

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00816367.7

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310986C

[22] 申请日 2000.9.11 [21] 申请号 00816367.7

[30] 优先权

[32] 1999.10.7 [33] US [31] 09/414,365

[32] 2000.3.22 [33] US [31] 09/532,943

[32] 2000.8.30 [33] US [31] 09/652,817

[86] 国际申请 PCT/US2000/024856 2000.9.11

[87] 国际公布 WO2001/027174 英 2001.4.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.28

[73] 专利权人 庄臣及庄臣视力保护公司

地址 美国佛罗里达州

[72] 发明人 D·G·范德拉恩 D·C·特纳

M·V·哈吉斯 A·C·麦登

R·N·洛夫 J·D·福德

F·F·莫洛克 R·B·斯蒂芬

G·A·希尔 A·阿利

J·B·恩恩斯 K·P·麦卡贝

[56] 参考文献

EP0940447A2 1999.9.8

EP0940693A2 1999.9.8

CN1218816A 1999.6.9

审查员 刘立勇

[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 郜红

权利要求书 4 页 说明书 29 页

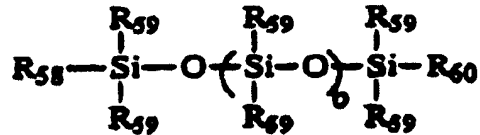
[54] 发明名称

软质接触眼镜

[57] 摘要

一种含有硅酮水凝胶的软质接触眼镜，该水凝胶是通过使含有一种含硅酮单体的反应混合物固化制作的。

1. 一种使硅酮水凝胶的杨氏模量降低至低于 180 psi 和降低 $\tan \delta$ 的方法，包含在所述水凝胶中掺入一种有如下结构的、有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷单体的步骤



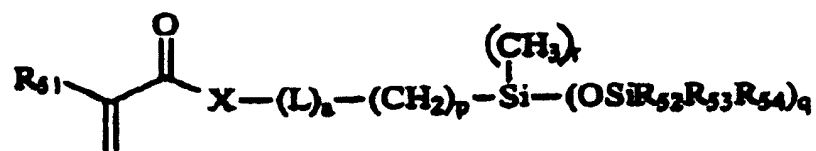
式中， $b = 8 \sim 10$ ； R_{58} 是一个包含烯键不饱和片段的一价基团；每个 R_{59} 都独立地是一个一价烷基、或芳基基团，该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代；且 R_{60} 是一个一价烷基、或芳基基团，该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代，

其中，以反应性单体的总重量为基准，2~70% 重量的有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷加入所述硅酮水凝胶中。

2. 权利要求 1 的方法，其中， R_{58} 是一个含有苯乙烯基、乙烯基、或甲基丙烯酸根片段的一价基团；每个 R_{59} 都是甲基；且 R_{60} 是一个 C_{3-8} 烷基基团。

3. 权利要求 1 的方法，其中， R_{58} 是一个甲基丙烯酸根片段；每个 R_{59} 都是甲基；且 R_{60} 是一个丁基基团。

4. 权利要求 1 的方法，其中，所述硅酮水凝胶还包含一种不同于权利要求 1 的并有如下结构的含硅酮单体：

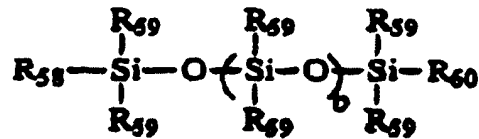


式中， R_{51} 是 H 或 CH_3 ， q 是 1 或 2，且对于每个 q 来说， R_{52} 、 R_{53} 和 R_{54} 都独立地是一个烷基基团、一个芳基基团、或一个包含 1~100 个重复 Si-O 单元的一价硅氧烷链、 p 是 1~10， $r = (3 - q)$ ， X 是 O 或 NR_{55} ，式

中 R_{55} 是 H 或一个有 1~4 个碳的一价烷基基团, a 是 0 或 1, 且 L 是一个二价连接基团。

5. 权利要求 4 的方法, 其中, R_{52} 、 R_{53} 和 R_{54} 中每一个都独立地是乙基、甲基、苄基或苯基。

6. 一种有低于 180 psi 的杨氏模量和在 1 Hz 频率和 25°C 低于 0.3 的 $\tan \delta$ 的硅酮水凝胶, 包含有如下结构的、有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷:



式中, $b = 8 \sim 10$; R_{58} 是一个包含烯键不饱和片段的一价基团; 每个 R_{59} 都独立地是一个一价烷基、或芳基基团, 该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代; 且 R_{60} 是一个一价烷基、或芳基基团, 该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代,

其中, 所述有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷的量以反应性单体的总重量为基准为 2~70% 重量。

7. 权利要求 6 的硅酮水凝胶, 其中, 杨氏模量低于 130 psi。

8. 权利要求 7 的硅酮水凝胶, 进一步包含大于 40 barrer 的 O_2DK 。

9. 权利要求 6 的硅酮水凝胶, 进一步包含大于 40 barrer 的 O_2DK 。

10. 权利要求 6 的方法, 其中, R_{58} 是一个含有苯乙烯基、乙烯基、或甲基丙烯酸根片段的一价基团; 每个 R_{59} 都是甲基; 且 R_{60} 是一个 C_{3-8} 烷基基团。

11. 权利要求 6 的方法, 其中, R_{58} 是一个甲基丙烯酸根片段; 每个 R_{59} 都是甲基; 且 R_{60} 是一个丁基基团。

12. 权利要求 6 的硅酮水凝胶, 其中, 有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷是一种有一甲基丙烯酰氧丙基末端的聚二甲基硅氧烷。

13. 权利要求 6 的硅酮水凝胶, 有 30~160 psi 的杨氏模量。

14. 权利要求 6 的硅酮水凝胶, 有 40~130 psi 的杨氏模量。

15. 一种由权利要求 6 的硅酮水凝胶形成的接触眼镜, 其中所述接触眼镜具有低于 180 psi 的杨氏模量和在 1 Hz 频率于 25°C 低于 0.25 的 $\tan \delta$ 。

16. 权利要求 15 的接触眼镜, 其中, 杨氏模量低于 130 psi。
17. 权利要求 16 的接触眼镜, 进一步包含大于 40 barrer 的 O_2DK 。
18. 权利要求 15 的接触眼镜, 进一步包含大于 40 barrer 的 O_2DK 。
19. 权利要求 15、16、17 或 18 的接触眼镜, 以反应性单体的总重量为基准, 进一步包含 2 ~ 70 % 重量的所述有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷。
20. 权利要求 19 的接触眼镜, 其中, R_{58} 是一个含有苯乙烯基、乙烯基、或甲基丙烯酸根片段的一价基团; 每个 R_{59} 都是甲基; 且 R_{60} 是一个 C_{3-8} 烷基基团。
21. 权利要求 19 的接触眼镜, 其中, R_{58} 是一个甲基丙烯酸根片段; 每个 R_{59} 都是甲基; 且 R_{60} 是一个丁基基团。
22. 权利要求 19 的接触眼镜, 其中, 有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷是一种有一甲基丙烯酰氧丙基末端的聚二甲基硅氧烷。
23. 权利要求 19 的接触眼镜, 其中, 所述硅酮水凝胶有 30 ~ 160psi 的杨氏模量。
24. 权利要求 19 的接触眼镜, 其中, 所述硅酮水凝胶有 40 ~ 130psi 的杨氏模量。
25. 权利要求 19 的接触眼镜, 进一步包含一个比所述硅酮水凝胶更亲水的表面层。
26. 权利要求 19 的接触眼镜, 进一步包含一个比所述硅酮水凝胶更亲水的涂层。
27. 权利要求 25 的接触眼镜, 其中, 该表面层包含聚丙烯酸。
28. 权利要求 26 的接触眼镜, 其中, 该涂层包含聚丙烯酸。
29. 一种硅酮水凝胶接触眼镜, 其由权利要求 6 的硅酮水凝胶形成并包含 50 ~ 160 μm 的中心厚度 CT 和 40 ~ 300 psi 的杨氏模量 E, 其中, $(E)(CT)^2$ 小于 1 psi · mm²。
30. 权利要求 29 的硅酮水凝胶接触眼镜, 进一步包含在 1 Hz 频率于 25°C 时小于 0.3 的 $\tan \delta$ 。
31. 权利要求 29 的硅酮水凝胶接触眼镜, 进一步包含大于 40 barrer 的 O_2DK 。
32. 权利要求 30 的硅酮水凝胶接触眼镜, 进一步包含大于 40 barrer 的 O_2DK 。

33. 权利要求 29、30、31 或 32 的硅酮水凝胶接触眼镜, 进一步包含至少 5% 重量的所述有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷。

34. 权利要求 33 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, R_{58} 是一个含有苯乙烯基、乙烯基、或甲基丙烯酸根片段的一价基团; 每个 R_{59} 都是甲基; 且 R_{60} 是一个 C_{3-8} 烷基基团。

35. 权利要求 33 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, R_{58} 是一个甲基丙烯酸根片段; 每个 R_{59} 都是甲基; 且 R_{60} 是一个丁基基团。

36. 权利要求 33 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, 有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷是一种有一甲基丙烯酰氧丙基末端的聚二甲基硅氧烷。

37. 权利要求 33 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, 该接触眼镜透镜厚度小于 $85\mu\text{m}$ 。

38. 权利要求 33 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, 该厚度小于 $100\mu\text{m}$ 且杨氏模量小于 100 psi。

39. 权利要求 33 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, 有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷的数量是 20% 重量。

40. 权利要求 33 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, 该厚度小于 $129\mu\text{m}$ 且杨氏模量小于 60 psi。

41. 权利要求 30 的硅酮水凝胶接触眼镜, 其中, 有一烷基末端的聚二甲基硅氧烷的数量是 30% 重量。

软质接触眼镜

发明领域

本发明涉及硅酮水凝胶。具体地说，本发明涉及通过使一种含硅酮单体反应混合物固化而形成的硅酮水凝胶。

发明背景

水凝胶是一种处于平衡状态的含水的水合交联聚合物体系。水凝胶典型地是氧气可透过和生物可相容的，使其成为生产生物医疗器具、尤其接触眼镜或眼内透镜的较好材料。

惯常的水凝胶是从主要含有亲水单体例如甲基丙烯酸 2-羟基乙酯（“HEMA”）或 N-乙烯基吡咯烷酮（“NVP”）的单体混合物制备的。美国专利 No. 4, 495, 313、No. 4, 889, 664 和 No. 5, 039, 459 公开了惯常水凝胶的形成。这些惯常水凝胶材料的氧气透过性与该材料的水含量有关，而且典型地低于 20~30 barrers。对于用惯常水凝胶材料制成的接触眼镜来说，该氧气透过性水平适合于该接触眼镜的短期配戴；然而，在接触眼镜的长期配戴（例如 30 天不取下）期间，该氧气透过性水平可能不足以维持健康的角膜。因此，人们已经做出努力而且继续做出努力，以提高惯常水凝胶的氧气透过性。

提高水凝胶的氧气透过性的一种已知途径是向该水凝胶配方中添加含硅酮单体，以产生硅酮水凝胶。含硅酮聚合物一般具有比惯常水凝胶高的氧气透过性。硅酮水凝胶是通过使含有至少一种含硅酮单体和至少一种亲水单体的混合物聚合来制备的。无论该含硅酮单体还是该亲水单体都可以作为一种交联剂（交联剂是一种有多个可聚合官能度的单体）发挥作用，也可以采用一种单独的交联剂。硅酮水凝胶的形成已公开于美国专利 No. 4, 954, 587、5, 010, 141、5, 079, 319、5,115,056、5, 260, 000、5, 336, 797、5, 358, 995、5, 387, 632、5,451,617、5, 486, 579 和 WO 96/31792。用于使丙烯酸和甲基丙烯酸单体与含有末端甲硅烷基的单体聚合的“基团转移聚合”技术在各种专利中有描述，其中包括美国专利 No. 4, 414, 372、4, 417, 034、4, 508, 880、4,524,196、4, 581, 428、4, 588, 795、4, 598, 161、4, 605, 716、4, 622, 372、4,656,233、4, 659, 782、4, 659, 783、4, 681, 918、4, 695, 607、4, 711, 942、4,771,116、

5, 019, 634 和 5, 021, 524, 其中每一篇都全文列为本文参考文献。

美国专利 No. 3, 808, 178 公开了小的含硅酮单体和各种亲水单体的共聚物的生成。美国专利 No. 5, 034, 461 描述了从硅酮 - 聚氨酯大分子单体和亲水单体例如 HEMA 或 N, N - 二甲基丙烯酰胺 (“DMA”) 的各种组合制备的硅酮水凝胶。甲基丙烯酰氧丙基·三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷 (“TRIS”) 的添加降低了此类水凝胶的模量, 但在很多实施例中模量仍然比所希望的高。

美国专利 No. 5, 358, 995 和 5, 387, 632 描述了从硅酮大分子单体、TRIS、NVP 和 DMA 的各种组合制成的水凝胶。用 TRIS 代替硅酮大分子单体的实质性部分降低了所得到水凝胶的模量。该作者的两份出版物“庞大甲基丙烯酸聚硅氧烷基烷酯在聚氨酯 - 聚硅氧烷水凝胶中的作用” [J. Appl. Poly. Sci., Vol. 60, 1193 - 1199 (1996)] 和“庞大甲基丙烯酸聚硅氧烷基烷酯在氧气透过性水凝胶材料中的作用” [J. Appl. Poly. Sci., Vol. 56, 317 - 324 (1995)] 也描述了一些实验结果, 指出从硅酮大分子单体和亲水单体例如 DMA 的反应混合物制成的水凝胶的模量随所添加 TRIS 而降低。

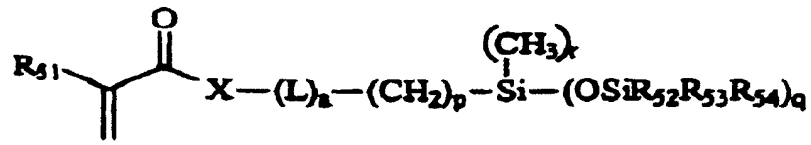
在 WO 9110155 和 JP 61123609 中描述了甲基丙烯酰氧丙基·二(三甲基甲硅烷氧基)·甲基甲硅烷 (“MBM”) 用来制作硬质接触眼镜的用途。

当从含硅酮大分子单体和亲水单体制成的水凝胶中掺入了相对高含量的庞大含硅酮单体例如 TRIS 时, 弹性, 或该聚合物在应力之后回到其原来形状的速度, 会降低到接触眼镜配戴者不可接受的程度。

目前, 技术上仍然需要软到足以制作具有高氧气透过性、适合水含量、和足够弹性而且使接触眼镜配戴者感到舒适的软质接触眼镜的硅酮水凝胶。

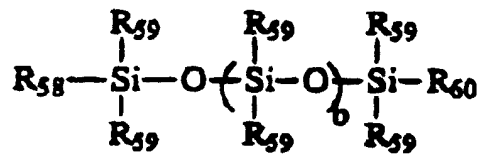
发明概述

本发明提供一种通过使包含结构 I 和 II 的含硅酮单体中任意一种或两种的反应混合物固化而制备的硅酮水凝胶。结构 I 有以下结构:



式中， R_{51} 是 H 或 CH_3 ， q 是 1 或 2 且对于每个 q 来说， R_{52} 、 R_{53} 和 R_{54} 独立地是烷基或芳基，较好是乙基、甲基、苄基、苯基、或一个包含 1~100 个重复 $\text{Si}-\text{O}$ 单元的一价硅氧烷链， p 是 1~10， $r = (3 - q)$ ， X 是 O 或 NR_{55} ，式中 R_{55} 是 H 或一个有 1~4 个碳的一价烷基， a 是 0 或 1，而且 L 是一个较好包含 2~5 个碳的二价连接基团，该基团也可以任选地包含醚或羟基基团，例如聚乙二醇链。

结构 II 有以下结构：



式中， $b = 0 \sim 100$ 、较好 8~10； R_{58} 是一个含有烯键不饱和片段的一价基团、较好是一个含有苯乙烯基、乙烯基、或甲基丙烯酸根片段的一价基团、更好是一个甲基丙烯酸根片段；每个 R_{59} 都独立地是一个一价烷基或芳基基团，该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代，较好是无取代的一价烷基或芳基基团，更好是甲基； R_{60} 是一个一价烷基或芳基基团，该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代，较好是无取代的一价烷基或芳基基团，且较好是一个可以包括杂原子的 C_{1-10} 脂肪族或芳香族基团，更好是一个 C_{3-8} 烷基基团，最好是丁基，尤其是仲丁基。

在较好的实施方案中，该硅酮水凝胶包含结构 I 和 II 两者的单体。更好的是，该硅酮水凝胶包含结构 I 和 II 的含硅酮单体以及一种亲水单体。

本发明的优点包括：结构 I 和结构 II 中任意一种或两种的含硅酮单体在一种硅酮水凝胶中的使用，降低了该水凝胶的杨氏模量，在包含这些含硅酮单体和起交联剂作用的额外含硅酮单体的水凝胶中尤其如此。结构 I 和 II 的单体，与先有技术中所述的单体相比，能更有效地降低该硅酮水凝胶的模量。此外，本发明硅酮水凝胶的 $\tan(\delta)$ 可以同时得到保持。看来可能这种效应是由于该硅氧烷基团不如先有技术中使用的含硅酮单体例如 TRIS 那样庞大的缘故。

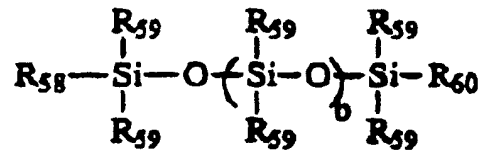
按照本发明生产的聚合物可以用来生产软质接触眼镜，后者将提供高氧气透过性、良好弹性、而且可以经济和高效率地生产。本发明的聚合物可以用来制作需要生物相容性和高氧气透过性的生物医学器具、优选接触眼镜。

发明详述和优选实施方案

本文中使用的“单体”这一术语系指能聚合的低分子量化合物（即典型地具有低于 700 的数均分子量），和中到高分子量化合物或聚合物，有时系指含有能进一步聚合的官能团的大分子单体（即典型地具有大于 700 的数均分子量）。因此，要理解的是，“含硅酮单体”和“亲水单体”这些术语包括单体、大分子单体和预聚物。预聚物是部分聚合的单体或能进一步聚合的单体。

“含硅酮单体”是在一个单体、大分子单体或预聚物中含有至少两个 $[-Si-O-]$ 重复单元的单体。较好，总 Si 和附着的 O 是以该含硅酮单体的总分子量的 20%（重量）以上、更好 30%（重量）以上的数量存在于该含硅酮单体中的。

可以用来形成本发明硅酮水凝胶的结构 I 的含硅酮单体的实例，没有限制地是甲基丙烯酰氧丙基·二（三甲基甲硅烷氧基）·甲基甲硅烷、甲基丙烯酰氧丙基·五甲基二硅氧烷、和（3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基）丙基·二（三甲基甲硅烷氧基）·甲基甲硅烷。虽然这样的硅酮单体可以额外地使用，但线型单烷基封端的聚二甲基硅氧烷（“mPDMS”）例如以下结构 II 中所示的那些是必须使用的：



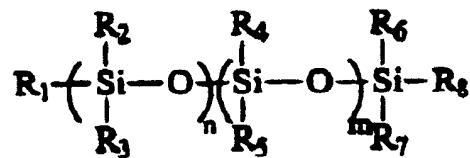
式中， $b = 0 \sim 100$ 、较好 $8 \sim 10$ ； R_{58} 是一个含有烯键不饱和片段的一价基团、较好是一个含有苯乙烯基、乙烯基、或甲基丙烯酸根片段的一价基团、更好是一个甲基丙烯酸根片段；每个 R_{59} 都独立地是一个一价烷基或芳基基团，该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代，较好是无取代的一价烷基或芳基基团，更好是甲基； R_{60} 是一个一价烷基或芳基基团，该基团还可以由醇、胺、酮、羧酸或醚基团取代，较好是无取代的一价烷基或芳基基团，且较好是一个可以包括杂原子的 C_{1-10} 脂肪族或芳香族基团，更好是一个 C_{3-8} 烷基基团，最好是丁基，尤其是仲丁基。

该水凝胶中 mPDMS 的数量与按照本发明制作的水凝胶的模量和 $\tan(\delta)$ 是密切相关的。 $\tan(\delta)$ 定义为该材料的损耗模量除以其弹性模量 (G''/G')。理想的是使硅酮水凝胶透镜的模量和 $\tan(\delta)$ 两者都降低，这有许多理由。首先，较低的模量和 $\tan(\delta)$ 表现的僵硬度较小且应力后迅速恢复到其原来形状。这改善了传统硅酮水凝胶透镜的舒适度，使其变得更加美观大方，并使其能保持其圆的形状。进而，通过使用由具有足够低模量和 $\tan(\delta)$ 的聚合物制成的透镜，减少并消除了任意一侧或两侧最上皮层弓状损伤 (“SEALs”) 的发生。因此，用本发明的透镜代替由高模量、高 $\tan(\delta)$ 聚合物制成的透镜，是减少或消除 SEALs 发生的一种途径。对于容易发生 SEALs 的接触眼镜配戴者来说，情况尤其如此。

理想的是，按照本发明制造的硅酮水凝胶，以用来制作该聚合物的反应性单体成分的总重量为基准，包含约 $2 \sim 70\%$ (重量) mPDMS。因所存在的其余单体而异，这一般会使得该聚合物的模量降低到约 $20 \sim 180\text{psi}$ 之间，使 $\tan(\delta)$ 为约 0.1 到不大于约 0.3 (按照实施例 21 中所述的方法，在 1Hz 的频率和 25°C 的温度测定)。按照本发明制作并包

含约 4~50% (重量) mPDMS (计算基准同上) 的硅酮水凝胶是较好的。这些一般会显示出约 30~160psi 的模量和低于约 0.25 的 $\tan(\delta)$ (在 1 Hz 的频率和 25°C 的温度测定)。按照本发明制作并包含约 8~40% (重量) mPDMS (计算基准同上) 的硅酮水凝胶是最好的。这些水凝胶一般会显示出约 40~130psi 的模量和约 0.2 或以下的 $\tan(\delta)$ (在 1 Hz 的频率和 25°C 的温度测定)。按照以下更充分描述的本发明, 也能制作有低于约 0.1 的 $\tan(\delta)$ 的水凝胶。

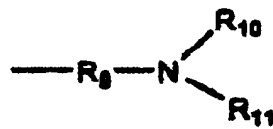
额外的含硅酮单体可以与结构 I 和 II 的含硅酮单体组合, 来形成本发明的软质接触眼镜。可用于制作硅酮水凝胶的任何已知含硅酮单体均能与结构 I 和 II 的含硅酮单体组合, 来形成本发明的软质接触眼镜。可用于这一目的的很多含硅酮单体公开于美国专利 No. 6, 020, 445 中, 该专利全文列为本文参考文献。能与结构 I 的含硅酮单体组合来形成本发明的硅酮水凝胶的可用额外含硅酮单体是美国专利 No. 5,962,548 中公开的羟烷基胺官能化的含硅酮单体, 该专利全文列为本文参考文献。较好的含硅酮线型或支化羟烷基胺官能化的单体包含以下结构的嵌段或无规单体:



结构 III

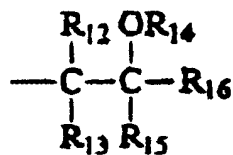
式中:

n 是 0~500、 m 是 0~500 且 $(n+m) = 10 \sim 500$ 、更好的是 20~250; R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地是一价烷基、或芳基基团, 该基团还可以由醇、酯、胺、酮、羧酸或醚基团取代, 较好是无取代的一价烷基或芳基基团; 且 R_1 、 R_3 和 R_8 独立地是一价烷基、或芳基基团, 该基团还可以由醇、酯、胺、酮、羧酸或醚基团取代, 较好是无取代的一价烷基或芳基基团, 或是以下含氮结构:



结构 IV

先决条件是， R_1 、 R_3 、和 R_8 中至少一个是按照结构 IV 的，式中 R_9 是一个二价烷基基团例如 $-(\text{CH}_2)_s-$ ，式中 s 是 1~10、较好 3~6、最好 3； R_{10} 和 R_{11} 独立地是 H、一个可以由醇、酯、胺、酮、羧酸或醚基团进一步取代的一价烷基或芳基基团，或有以下结构：



结构 V

式中， R_{14} 是 H、或一个一价可聚合基团，包含丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、乙烯基、烯丙基或 N-乙烯基内酰胺，较好是 H 或甲基丙烯酰基； R_{16} 要么是 H、一个可以由醇、酯、胺、酮、羧酸或醚基团进一步取代的一价烷基或芳基基团，或一个可聚合基团，包含丙烯酸根、甲基丙烯酸根、苯乙烯基、乙烯基、烯丙基或 N-乙烯基内酰胺，较好是一个由醇或甲基丙烯酸根取代的烷基； R_{12} 、 R_{13} 和 R_{15} 独立地是 H、一个可以由醇、酯、胺、酮、羧酸或醚基团进一步取代的一价烷基或芳基，或者 R_{12} 与 R_{15} 、或 R_{15} 与 R_{13} 可以结合在一起形成一个环结构，先决条件是，该单体上的结构 IV 基团中至少有一些包含可聚合基团， R_{12} 、 R_{13} 和 R_{15} 较好是 H。

在替代实施方案中，包含结构 I 和结构 II 中任意一种或两种的含硅酮单体的本发明硅酮水凝胶可以进一步包含亲水单体。任选地用来制作本发明水凝胶聚合物的亲水单体可以是制作水凝胶的先有技术中公开的已知亲水单体中任何一种。

用来制作本发明聚合物的较好亲水单体可以是要么含丙烯酸的要

么含乙烯基的。这样的亲水单体本身可以用来作为交联剂。“乙烯基型”或“含乙烯基”单体这一术语系指含有乙烯基基团 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 的单体, 而且一般是高反应性的。这样的亲水含乙烯基单体已知是相对容易聚合的。

“丙烯酸型”或“含丙烯酸”单体是那些含有丙烯酸基团 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COX}$, 式中 R 是 H 或 CH_3 , X 是 O 或 N) 而且也已知是容易聚合的单体, 例如 N, N-二甲基丙烯酰胺 (DMA)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA)、甲基丙烯酸甘油酯、2-羟基乙基·甲基丙烯酰胺、聚乙二醇-甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸和丙烯酸。

可以结合到本发明硅酮水凝胶中的亲水含乙烯基单体包括 N-乙烯基内酰胺 (例如 NVP)、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基-N-乙基乙酰胺、N-乙烯基-N-乙基甲酰胺、N-乙烯基甲酰胺, 较好的是 NVP。

本发明中可以采用的其它亲水单体包括一个或多个末端羟基基团用一种含有可聚合双键的官能团代替的聚氧乙烯多醇。实例包括聚乙二醇、乙氧基化烷基葡糖苷、和乙氧基化双酚 A 与一个或多个摩尔当量的封端基团例如甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯 (“IEM”)、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酰氯、乙烯基苯甲酰氯等反应, 产生一种有一个或多个末端可聚合烯基基团经由连接片段例如氨基甲酸根或酯基团结合到聚亚乙基多醇上的聚亚乙基多醇。

又进一步的实例是美国专利 No. 5, 070, 215 中公开的亲水碳酸乙烯酯或氨基甲酸乙烯酯单体, 和美国专利 No. 4, 910, 277 中公开的亲水噁唑酮单体。其它适用亲水单体对于业内人士来说将是显而易见的。

可以结合到本发明聚合物中的更好亲水单体包括 DMA、HEMA、甲基丙烯酸甘油酯、2-羟基乙基·甲基丙烯酰胺、NVP、聚乙二醇-甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、丙烯酸等亲水单体, 最好的是 DMA。

用来形成本发明硅酮水凝胶的反应混合物中可以存在的其它单体包括紫外线吸收性单体、反应性调色剂等。额外的加工助剂例如脱模剂或润湿剂也可以添加到该反应混合物中。

该反应混合物中较好包括一种聚合催化剂。该聚合催化剂可以是一种能在适度高温下产生自由基的化合物例如过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、过碳酸异丙酯、偶氮二异丁腈等, 或者该聚合催化剂可以是

一种光致引发剂体系，例如一种芳香族 α -羟基酮或一种叔胺加一种二酮。光致引发剂体系的说明性实例是2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮，和蒽醌与4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯的组合。该催化剂是以催化有效量例如每100份反应性单体约0.1~约2重量份用于该反应混合物中的。该反应混合物的聚合，因所使用聚合引发剂而异，可以利用热或可见光或紫外光或其它手段的适当选择来引发。较好的引发剂是1-羟基环己基·苯基酮和二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物的1:1共混物，较好的聚合引发方法是紫外光。

典型地说，聚合前共混在一起的、结构I和II中任意一种或两种的含硅酮单体和任选亲水单体以及任何其它任选成分例如额外的含硅酮单体、稀释剂、交联剂、催化剂、脱模剂、调色剂等反应混合物固化之后，所得到的聚合物用一种溶剂处理以除去稀释剂（若使用的话）或任何痕量的未反应成分，并使该聚合物水合以形成该水凝胶。所用的溶剂可以是水（或一种水溶液，例如生理盐水），或者因用来制作本发明水凝胶的稀释剂（如果使用的话）的溶解度特性和任何残留未聚合单体的溶解度特性而异，最初使用的溶剂可以是一种有机液体例如乙醇、甲醇、异丙醇、其混合物等，或者一种或多种这样的有机液体与水的混合物，随后用纯水（或生理盐水）萃取，产生一种包含用水溶胀的所述单体的聚合物的硅酮水凝胶。该聚合物水合后的硅酮水凝胶，以该硅酮水凝胶的总重量为基准，较好包含约2~50%（重量）水、更好约15~45%（重量）水、最好约20~40%（重量）水。这些硅酮水凝胶尤其适合于制作接触眼镜或眼内透镜，优选软质接触眼镜。

在另一个较好实施方案中，硅酮水凝胶透镜是通过使一种大分子单体与一种包括硅酮基单体和亲水单体的反应混合物反应来制作的。这种技术提供了最终产物结构的高水平控制。可以控制相分布，使得能对该透镜施用一个更均匀的涂层或表面层（如果需要）。所谓“表面层”系指材料有一部分与环境接触且另一部分与一种具有不同于形成该表面层的材料的堆积性能的材料接触的分布。此外，由于整个透镜上性能更加均一，因而透镜的可加工性也更容易。

大分子单体是通过在一种基团转移聚合（“GTP”）催化剂存在

下使一种（甲基）丙烯酸酯与一种硅酮化合物制作的。这些大分子单体典型地包含各种单体的共聚物。它们可以以这样一种方式形成：这些单体共同形成各异的嵌段，或形成一种总体上无规的分布。进而，这些大分子单体还可以是线型的、支化的、或星形的。例如，当该大分子单体中包括聚甲基丙烯酸酯或可交联单体例如甲基丙烯酸 3-（三甲基甲硅烷氧基）丙酯时，便形成支化结构。可以用来制作 GTP 聚合物的引发剂、反应条件、单体、和催化剂，详见 O. W. Webster 著“基团转移聚合”，《聚合物科学与工程百科全书》（John Wiley & Sons）p. 580, 1987。这些聚合是在无水条件下进行的。像 HEMA 这样的羟基官能化单体可以掺入而成为其三甲基甲硅烷氧基酯，并在聚合后水解以生成游离羟基。GTP 提供了这样一种能力：装配大分子单体时能控制分子量分布和链上的单体分布。然后，让这种大分子单体与一种主要包含聚二甲基硅氧烷（较好是 mPDMS）和亲水单体的反应混合物反应。

较好的大分子单体成分包括 mPDMS、TRIS、甲基丙烯酸甲酯、HEMA、DMA、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙-1-酯、2-羟基乙基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸。甚至更好的是，该大分子单体是由一种包含 HEMA、甲基丙烯酸甲酯、TRIS 和 mPDMS 的反应混合物制作的。最好的是，大分子单体是由一种包含、基本组成为、或组成为约 19.1mol HEMA、约 2.8mol 甲基丙烯酸甲酯、约 7.9mol TRIS、和约 3.3mol 一端为一甲基丙烯酰氧丙基一端为一丁基的聚二甲基硅氧烷的反应混合物制作的，而且是通过使所述物料每摩尔与约 2.0 摩尔的 3-异丙烯基- ω ， ω -二甲基苄基异氰酸酯用二月桂酸二丁基锡作为催化剂反应完成的。

硅酮水凝胶可以通过使大分子单体、单体、及其它添加剂例如紫外线阻断剂、调色剂、内润湿剂、和聚合引发剂的共混物反应来制作。这些共混物的反应性成分典型地包含疏水性硅酮与非常亲水的成分的组合。由于这些成分往往因其极性上的差异而不互溶。因而特别有利的是让疏水性硅酮单体与亲水性单体、尤其有羟基基团的单体的一种组合结合到该大分子单体中。然后，该大分子单体可以用来兼容掺合到最终反应混合物中的额外硅酮和亲水性单体。这些共混物典型地也含有稀释剂，以进一步兼容和增溶所有成分。较好，该硅酮基水凝胶

是通过使以下单体混合物反应来制作的：大分子单体；一种有一甲基丙烯酰氧基末端的 Si_7 ，聚二甲基硅氧烷；和亲水性单体，以及少量的添加剂和光致引发剂。更好的是，该水凝胶是通过使大分子单体、一种有一甲基丙烯酰氧基末端的 Si_7 ，聚二甲基硅氧烷、TRIS、DMA、HEMA、和二甲基丙烯酸四甘醇酯（“TEGDMA”）反应来制作的。最好的是，这些水凝胶是由（所有用量均计算为该组合物总重量的重量百分率）大分子单体（约 18%）、一种有一甲基丙烯酰氧基末端的 Si_7 ，聚二甲基硅氧烷（约 28%）、TRIS（约 14%）、DMA（约 26%）、HEMA（约 5%）、TEGDMA（约 1%）、聚乙烯基吡咯烷酮（“PVP”）（约 5%）、余额包含少量添加剂和光致引发剂的反应制成的，而且该反应是在 20%（重量）二甲基-3-辛醇稀释剂的存在下进行的。

在接触眼镜生产中反应混合物的模塑，已知有各种工艺，包括旋转铸造和静态铸造。美国专利 No. 3, 408, 429 和 No. 3, 660, 545 中公开了旋转铸造方法，而美国专利 No. 4, 113, 224 和 No. 4, 197, 266 中公开了静态铸造方法。包含本发明聚合物的接触眼镜的较好生产方法是该硅酮水凝胶的直接模塑，这是经济的而且能准确控制该水合透镜的最终形状。对于这种方法来说，将该反应混合物置于一个有最终所希望硅酮水凝胶即水溶胀聚合物形状的模具中，并使该反应混合物经受能使单体聚合的条件，从而产生呈最终所希望产品的适当形状的聚合物。然后，这种聚合物混合物任选地用一种溶剂处理，然后用水处理，产生一种其最终尺寸和形状相当类似于原始模塑聚合物物品尺寸和形状的硅酮水凝胶。这种方法可以用来形成接触眼镜，而且在列为本文参考文献的美国专利 No. 4, 495, 313、No. 4, 680, 336、No. 4, 889, 664、和 No. 5, 039, 459 中有进一步描述。该硅酮水凝胶生产后，较好的是用一种亲水涂料涂布该透镜。向透镜上添加亲水涂料的一些方法已公开于先有技术，包括美国专利 No. 3, 854, 982、No. 3, 916, 033、No. 4, 920, 184 和 No. 5, 002, 794；WO 91/04283，和 EPO 93810399。

合计的结构 I 的含硅酮单体和额外的含硅酮单体（当存在于该反应混合物中时）的较好范围，是该反应混合物中反应性成分的约 5~100%（重量）、更好的是约 10~90%（重量）、最好的是约 15~80%（重量）。任选的亲水性单体（当存在于以上发明中时）的较好范围是该反应混合物中反应性成分的约 5~80%（重量）、更好的是约 10~60

%（重量）、最好的是约 20~50%（重量）。稀释剂的较好范围是该反应混合物总量的约 0~70%（重量）、更好是约 0~50%（重量）、最好是约 0~20%（重量）。所需要的稀释剂数量因反应性成分的性质和相对量而异。

在反应性成分的一种较好组合中，该反应性成分的约 10~60%（重量）、较好约 15~50%（重量）是含硅酮单体，该反应性成分的约 20~50%（重量）是结构 I 的含硅酮单体，该反应性成分的约 0~50%（重量）是一种亲水性单体、较好是 DMA，该反应性成分的约 0.1~1.0%（重量）是一种紫外光或可见光活性的光致引发剂，且该反应混合物总量的约 0~20%（重量）是一种仲醇或叔醇稀释剂，较好是一种叔醇。

本发明的反应混合物可以用业内人士已知的方法中任何一种例如摇荡或搅拌来形成，并通过上述方法用来形成聚合物物品或器具。对于一些单体反应混合物来说，较好的是使该反应混合物在稍高于室温的温度例如 30~40℃或低于室温的温度例如 0~10℃聚合，从而防止这些成分的相分离。

本发明的硅酮水凝胶有高氧气透过率。其 O_2DK 值用极谱法测定时在约 40~300barrer 之间。极谱测定氧气透过性进行如下。把透镜定位于传感器上，然后在上侧覆盖一个网状支撑体。经由该透镜扩散的氧气是用一个极谱法氧气传感器测定的，该传感器由一个 4mm 直径金阴极和一个银环阳极组成。参照值是用这种方法对市售接触眼镜测定的那些值。博士伦公司销售的 Balafilcon A 透镜给出大约 79 barrer 的测定值。Etafilcon 透镜给出约 20~25 barrer 的测定值。

由本发明硅酮水凝胶制作的接触透镜可以生产得包括一个比该硅酮水凝胶更具亲水性的表面层。适用于形成该表面层的材料是本领域已知的。较好的材料包括聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚马来酸、聚衣康酸，聚丙烯酰胺，甲基丙烯酸、丙烯酸、马来酸、衣康酸与任何一种反应性乙烯基单体的嵌段或无规共聚物，羧甲基化聚合物例如羧甲基纤维素等，及其混合物。较好的该羧基官能化亲水聚合物是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酰胺、或聚丙烯酰胺。更好的是使用聚丙烯酸或聚丙烯酰胺。接触眼镜的涂布方法公开于美国专利 No. 6,087,415，其全文列为本文参考文献。

以下的非限制性实施例进一步描述本发明。在这些实施例中，使

用了下列缩略语:

实施例

MBM	3-甲基丙烯酰氧基丙基·二(三甲基甲硅烷氧基)·甲基甲硅烷
MPD	甲基丙烯酰氧基丙基·五甲基二硅氧烷
TRIS	3-甲基丙烯酰氧基丙基·三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷
DMA	N,N-二甲基丙烯酰胺
THF	四氢呋喃
TMI	二甲基间异丙烯基苄基异氰酸酯
HEMA	甲基丙烯酸2-羟基乙酯
TEGDMA	二甲基丙烯酸四甘醇酯
EGDMA	二甲基丙烯酸乙二醇酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
TBACB	间氯苯甲酸四丁铵
MPDMS	有一甲基丙烯酰氧基丙基末端的聚二甲基硅氧烷
PDMS	聚二甲基硅氧烷
3M3P	3-甲基-3-丙醇
Norbloc	2-(2'-羟基-5-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑
CGI 1850	1-羟基环己基·苯基酮和二(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物的1:1(重量)共混物
PVP	聚(N-乙烯基吡咯烷酮)
IPA	异丙醇
DAROCURE 1173	2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮
D30	3,7-二甲基-3-辛醇
HOAc	乙酸
TAA	叔戊醇

制备 1-聚硅氧烷单体的制备

500g α, ω -二氨基丙基聚二甲基硅氧烷(5000 MW)和68g 甲基丙烯酸缩水甘油酯合并,并在100℃搅拌加热10小时。产物用1500ml

乙腈萃取 5 次以除去残留甲基丙烯酸缩水甘油酯，得到一种清澈油状物。IR: 3441、2962、1944、1725、1638、1616、1412 cm^{-1} 。这种产物将称为“甲基丙烯酸缩水甘油酯与 5000 MW α, ω -二氨基丙基聚二甲基硅氧烷的反应产物”或称为二(N, N-二(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)氨基丙基)聚二甲基硅氧烷。

实施例 1

制备 1 产物 38.2 重量份与 MBM 28.8 重量份、DMA 33 重量份、和 DAROCUR 1173 1 重量份合并，用 3-甲基-3-戊醇稀释，配成一种反应混合物，其中稀释剂最多与该反应混合物总质量的 9%。所得到的反应混合物是一种清澈、均匀的溶液。聚丙烯接触眼镜模具填充以该反应混合物、密闭、用来自荧光紫外线源的合计 3.2 J/cm^2 紫外线照射 30 分钟。将这些模具打开、把透镜脱模到异丙醇中、然后转移到去离子水中。

这些透镜是透明的，其拉伸模量为 $205 \pm 12 \text{ g}/\text{mm}^2$ 、断裂伸长率为 $133 \pm 37\%$ 、平衡水含量为 $24.2 \pm 0.2\%$ 。拉伸性能是用一台 Instron™ 型 1122 试验机测定的。平衡水含量 (EWC) 是用重量法测定的，并表达为：

$$\% \text{EWC} = 100 \times (\text{水合透镜质量} - \text{干透镜质量}) / \text{水合透镜质量}$$

实施例 2~16

用实施例 1 的配方，但以表 1 中所列用量制作反应混合物。所有反应混合物和透镜都是透明的。

表1 硅酮水凝胶配方和性能

实施例	1	2	3	4
组成				
制备的大分子单体	38.2	33.5	27.6	22.3
MBM	28.8	33.5	39.4	44.7
DMA	33	33	33	33
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4	0.4
稀释剂的%	9	7	5	4
EWC (%)	24.2 ± 0.2	23.3 ± 0.3	22.4 ± 0.2	24.2 ± 0.3
模量 (psi)	205 ± 12	178 ± 11	136 ± 4	109 ± 3
%伸长率	133 ± 37	156 ± 39	168 ± 48	200 ± 58
DK (barrers)	142.3	144.9	145.1	109.3
实施例	5	6	7	8
组成				
制备的大分子单体	37.1	32.5	26.8	21.7
MBM	27.9	32.5	38.2	43.3
DMA	35	35	35	35
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4	0.4
稀释剂的%	10	7	5	11
EWC (%)	26.1 ± 0.3	25.8 ± 0.3	25.8 ± 0.3	25.8 ± 0.1
模量 (psi)	179 ± 5	215 ± 7	132 ± 6	101 ± 4
%伸长率	151 ± 42	106 ± 30	195 ± 65	179 ± 47
DK (barrers)	118.8	129.6	116.5	107.9
实施例	9	10	11	12
组成				
制备的大分子单体	35.4	31	25.5	20.7
MBM	26.6	31	36.5	41.3
DMA	38	38	38	38
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4	0.4
稀释剂的%	12	7	7	5
EWC (%)	29.4 ± 0.3	30.0 ± 0.3	26.6 ± 0.2	26.7 ± 0.3
模量 (psi)	215 ± 7	175 ± 7	132 ± 51	106 ± 4
%伸长率	99 ± 22	132 ± 40	166 ± 51	204 ± 55
DK (barrers)	106.6	115.7	104.9	100.3

实施例	13	14	15	16
组成				
制备的大分子单体	34.2	30	24.7	20
MBM	25.8	30	35.3	40
DMA	40	40	40	40
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4	0.4
稀释剂的%	12	11	8	9
EWC (%)	32.1 ± 0.1	31.2 ± 0.2	31.6 ± 0.3	31.7 ± 0.2
模量 (psi)	218 ± 11	170 ± 6	131 ± 4	95 ± 3
%伸长率	110 ± 34	130 ± 51	185 ± 53	203 ± 47
DK (barrers)	112.4	104.6	90.8	92.3

*反应性成分和稀释剂占反应混合物总量的%。

实施例 17

平均分子量为 5000g/mol 的 α, ω -二甲基丙烯酰氧丙基聚二甲基硅氧烷 21.5% 与 MBM 42.5%、DMA 35% 和 DAROCUR 1173 1% 合并，用 3-甲基-3-戊醇稀释，得到一种含有 22% (重量) 稀释剂的清澈溶液。按照实施例 1 的程序制作透镜。透镜性能列于表 2 中。

实施例 18

用实施例 17 中所述的程序和反应混合物，但以 MPD 代替 MBM，制作了透镜。透镜性能列于表 2 中。

比较例 1

用实施例 17 的配方，但以 TRIS 代替 MBM，并含有 20% 稀释剂，制作了反应混合物。按照实施例 1 的程序制作透镜。列于表 2 中的透镜性能显示，当用于代替 TRIS 时 MBM (实施例 17) 或 MPD (实施例 18) 的使用给出较低的模量。

表 2 硅酮水凝胶聚合物的组成和性能

	实施例 17	比较例 1	实施例 18
PDMS*	21.5	21.5	21.5
TRIS		42.5	
MBM	42.5		
MPD			42.5
DMA	35	35	35
单体/稀释剂	78/22	80/20	78/22
模量	65 ± 2 psi	87 ± 3 psi	55 ± 2 psi
断裂伸长率	278 ± 60%	307 ± 88%	263 ± 81%
DK	110 barrers	147 barrers	75.6 barrers
EWC	28.2 ± 0.3%	28.9 ± 0.3%	31.0 ± 0.3%

PDMS* = α, ω -二甲基丙烯酰氧丙基聚二甲基硅氧烷, 平均 MW 为 5000g/mol

实施例 19

平均分子量为 5000g/mol 的 α, ω -二甲基丙烯酰氧丙基聚二甲基硅氧烷 29.0% 与有一甲基丙烯酰氧丙基末端的 PDMS (T1, 结构 II, MW = 800 ~ 1000) 35%、DMA 35% 和 DAROCUR 1173 1% 合并, 用 3-甲基-3-戊醇稀释, 得到一种含有 23.0% (重量) 稀释剂的清澈溶液。按照实施例 1 的程序制作透镜。透镜性能列于表 3 中。

实施例 20

平均分子量为 5000g/mol 的 α, ω -二甲基丙烯酰氧丙基聚二甲基硅氧烷 29.0% 与 (3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基) 丙基·二(三甲基甲硅烷氧基)·甲基甲硅烷 (T2) 35%、DMA 35%、和 DAROCUR 1173 1% 合并, 用 3M3P 稀释, 得到一种含有 37.6% (重量) 稀释剂的清澈溶液。按照实施例 1 的程序制作透镜。透镜性能列于表 3 中。

表 3 硅酮水凝胶聚合物的组成和性能

	实施例 19	实施例 20
PDMS	29.0	29.0
T1	35.0	
T2		35.0
DMA	35.0	35.0
DAROCUR 1173	1.0	1.0
稀释剂 %	23.0	37.6
模量	193 ± 15 psi	175 ± 11 psi
断裂伸长率	87.9 ± 42%	108 ± 54%
DK	171 barrers	94 barrers
EWC	31.1 ± 0.2%	33.4 ± 0.2%

这些实施例显示，使用结构 I 的含硅酮单体制造的接触透镜，与按照比较例制造的接触透镜相比，提供透明而且有较低杨氏模量的接触透镜。低模量对于提供配戴时舒适的接触透镜来说是理想的。

实施例 21

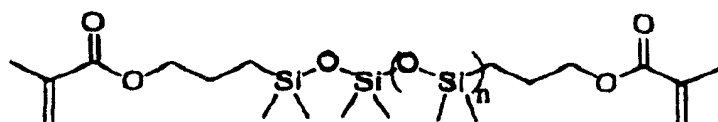
制备下列配方，并用紫外线固化成平片材。这些片材用异丙醇萃取以除去稀释剂和任何未反应单体，然后用等渗硼酸盐缓冲盐溶液平衡。

	A*	B*	C*	D	E
PDMS 1000 MW	11.41g	0g	0g	0g	0g
PDMS 3000 MW	0g	11.38g	0g	0g	0g
TRIS	0g	0g	11.38g	0g	0g
mPDMS 1000 MW	0g	0g	0g	11.38g	0g
mPDMS 5000 MW	0g	0g	0g	0g	11.38g
DMA	6.13g	6.15g	6.13g	6.13g	6.13g
EGDMA	0g	0g	0.35g	0.37g	0.35g
Darocur 1173	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
稀释剂	7.50g	10.40g	7.50g	7.50g	15.42g

*用于比较，不按照本发明

+ 3M3P

PDMS 的结构是:

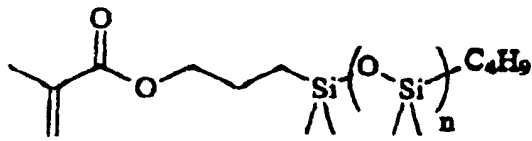


1000MW 购自 Gelest 公司，是“MCR - M 11”牌 mPDMS。

5000MW 购自 Gelest 公司，是“MCR - M 17”牌 mPDMS。

(以上所示的 mPDMS 和 PDMS 的分子量是数均分子量)。

本实施例中使用的 mPDMS 的结构是:



为了水合后性能的测定，把 25mm 直径水凝胶圆片（每片均为约 0.7mm 厚）固定在垂直力为 10 N 的受控应力流变计（ATS Stresstech）的 25mm 直径平行平板之间（镀一层结晶衬里 80/100 粗粒涂料）。测试期间将圆片浸没于水中，以防止脱水。对每种材料的圆片进行 1 Hz 和 25°C 从 100 到 10000 Pa 的应力扫描，以确定每种配方的线性粘弹性区域的范围。

一旦确定了该线性粘弹性区域的极限，就把该流变计设定在使用低于预定极限的应力的频率扫描方式，并在若干个温度（10、25、40 和 55°C）下作为 0.01 ~ 30 Hz 频率的函数测定该 25mm 直径水合圆片的 G' 、 G'' 、 η^* 和 $\tan \delta$ ，这些全都同时保持对该水凝胶圆片的 10 N 垂直力。然后组合 G' 和 $\tan \delta$ 的各个频率扫描，以形成每种材料的总曲线。25°C 的参照温度下该水凝胶的剪切模量 G' 和 $\tan \delta$ 的数据列于表 4 和 5 中。

在其进行测试的频率范围内样品 A 的剪切模量大于样品 B（如同所预料的那样，因为它们之间的唯一差异是交联之间的分子量：1000 对 3000），而且它们的剪切模量随频率增加而逐渐增大。在高频率极端时，样品 A 似乎接近于一种过渡，因为模量似乎接近于一个更迅速增大的区域。

样品 A 和 B 的 $\tan \delta$ 大多数在 0.2 以下，且样品 A 的 $\tan \delta$ 在高频率时增大，预期在更高频率时有一个过渡。

类似地，在其进行测试的频率范围内样品 D 的剪切模量大于样品 E（它们之间的唯一差异是悬空链的分子量：1000 对 5000），而且它们的剪切模量随频率增加而逐渐增大。

样品 D 和 E 的 $\tan \delta$ 在其进行测试的全频率范围内都低于 0.1，而且样品 E（MW 1000）的 $\tan \delta$ 比样品 D（MW 5000）的低。

样品 C 的剪切模量在其进行测试的频率范围内迅速增大，表明从

一种橡胶态向一种更刚性的状态过渡。庞大的 TRIS 片段降低了该水凝胶的内部分子移动性（相对于 PDMS 和 mPDMS 聚合物而言），并引起“玻璃态”转化向较低的频率（=较高的温度）漂移。

样品 C 的 $\tan \delta$ 在 40°C 的参照温度下于 100 Hz 达到最大值，表明该过渡。

与双封端 PDMS 的添加相比，单封端 PDMS 的添加更有效地降低该水凝胶的 $\tan \delta$ 。该材料的弹性性能是通过在保持该材料的均匀性同时酌量添加 mPDMS 来控制的。另一方面，TRIS 的添加提高了材料的 $\tan \delta$ 。

表 4

	G' (Pa)				
频率 (Hz)	A	B	C	D	E
30.0000	5.84E+05	2.89E+05	2.03E+06	3.41E+05	2.22E+05
20.0000	5.70E+05	2.92E+05	1.81E+06	3.43E+05	2.24E+05
15.0000	5.56E+05	2.92E+05	1.63E+06	3.42E+05	2.23E+05
10.0000	5.37E+05	2.90E+05	1.42E+06	3.39E+05	2.24E+05
9.0000	5.34E+05	2.89E+05	1.37E+06	3.37E+05	2.24E+05
8.0000	5.27E+05	2.89E+05	1.35E+06	3.38E+05	2.24E+05
6.9971	5.22E+05	2.88E+05	1.29E+06	3.38E+05	2.22E+05
6.0000	5.16E+05	2.86E+05	1.22E+06	3.35E+05	2.22E+05
5.0000	5.08E+05	2.85E+05	1.13E+06	3.34E+05	2.22E+05
4.0000	4.96E+05	2.82E+05	1.07E+06	3.31E+05	2.20E+05
3.0000	4.84E+05	2.81E+05	9.88E+05	3.28E+05	2.20E+05
2.0000	4.74E+05	2.76E+05	8.49E+05	3.24E+05	2.20E+05
1.5000	4.63E+05	2.73E+05	7.85E+05	3.21E+05	2.20E+05
1.0000	4.48E+05	2.71E+05	6.96E+05	3.16E+05	2.19E+05
0.9000	4.46E+05	2.70E+05	6.72E+05	3.18E+05	2.19E+05
0.8000	4.43E+05	2.69E+05	6.62E+05	3.15E+05	2.17E+05
0.7001	4.39E+05	2.68E+05	6.33E+05	3.12E+05	2.18E+05
0.6000	4.35E+05	2.65E+05	6.07E+05	3.12E+05	2.18E+05
0.5000	4.32E+05	2.65E+05	5.78E+05	3.10E+05	2.17E+05
0.4000	4.25E+05	2.62E+05	5.48E+05	3.07E+05	2.16E+05
0.3000	4.18E+05	2.60E+05	5.06E+05	3.06E+05	2.15E+05
0.2000	4.07E+05	2.58E+05	4.59E+05	3.01E+05	2.14E+05
0.1500	4.00E+05	2.56E+05	4.31E+05	2.99E+05	2.18E+05
0.1000	3.91E+05	2.53E+05	3.93E+05	2.94E+05	2.12E+05
0.0900	3.90E+05	2.54E+05	3.82E+05	2.94E+05	2.12E+05
0.0800	3.86E+05	2.52E+05	3.75E+05	2.91E+05	2.13E+05
0.0700	3.86E+05	2.52E+05	3.63E+05	2.90E+05	2.13E+05
0.0600	3.83E+05	2.51E+05	3.52E+05	2.89E+05	2.12E+05
0.0500	3.80E+05	2.50E+05	3.39E+05	2.87E+05	2.12E+05
0.0400	3.75E+05	2.49E+05	3.27E+05	2.88E+05	2.13E+05
0.0300	3.74E+05	2.49E+05	3.07E+05	2.83E+05	2.11E+05
0.0200	3.64E+05	2.44E+05	2.87E+05	2.79E+05	2.09E+05
0.0150	3.60E+05	2.44E+05	2.76E+05	2.75E+05	2.07E+05
0.0100	3.53E+05	2.41E+05	2.58E+05	2.71E+05	2.08E+05

表 5

	tan δ				
频率 (Hz)	A	B	C	D	E
30.0000	0.2371	0.1084	0.5259	0.1025	0.0500
20.0000	0.2107	0.0964	0.5392	0.0869	0.0394
15.0000	0.1925	0.0917	0.5584	0.0767	0.0347
10.0000	0.1804	0.0917	0.5664	0.0725	0.0326
9.0000	0.1690	0.0877	0.5745	0.0671	0.0270
8.0000	0.1622	0.0871	0.5540	0.0704	0.0290
6.9971	0.1631	0.0876	0.5534	0.0702	0.0240
6.0000	0.1594	0.0883	0.5381	0.0682	0.0298
5.0000	0.1538	0.0872	0.5690	0.0656	0.0260
4.0000	0.1471	0.0839	0.5568	0.0635	0.0284
3.0000	0.1461	0.0879	0.5192	0.0633	0.0226
2.0000	0.1472	0.0902	0.5352	0.0607	0.0240
1.5000	0.1219	0.0892	0.5221	0.0654	0.0172
1.0000	0.1199	0.0953	0.5070	0.0648	0.0259
0.9000	0.1209	0.0915	0.4974	0.0553	0.0242
0.8000	0.1294	0.0978	0.4892	0.0601	0.0267
0.7001	0.1230	0.0898	0.4852	0.0647	0.0260
0.6000	0.1160	0.0953	0.4742	0.0640	0.0310
0.5000	0.1096	0.0939	0.4754	0.0664	0.0150
0.4000	0.1133	0.0969	0.4641	0.0626	0.0254
0.3000	0.1113	0.0976	0.4469	0.0651	0.0147
0.2000	0.1083	0.1019	0.4256	0.0653	0.0270
0.1500	0.1067	0.1047	0.4039	0.0699	0.0244
0.1000	0.1039	0.1066	0.3895	0.0744	0.0277
0.0900	0.1045	0.1084	0.3848	0.0761	0.0300
0.0800	0.1042	0.1066	0.3831	0.0774	0.0234
0.0700	0.0988	0.1076	0.3749	0.0709	0.0155
0.0600	0.0969	0.1112	0.3705	0.0755	0.0262
0.0500	0.1024	0.1137	0.3496	0.0765	0.0209
0.0400	0.0887	0.1117	0.3349	0.0782	0.0257
0.0300	0.0914	0.1160	0.3282	0.0830	0.0322
0.0200	0.1060	0.1185	0.3248	0.0792	0.0241
0.0150	0.1038	0.1270	0.2978	0.0753	0.0391
0.0100	0.1038	0.1326	0.2800	0.0846	0.0285

实施例 22 SEALs 研究

进行一种双掩蔽、对侧的、随机的、全封闭的临床研究，以确定 SEALs 和接触眼镜的杨氏模量之间的关系。透镜从如下两种不同硅酮水凝胶组合物制作：

表 6

成分	透镜 A (重量%)	透镜 B (重量%)
硅酮基大分子单体	17.98	17.98
TRIS	21	14
mPDMS	21	28
DMA	25.5	26
HEMA	5	5
PVP	5	5
TEGDMA	1.5	1

硅酮基大分子单体系指一种预聚物，其中，一摩尔是从平均 19.1 摩尔甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、2.8 摩尔甲基丙烯酸甲酯、7.9 摩尔甲基丙烯酰氧丙基·三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷、和 3.3 摩尔有一甲基丙烯酰氧丙基末端和一丁基末端的聚二甲基硅氧烷制作的。该大分子单体是通过使上述材料每摩尔与 2.0 摩尔 3-异丙烯基- ω , ω -二甲基苄基异氰酸酯用二月桂酸二丁基锡作为用来生产该大分子单体产物的基团转移聚合催化剂进行反应完成的。

重量百分率是以所有成分的总重量为基准计算的；表 5 中各组合物的余额包含引发剂和添加剂。该 mPDMS 是一种有一甲基丙烯酰氧丙基末端的 mPDMS。

从这些组合物，在 22°C，制作了标称基础曲线为 8.5mm 且直径为 14.0mm 的透镜。其标称中心厚度为 0.110mm，实测中心厚度为 0.119 (透镜 A) 和 0.085mm (透镜 B)。两种透镜都涂布一种亲水性涂料，以提高生物相容性和可润湿性。透镜 A 的杨氏模量为 109.4 psi，透镜 B 的杨氏模量为 88.5 psi。

对参与该项研究的对象进行基本考察，并装配从表 6 中所示组合物制作的透镜。然后，他们将这此透镜配戴一周。透镜为每日配戴。这些对象回来，以进行 SEALs 的存在及其它临床数据（例如视力）的临床评估。十九位对象（38 只眼睛）完成了该研究，其中 8 位有 SEALs

史。配戴透镜 A 的 10 只眼睛显示出 SEALs。配戴透镜 B 的眼睛均未显示出 SEALs。

实施例 23 SEALs 研究

使用不同中心厚度的透镜进行类似于实施例 22 那样的研究。这些透镜有下列特征并给出以下表 7 中所示结果。在表 7 中，第 4 栏的“E”代表杨氏模量，“CT”代表中心厚度。

表 7

透镜类型	模量 (pal)	CT (μm)	$E(\text{CT}^2)$ (psi · mm ²)	SEALs (%)
Etafilcon	40	110	0.48	1
Lens A*	110	124	1.69	10
Lens B*	88	105	0.97	0
Lens B*	88	170	2.54	24
Lotrafilcon A	238	80	1.52	5
Balafilcon A	155	90	1.26	5

*参照对应于实施例 22 的透镜组合物。

这个实施例显示透镜中心厚度和模量对 SEALs 的组合影响。

实施例 24 (预言)

为不会导致 SEALa 的透镜建立了一套透镜特征。这是通过比较相对偏离 ($K(Et^2)^{-1}$ ，式中 $k = \text{常数}$ ， $E = \text{杨氏模量}$ ，且 $t = \text{透镜的中心厚度}$ ，该透镜有与不诱发 SEALs 的实施例 22 透镜的模量和厚度不同的模量) 进行的。这个范围用来确定那些会导致其使用不会诱发 SEALs 的透镜的 mPDMS 浓度范围。

E (psi)	厚度 (μm)	[mPDMS] (重量%)*
60	<129	30
100	<100	20
130	<88	5

*mPDMS 浓度以实施例 22 中包含透镜 B 各成分的组合物为基准。业内人士将认识到当该透镜以包含额外成分或替代成分的硅酮水凝胶为基础时 mPDMS 浓度的调整。

实施例 25 (GTP 大分子单体制备)

大分子单体 A:

在 14℃, 在 N₂ 气氛下, 向 1M TBACB/THF 溶液 13.75ml、二(二甲氨基)·甲基甲硅烷 30.0g、对二甲苯 61.39g、甲基丙烯酸甲酯 154.28g、和甲基丙烯酸 2-(三甲基甲硅烷氧基)乙酯 1892.13g 在 THF 4399.78g 中的溶液中添加 1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲氧基-2-甲基丙烯 191.75g。用 260 分钟时间添加额外 TBACB/THF 溶液 (0.40M) 30ml, 在此期间让反应混合物得以放热, 然后冷却到 30℃。甲基丙烯酸 2-(三甲基甲硅烷氧基)乙酯添加后 60 分钟, 添加甲基丙烯酸 2-(三甲基甲硅烷氧基)乙酯 467.56g、mPDMS 3636.6g、TRIS 3673.84g 和二(二甲氨基)·甲基甲硅烷 20.0g 的溶液, 让该混合物得以放热, 然后用 2 小时冷却到 30℃。然后, 添加二(二甲氨基)·甲基甲硅烷 10.0g、甲基丙烯酸甲酯 154.26g、和甲基丙烯酸 2-(三甲基甲硅烷氧基)乙酯 1892.13g 的溶液, 再次使该混合物得以放热。2 小时后, 添加无水 THF 2 加仑, 随后在该溶液得以冷却到 34℃ 之后添加水 439.69g、甲醇 740.6g 和二氯乙酸 8.8g 的溶液。让该混合物回流 4.5 小时, 用油浴在 110℃ 加热, 在 135℃ 蒸出挥发物, 并添加甲苯以有助于水的脱除, 直至达到 110℃ 的蒸气温度。

将反应烧瓶冷却到 110℃, 添加 TMI 443g 和二月桂酸二丁基锡 5.7g 的溶液。反应混合物反应 3.5 小时, 然后冷却到 30℃。在减压下使甲苯蒸发, 得到灰白色、无水、蜡状的反应性大分子单体。该大分子单体的理论 OH 含量是 1.69mmol/g。

大分子单体 B:

使用“大分子单体 A”的程序, 所不同的是使用 HEMA 19.1 摩尔份、MAA 7.8 摩尔份、TRIS 7.9 摩尔份、TRIS 3.3 摩尔份、和 TMI 2.0 摩尔份。

大分子单体 C:

使用“大分子单体 A”的程序, 所不同的是使用 HEMA 19.1 摩尔份、TRIS 7.9 摩尔份、TRIS 3.3 摩尔份、和 TMI 2.0 摩尔份。

实施例 26~36 (透镜形成)

从表 8 中所示单体混合物制作水凝胶。所有数量均计算为各组合总重量的重量百分率, 该混合物的余额是少量添加剂。聚合是在所列

稀释剂的存在下进行的。

接触眼镜是通过把单体混合物约 0.10g 添加到美国专利 4,640,489 中所述类型的一种 8 腔透镜模具的腔中并固化 1200 秒形成的。聚合在氮气吹扫下进行,以 5mWcm^{-2} 紫外光进行光致引发,该紫外光是用 Andover 公司制 420PS10-25AM39565-02 滤光器发生的。固化后将模具打开,并将透镜脱模到水与乙醇的 1:1 共混物中,然后在乙醇中浸取,以除去任何残留单体和稀释剂。最后,这些透镜在硼酸盐缓冲的生理盐水中平衡。这些透镜有表 8 中所述性能。

表 8

实施例	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
大分子单体	A	B	B	C	C	B	B	B	B	B	B
大分子单体	30.00	17.98	25.00	60.00	20.00	17.98	17.98	19.98	17.98	17.98	19.98
Tris	0.00	14.00	18.00	0.00	40.00	21.00	21.00	8.00	20.00	25.00	20.00
DMA	27.00	26.00	28.00	36.00	36.00	25.50	25.50	26.00	22.00	9.00	23.00
MPDMS	39.00	28.00	18.00	0.00	0.00	21.00	21.00	28.50	25.50	30.00	28.50
Norboc	2.00	2.00	2.00	3.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
CGI 1650	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TEGDMA	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.50	1.50	1.50	1.50	0.50	1.50
HEMA	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00	5.00	5.00	7.00	5.00
蓝色	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
HEMA											
PVP	0.00	5.00	8.00	0.00	0.00	5.00	5.00	8.00	5.00	7.50	9.00
稀释剂 %	41	20	20	20	无	20	50.00	37.50	20.00	40.00	50.00
稀释剂	3M3P	*D3O	3M3P	3M3P	NA	D3O	TAA	3M3P	乳酸 乙酯	3M3P	3M3P
%EWC	49.2	39.1	48.5	40.9	37.1						
模量 (psi)	73	85.3	59	273	102						
% 伸长率	200	251	261	74	384						
DK(有边 缘修正)	109.4	109	97.9	34.5	79.8						

*添加5% HOAc

实施例 37

向浸没于 45°C 的 1.0% 分子量 250,000 聚丙烯酸水溶液中的实施例 27 的透镜中添加 0.1% 1-[3-(二甲氨基)丙基]-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐。搅拌 30 分钟后, 该透镜用硼酸盐缓冲的生理盐水溶液漂洗。所得到的有聚(丙烯酸钠)涂层的透镜的动态接触角是前 44° 和后 42°。

比较例 2

通过使 TRIS 57.5%、DMA 40.0%、1,3-二(3-甲基丙烯酰氧丙基)四(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷 1.5% 和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 1.0% (重量) 的共混物在接触眼镜模具中在紫外光下固化, 制作了透镜。把这些透镜脱模到乙醇中, 并转移到硼酸盐缓冲的盐水溶液中。这些透镜有表 9 中给出的性能, 但当伸长时, 由于其高 $\tan \delta$, 它们非常缓慢地恢复到其原来形状。事实上, 甚至在通常透镜使用期间, 这些透镜典型地不保持其对称形状。进而, 它们有比所希望的低的 DK 而且非常不可湿润。

表 9 比较例 2 的透镜的性能

拉伸模量 (psi)	67
断裂伸长率 (%)	674
水含量 (%)	40.2
有边缘修正的 DK (barrers)	70.2