



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112812247 B

(45) 授权公告日 2023.03.24

(21) 申请号 202011637493.1

(22) 申请日 2020.12.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112812247 A

(43) 申请公布日 2021.05.18

(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

(72) 发明人 韩雪莲 张雪勤 孙莹 陈平
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.

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 226/10 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

C08F 220/54 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

G02C 7/04 (2006.01)

审查员 武娟娟

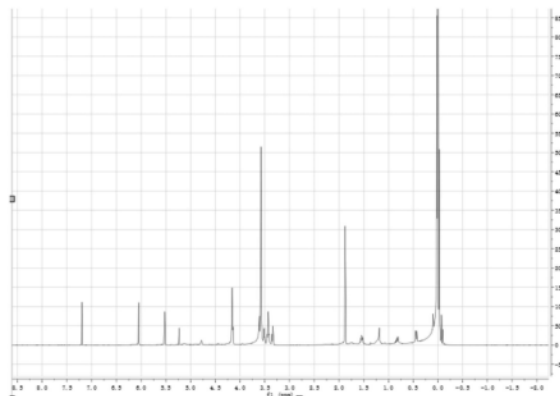
权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

一种高透氧性硅水凝胶、角膜接触镜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种硅水凝胶,包含下列组分,按照质量份数计,通过聚合反应制成:单封端有机硅氧烷大分子单体5~60份,双封端有机硅氧烷大分子单体0.5~10份,其它含硅单体0~30份,亲水性单体5~70份,引发剂和交联剂。本发明以单封端有机硅氧烷大分子单体为主要成分,并复配双封端有机硅氧烷大分子单体,二者复合使用产生明显的协同增效作用,可以更好地提高硅水凝胶的透氧性能、力学性能和亲水性能。本发明还公开了一种用该硅水凝胶材料制备的角膜接触镜,具有高透氧性、良好的透光性和强亲水性,力学性能良好,配戴舒适,且不含溶剂,有利于大规模工业化生产。

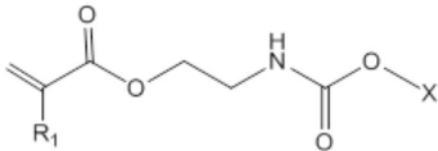


1. 一种硅水凝胶, 包含下列组分, 按照质量份数计, 通过聚合反应制成:

单封端有机硅氧烷大分子单体	41-60 份,
双封端有机硅氧烷大分子单体	0.5~10 份,
其它含硅单体	0~30 份,
亲水性单体	5~70 份,

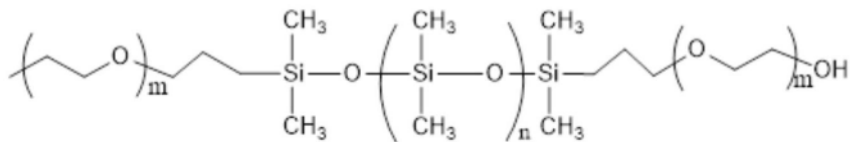
引发剂和交联剂;

其中, 所述的单封端有机硅氧烷大分子单体选自如式 (I) 所示的两种结构中的至少一种:

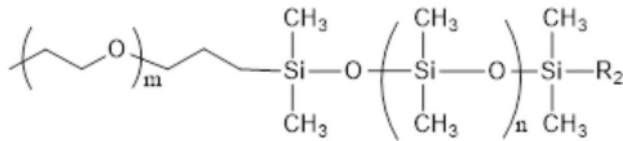


式 (I)

其中, X 的结构式如下:

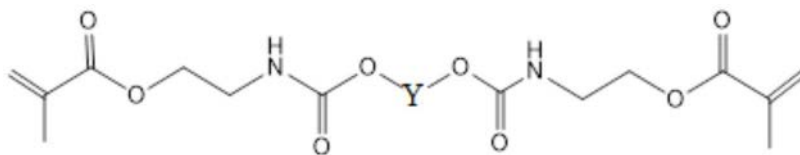


或者为



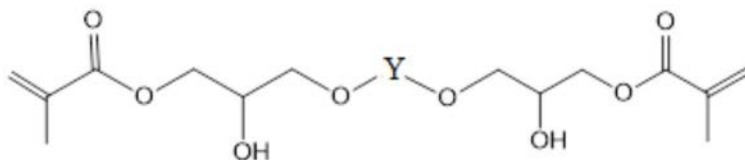
其中, R_1 为氢原子或甲基, R_2 为 C_1-C_{10} 的烷基, m 的取值范围为 5-20 之间的整数, n 的取值范围为 5-100 之间的整数;

所述的双封端有机硅氧烷大分子单体选自如式 (II) 或式 (III) 所示的两种结构中的至少一种:



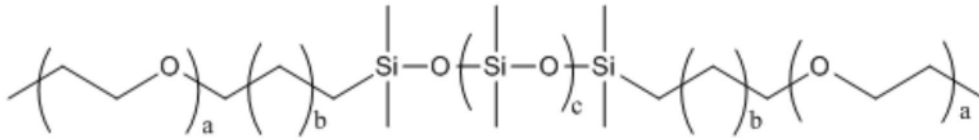
式 (II)

或者



式 (III)

其中, Y 的结构式如下:



其中,a的取值范围为1~14的整数,b的取值范围是1~6的整数,c的取值范围是13~68的整数;

单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含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大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含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大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

2.根据权利要求1的硅水凝胶,其中,式(I)所示的单封端有机硅氧烷大分子单体通过以下方法制备:由羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷和(甲基)丙烯酸异氰酸酯,在催化剂的作用下,在20~80℃区间温度内反应生成。

3.根据权利要求1的硅水凝胶,其中,式(II)所示的双封端有机硅氧烷大分子单体通过以下方法制备:由双羟基封端的聚二甲基硅氧烷和甲基丙烯酸异氰酸酯,在催化剂的作用下,在20~80℃温度区间内反应生成;

式(III)所示的双封端有机硅氧烷大分子单体通过以下方法制备:由双羟基封端的聚二甲基硅氧烷和甲基丙烯酸缩水甘油酯,在催化剂的作用下,在20~80℃温度区间内反应生成。

4.根据权利要求1的硅水凝胶,其中,所述的其它含硅单体是小分子硅单体或大分子硅单体,所述的小分子硅单体选自甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、甲基-二(三甲基硅氧烷基)-甲硅烷基丙基甲基丙烯酸甘油酯、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基甲基三(三甲基硅氧基)硅烷中的一种或任意组合。

5.根据权利要求1的硅水凝胶,其中,所述的亲水性单体是N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟丙酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟丁酯和N-乙烯基甲基乙酰胺中的一种或几种的组合。

6.根据权利要求1的硅水凝胶,其中,所述的引发剂是光引发剂或热引发剂;其中,光引发剂是2-羟基-2-甲基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮和2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化磷中的至少一种;所述的热引发剂是偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、偶氮二异庚腈、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯和过氧化二碳酸双(2-苯基乙氧基)酯中的至少一种。

7.根据权利要求1的硅水凝胶,其中,所述的交联剂是聚乙二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、异氰脲酸三烯丙酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二乙二醇二乙烯基醚、甲基丙烯酸乙烯酯、二乙烯基聚乙二醇酯和三羟甲基丙烷三甲丙烯酸酯中的一种或任意组合。

8.一种角膜接触镜,由权利要求1-7中任一所述的硅水凝胶制成。

9.一种如权利要求8所述的角膜接触镜的制备方法,包括:将单封端有机硅氧烷大分子单体41-60份、双封端有机硅氧烷大分子单体0.5~10份,其它含硅单体0~30份、亲水性单

体5~70份、引发剂和交联剂混合均匀,光引发或热引发聚合固化,水合后制得角膜接触镜;其中,单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含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大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含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大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

一种高透氧性硅水凝胶、角膜接触镜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅水凝胶材料,具体涉及一种高透氧性硅水凝胶、角膜接触镜及其制备方法,属于隐形眼镜镜片材料制备领域。

背景技术

[0002] 隐形眼镜,又称角膜接触镜,用于矫正视力,保护眼球或增加眼睛的美感,深受人们青睐。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,长期供氧不足就会造成角膜上皮变薄,眼部干涩等问题。随着科技的发展,角膜接触镜由早期的硬性材料逐渐向舒适性更好的软性材料发展。软性角膜接触镜又称水凝胶角膜接触镜,具有良好的化学稳定性、生物相容性、离子透过性、表面润湿性、机械性能等特点。传统水凝胶角膜接触镜是由亲水性单体如甲基丙烯酸羟乙酯,N-乙烯基吡咯烷酮等共聚而成,普遍存在着透氧率较低,长期配戴会造成角膜缺氧,而导致眼干、结膜充血、角膜水肿等眼表问题。

[0003] 后来人们发现含硅聚合物材料拥有较高的透氧性、良好的机械性能与生物相容性等优点,但这种材料表面疏水,在应用于生物组织中时会与脂质、蛋白质产生黏附,长期使用存在危害。而将这种材料与水凝胶材料结合后可以形成综合性能良好的硅水凝胶材料:硅氧烷长链形成“蜂窝状”结构的连续相,为氧气传输提供良好的通道,硅氧烷部分决定了材料的透氧性能;而亲水部分溶胀后成为水凝胶,水凝胶部分则能减少材料与组织之间的摩擦,增加配戴者的舒适度。因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。

[0004] 但是,目前硅水凝胶材料仍然存在很多问题。含硅材料的憎水性易吸附泪液中的溶解酵素等蛋白质,并且易粘附在眼球上影响隐形眼镜的自由转动。为解决这一问题,一种研究思路是直接材料表面进行涂层改性或表面接枝改性以改善镜片的亲水性能,但仍存在着表面亲水性不能永久保持和工艺较为复杂等问题。

[0005] 另一种研究思路是提高材料本身的亲水性能。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。小分子有机硅单体亲水性较好,与亲水性单体具有良好的相溶性,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,与亲水性单体的相溶性较差,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。为了提高PDMS的加入量、进而提高材料的透氧值,合适的有机溶剂被当做简单的增溶剂添加到配方中来,适量的溶剂确实能较好的提高相溶性,但是溶剂的加入也破坏了材料原有的网络结构,降低了成品镜片的强度和韧性,同时在聚合生产过程中溶剂会大量挥发到空气中容易引发火灾、爆炸,增加了生产操作的危险性。

[0006] 因此,开发一种不含溶剂,同时具有高透氧性、强亲水性、力学性能良好的硅水凝

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

[0007] 本发明的目的是提供一种硅水凝胶材料和用该硅水凝胶材料制备的角膜接触镜,具有高透氧性、良好的透光性和强亲水性,力学性能良好,配戴舒适,且不含溶剂,有利于大规模工业化生产。

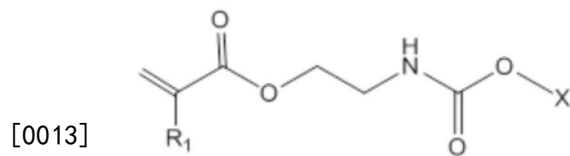
[0008] 本发明提供一种硅水凝胶,包含下列组分,按照质量份数计,通过聚合反应制成:

	单封端有机硅氧烷大分子单体	5~60 份,
	双封端有机硅氧烷大分子单体	0.5~10 份,
[0009]	其它含硅单体	0~30 份,
	亲水性单体	5~70 份,

[0010] 引发剂和交联剂;

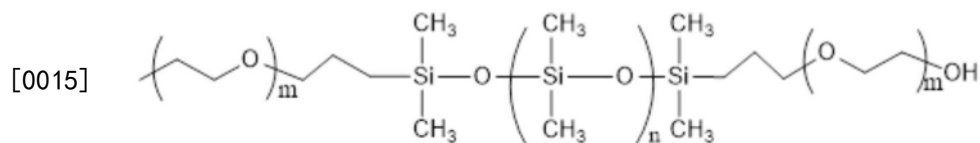
[0011] 其中,单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体的质量份数之和为100份;引发剂占单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%;交联剂占单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

[0012] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,其中,所述的单封端有机硅氧烷大分子单体选自如式(I)所示的两种结构中的至少一种:

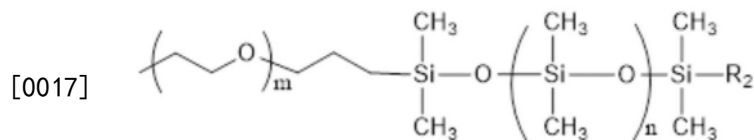


式 (I)

[0014] 其中,X的结构式如下:



[0016] 或者为

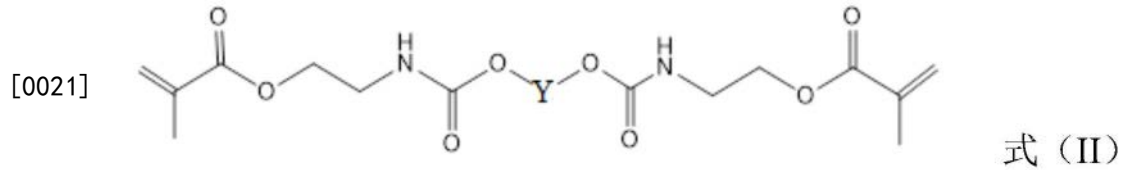


[0018] 其中, R_1 为氢原子或甲基, R_2 为 C_1 - C_{10} 的烷基,m的取值范围为5-20之间的整数,n的取值范围为5-100之间的整数。

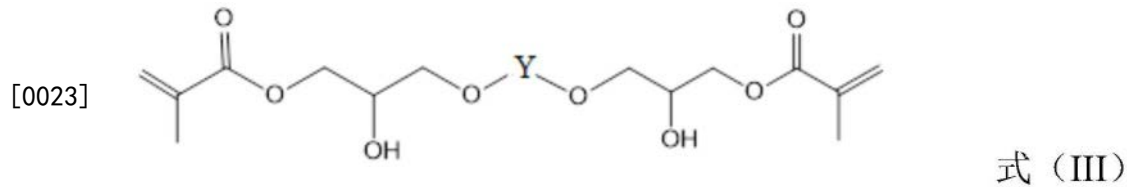
[0019] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,其中,式(I)所示的单封端有机硅氧烷大分子单体通过以下方法制备:由羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷和(甲基)丙烯

酸异氰酸酯,在催化剂的作用下,在20~80℃区间温度内反应生成。

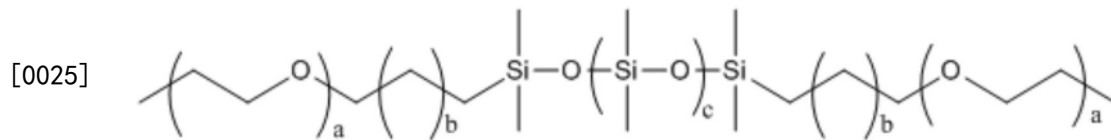
[0020] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,其中,所述的双封端有机硅氧烷大分子单体选自如式(II)或式(III)所示的两种结构中的至少一种:



[0022] 或者



[0024] 其中,Y的结构式如下:



[0026] 其中,a的取值范围为1~14的整数,b的取值范围是1~6的整数,c的取值范围是13~68的整数。

[0027] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,其中,式(II)所示的双封端有机硅氧烷大分子单体通过以下方法制备:由双羟基封端的聚二甲基硅氧烷和甲基丙烯酸异氰酸酯,在催化剂的作用下,在20~80℃温度区间内反应生成;

[0028] 式(III)所示的双封端有机硅氧烷大分子单体通过以下方法制备:由双羟基封端的聚二甲基硅氧烷和甲基丙烯酸缩水甘油酯,在催化剂的作用下,在20~80℃温度区间内反应生成。

[0029] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,其中,所述的其它含硅单体是小分子硅单体或大分子硅单体,所述的小分子硅单体选自甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、甲基-二(三甲基硅氧烷基)-甲硅烷基丙基甲基丙烯酸甘油酯、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基甲基三(三甲基硅氧基)硅烷中的一种或任意组合。

[0030] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,其中,所述的亲水性单体是N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟丙酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基乙酰胺、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟丁酯和N-乙烯基甲基乙酰胺中的一种或几种的组合。

[0031] 根据本发明的一个具体但非限制性的实施方案,其中,所述的引发剂是光引发剂或热引发剂;其中,光引发剂是2-羟基-2-甲基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮和2,4,6-三甲基苯基二苯基氧化膦中的至少一种;所述的热引发剂是偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、偶氮二异庚腈、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯和过氧化二碳酸双(2-苯基乙氧基)酯中的至少一种;

[0032] 所述的交联剂是聚乙二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、异氰脲酸三烯丙酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二乙二醇二乙烯基醚、甲基丙烯酸乙酯、二乙烯基聚乙二醇酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯中的一种或任意组合。

[0033] 另一方面,本发明提供一种角膜接触镜,由所述的硅水凝胶制成。

[0034] 同时,本发明还提供一种所述角膜接触镜的制备方法,包括:将单封端有机硅氧烷大分子单体5~60份、双封端有机硅氧烷大分子单体0.5~10份,其它含硅单体0~30份、亲水性单体5~70份、引发剂和交联剂混合均匀,光引发或热引发聚合固化,水合后制得角膜接触镜;其中,单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含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大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含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大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

[0035] 本发明的有益效果主要体现在:

[0036] 1.本发明以单封端有机硅氧烷大分子单体为主要成分,并添加双封端有机硅氧烷大分子单体,二者复合使用制备硅水凝胶时,产生明显的协同增效作用,更有利于水凝胶材料连续硅相的形成,获得更高的透氧值;同时,双封端有机硅氧烷大分子单体含有两个聚合活性双键,在聚合体系中可以作为交联剂,增加硅水凝胶材料的交联度,从而提高凝胶材料的力学性能。

[0037] 2.本发明的硅水凝胶配方中没有添加溶剂,有利于大规模工业化生产,不仅降低了生产成本,减少了环境污染,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。

[0038] 3.由于本发明的单封端和双封端有机硅氧烷大分子单体均含有亲水性的聚醚结构和高透氧的聚硅氧烷结构,二者结构类似,相容性好,故二者复配使用时,不需要添加其它含硅单体增溶,即可与亲水性单体互溶良好,得到透光性能良好的硅水凝胶材料。

[0039] 4.本发明的硅水凝胶材料和由其制备的角膜接触镜,具有高透氧性、良好的透光性、强亲水性和良好的力学性能,配戴舒适,有利于眼睛健康。

[0040] 5.本发明的生产工艺简单,无需二次生产,适合大规模工业生产。

附图说明

[0041] 图1是实施例1制备的单封端有机硅氧烷大分子单体(M1-w1)的核磁谱图。

[0042] 图2是实施例2制备的单封端有机硅氧烷大分子单体(M1-w2)的核磁谱图。

具体实施方式

[0043] 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。

[0044] 本申请的发明人在硅水凝胶角膜接触镜的研发过程中发现,以单封端有机硅氧烷大分子单体为主要成分,并复配双封端有机硅氧烷大分子单体,二者复合使用制备硅水凝胶时,能产生明显的协同增效作用,可以更好地提高硅水凝胶的透氧性能、力学性能和亲水性能。其原因可能是,单封端和双封端有机硅氧烷大分子单体配合使用,更有利于水凝胶材

料连续硅相的形成,而形成连续的有机硅相是提高材料透氧能力的关键因素之一,可以获得更高的透氧值;同时,双封端有机硅氧烷大分子单体含有两个聚合活性双键,在聚合体系中可以作为交联剂,与单封端有机硅氧烷大分子单体配合使用时可以增加硅水凝胶材料的交联度,从而提高凝胶材料的力学性能。另外,本发明在硅水凝胶配方中没有添加溶剂,避免了溶剂在镜片生产过程中的各种弊端,有利于大规模工业化生产,故有益效果十分显著。而本发明这种以单封端有机硅氧烷大分子单体为主要成分复配双封端有机硅氧烷大分子单体制备硅水凝胶的方法,目前未见文献报道。

[0045] 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:

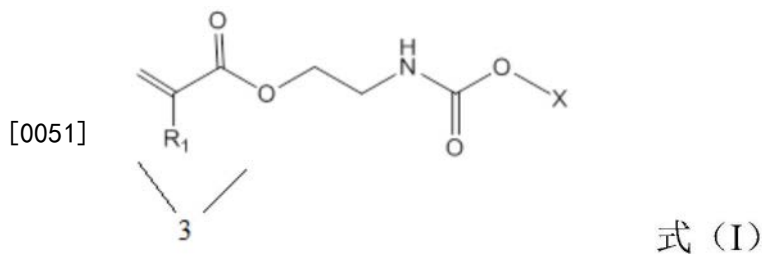
	单封端有机硅氧烷大分子单体	5~60 份,
	双封端有机硅氧烷大分子单体	0.5~10 份,
[0046]	其它含硅单体	0~30 份,
	亲水性单体	5~70 份,

[0047] 引发剂和交联剂;

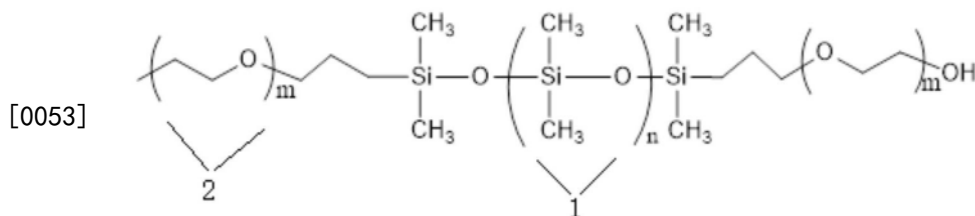
[0048] 其中,单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体的质量份数之和为100份;引发剂占单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%;交联剂占单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量和的0.5~3%。

[0049] 优选地,所述单封端有机硅氧烷大分子单体的质量份数为29~60份。

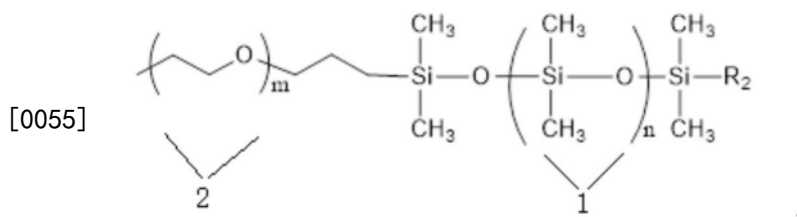
[0050] 具体地,所述的单封端有机硅氧烷大分子单体选自如式(I)所示的两种结构中的至少一种:



[0052] 其中,X的结构式如下:



[0054] 或者为



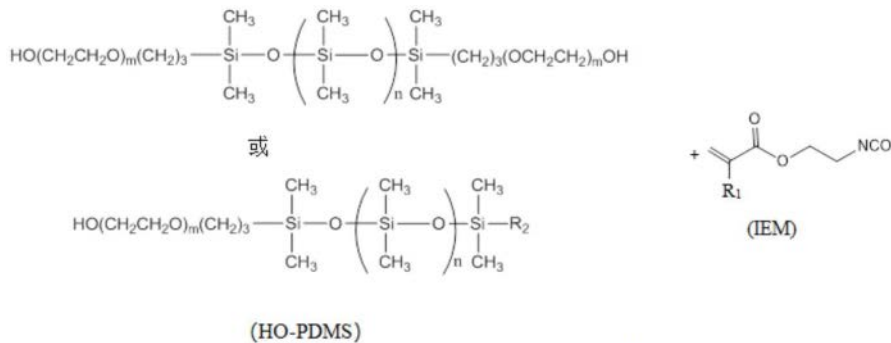
[0056] 其中, R_1 为氢原子或甲基, R_2 为 C_1-C_{10} 的烷基, m 的取值范围为 5-20 之间的整数, n 的取值范围为 5-100 之间的整数。优选地, m 的取值范围为 7-12 之间的整数, n 的取值范围为 12-50 之间的整数。

[0057] 式 (I) 的单封端有机硅氧烷大分子单体为嵌段共聚物, 其中聚硅氧烷链段 (1) 可以有效提高硅水凝胶材料的透氧性, 聚醚链段 (2) 和丙烯酸酯基封端基 (3) 具有很好的亲水性。该单封端结构仅一端有一个具有聚合反应活性的双键官能团, 大大降低了聚合物的交联度, 使形成的聚合物网状结构具有更大的网眼, 能锁住更多水分, 因此该单封端结构比双封端结构具有更好的含水率和亲水性。

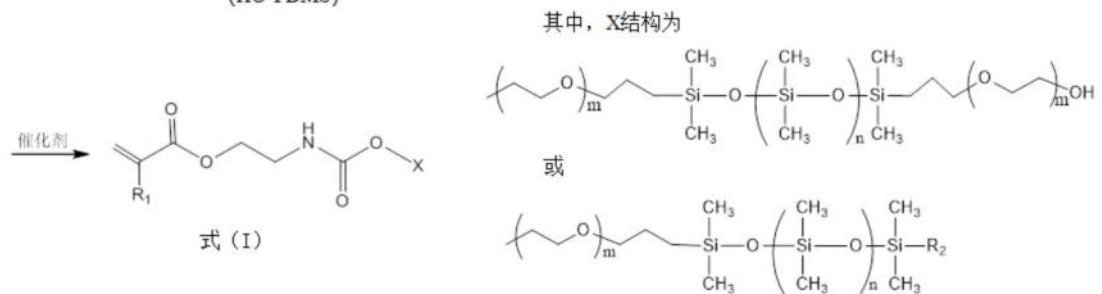
[0058] 我们通过实验发现, 聚醚链段 (2) 的长度 m 值对聚合物的亲水性有重要影响, 适当增加聚醚链段的长度可以明显提高单封端有机硅氧烷大分子单体的亲水性, 从而大比例提高它在硅水凝胶中的添加量, 大幅提升透氧率。在单独使用单封端有机硅氧烷大分子单体制备硅水凝胶时, 当 m 取值过小时 ($m < 5$), 单封端有机硅氧烷大分子单体与亲水性单体相容性较差, 难以大比例添加到硅水凝胶中, 制得的硅水凝胶透氧率较低; 当 m 取值范围在 5-20 之间时, 单封端有机硅氧烷大分子单体的亲水性明显趋好, 制得的硅水凝胶透氧率大幅提升, 达到 100 barrer 以上, 甚至能达到 160 barrer 的较高水平; 当 m 取值超过 25 时, 单封端有机硅氧烷大分子单体呈膏状, 影响镜片透光性能, 因此无法用于制备角膜接触镜。

[0059] 式 (I) 所示的单封端有机硅氧烷大分子单体可以通过以下方法制备:

[0060] 由羟基封端的聚醚改性聚二甲基硅氧烷 (HO-PDMS) 和 (甲基) 丙烯酸异氰酸酯 (IEM), 在催化剂的作用下, 在 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 区间温度内反应生成。其中, 催化剂可以是二月桂酸二丁基锡、三氟甲磺酸、三乙胺或者四丁基氯化铵中的至少一种。HO-PDMS 与 IEM 按等比例反应。

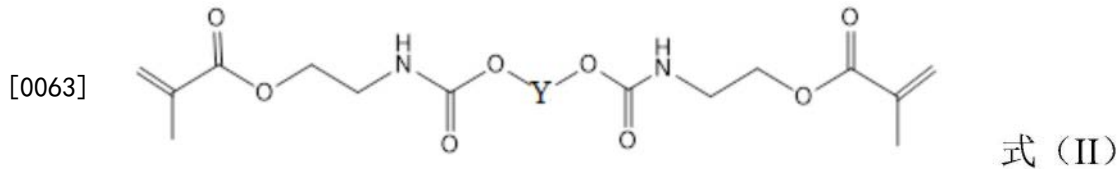


[0061]

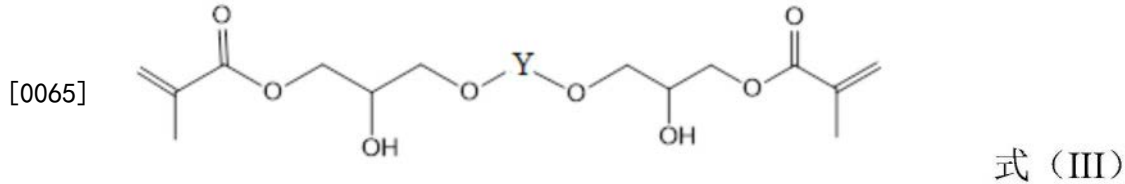


其中, R_1 为氢原子或甲基, R_2 为 C_1-C_{10} 的烷基, m 的取值范围为 5-20 之间的整数, n 的取值范围为 5-100 之间的整数。

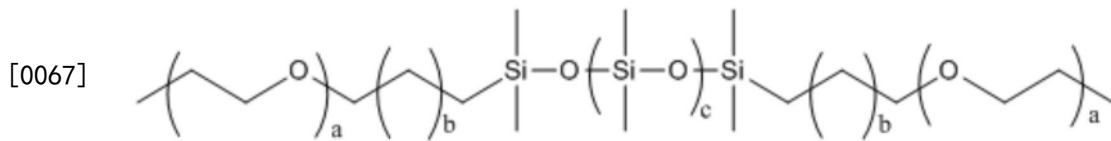
[0062] 所述的双封端有机硅氧烷大分子单体选自如式 (II) 或式 (III) 所示的两种结构中的至少一种:



[0064] 或者



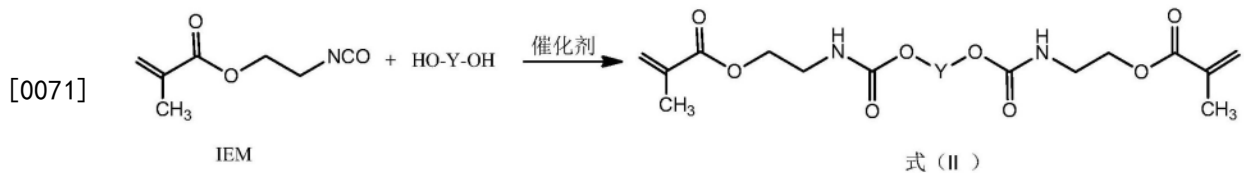
[0066] 其中,Y的结构式如下:



[0068] 其中,a的取值范围为1~14的整数,b的取值范围是1~6的整数,c的取值范围是13~68的整数。

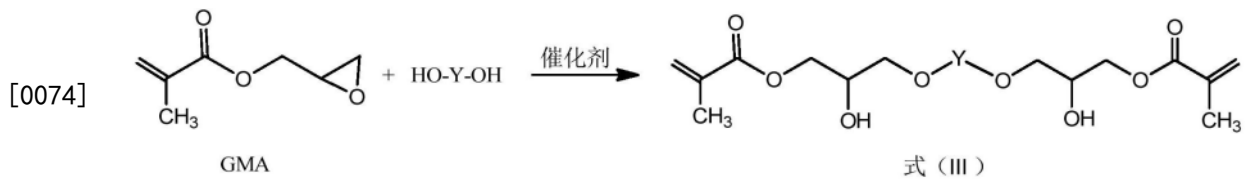
[0069] 式(II)所示的双封端有机硅氧烷大分子单体可以通过以下方法制备:

[0070] 由双羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HO-Y-OH)和甲基丙烯酸异氰酸酯(IEM),在催化剂的作用下,在20~80℃温度区间内反应生成。催化剂为二月桂酸二丁基锡、三氟甲磺酸、三乙胺或者四丁基氯化铵中的至少一种。

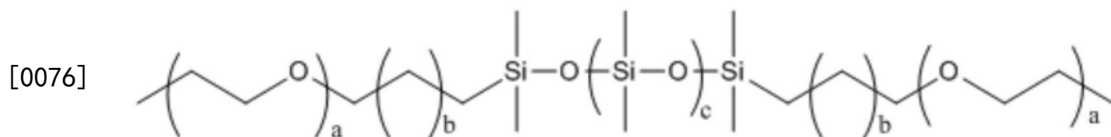


[0072] 式(III)所示的双封端有机硅氧烷大分子单体可以通过以下方法制备:

[0073] 由双羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HO-Y-OH)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),在催化剂的作用下,在20~80℃温度区间内反应生成。催化剂为二月桂酸二丁基锡、三氟甲磺酸、三乙胺或者四丁基氯化铵中的至少一种。



[0075] 其中,Y的结构式如下:



[0077] 其中,a的取值范围为1~14的整数,b的取值范围是1~6的整数,c的取值范围是13~68的整数。

[0078] 上述双封端有机硅氧烷大分子单体已经申请专利,申请号:201510976917X,发明

名称:亲水性硅氧烷低聚物、硅水凝胶、角膜接触镜及制备方法,在此被全文引用。

[0079] 上述单封端和双封端有机硅氧烷大分子单体都具有二甲基硅氧烷长链,由于二甲基硅氧烷长链有较长的硅氧键长,较高的硅氧键能,并且Si-O-Si键的键角可以在 104° - 180° 范围内变化,同时,由于甲基和主链之间的排斥作用,使得二甲基硅氧烷长链呈现出疏松柔软的特性。这种结构给氧气传输提供了优良的通道,可以直接传输空气中的氧气到达眼球。线性二甲基硅氧烷链结构疏松,自由体积大,当分子量较大时,有机硅形成“蜂窝状”结构的连续微相区,有利于氧气的传输。另外,双封端有机硅氧烷大分子硅单体中嵌入了PEG链,可以提高大分子硅单体与亲水单体的相溶性。

[0080] 实验证明,以上述单封端有机硅氧烷大分子单体为主要成分,双封端有机硅氧烷大分子单体为交联剂,二者复合使用,有明显的协同增效作用,可以更好地提高硅水凝胶的透氧性能、力学性能和亲水性能。这可能是因为硅水凝胶材料的透氧能力不但与含硅单体的结构和加入量有关,还和材料的微相分离有关,形成连续的有机硅相是提高材料透氧能力的关键,当单封端有机硅氧烷大分子单体和双封端有机硅氧烷大分子单体配合使用时,更有利于水凝胶材料连续硅相的形成,可以获得更高的透氧值。同时,双封端有机硅氧烷大分子单体含有两个聚合活性双键,在聚合体系中可以作为交联剂,与单封端有机硅氧烷大分子单体配合使用时可以增加硅水凝胶材料的交联度,从而提高凝胶材料的力学性能。

[0081] 所述的其它含硅单体可以是小分子硅单体,如甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷(TRIS)、甲基-二(三甲基硅氧烷基)-甲硅烷基丙基甲基丙烯酸甘油酯(SIGMA)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)和甲基丙烯酰氧基甲基三(三甲基硅氧基)硅烷(MTTS)中的一种或任意组合;也可以是大分子硅单体。其它含硅单体在硅水凝胶中可以作为增溶单体,增加有机硅氧烷大分子单体和亲水性单体的相溶性,同时它们对透氧性能的提高有一定的作用。

[0082] 由于单封端有机硅氧烷大分子单体和双封端有机硅氧烷大分子单体均含有亲水性的聚醚结构和高透氧的聚硅氧烷结构,二者结构类似,故相容性好。两种有机硅氧烷大分子单体复配使用时,不需要添加其它含硅单体增溶,即可与亲水性单体互溶良好,得到透光性良好的硅水凝胶材料。实际上,其它含硅单体可以在实际生产中根据需要选择添加或者不添加。一种较为优选的实施方案是,在配方中不添加其它含硅单体。

[0083] 所述的亲水性单体可以是N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸(AA)、N-乙烯基乙酰胺(NVA)、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟丁酯和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,将多种配方复合可以充分发挥每个单体的优良性能。

[0084] 所述的引发剂可以是光引发剂或热引发剂。其中,光引发剂可以是2-羟基-2-甲基苯丙酮(D1173)、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮和2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化膦中的至少一种;所述的热引发剂可以是偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰(BPO)、偶氮二异庚腈、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯和过氧化二碳酸双(2-苯基乙氧基)酯中的至少一种。

[0085] 所述的交联剂可以是聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、

二乙二醇二乙氧基醚、甲基丙烯酸乙酯、二乙氧基聚乙二醇酯和三羟甲基丙烷三甲丙氧基酯中的一种或任意组合。

[0086] 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、近红外光单体。

[0087] 上述单封端和双封端有机硅氧烷大分子单体亲水性能优异,尤其是单封端结构,不需要溶剂助溶就可以与各种亲水性单体互混优良,故本发明在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。

[0088] 另一方面,由于单封端和双封端有机硅氧烷大分子单体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PDMS的加入量,从而大幅提升了硅水凝胶的透氧率。本发明的有机硅氧烷大分子单体在硅水凝胶中的添加量共计5.5-70%,有机硅氧烷大分子单体几乎占硅水凝胶总重量的5.5-70%,也就是说,本发明可以做到有机硅氧烷大分子单体的添加量达到50%以上,而市售产品只能做到有机硅氧烷齐聚物添加20%左右,远低于本发明的添加水平。

[0089] 实验表明,本发明制备的硅水凝胶含水率在25-60%,透氧率高达200barrer以上,断裂伸长率均在150%以上。

[0090] 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:

[0091] 将单封端有机硅氧烷大分子单体5~60份、双封端有机硅氧烷大分子单体0.5~10份,其它含硅单体0~30份、亲水性单体5~70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,单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含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大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量的0.5~3%;交联剂占单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体、其它含硅单体和亲水性单体重量的0.5~3%。

[0092] 本发明的角膜接触镜采用上述硅水凝胶材料制成,硅水凝胶材料保留了水凝胶材料的高亲水性,有很好的抗脂质沉淀性能和生物相容性,配戴舒适,高透氧性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镜片配戴的视觉效果和舒适度。

[0093] 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。

[0094] 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。

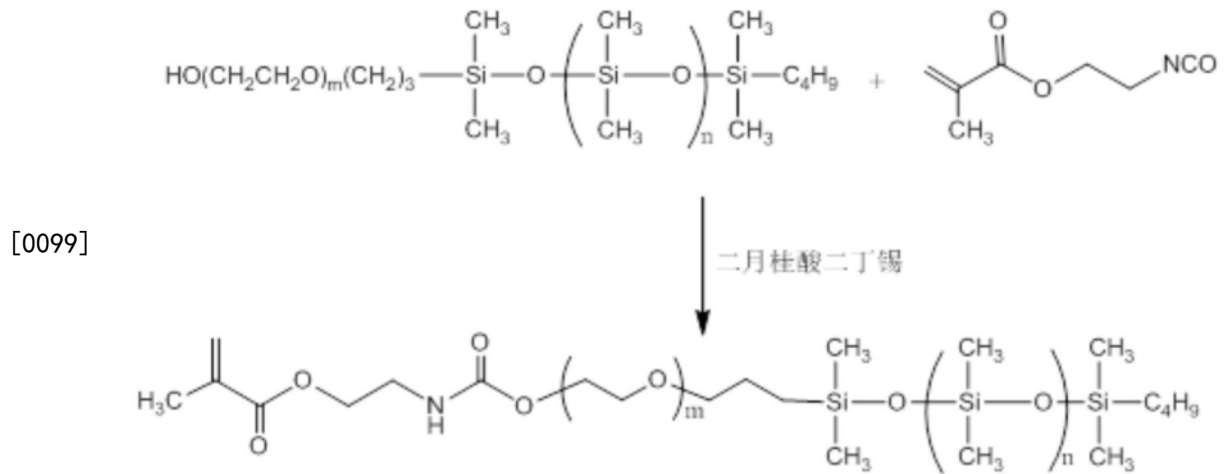
[0095] 上文及下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0096] 实施例1

[0097] 单封端有机硅氧烷大分子单体的制备

[0098] 取HO-PDMS(数均分子量约为1500,其中m约为7,n约为16,购自南京福群化工有限公司)30g,加入50mL二氯甲烷(CH_2Cl_2)和0.1g二月桂酸二丁基锡,搅拌混合均匀。再称取对

应比例的IEM与 CH_2Cl_2 混合,加入恒压滴液漏斗,向反应液滴加IEM与 CH_2Cl_2 混合液。同时打开恒温水浴加热装置,调节温度到 55°C ,反应10h。反应结束后, 50°C 旋蒸30min,得到单封端有机硅氧烷大分子单体,记为M1-w1。图1是实施例1制备的单封端有机硅氧烷大分子单体(M1-w1)的核磁谱图。



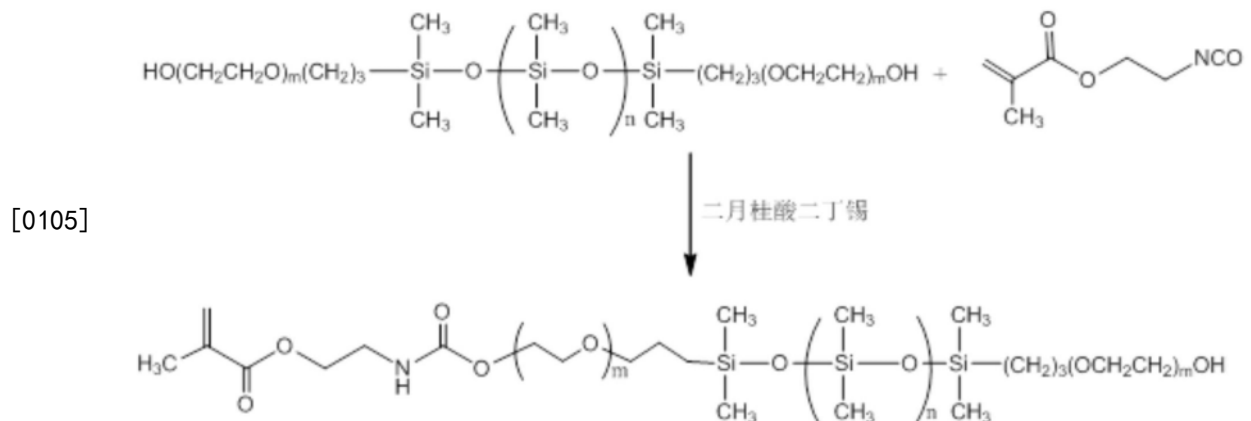
[0100] 其中,m约为7,n约为16

[0101] (M1-w1)

[0102] 实施例2

[0103] 单封端有机硅氧烷大分子单体的制备

[0104] 取HO-PDMS(数均分子量约为5500,其中m约为11,n约为50,购自南京福群化工有限公司)50g,加入80mL CH_2Cl_2 和0.2g二月桂酸二丁基锡,搅拌混合均匀。再称取对应比例的IEM与 CH_2Cl_2 混合,加入恒压滴液漏斗,向反应液滴加IEM与 CH_2Cl_2 混合液。同时打开恒温水浴加热装置,调节温度 55°C ,反应10h,反应结束后 50°C 旋蒸30min,得到单封端有机硅氧烷大分子单体,记为M1-w2。图2是实施例2制备的单封端有机硅氧烷大分子单体(M1-w2)的核磁谱图。



[0106] 其中,m约为11,n约为50

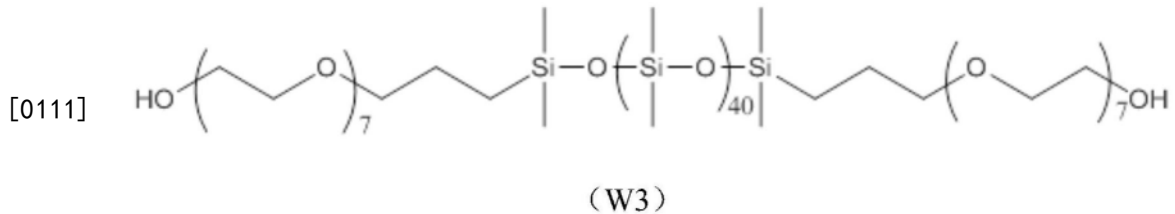
[0107] (M1-w2)

[0108] 实施例3

[0109] 双封端有机硅氧烷大分子单体的制备

[0110] 取13g二醇(结构式如下式W3所示),20mL三氯甲烷,0.1g催化剂二月桂酸二丁基

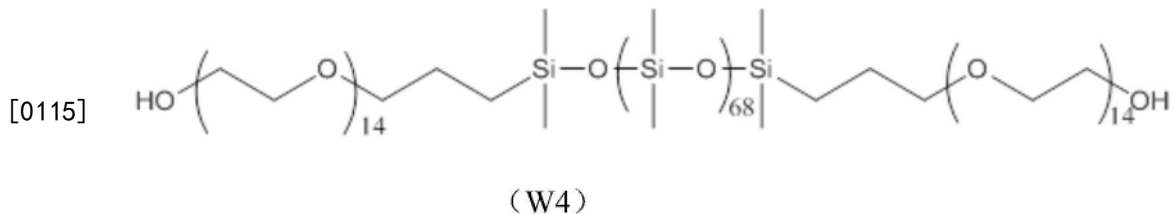
锡,1.2g甲基丙烯酸异氰酸酯(IEM),混合均匀,50℃加热回流10h。反应结束后用石油醚洗涤,静置分层,取下层液体减压蒸馏,得透明的双封端有机硅氧烷大分子单体(式II),记为M2-W3。



[0112] 实施例4

[0113] 双封端有机硅氧烷大分子单体的制备

[0114] 取13g二醇(结构式如下式W4所示),30mL四氢呋喃,0.6g甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),0.5g三氟甲磺酸,磁力搅拌,60℃回流反应30min,反应结束后减压蒸馏,得到透明的双封端有机硅氧烷大分子单体(式III),记为M2-W4。



[0116] 实施例5-6

[0117] 一种硅水凝胶,由下列组分通过聚合反应制备:

	单封端有机硅氧烷大分子单体	50 份,
	双封端有机硅氧烷大分子单体	7 份,
	甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基硅氧烷基)硅烷(TRIS)	13 份,
[0118]	N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)	10 份,
	甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)	15 份,
	N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)	5 份,
	二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)	1.5 份,
	2-羟基-2-甲基苯丙酮(D1173)	1.0 份,

[0119] 其中,单封端有机硅氧烷大分子单体由实施例1制备,双封端有机硅氧烷大分子单体分别由实施例3和4制备。

[0120] 实施例7-8

[0121] 一种硅水凝胶,由下列组分通过聚合反应制备:

	单封端有机硅氧烷大分子单体	50 份,
	双封端有机硅氧烷大分子单体	10 份,
	N-乙烯基吡咯烷酮 (NVP)	20 份,
[0122]	甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA)	15 份,
	N,N-二甲基丙烯酰胺 (DMA)	5 份,
	二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA)	1.5 份,
	2-羟基-2-甲基苯丙酮 (D1173)	1.0 份,

[0123] 其中,单封端有机硅氧烷大分子单体由实施例2制备,双封端有机硅氧烷大分子单体分别由实施例3和4制备。

[0124] 实施例9-16

[0125] 角膜接触镜的制备

[0126] 将单封端有机硅氧烷大分子单体、双封端有机硅氧烷大分子单体,连同其它含硅单体、亲水性单体、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。制得的角膜接触镜具有前表面和后表面,前表面和后表面都未经修饰。

[0127] 其中,单封端有机硅氧烷大分子单体由实施例1或实施例2制备;双封端有机硅氧烷大分子单体由实施例3或实施例4制备;其它含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),甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA),甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA);交联剂采用二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA);引发剂采用2-羟基-2-甲基苯丙酮(D1173),偶氮二异丁腈(AIBN)。实施例9-16的反应组分和配比关系列于表1中。

[0128] 对比例1-4

[0129] 以实施例9、10、11、12的配方为基础,换成单独使用单封端有机硅氧烷大分子单体(由实施例1或2制备)或单独使用双封端有机硅氧烷大分子单体(由实施例3或4制备),其它组分及份数不变,按照同样的方法制备对比例1-4,其反应组分和配比关系列于表1中。

[0130] 实施例17

[0131] 性能测试

[0132] 采用国标(GBT 11417.3-2012)库仑法分别测实施例9-16和对比例1-4的角膜接触镜的透氧值,测试结果列于表1中。

[0133] 采用称重法测实施例9-16和对比例1-4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,含水率 = $(Q2-G3)/(Q2-Q1)$,测试结果列于表1中。

[0134] 使用电子拉力试验机XLW(PC)分别测试实施例9-16和对比例1-4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,测得角膜接触镜样品的断裂伸长率,测试结果列于表1。

[0135] 表1实施例9-16和对比例1-4的反应组分和配比(按质量份数计)及性能

[0136]

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	对比 例 3	对比 例 4
M1-w1	42	42	/	/	50	45	/	/	48	/	/	/
M1- w2	/	/	42	42	/	/	41	55	/	48	/	/
M2- w3	/	6	6	/	9	/	9	/	/	/	48	/
M2- w4	6	/	/	6	/	5	/	5	/	/	/	48
TRIS	17	17	17	17	/	/	/	/	17	17	17	17
NVP	15	15	15	15	15	20	15	5	15	15	15	15
HPMA	20	20	20	20	20	15	25		20	20	20	20
HEMA	/	/	/	/	6	15	10	35	/	/	/	/
EGDMA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
D1173	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	/	1.5	/	1.0	1.0	1.0	1.0
AIBN	/	/	/	/	/	1.0	/	1.5	/	/	/	/

[0137]

性能												
透氧系数 Dk*10 ⁻¹¹ (cm ² /s) (mLO ₂ /m L·mmHg)	221	231	236	234	273	217	206	263	165	146	110	105
含水率 (%)	35	37	33	35	39	55	41	38	32	30	25	28
断裂伸长 率 (%)	254	225	243	217	204	263	273	253	155	168	125	114

[0138] 实施例9、10、11、12分别与对比例1-4进行性能对比后发现,用单封端有机硅氧烷大分子单体复合双封端有机硅氧烷大分子单体比单独使用其中一种,所获得的角膜接触镜透氧值明显更高,断裂伸长率也明显更高,含水率也有所提升,这说明单封端和双封端有机硅氧烷大分子单体复合使用具有明显的协同增效作用,显著提高了材料的透氧值和断裂伸长率。

[0139] 从表1可以看到,本发明的角膜接触镜透氧值都在200barrer以上,有的甚至高达270barrer以上;同时断裂伸长率值也很高,均大于150%,性能参数符合市售标准,说明本发明制备的角膜接触镜柔韧性好,耐用,不易断裂。

[0140] 以上仅是本发明的具体应用范例,对本发明的保护范围不构成任何限制。凡采用等同变换或者等效替换而形成的技术方案,均落在本发明权利保护范围之内。

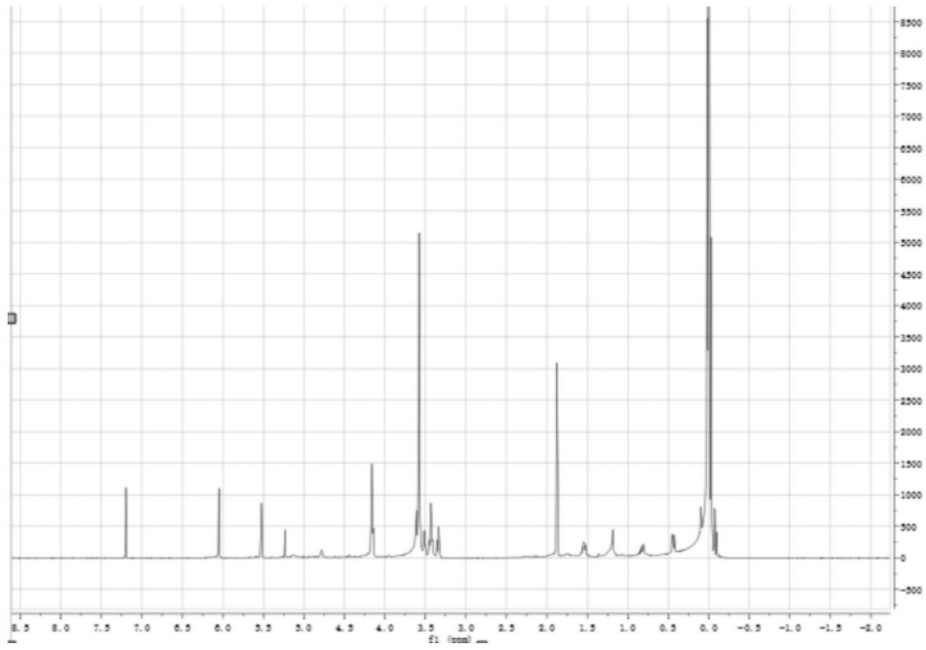


图1

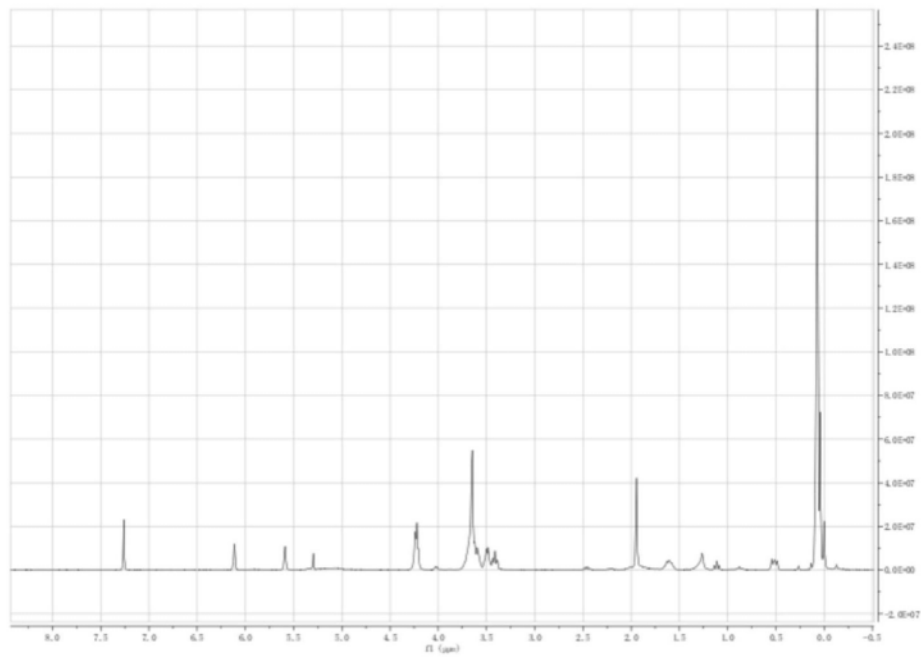


图2