成的人工晶体,也经常被称作可折叠人工晶体,可以在折叠或卷曲后通过一个较小的切口(从小于2毫米到3毫米)植入眼内。这种折叠或卷曲后的人工晶体进入眼睛后能自动展开。目前用于制备可折叠人工晶体的软性材料主要分为硅胶,亲水性丙烯酸酯(水凝胶),和疏水性丙烯酸酯等几类。

[0003] 亲水性丙烯酸酯(水凝胶)材料中含有大量的水,这降低了它的折光指数。低折光指数不利于制备能植入眼内的人造材料或透镜如人工晶体,因为要达到相应的屈光度,必须增加晶片厚度。厚的晶体不利于小切口手术。另外,临床实践证明,亲水性丙烯酸酯(水凝胶)材料制成的能植入眼内的人造材料或透镜如人工晶体,发生钙化和后囊混浊的几率较高。

[0004] 硅胶材料的折光指数也不高,最高只有1.47左右。另外,由于硅胶材料具有较高的弹性,折叠过的硅胶人工晶体植入眼睛后可能因为张开过于剧烈而损伤病人的眼内组织。硅胶材料的另外一项缺点是易吸附硅油,而硅油是许多眼底手术中常用的填充剂。所以有发现或潜在眼底疾病的白内障患者要避免选用硅胶人工晶体。

[0005] 疏水性丙烯酸酯是目前使用最广泛的人工晶体材料。它具有折光指数高和折叠后张开速度适中的优点。比如美国专利4834750,5290892和5814680,给出了几种不同的疏水性丙烯酸酯人工晶体材料的制备方法。

[0006] 但是,不是所有的疏水性丙烯酸酯人工晶体材料都具有折光指数高的优点。例如根据美国专利4834750制备的人工晶体材料,折射率只有1.47,与亲水性丙烯酸酯材料和硅胶材料相当。这就造成人工晶体晶片厚度较厚,从而失去了使用疏水性丙烯酸酯材料的一大优势。

[0007] 另外有些疏水性丙烯酸酯材料虽然折光指数很高,但阿贝数过低。例如根据美国

专利5290892制备的人工晶体材料,阿贝数只有37。由阿贝数低的材料制成的人工晶体,其色散相差大,就是说不同波长的光通过人工晶体后聚焦在不同的点上,从而影响人工晶体的视觉效果。因此,在相同的折光指数条件下,阿贝数越高越好;反之亦然。

[0008] 此外,有文献报导可见光中的蓝光部分对人眼特别是视网膜有损害。其中一篇文献是 Ham WT Jr, 等人的“Histologic analysis of photochemical lesions produced in rhesus retina by short-wavelength light”;发表在 Investigative Ophthalmology and Visual Science, 1978年17卷1029-1035页。另外一篇文献是 Fiona M. Cuthbertson 等人的“Blue light-filtering intraocular lenses: Review of potential benefits and side effects”;发表在Journal of Cataract and Refractive Surgery, 2009年36卷1281-1297页。用含有蓝光吸收剂材料制成的人工晶体,可以阻挡或降低通过人工晶体进入眼底的蓝光强度,从而达到保护视网膜的目的。这种蓝光吸收剂需要通过化学键跟人工晶体材料结合,而且要具有一定的光稳定性,否则人工晶体材料的生物相容性会出现问题。美国专利5,662,707发明一种人工晶体材料,它包含一种新的或已知的可聚合的黄色染料,这种材料可以阻挡或降低蓝光的透过率。

[0009] 美国专利5662707、美国专利5470932、美国专利5528322、美国专利5543502以及日本专利8503997都报道了黄色偶氮染料的结构以及合成方法。

[0010] 尽管在现有技术提到了一些材料在医疗器材(如人工晶体等)领域得到了广泛的应用,但是仍有需求改善材料的折射率以及色散偏差。

[0011] 人工晶体所需的其它材料性能包括适中的玻璃化转变温度,良好的机械强度和韧性等。适中的玻璃化转变温度能使材料软硬适中,既可以折叠和植入,又保证可加工性和操作性。良好的机械强度和韧性可以保证人工晶体在使用过程中不发生断裂、扭曲、表面划痕等损伤。

发明内容

[0012] 为此,本发明的一个主题是提供软性的,可折叠的,疏水性的丙烯酸酯类材料,这种材料特别适合于制备医疗器材如眼科医疗器材,尤其适用于人工晶体、隐性眼镜、人工角膜、角膜内环和角膜内透镜等。这种材料具有至少1.52的折光指数,至少42的阿贝数。这种材料由两种主要的单体通过热聚合或光聚合而成,由这两种材料的组成比例决定所形成材料的折光指数和阿贝数,而这两种单体加起来的重量至少占全部组分总重量的92%。这种材料可能含有第三种单体,用于调节材料的玻璃化转变温度,该第三种单体的重量不会超过全部组分总重量的8%。这种材料制备过程中使用一种或多种交联剂,使材料获得适当的机械强度和韧性。任选地,本发明聚合物材料包含蓝光吸收剂组分来屏蔽有害蓝光对人眼的侵害。

[0013] 本发明的另一个主题涉及本发明所述的聚合物材料在制备医疗器材中的用途,特别地,所述的聚合物材料在制备眼部医疗器材(如能植入眼内的人造材料或透镜)中的用途,例如用于制备人工晶体、隐性眼镜、人工角膜、角膜内环或角膜内透镜。

[0014] 本发明的另一个主题涉及医疗器材,特别地,眼部医疗器材(例如用于制备人工晶体、隐性眼镜、人工角膜、角膜内环或角膜内透镜),其包含本发明所述的聚合物材料。

附图说明

[0015] 图1示例性说明实施例一化合物高效液相色谱图(面积归一法),其中本测试结果为Aglient 1200高效液相色谱仪(配备二极管阵列检测器)。

[0016] 图2至图5示例性说明实施例一化合物在不同的有机溶剂中的吸收曲线,其中本测试结果是723型可见分光光度计测试结果。图二是实施例一化合物以丙烯酸甲酯作溶剂吸收曲线图($\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$);图三是实施例一化合物以丙酮作溶剂吸收曲线图($\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$);图四是实施例一化合物以DMF作溶剂吸收曲线图($\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$);图五是实施例一化合物以四氢呋喃作溶剂吸收曲线图($\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$)。

[0017] 图6示例性说明实施例二化合物的液相色谱图(面积归一法),其中本测试结果为Aglient 1200高效液相色谱仪(配备二极管阵列检测器)。

[0018] 图7和图8示例性说明实施例二化合物在有机溶剂中的吸收曲线,其中此测试结果为日立U-3900H紫外分光光谱仪测试结果。图七显示实施例二化合物以乙腈作溶剂吸收曲线图($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$);

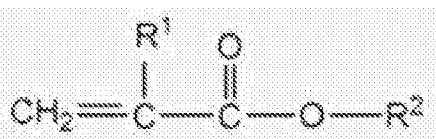
[0019] 图8显示实施例二化合物以DMF作溶剂吸收曲线图($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$)。

[0020] 图9示例性说明本发明实施例7-12材料的透射光谱图。

[0021] 本发明提供聚合物材料,具体地,用于制备眼科医疗器材(特别地,眼科医疗器材)的聚合物材料,是主要由以下两种单体制备得到的:

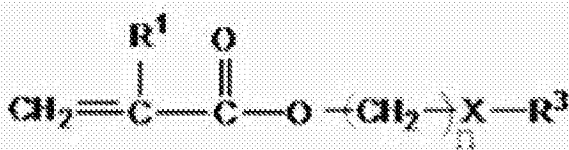
[0022] (a)第一种单体具有通式(I),其中 R^1 是氢原子或甲基; R^2 是含有1-3个碳原子的烷基,

[0023] (I)



[0024] (b)第二种单体具有通式(II),其中 R^1 是氢原子或甲基; R^3 是含有取代基或不含有取代基的芳香烃基; X 是氧原子,硫原子,或没有任何原子, $n=1-2$;

[0025] (II)



[0026] (c)以上(a)和(b)中两种单体加起来的重量至少占全部组分总重量的92%。

[0027] 根据本发明一个变型的实施方案,用于通式(II)中的芳香烃基的例子包括但不限于苯基,1-萘基,2-萘基,1-蒎基,2-蒎基,9-蒎基,1-菲基,2-菲基,3-菲基,4-菲基,9-菲基,1-并四苯基,2-并四苯基,9-并四苯基,1-芘基,2-芘基,4-芘基,2-联苯基,3-联苯基,4-联苯基,对-三联苯-4-基,对-三联苯-3-基,对-三联苯-2-基,间-三联苯-4-基,间-三联苯-3-基,间-三联苯-2-基,邻-甲苯基,间-甲苯基,对-甲苯基,对-叔丁基苯基,对-(2-苯基丙基)苯基,3-甲基-2-萘基,4-甲基-1-萘基,4-甲基-1-蒎基,4'-甲基联苯基,4''-叔丁基-对-三联苯-4-基,9,9-二甲基芴-1-基,9,9-二甲基芴-2-基,9,9-二甲基芴-3-基,和9,9-二甲基芴-4-基。其它例子包括属于苯基,亚苯基,萘基和亚萘基的结合物的取代基(如苯基萘基,萘基苯基,萘基萘基,萘基萘基萘基,苯基苯基萘基,萘基萘基苯基,萘基苯基萘基,萘基苯

基苯基, 苯基萘基萘基, 和苯基萘基苯基)。从具有6-8个碳原子的取代或未被取代芳基形成的基团是优选的。尤其, 苯基, 萘基和菲基是优选的。

[0028] 根据本发明一个变型的实施方案, 通式(I)第一种单体选自丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丙酯, 甲基丙烯酸正丙酯, 丙烯酸异丙酯和甲基丙烯酸异丙酯。

[0029] 根据本发明另一个变型的实施方案, 第一主要单体优选: 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸正丙酯, 甲基丙烯酸异丙酯。

[0030] 根据本发明另一个变型的实施方案, 通式(II)第二种单体选自2-丙烯酸苯乙烯酯, 2-甲基丙烯酸苯乙烯酯, 2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯, 2-苯氧基乙基丙烯酸酯, 2-苯硫基乙基丙烯酸酯, 2-苯醚基乙基丙烯酸酯, 丙烯酸苄基酯和甲基丙烯酸苄基酯。

[0031] 根据本发明另一个变型的实施方案, 第二主要单体优选: 2-丙烯酸苯乙烯酯, 2-苯氧基乙基丙烯酸酯。

[0032] 根据本发明另一个变型的实施方案, 第一主要单体在配方中所占比重通常约为25-45%之间, 优选30-40%。如果第一主要单体的比重低于25%, 所得材料的阿贝数很难不低于42; 如果第一主要单体的比重大于45%, 所得材料的折光指数很难不低于1.52。

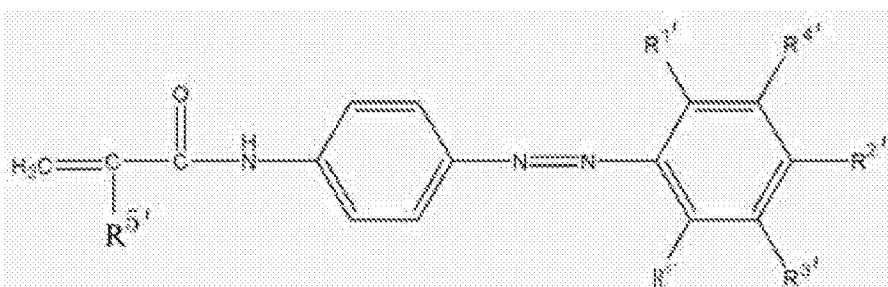
[0033] 根据本发明另一个变型的实施方案, 第二主要单体在配方中所占比重通常约为50-70%之间, 优选55-65%。如果第二主要单体的比重低于50%, 所得材料的折光指数很难不低于1.52; 如果第二主要单体的比重大于70%, 所得材料的折光很难不低于42。

[0034] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明聚合物材料中可以加入, 也可以不加入第三单体。第三单体可以具有通式(I)或(II), 但具体结构式不同于第一主要单体和第二主要单体。第三单体在配方中所占比重通常低于8%, 主要用于调节材料的玻璃化转变温度。

[0035] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明聚合物材料中可以加入, 也可以不加入蓝光吸收剂和/或紫外光吸收剂, 优选能与第一主要单体和第二主要单体共聚合的蓝光吸收剂或紫外光吸收剂。其中紫外光吸收剂通常选自苯甲酮和苯并三氮唑类化合物。

[0036] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明聚合物材料中可以进一步含有具有通式(III)的蓝光吸收剂:

[0037]



[0038] 通式(III)

[0039] $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$, 相同或不同, 分别独立地代表氢、羟基、卤素、取代或未被取代的, C1-30烷基、C1-30烷氧基、C1-30羟烷基、C3-30环烷基、C5-30芳基、C1-30烷基芳基、C1-30烷基杂芳基、C1-30烷基杂环基、C1-30亚烷基氧基烷基、C1-30亚烷基氧基芳基、C1-30亚烷基氧基杂芳基或C1-30亚烷基氧基杂环基,

[0040] 前提是, 当 $R^{2'}$ 为 -OH 时: $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 不同时代表 -H。

[0041] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂中 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和

$R^{6'}$, 相同或不同, 分别独立地代表氢、羟基、卤素如氟、氯、溴或碘、取代或未被取代的, C1-30 烷基、C1-30 羟烷基或 C1-30 烷氧基。

[0042] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂中烷基选自, 取代或未被取代的甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基、癸基、十一碳烷基、十二碳烷基、十三碳烷基、十四碳烷基、十五碳烷基、十六碳烷基、十七碳烷基、十八碳烷基、十九碳烷基和二十碳烷基。

[0043] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂中羟烷基选自, 取代或未被取代的羟甲基, 羟乙基, 羟丙基, 羟异丙基, 羟正丁基, 羟仲丁基, 羟异丁基, 羟叔丁基, 羟戊基, 羟己基, 羟庚基, 羟辛基, 羟壬基、羟癸基。

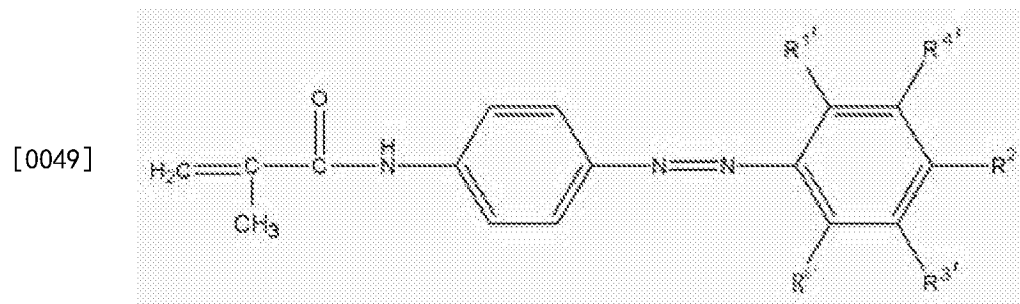
[0044] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂中烷氧基选自, 取代或未被取代的甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 庚氧基, 辛氧基, 壬氧基、癸氧基、十一碳烷氧基、十二碳烷氧基、十三碳烷氧基、十四碳烷氧基、十五碳烷氧基、十六碳烷氧基、十七碳烷氧基、十八碳烷氧基、十九碳烷氧基和二十碳烷氧基。

[0045] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂中 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$, 相同或不同, 分别独立地代表氢、羟基、卤素如氟、氯、溴或碘、取代或未被取代的, 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基或癸氧基、羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟异丙基、羟正丁基、羟仲丁基、羟异丁基、羟叔丁基、羟戊基、羟己基、羟庚基、羟辛基、羟壬基或羟癸基。

[0046] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂中 $R^{1'}$ 为 -OH 时: $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$, 相同或不同, 代表 -H、-CH₃、-CH₃O; $R^{5'}$ 代表 -H 或 -CH₃。

[0047] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂中 $R^{2'}$ 为 -OH 时: $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$, 相同或不同, 代表 -H、-CH₃、-CH₃O; $R^{5'}$ 代表 -H 或 -CH₃。

[0048] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂具有通式(III')结构:



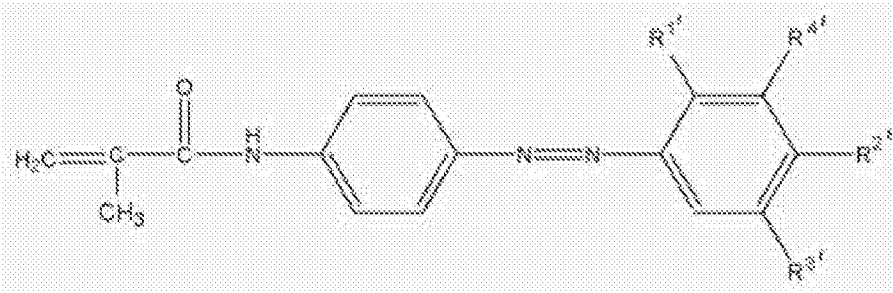
[0050] 通式(III')

[0051] $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{6'}$ 定义如通式(III)所述,

[0052] 前提是, 当 $R^{2'}$ 为 -OH 时: $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{6'}$ 不同时代表 -H。

[0053] 根据本发明另一个变型的实施方案, 本发明蓝光吸收剂具有通式(III'')结构:

[0054]



[0055]

通式(III'')

[0056]

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 定义如通式(III)所述,

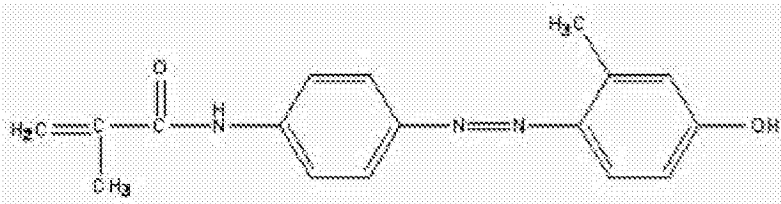
[0057]

前提是,当 R^2 为 -OH 时: R^1 、 R^3 、 R^4 不同时代表 -H。

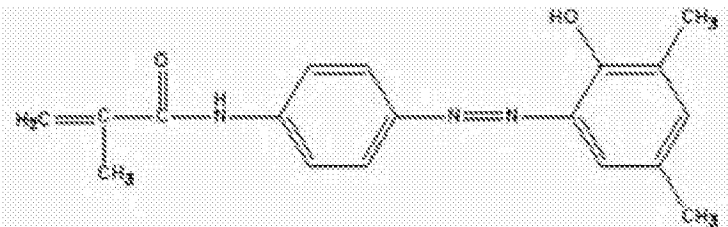
[0058]

根据本发明另一个变型的实施方案,本发明蓝光吸收剂是:

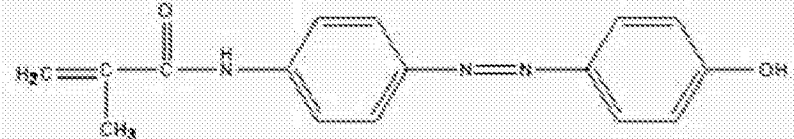
[0059]



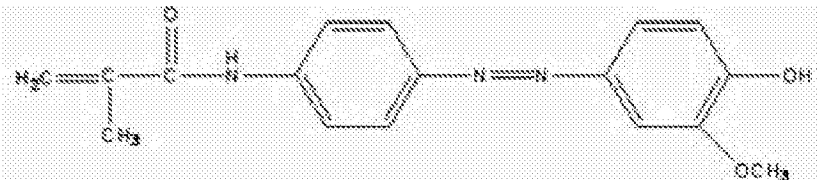
[0060]



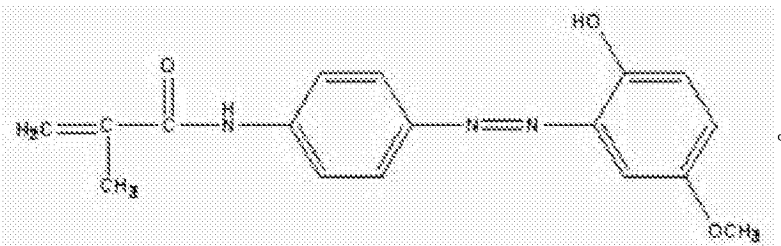
[0061]



[0062]



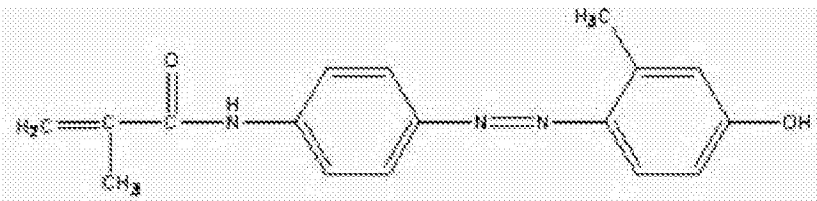
[0063]



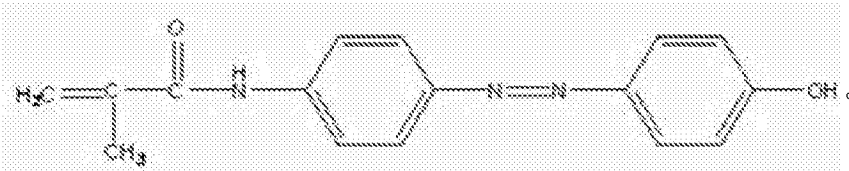
[0064]

根据本发明另一个变型的实施方案,特别优选蓝光吸收剂如下:

[0065]



[0066]



[0067] 用于本发明蓝光吸收剂中的烷基的例子包括但不限于, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 壬基、癸基、十一碳烷基、十二碳烷基、十三碳烷基、十四碳烷基、十五碳烷基、十六碳烷基、十七碳烷基、十八碳烷基、十九碳烷基和二十碳烷基, 羟甲基, 1-羟乙基, 2-羟乙基, 2-羟基异丁基, 1,2-二羟基乙基, 1,3-二羟基异丙基, 2,3-二羟基-叔丁基, 1,2,3-三羟基丙基, 氯甲基, 1-氯乙基, 2-氯乙基, 2-氯异丁基, 1,2-二氯乙基, 1,3-二氯异丙基, 2,3-二氯-叔丁基, 1,2,3-三氯丙基, 溴甲基, 1-溴乙基, 2-溴乙基, 2-溴异丁基, 1,2-二溴乙基, 1,3-二溴异丙基, 2,3-二溴-叔丁基, 1,2,3-三溴丙基, 一碘甲基, 1-碘乙基, 2-碘乙基, 2-碘异丁基, 1,2-二碘乙基, 1,3-二碘异丙基, 2,3-二碘-叔丁基, 1,2,3-三碘丙基, 一氨基甲基, 1-氨基乙基, 2-氨基乙基, 2-氨基异丁基, 1,2-二氨基乙基, 1,3-二氨基异丙基, 2,3-二氨基-叔丁基, 1,2,3-三氨基丙基, 氰基甲基, 1-氰基乙基, 2-氰基乙基, 2-氰基异丁基, 1,2-二氰基乙基, 1,3-二氰基异丙基, 2,3-二氰基-叔丁基, 1,2,3-三氰基丙基, 硝基甲基, 1-硝基乙基, 2-硝基乙基, 2-硝基异丁基, 1,2-二硝基乙基, 1,3-二硝基异丙基, 2,3-二硝基-叔丁基, 和1,2,3-三硝基丙基。

[0068] 在本发明另一个所述蓝光吸收剂实施方案中, 烷氧基选自, 取代或未被取代的甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 庚氧基, 辛氧基, 壬氧基、癸氧基、十一碳烷氧基、十二碳烷氧基、十三碳烷氧基、十四碳烷氧基、十五碳烷氧基、十六碳烷氧基、十七碳烷氧基、十八碳烷氧基、十九碳烷氧基和二十碳烷氧基。

[0069] 在本发明另一个所述蓝光吸收剂实施方案中, 羟烷基选自, 取代或未被取代的羟甲基, 羟乙基, 羟丙基, 羟异丙基, 羟正丁基, 羟仲丁基, 羟异丁基, 羟叔丁基, 羟戊基, 羟己基, 羟庚基, 羟辛基, 羟壬基、羟癸基、羟十一碳烷基、羟十二碳烷基、羟十三碳烷基、羟十四碳烷基、羟十五碳烷基、羟十六碳烷基、羟十七碳烷基、羟十八碳烷基、羟十九碳烷基和羟二十碳烷基。

[0070] 在本发明另一个所述蓝光吸收剂实施方案中, 杂环基选自, 取代或未被取代的, 噻吩、呋喃、吡喃、吩噻嗪、吡咯、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、吲哚、异吲哚基、吲唑、嘌呤、喹啉、喹啶、酞嗪、萘啶、喹喔啉、蝶啶、咪唑、咪唑、菲啶、菲咯啉、吡啶、吩嗪、噻唑、吩噻嗪、噻唑、吩噻嗪、噻唑基、噻二唑基、呋咱基、二噻吩并吡咯、三并噻吩、苯并噻唑基, 苯并咪唑基, 苯并噻吩, 苯并噻唑基、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡喃、苯并吩噻嗪、苯并吡咯、苯并咪唑、苯并吡唑、苯并吡啶、苯并吡嗪、苯并嘧啶、苯并哒嗪、苯并吲哚、苯并吲唑、苯并嘌呤、苯并喹啉、苯并喹啉、苯并喹啉、苯并酞嗪、苯并萘啶、苯并喹喔啉、苯并蝶啶、苯并咪唑、苯并咪唑、苯并菲啶、苯并菲咯啉、苯并吡啶、苯并吩嗪、苯并噻唑、苯并吩噻嗪、苯并噻唑、苯并吩噻嗪、或上述基团的环与上述权利要求2所定义芳基的环稠合衍生的基团, 或上述基团的组合。这些取代基中的每一个可以另外被取代。

[0071] 在本发明另一个所述蓝光吸收剂实施方案中,亚烷基选自,取代或未被取代的亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚仲丁基、亚异丁基、亚叔丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一碳烷基、亚十二碳烷基、亚十三碳烷基、亚十四碳烷基、亚十五碳烷基、亚十六碳烷基、亚十七碳烷基、亚十八碳烷基、亚十九碳烷基和亚二十碳烷基。

[0072] 在本发明另一个所述蓝光吸收剂实施方案中,环烷基选自,取代或未被取代的环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、十一碳环烷基、十二碳环烷基、十三碳环烷基、十四碳环烷基、十五碳环烷基、十六碳环烷基、十七碳环烷基、十八碳环烷基、十九碳环烷基和二十碳环烷基。

[0073] 在本发明另一个所述蓝光吸收剂实施方案中,杂芳基选自,取代或未被取代的,吡咯基、吡嗪基、吡啶基、吡咪基、异吡咪基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、喹啉基、1-异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、菲啶基、吡啶基、邻二氮杂菲基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咪唑基、咪唑基、咪唑基、咪唑基。

[0074] 用于本发明蓝光吸收剂中的芳基的例子包括但不限于苯基,萘基,蒽基,菲基,并四苯基,并五苯基,并六苯基,茈基,茛基,联苯基,邻-甲苯基,间-甲苯基,对-甲苯基,对-叔丁基苯基,对-(2-苯基丙基)苯基,3-甲基-2-萘基,4-甲基-1-萘基,4-甲基-1-蒽基,4'-甲基联苯基,4"-叔丁基-对-三联苯-4-基,9,9-二甲基芴-1-基,9,9-二甲基芴-2-基,9,9-二甲基芴-3-基,和9,9-二甲基芴-4-基。其它例子包括属于苯基,亚苯基,萘基和亚萘基的结合物的取代基(如苯基萘基,萘基苯基,萘基萘基,萘基萘基萘基,苯基苯基萘基,萘基萘基苯基,萘基苯基萘基,萘基苯基苯基,苯基萘基萘基,和苯基萘基苯基)。从具有6-8个碳原子的取代或未被取代芳基形成的基团是优选的。尤其,苯基,萘基和菲基是优选的。

[0075] 进一步取代在每一个本发明蓝光吸收剂中各基团的取代基的例子包括:烷基(具有优选1-30个,更优选1-20个,如甲基,乙基,异丙基,叔丁基,正辛基,正癸基,正十二烷基,正十四烷基,正十六烷基或正十八烷基);环烷基(具有优选3-30个,更优选3-20个,或特别优选3-10个碳原子,如环丙基,环戊基,或环己基);链烯基(具有优选2-30个,更优选2-20个,或特别优选2-10个碳原子,如乙烯基,烯丙基,2-丁烯基,或3-戊烯基);炔基(具有优选2-30个,更优选2-20个,或特别优选2-10个碳原子,如炔丙基或3-戊炔基);芳基(具有优选6-30个,更优选6-20个,或特别优选6-12个碳原子,如苯基,对-甲基苯基,萘基或蒽基);氨基(具有优选0-30个,更优选0-20个,或特别优选0-10个碳原子,如氨基,甲基氨基,二甲基氨基,二乙基氨基,二苄基氨基,二苯基氨基,或二甲苯基氨基);烷氧基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-10个碳原子,如甲氧基,乙氧基,丁氧基或2-乙基己氧基);芳氧基(具有优选6-30个,更优选6-20个,或特别优选6-12个碳原子,如苯基氧基,1-萘氧基,或2-萘氧基);杂芳氧基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如吡啶基氧基,吡嗪基氧基,咪唑基氧基或喹啉基氧基);酰基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如乙酰基,苯甲酰基,甲酰基或新戊酰基);烷氧基羰基(具有优选2-30个,更优选2-20个,或特别优选2-12个碳原子,如甲氧基羰基或乙氧基羰基);芳氧基羰基(具有优选7-30个,更优选7-20个,或特别优选7-12个碳原子,如苯基氧基羰基);酰氧基(具有优选2-30个,更优选2-20个,或特别优选2-10个碳原子,如乙酰氧基或苯甲酰氧基)

基);酰胺基(具有优选2-30个,更优选2-20个,或特别优选2-10个碳原子,如乙酰氨基或苯甲酰基氨基);烷氧基羰基氨基(具有优选2-30个,更优选2-20个,或特别优选2-12个碳原子,如甲氧基羰基氨基);芳氧基氧基氨基(具有优选7-30个,更优选7-20个,或特别优选7-12个碳原子,如苯基氧基羰基氨基);磺酰基氨基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如甲烷磺酰基胺基或苯磺酰基氨基);氨基磺酰基(具有优选0-30个,更优选0-20个,或特别优选0-12个碳原子,如氨基磺酰基,甲基氨基磺酰基,二甲基氨基磺酰基,或苯基氨基磺酰基);氨基甲酰基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如氨基甲酰基,甲基氨基甲酰基,二乙基氨基甲酰基,或苯基氨基甲酰基);烷硫基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如甲硫基或乙硫基);芳硫基(具有优选6-30个,更优选6-20个,或特别优选6-12个碳原子,如苯硫基);杂芳基硫基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如吡啶基硫基,2-苯并咪唑基硫基,2-苯并噁唑基硫基,或2-苯并噻唑基硫基);磺酰基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如甲磺酰基或甲苯磺酰基);亚磺酰基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如甲基亚磺酰基或苯亚磺酰基);脲基(具有优选1-30个,更优选1-20个,或特别优选1-12个碳原子,如脲基,甲基脲基或苯基脲基);磷酸酰胺基(具有优选1-30个,更优选1-20个或特别优选1-12个碳原子,如二乙基磷酸酰胺或苯基磷酸酰胺);羟基;巯基;卤素原子(如氟原子,氯原子,溴原子,或碘原子);氰基;磺基;羧基;硝基;异羟肟酸基团;亚磺基;胼基;亚氨基;杂环基团(具有优选1-30个或优选1-12个碳原子并含有作为杂原子的例如氮原子、氧原子或硫原子,以及特定的例子包括咪唑基,吡啶基,喹啉基,咪喃基,噻吩基,哌啶基,吗啉代,苯并噁唑基,苯并咪唑基,和苯并噻唑基);和甲硅烷基(具有优选3-40个,更优选3-30个,或特别优选3-24个碳原子,如三甲基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基)。这些取代基中的每一个可以另外被取代。

[0076] 制备

[0077] 本发明所述第一单体、第二单体可以使用本领域技术人员已知的方法进行制备。

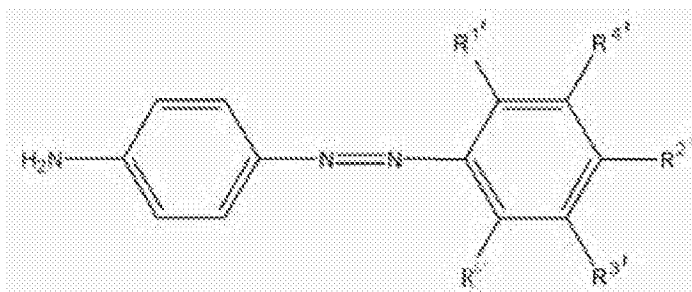
[0078] 本发明提供了高效稳定的工艺方案来合成通式(III)化合物,即蓝光吸收剂,方法如下。

[0079] 本发明还提供了高效稳定的工艺方案来合成通式(III)化合物,其工艺设计如下。

[0080] 制备方案:

[0081] ①通过氨基取代的通式(IV)化合物

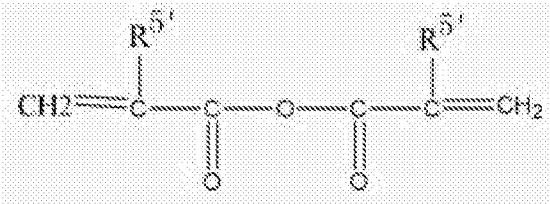
[0082]



[0083] 通式(IV)

[0084] 和丙烯酸酯类

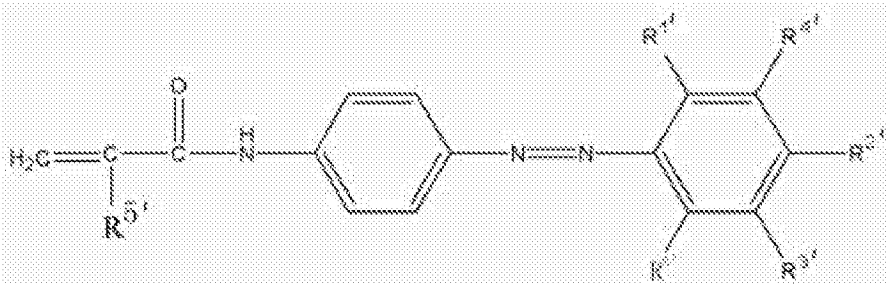
[0085]



[0086] 式(V)

[0087] 进行酰化反应来制备通式(III)化合物:

[0088]



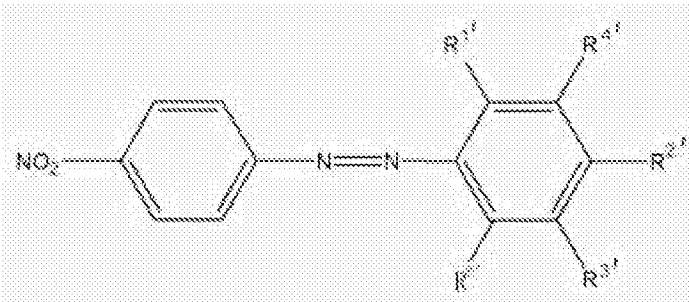
[0089] 通式(III)

[0090] 上述式中, R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}和R^{6'}的定义同上述通式(III)中的定义。

[0091] 根据本发明一个变型的制备实施方案,

[0092] ②通过硝基取代的通式(VI)化合物

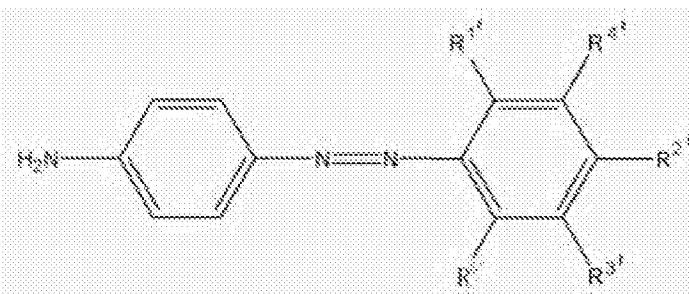
[0093]



[0094] 通式(VI)

[0095] 和Na₂S进行还原反应来制备通式(IV)化合物

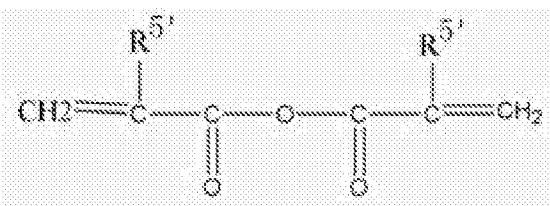
[0096]



[0097] 通式(IV)

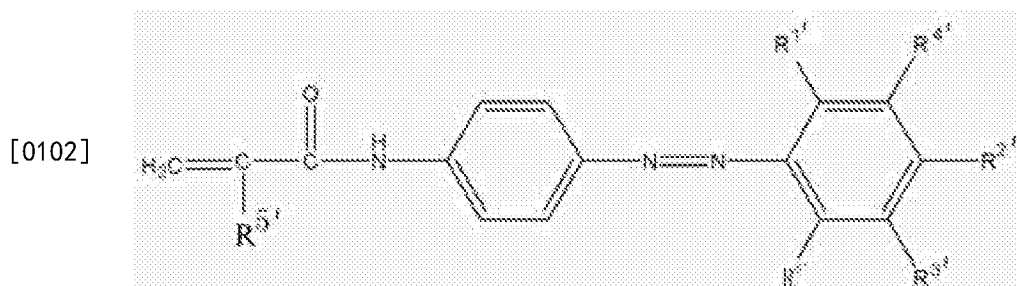
[0098] 然后,与丙烯酸酐类

[0099]



[0100] 式(V)

[0101] 进行酰化反应来制备通式(III)化合物:

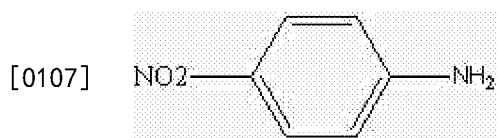


[0103] 通式(III)

[0104] 上述式中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 的定义同上述通式(III)中的定义。

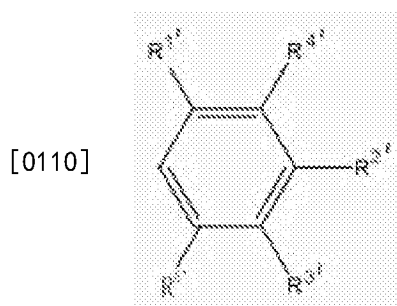
[0105] 根据本发明另一个变型的制备实施方案,

[0106] ③通过对硝基苯胺



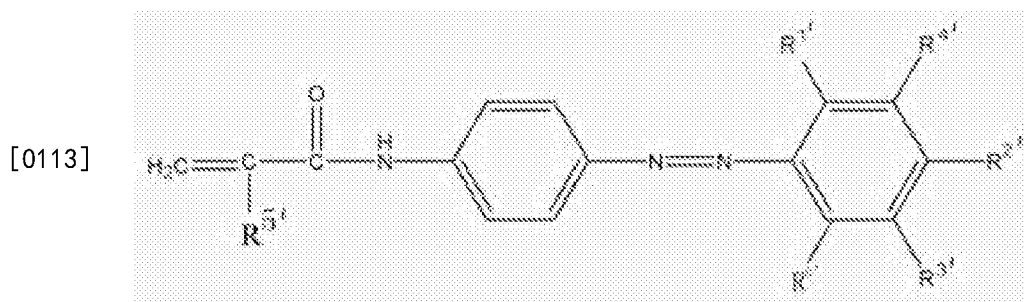
[0108] 式(VII)

[0109] 重氮化后和通式(VIII)



[0111] 通式(VIII)

[0112] 进行偶合反应来制备通式(III)化合物



[0114] 通式(III)

[0115] 上述式中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 的定义同上述通式(III)中的定义。

[0116] 一般地,本发明的聚合物可通过常规聚合方法制备得到,如自由基聚合,阴离子聚合,阳离子聚合,活性聚合,溶液聚合,本体聚合,乳液聚合,悬浮聚合等。例如,上述组分混合后经搅拌形成均匀溶液,然后在模具中通过自由基聚合成型。自由基聚合可以选用热引发剂或光引发剂。如果使用热引发剂,聚合温度一般设在50-100℃,优选60-90℃。聚合过程

可以选用多重温度。如果使用光引发剂,聚合反应在紫外光或可见光照射下进行。

[0117] 聚合成型的材料可以是所需形状,如板状,柱状,圆片状等。聚合物中残留的单体或低聚物可以通过真空抽吸或溶剂萃取的方式除去。成型的材料再通过切割,抛光等工序加工成最后的产品。具体地,人工晶体的支撑衬部分可以是跟光学部一样的材料,也可以是不同的材料。如果是不同的材料,可以选用聚丙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚酰亚胺等材料。

[0118] 经过上述过程制备的材料具有以下人工晶体所需的特性:

[0119] ● 折光指数不低于1.52

[0120] ● 阿贝数不低于42

[0121] ● 玻璃化转变温度在 5-20℃之间

[0122] 屏蔽或降低蓝光透过率(如图九所示)

[0123] 这些材料特性是通过以下方法测定的:

[0124] 1. 折光指数和阿贝数

[0125] 折光指数和阿贝数是通过Atago Multi-wavelength ABBE折光指数仪在25℃温度环境下测定的。

[0126] 2. 玻璃化转变温度

[0127] 玻璃化转变温度是通过差示扫描量热仪在10℃每分钟升温条件下测定的。

[0128] 3. 光透射率

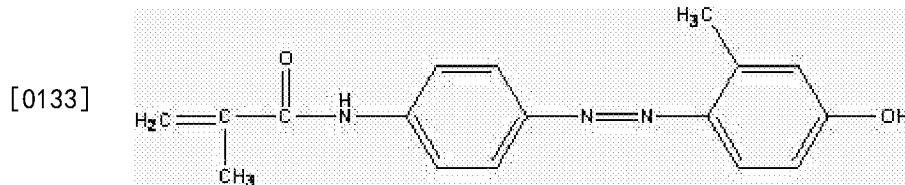
[0129] 将人工晶体材料做成具有1毫米厚,6毫米直径的小圆盘。通过紫外-可见光分光光度计,测量小圆盘材料的透射率。

具体实施方式

[0130] 以下实施例将进一步解释此技术发明,但是此技术发明并不局限于以下的实施例。实施例的配方和测试结果列于表1。

[0131] 蓝光吸收剂的制备实施例:

[0132] 制备实施例1:

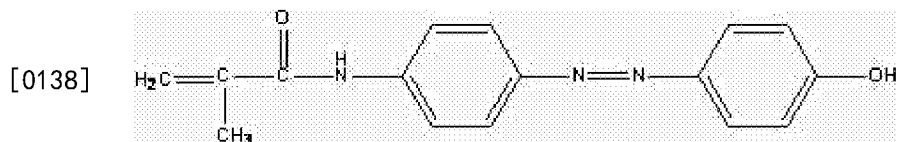


[0134] 称取12.17g(0.12mol) 36%盐酸于100ml三口烧瓶中,加入20ml水,加入4.14g(0.03mol)对硝基苯胺,溶解为透明液,降温到0-5℃,滴加2.07g(0.03mol)亚硝酸钠溶液,保温1h待用;于1000ml烧杯中称取3.4g(0.03mol)间甲酚,加入100ml水,加入1.2g(0.03mol)氢氧化钠溶解。将上述重氮液缓慢滴加入烧杯完成偶合。过滤,水洗,烘干。

[0135] 称取上述染料2.7g(0.01mol)于100ml三口烧瓶中,加入40ml水,加入2.6g(0.02mol)硫化钠溶液,加完后升温到94-95℃,保温约1h反应结束。用36%盐酸调节ph为偏酸性有固体析出,过滤,水洗,烘干,收率95%以上,HPLC含量95%以上。

[0136] 称取上述干燥还原产物2.39g(0.01mol)于干燥的三口烧瓶,加入10ml无水丙酮,然后缓慢加入1.64g(0.01mol)甲基丙烯酸酐,室温下搅拌过夜完成反应。收率97%,含量95%以上。

[0137] 制备实施例2:

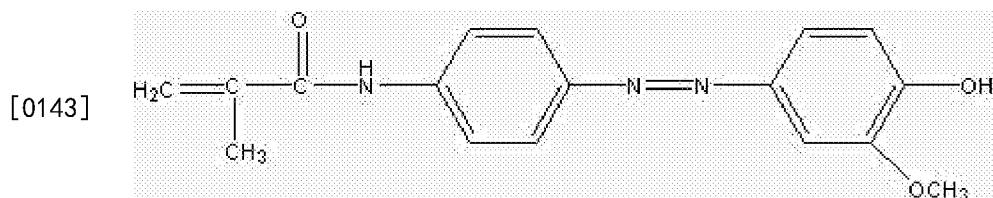


[0139] 称取12.17g(0.12mol) 36%盐酸于100ml三口烧瓶中,加入20ml水,加入4.14g(0.03mol)对硝基苯胺,溶解为透明液,降温到0-5℃,滴加2.07g(0.03mol)亚硝酸钠溶液,保温1h待用;于1000ml烧杯中称取3.4g(0.03mol)间甲酚,加入100ml水,加入1.2g(0.03mol)氢氧化钠溶解。将上述重氮液缓慢滴加入烧杯完成偶合。过滤,水洗,烘干。

[0140] 称取上述染料2.56g(0.01mol)于100ml三口烧瓶中,加入40ml水,加入2.6g(0.02mol)硫化钠溶液,加完后升温到94-95℃,保温约1h反应结束。用36%盐酸调节ph为偏酸性有固体析出,过滤,水洗,烘干,收率95%以上,HPLC含量95%以上。

[0141] 称取上述干燥还原产物2.24g(0.01mol)于干燥的三口烧瓶,加入10ml无水丙酮,然后缓慢加入1.64g(0.01mol)甲基丙烯酸酐,室温下搅拌过夜完成反应。收率97%,含量95%以上。

[0142] 制备实施例3:

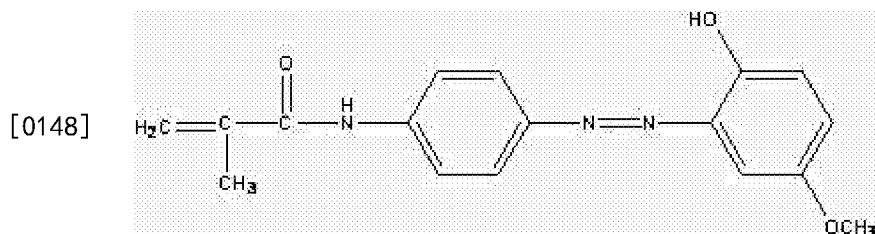


[0144] 称取12.17g(0.12mol) 36%盐酸于100ml三口烧瓶中,加入20ml水,加入4.14g(0.03mol)对硝基苯胺,溶解为透明液,降温到0-5℃,滴加2.07g(0.03mol)亚硝酸钠溶液,保温1h待用;于1000ml烧杯中称取3.4g(0.03mol)间甲酚,加入100ml水,加入1.2g(0.03mol)氢氧化钠溶解。将上述重氮液缓慢滴加入烧杯完成偶合。过滤,水洗,烘干。

[0145] 称取上述染料2.87g(0.01mol)于100ml三口烧瓶中,加入40ml水,加入2.6g(0.02mol)硫化钠溶液,加完后升温到94-95℃,保温约1h反应结束。用36%盐酸调节ph为偏酸性有固体析出,过滤,水洗,烘干,收率95%以上,HPLC含量95%以上。

[0146] 称取上述干燥还原产物2.56g(0.01mol)于干燥的三口烧瓶,加入10ml无水丙酮,然后缓慢加入1.64g(0.01mol)甲基丙烯酸酐,室温下搅拌过夜完成反应。收率97%,含量95%以上。

[0147] 制备实施例4:



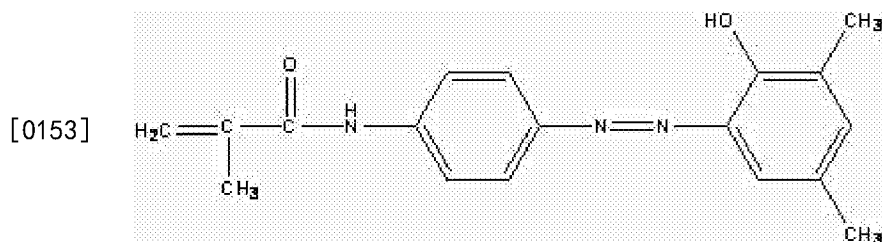
[0149] 称取12.17g(0.12mol) 36%盐酸于100ml三口烧瓶中,加入20ml水,加入4.14g(0.03mol)对硝基苯胺,溶解为透明液,降温到0-5℃,滴加2.07g(0.03mol)亚硝酸钠溶液,保温1h待用;于1000ml烧杯中称取3.4g(0.03mol)间甲酚,加入100ml水,加入1.2g

(0.03mol)氢氧化钠溶解。将上述重氮液缓慢滴加入烧杯完成偶合。过滤,水洗,烘干。

[0150] 称取上述染料2.87g(0.01mol)于100ml三口烧瓶中,加入40ml水,加入2.6g(0.02mol)硫化钠溶液,加完后升温到94-95℃,保温约1h反应结束。用36%盐酸调节ph为偏酸性有固体析出,过滤,水洗,烘干,收率95%以上,HPLC含量95%以上。

[0151] 称取上述干燥还原产物2.56g(0.01mol)于干燥的三口烧瓶,加入10ml无水丙酮,然后缓慢加入1.64g(0.01mol)甲基丙烯酸酐,室温下搅拌过夜完成反应。收率97%,含量95%以上。

[0152] 制备实施例5:



[0154] 称取12.17g(0.12mol) 36%盐酸于100ml三口烧瓶中,加入20ml水,加入4.14g(0.03mol)对硝基苯胺,溶解为透明液,降温到0-5℃,滴加2.07g(0.03mol)亚硝酸钠溶液,保温1h待用;于1000ml烧杯中称取3.4g(0.03mol)间甲酚,加入100ml水,加入1.2g(0.03mol)氢氧化钠溶解。将上述重氮液缓慢滴加入烧杯完成偶合。过滤,水洗,烘干。

[0155] 称取上述染料2.85g(0.01mol)于100ml三口烧瓶中,加入40ml水,加入2.6g(0.02mol)硫化钠溶液,加完后升温到94-95℃,保温约1h反应结束。用36%盐酸调节ph为偏酸性有固体析出,过滤,水洗,烘干,收率95%以上,HPLC含量95%以上。

[0156] 称取上述干燥还原产物2.54g(0.01mol)于干燥的三口烧瓶,加入10ml无水丙酮,然后缓慢加入1.64g(0.01mol)甲基丙烯酸酐,室温下搅拌过夜完成反应。收率97%,含量95%以上。

[0157] 性能实施例6:

[0158] 将实施例1-2的染料成品分别用丙酮、四氢呋喃、DMF、丙烯酸甲酯溶解,在紫外可见分光光谱仪上测试吸收曲线,并确定最大吸收波长位置。

[0159] 经紫外可见分光光谱仪测试,与美国专利5662707、美国专利5470932、美国专利5528322、美国专利5543502以及日本专利8503997中提到的黄色偶氮染料相比,本发明涉及的染料结构最大吸收波长在大约360-370nm,结构中存在甲基丙烯酰胺不饱和基团,可以和其它单体共聚以达到吸收紫外线和/或蓝光的作用。测试结果见表一:

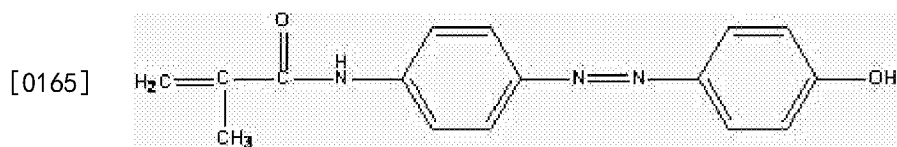
有机溶剂	丙酮	四氢呋喃	DMF	丙烯酸甲酯
实施项目				
实施例一	$\lambda_{\max}=370\text{nm}$	$\lambda_{\max}=370\text{nm}$	$\lambda_{\max}=370\text{nm}$	$\lambda_{\max}=370\text{nm}$
实施例二	$\lambda_{\max}=365\text{nm}$	$\lambda_{\max}=365\text{nm}$	$\lambda_{\max}=365\text{nm}$	$\lambda_{\max}=365\text{nm}$
实施例三	$\lambda_{\max}=377\text{nm}$	$\lambda_{\max}=377\text{nm}$	$\lambda_{\max}=377\text{nm}$	$\lambda_{\max}=377\text{nm}$
实施例四	$\lambda_{\max}=426\text{nm}$	$\lambda_{\max}=426\text{nm}$	$\lambda_{\max}=426\text{nm}$	$\lambda_{\max}=426\text{nm}$
实施例五	$\lambda_{\max}=420\text{nm}$	$\lambda_{\max}=420\text{nm}$	$\lambda_{\max}=420\text{nm}$	$\lambda_{\max}=420\text{nm}$
US5662707	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$
US5543502	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$	$\lambda_{\max}=410\text{nm}$

[0161] 表一: 实施例在不同溶剂下的最大吸收波长

[0162] 聚合物实施例

[0163] 聚合物实施例7

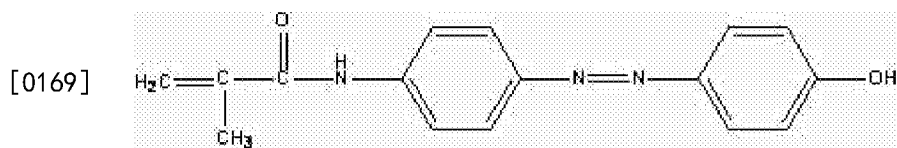
[0164] 在一个250毫升的烧杯中, 加入38克甲基丙烯酸乙酯, 58克2-丙烯酸苯乙烯酯, 3.5克二甲基丙烯酸乙二醇酯, 0.01克蓝光吸收剂中的化合物1



[0166] (即通式III中的 R^4 是氢原子, R^5 是甲基), 0.35克2-丙烯酰氧基-5-甲基-苯基苯并三氮唑, 0.15克PERKADOX 16, 混合并搅拌均匀, 通入氮气10分钟, 然后将溶液转移到一个由两层玻璃板夹一个硅胶垫片组成的模具中。将盛有溶液的模具放入80℃的烘箱内聚合24小时后, 就会得到黄色透明的弹性材料。聚合物中残留的单体或低聚物用甲醇通过索式萃取法的方式除去。萃取后的材料在60℃的真空烘箱干燥后, 测量表2种所列的各项性质。

[0167] 实施例8

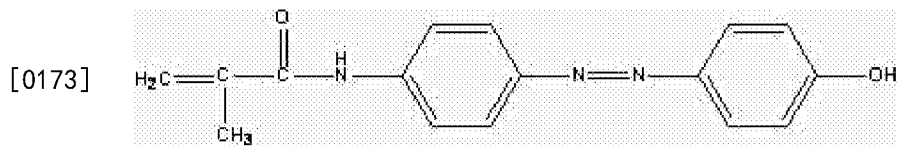
[0168] 在一个250毫升的烧杯中, 加入33克甲基丙烯酸乙酯, 59克2-苯氧基乙基丙烯酸酯, 5克丙烯酸乙酯, 3.5克二甲基丙烯酸乙二醇酯, 0.04克蓝光吸收剂中的化合物1



[0170] (即通式III中的 R^4 是氢原子, R^5 是甲基), 0.35克2-丙烯酰氧基-5-甲基-苯基苯并三氮唑, 0.15克PERKADOX 16, 混合并搅拌均匀, 通入氮气10分钟, 然后将溶液转移到一个由两层玻璃板夹一个硅胶垫片组成的模具中。将盛有溶液的模具放入80℃的烘箱内聚合24小时后, 就会得到黄色透明的弹性材料。聚合物中残留的单体或低聚物用甲醇通过索式萃取法的方式除去。萃取后的材料在60℃的真空烘箱干燥后, 测量表2种所列的各项性质。

[0171] 实施例9

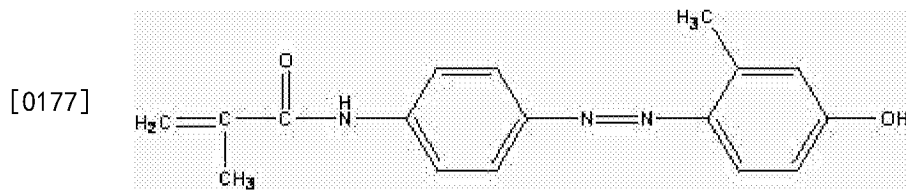
[0172] 在一个250毫升的烧杯中, 加入37克甲基丙烯酸乙酯, 59克2-丙烯酸苯乙烯酯, 2克二甲基丙烯酸乙二醇酯, 1.5克1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯, 0.02克蓝光吸收剂中的化合物1



[0174] (即通式III中的R^{4'}是氢原子,R^{5'}是甲基),0.35克2-丙烯酰氧基-5-甲基-苯基苯并三氮唑,0.15克PERKADOX 16,混合并搅拌均匀,通入氮气10分钟,然后将溶液转移到一个由两层玻璃板夹一个硅胶垫片组成的模具中。将盛有溶液的模具放入80℃的烘箱内聚合24小时后,就会得到黄色透明的弹性材料。聚合物中残留的单体或低聚物用甲醇通过索式萃取法的方式除去。萃取后的材料在60℃的真空烘箱干燥后,测量表2种所列的各项性质。

[0175] 实施例10

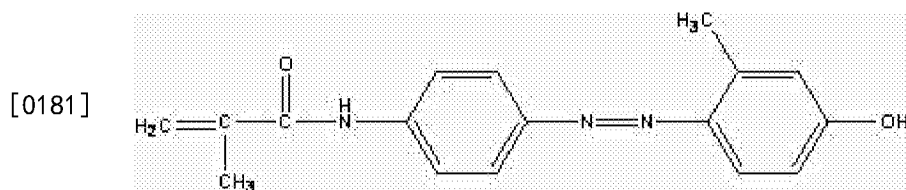
[0176] 在一个250毫升的烧杯中,加入37克甲基丙烯酸乙酯,59克2-丙烯酸苯乙烯酯,3.7克二甲基丙烯酸乙二醇酯,0.03克蓝光吸收剂中的化合物2



[0178] (即通式III中的R^{4'}是甲基,R^{5'}是甲基),0.35克2-丙烯酰氧基-5-甲基-苯基苯并三氮唑,0.15克PERKADOX 16,混合并搅拌均匀,通入氮气10分钟,然后将溶液转移到一个由两层玻璃板夹一个硅胶垫片组成的模具中。将盛有溶液的模具放入80℃的烘箱内聚合24小时后,就会得到黄色透明的弹性材料。聚合物中残留的单体或低聚物用甲醇通过索式萃取法的方式除去。萃取后的材料在60℃的真空烘箱干燥后,测量表2种所列的各项性质。

[0179] 实施例11

[0180] 在一个250毫升的烧杯中,加入38克甲基丙烯酸乙酯,57克2-丙烯酸苯乙烯酯,3.2克1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,0.03克蓝光吸收剂中的化合物2

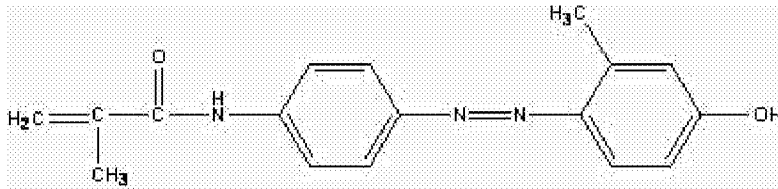


[0182] (即通式III中的R^{4'}是甲基,R^{5'}是甲基),0.35克2-丙烯酰氧基-5-甲基-苯基苯并三氮唑,0.15克PERKADOX 16,混合并搅拌均匀,通入氮气10分钟,然后将溶液转移到一个由两层玻璃板夹一个硅胶垫片组成的模具中。将盛有溶液的模具放入80℃的烘箱内聚合24小时后,就会得到黄色透明的弹性材料。聚合物中残留的单体或低聚物用甲醇通过索式萃取法的方式除去。萃取后的材料在60℃的真空烘箱干燥后,测量表2种所列的各项性质。

[0183] 实施例12

[0184] 在一个250毫升的烧杯中,加入38克甲基丙烯酸乙酯,60克2-丙烯酸苯乙烯酯,3.3克1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,0.03克蓝光吸收剂中的化合物2

[0185]



[0186] (即通式III中的R^{4'}是甲基,R^{5'}是甲基),0.35克2-丙烯酰氧基-5-甲基-苯基苯并三氮唑,0.15克PERKADOX 16,混合并搅拌均匀,通入氮气10分钟,然后将溶液转移到一个由两层玻璃板夹一个硅胶垫片组成的模具中。将盛有溶液的模具放入80℃的烘箱内聚合24小时后,就会得到黄色透明的弹性材料。聚合物中残留的单体或低聚物用甲醇通过索式萃取法的方式除去。萃取后的材料在60℃的真空烘箱干燥后,测量表2中所列的各项性质。

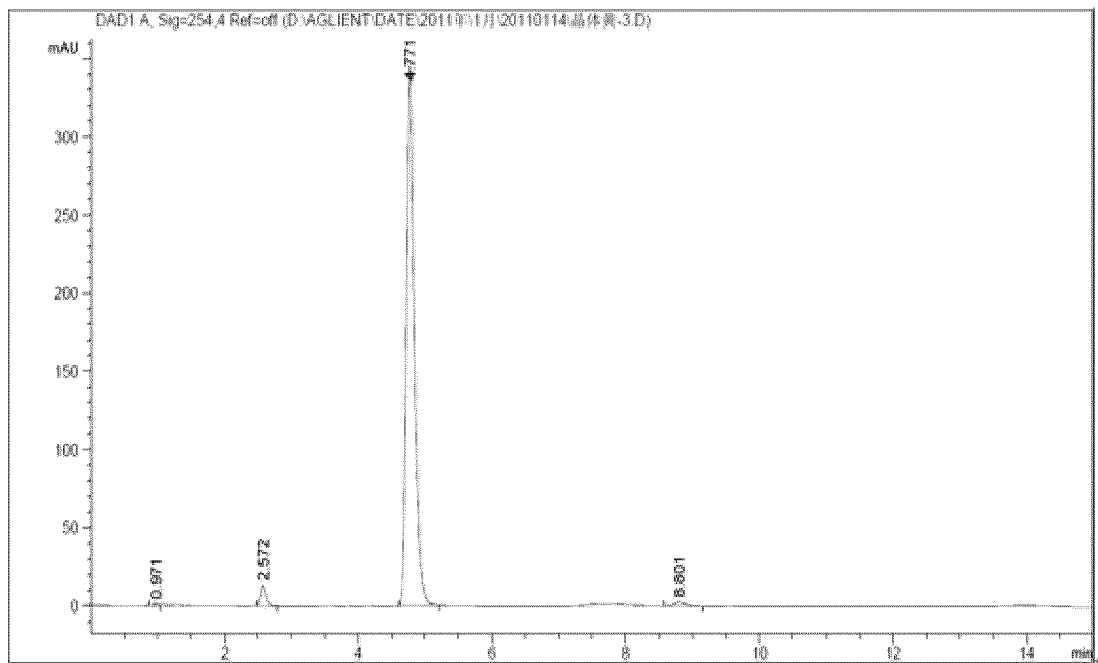
[0187] 表2

[0188]

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
组分 (克)							
第一主要单体	EMA	38	33	37	37	38	38
第二主要单体	PEA	58		59	59	57	60
	POEA		59				
第三单体	EA		5				
交联剂	EGDMA	3.5	3.5	2	3.7		
	BDMA			1.5		3.2	3.3
蓝光吸收剂	化合物 1	0.01	0.04	0.02			
	化合物 2				0.03	0.03	0.03
紫外光吸收剂	MAMPB	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
引发剂	Perkadox 16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
性质:							
折光指数		1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
阿贝数		42	42	43	43	43	43
玻璃化转变 (摄氏度)		12	11	14	17	13	11
屏蔽蓝光性能		图九	图九	图九	图九	图九	图九
缩写说明:							
EMA	甲基丙烯酸乙酯						
PEA	2-丙烯酸苯乙酯						
POEA	2-丙氧基乙基丙烯酸酯						
EA	丙烯酸乙酯						
EGDMA	二甲基丙烯酸乙二醇酯						
BDMA	1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯						
MAMPB	2-丙烯酰氧基-5-甲基-苯基苯并三氮唑						

[0189] 与现有技术其它专利中所发明的人工晶体材料相比,表2中实施例7-12的材料兼

具高折射率,高阿贝数,和适当的玻璃化转变温度,不仅适合于制造薄型的眼科医疗器材,如可折叠式人工晶体、隐性眼镜、人工角膜、角膜内环、角膜内透镜、青光眼引流阀、眼内药物缓释载体、眼镜、护目镜、医学设备透镜、望远镜、观测镜,而且所制备的器材如人工晶体色散相差小,视觉效果好。另外,实施例7-12的材料都具有防蓝光性能,所制得的器材如人工晶体可以屏蔽有害蓝光对人眼的辐射。而且与现有技术其它专利中所发明的防蓝光人工晶体材料相比(如美国专利5662707),本发明聚合物中的蓝光吸收剂效率更高,用量更少,因而在器材如人工晶体的生物相容性和安全性方面更可靠。



峰 #	保留时间 [min]	类型	峰宽 [min]	峰面积 [mAU*s]	峰高 [mAU]	峰面积 %
1	0.971	BV	0.0781	6.24302	1.13690	0.2087
2	2.572	BB	0.0844	73.33488	13.29300	2.4520
3	4.771	BB	0.1251	2879.29004	345.83466	96.2709
4	8.801	BB	0.2067	31.95404	2.34916	1.0684

总量 : 2990.82198 362.61372

图 1

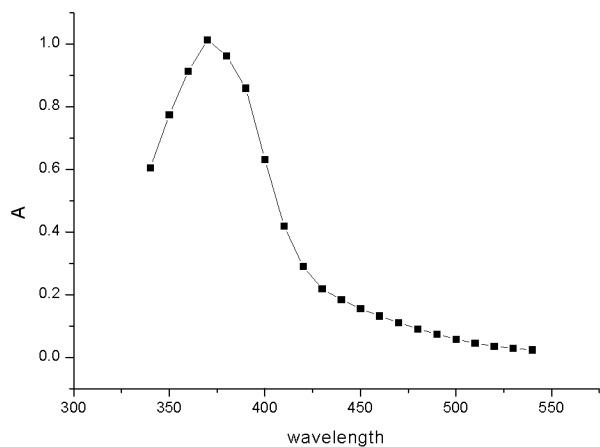


图 2

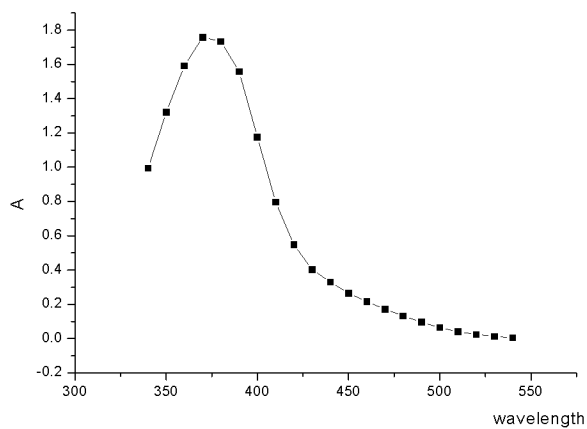


图 3

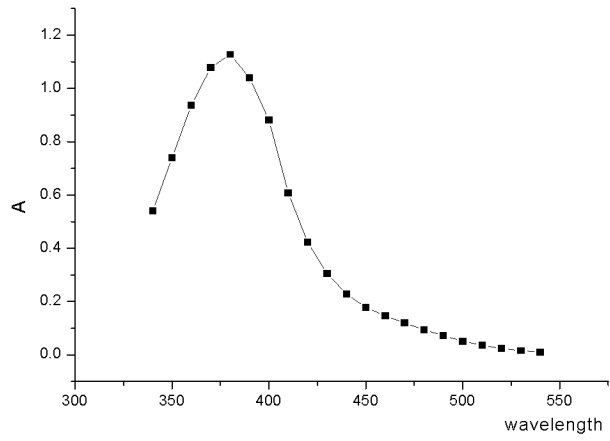


图 4

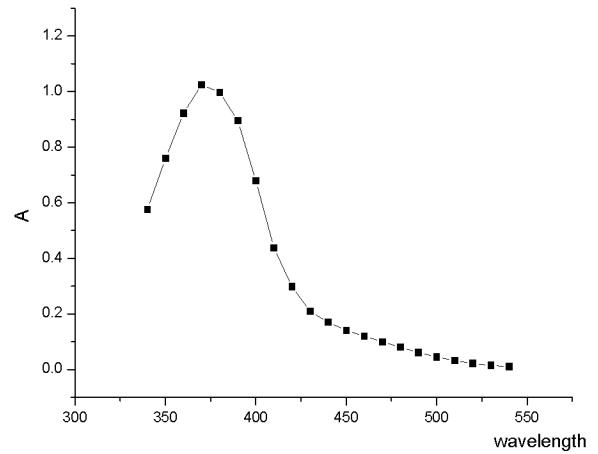
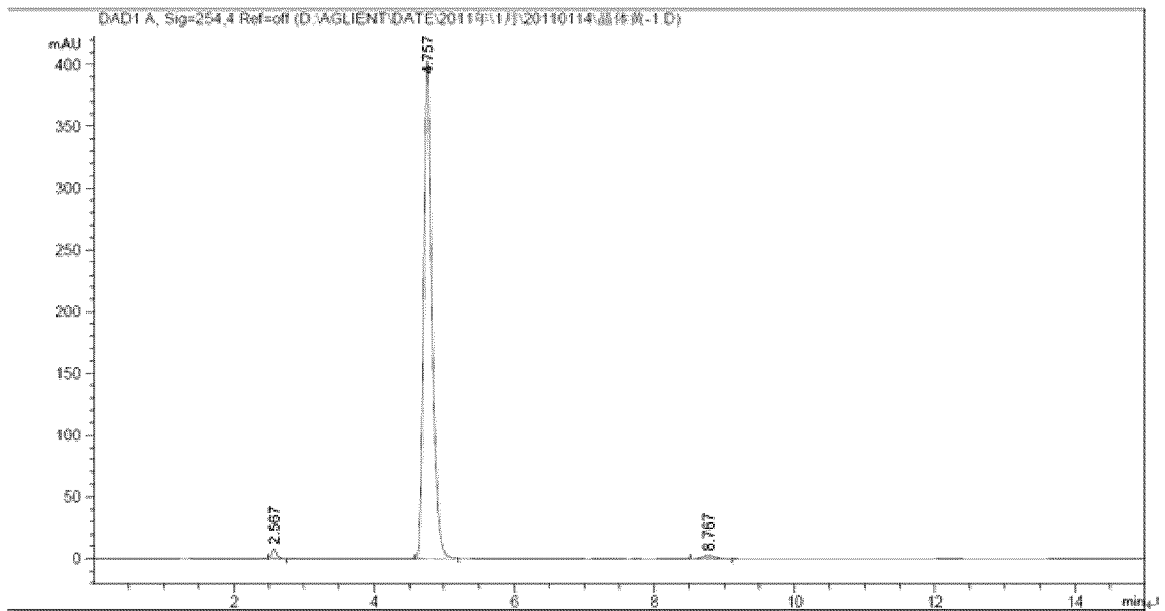


图 5



峰 #	保留时间 [min]	类型	峰宽 [min]	峰面积 [mAU*s]	峰高 [mAU]	峰面积 %
1	2.567	BB	0.0847	42.87406	7.73578	1.2285
2	4.757	BB	0.1287	3411.69995	403.10535	97.7576
3	8.767	BB	0.2142	35.38600	2.51374	1.0139
总量 :				3489.96001	413.35487	

图 6

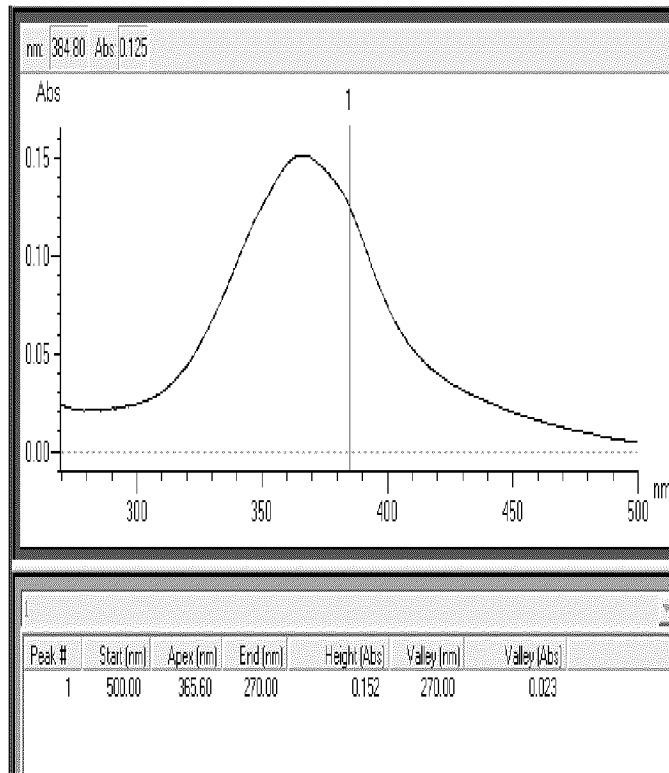


图 7

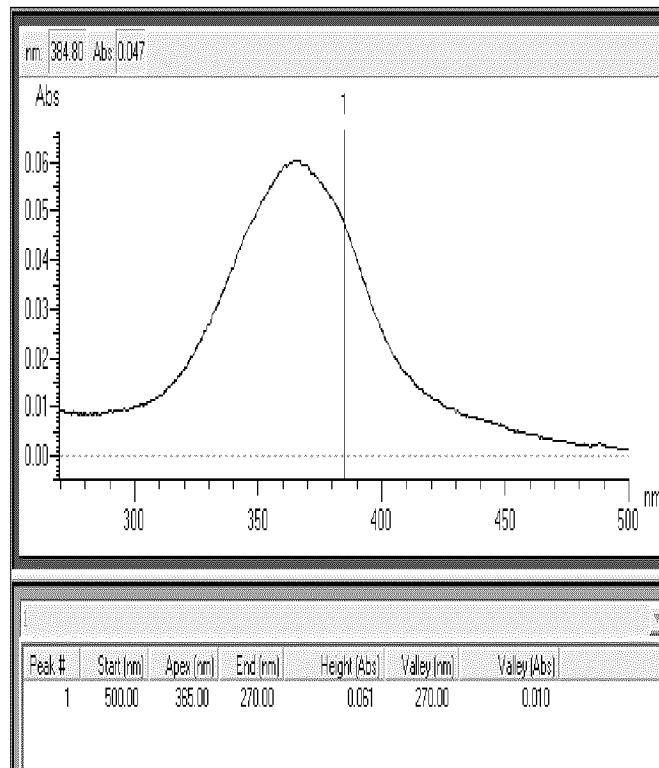


图 8

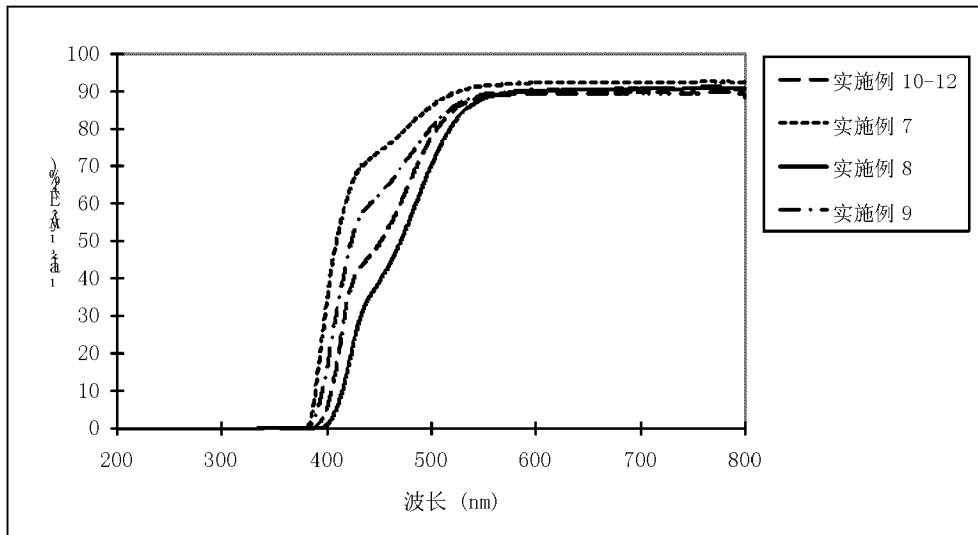


图 9