



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103380153 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201180037413. 1

代理人 彭立兵 林柏楠

(22) 申请日 2011. 07. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 26/02 (2006. 01)

61/369, 109 2010. 07. 30 US

C08F 226/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/045809 2011. 07. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02012/016097 EN 2012. 02. 02

(71) 申请人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 F·昌 R·斯科特 J·黄

A·N·麦迪娜 D·A·史密斯

L·A·桑德斯 J·D·普鲁伊特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书6页 说明书37页

(54) 发明名称

两亲性聚硅氧烷预聚物及其用途

(57) 摘要

本发明提供了一种两亲性聚硅氧烷预聚物，所述聚硅氧烷预聚物包含衍生自至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元、衍生自具有至少两个末端烯类不饱和基团的至少一种聚硅氧烷交联剂的聚硅氧烷交联单元、各自采用一个烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链和衍生自不同于RAFT试剂的链转移剂的链转移单元。本发明的预聚物适于制备水凝胶接触透镜。本发明还涉及由本发明的两亲性聚硅氧烷预聚物制备的水凝胶接触透镜和制备本发明的两亲性聚硅氧烷预聚物和制备硅酮水凝胶接触透镜的方法。

1. 一种两亲性支化预聚物,其包含:

以重量计,约 5%-约 75%,优选约 10%-约 65%,更优选约 15%-约 55%,还更优选约 20%-约 45% 的衍生自至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元;

以重量计,约 1%-约 85%,优选约 2.5%-约 75%,更优选约 5%-约 65% 的衍生自至少一种具有两个或更多个末端烯类不饱和基团的至少一种聚硅氧烷交联剂的聚硅氧烷交联单元;

以重量计,约 2%-约 48%,优选约 3%-约 38%,更优选约 4%-约 28% 的各自采用烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链;和

以重量计,约 0.25%-约 5%,优选约 0.5%-约 4%,更优选约 0.75%-约 3%,还更优选约 1%-约 2% 的衍生自不同于 RAFT 试剂的链转移剂的链转移单元。

2. 权利要求 1 的两亲性支化预聚物,其中两亲性支化聚硅氧烷预聚物通过如下步骤获得:

(i) 使可聚合组合物聚合获得两亲性支化聚硅氧烷共聚物,其中可聚合组合物包含

(a) 部分烯类官能化聚硅氧烷,其中部分烯类官能化聚硅氧烷是通过使具有第一反应性官能团的第一烯类官能化乙烯基单体与具有两个或更多个第二反应性官能团的官能化聚硅氧烷化合物以摩尔当量比, $R_{\text{当量}}$, 为约 40%-约 95%, 优选约 50%-约 95%, 更优选约 60%-约 92%, 还更优选约 70%-约 90%, 反应获得的反应产物的混合物, 其中各第一反应性官能团与一个第二反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价键或连接, 其中反应产物的混合物包含至少一种具有至少两个烯类不饱和基团的聚硅氧烷交联剂和至少一种具有至少一个第二反应性官能团和至少一个烯类不饱和基团的聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体,

(b) 至少一种亲水性乙烯基单体,

(c) 任选地,但优选地,疏水性乙烯基单体,更优选大体积的疏水性乙烯基单体,

(d) 不同于 RAFT 试剂的链转移剂,其中链转移剂任选但优选包含第三反应性官能团,和

(e) 自由基引发剂;和

(ii) 通过使两亲性支化聚硅氧烷共聚物与具有第四反应性官能团的第二烯类官能化乙烯基单体反应而烯类官能化,从而形成两亲性支化聚硅氧烷预聚物,所述第四反应性官能团与一个第二或第三反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下形成共价连接。

3. 权利要求 2 的两亲性支化预聚物,其中可聚合组合物包含:

(a) 以重量计,约 10%-约 94%,优选约 20%-约 80%,更优选约 40%-约 65% 的部分烯类官能化聚硅氧烷;

(b) 以重量计,约 5%-约 75%,优选约 10%-约 65%,更优选约 15%-约 55%,还更优选约 20%-约 45% 的至少一种亲水性乙烯基单体;

(c) 以重量计,0-约 55%,优选约 5%-约 45%,更优选约 10%-约 40%,还更优选约 15%-约 30% 的大体积疏水性乙烯基单体;

(d) 以重量计,约 0.25%-约 5%,优选约 0.5%-约 4%,更优选约 0.75%-约 3%,还更优选约 1%-约 2% 的不同于 RAFT 试剂的链转移剂,其中链转移剂任选但优选包含反应性官能团;

(e) 以重量计,0-5%,优选约 0.2%-4%,更优选约 0.3%-约 2.5%,还更优选约 0.5%-约

1.8%的可聚合UV吸收化合物；和(f)以重量计,约0.1%-约5%,优选约0.2%-约4%,更优选约0.3%-约3%,还更优选约0.4%-约1.5%的自由基引发剂,

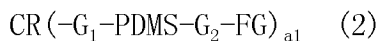
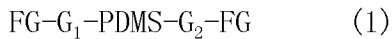
其中上述组份的重量百分比相对于所有可聚合组份的总重量。

4. 权利要求2或3的两亲性支化预聚物,其中亲水性乙烯基单体不存在能够参与与第二烯类官能化乙烯基单体的偶联反应的反应性官能团。

5. 权利要求2或3的两亲性支化预聚物,其中可聚合组合物包含不含能够参与与第二烯类官能化乙烯基单体的偶联反应的任何反应性官能团的第一亲水性乙烯基单体和具有能够参与与第二烯类官能化乙烯基单体的偶联反应的反应性官能团的第二亲水性乙烯基单体,其中第一和第二亲水性乙烯基单体以比率为约5:1-约30:1存在于可聚合组合物中。

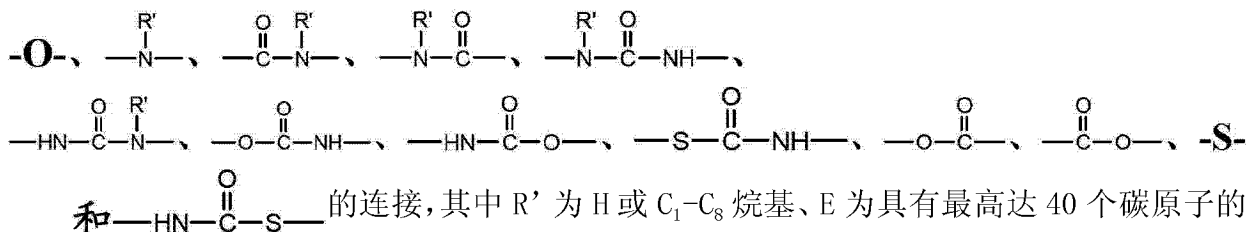
6. 权利要求5的两亲性支化预聚物,其中第一亲水性乙烯基单体选自N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、5-甲基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、5-乙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-异丙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-异丙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丁基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-叔丁基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸C₁-C₄-烷氧基聚乙二醇酯、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基异丙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺及其混合物；并且第二亲水性乙烯基单体优选选自(甲基)丙烯酸羟基取代C₁-C₄烷基酯、羟基-取代C₁-C₄烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸氨基-取代C₁-C₄烷基酯、氨基-取代C₁-C₄烷基(甲基)丙烯酰胺、烯丙基醇、烯丙基胺及其混合物。

7. 根据权利要求1-6中任一项的两亲性支化预聚物,其中官能化聚硅氧烷化合物通过式(1)或(2)定义



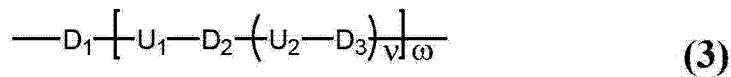
其中

G₁和G₂彼此独立地为直链或支化C₁-C₁₀亚烷基二价基团、 $\left(\text{alk}'-\text{O}\right)_q\text{alk}$ 的二价基团,其中q为1-5的整数且alk和alk'彼此独立地为C₁-C₆亚烷基二价基团或-R'₁-X₁-E-X₂-R'₂的二价基团,其中R'₁和R'₂彼此独立地为直链或支化C₁-C₁₀亚烷基二价基团或如上定义的 $\left(\text{alk}'-\text{O}\right)_q\text{alk}$ 的二价基团、X₁和X₂彼此独立地为选自

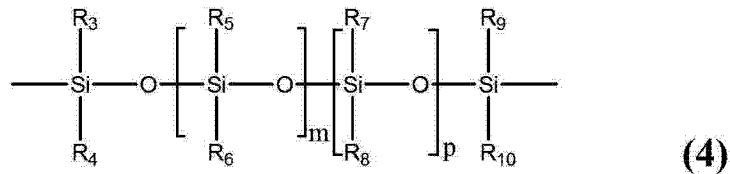


和 -HN-C-S- 的连接,其中R'为H或C₁-C₈烷基、E为具有最高达40个碳原子的烷基二基、环烷基二基、烷基环烷基二基、烷芳基二基或芳基二基,其主链中可以具有醚、硫代或胺的连接;

PDMS是式(3)的聚硅氧烷二价基团



其中 ν 为 0 或 1, ω 为 0-5 的整数, U_1 和 U_2 彼此独立地表示如上定义的 $\text{---R}'_1\text{---X}_1\text{---E---X}_2\text{---R}'_2\text{---}$ 的二价基团或如上定义的 $\text{---}\left(\text{alk}'\text{---O}\right)_q\text{---alk}\text{---}$ 的二价基团, D_1 、 D_2 和 D_3 彼此独立地为这样的二价基团, 即其选自 $\text{---}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_t\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, 其中 t 为 3-40 的整数、 $\text{---CF}_2\text{---}\left(\text{OCF}_2\right)_a\text{---}\left(\text{OCF}_2\text{CF}_2\right)_b\text{---OCF}_2\text{---}$, 其中 a 和 b 彼此独立地为 0-10 的整数, 条件是 $a+b$ 为 10-30 的数和式 (4) 的二价基团,



其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地为 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 氨基烷基、 C_1 - C_{10} 羟基烷基、 C_1 - C_{10} 醚、 C_1 - C_4 烷基-或 C_1 - C_4 -烷氧基取代苯基、 C_1 - C_{10} 氟代烷基、 C_1 - C_{10} 氟代醚、 C_6 - C_{18} 芳基自由基、氰基 (C_1 - C_{12} -烷基)、 $\text{---alk---}\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n\text{---OR}_{11}$, 其中 alk 为 C_1 - C_6 亚烷基二价基团、 R_{11} 为氢或 C_1 - C_6 烷基, 和 n 为 1-10 的整数; m 和 p 彼此独立地为 0-350 的整数并且 $(m+p)$ 为 1-700, 条件是 D_1 、 D_2 和 D_3 的至少之一由式 (3) 表示;

CR 为化合价为 a_1 的多价有机基团;

a_1 为 3、4 或 5 的整数; 和

FG 为选自氨基基团 (如上定义的 $\text{---NHR}'$)、羟基基团、羧酸基团、酰卤基团 (---COX , $X=\text{Cl}$ 、 Br 或 I)、酸酐基团、醛基基团、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团、硫醇 (---SH) 和酰胺基团 (---CONH_2) 的基团。

8. 权利要求 7 的两亲性支化预聚物, 其中部分烯类官能化聚硅氧烷通过使第一烯类官能化乙烯基单体与式 (1) 的官能化聚硅氧烷化合物以摩尔当量比为约 70%- 约 90% 反应获得。

9. 根据权利要求 2-8 中任一项的两亲性支化预聚物, 其中可聚合组合物包含大体积疏水性乙烯基单体, 所述大体积疏水性乙烯基单体选自 $\text{N-}\left[\text{三}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲硅烷基丙基}\right]\left(\text{甲基}\right)\text{丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left[\text{三}\left(\text{二甲基丙基甲硅烷氧基}\right)\text{甲硅烷基丙基}\right]\left(\text{甲基}\right)\text{丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left[\text{三}\left(\text{二甲基苯基甲硅烷氧基}\right)\text{甲硅烷基丙基}\right]\left(\text{甲基}\right)\text{丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left[\text{三}\left(\text{二甲基乙基甲硅烷氧基}\right)\text{甲硅烷基丙基}\right]\left(\text{甲基}\right)\text{丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left(2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(2\text{-}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right)\text{-}2\text{-甲基丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left(2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(2\text{-}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right)\text{丙烯酰胺}$; $\text{N,N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(2\text{-}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right]\text{-}2\text{-甲基丙烯酰胺}$; $\text{N,N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(2\text{-}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right]\text{丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left(2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(3\text{-}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right)\text{-}2\text{-甲基丙烯酰胺}$; $\text{N,N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(3\text{-}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right]\text{丙烯酰胺}$; $\text{N,N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(3\text{-}\left(\text{三甲基甲硅烷氧基}\right)\text{甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right]\text{丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(3\text{-}\left(\text{叔丁基二甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right)\text{-}2\text{-甲基丙烯酰胺}$; $\text{N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(3\text{-}\left(\text{叔丁基二甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right)\text{丙烯酰胺}$; $\text{N,N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(3\text{-}\left(\text{叔丁基二甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right)\text{丙烯酰胺}$; $\text{N,N-}\left[2\text{-羟基-}3\text{-}\left(3\text{-}\left(3\text{-}\left(\text{叔丁基二甲基甲硅烷基}\right)\text{丙氧基}\right)\text{丙基}\right)\text{丙烯酰胺}$;

丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺;N,N-双[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺;3-甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二硅氧烷;甲基丙烯酸三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基酯(TRIS);(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)甲基硅烷);(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷;3-甲基丙烯酰氧基-2-(2-羟基乙氧基)-丙氧基)丙基双(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷;氨基甲酸N-2-甲基丙烯酰氧基乙基-0-(甲基-双-三甲基甲硅烷氧基-3-丙基)甲硅烷基酯;碳酸3-(三甲基甲硅烷基)丙基乙基酯;3-(乙烯氧基羰基硫基)丙基-三(三甲基-甲硅烷氧基)硅烷;氨基甲酸3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙基酯;氨基甲酸-3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基烯丙基酯;碳酸3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙基酯;碳酸叔丁基二甲基-甲硅烷氧基乙基乙基酯;碳酸三甲基甲硅烷基乙基乙基酯;碳酸三甲基甲硅烷基甲基乙基酯;(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、具有3-8个硅原子的含有硅氧烷的乙烯基单体及其组合。

10. 根据权利要求2-9中任一项的两亲性支化预聚物,其中官能化聚硅氧烷化合物的第一反应性官能团、第二反应性官能团、链转移剂的第三反应性官能团和第四反应性官能团彼此独立,选自氨基基团(如上定义的-NHR')、羟基基团、羧酸基团、酰卤基团(-COX, X=Cl、Br或I)、酸酐基团、醛基基团、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团、酰胺基团(-CONH₂)及其组合,更优选地选自氨基基团(如上定义的-NHR)、羟基基团、羧酸基团、酰卤基团(-COX, X=Cl、Br或I)、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团及其组合,条件是一个第一或第四反应性官能团可与一个第二或第三官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价连接。

11. 根据权利要求2-10中任一项的两亲性支化预聚物,其中第一和第二烯类官能化乙烯基单体彼此独立地选自(甲基)丙烯酸C₁-C₆羟基烷基酯、C₁-C₆羟基烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸C₁-C₆氨基烷基酯、烯丙醇、烯丙基胺、C₁-C₆氨基烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸吡丙啶基C₁-C₁₂烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸2-(1-吡丙啶基)乙基酯、(甲基)丙烯酸3-(1-吡丙啶基)丙基酯、(甲基)丙烯酸4-(1-吡丙啶基)丁基酯、(甲基)丙烯酸6-(1-吡丙啶基)己基酯或(甲基)丙烯酸8-(1-吡丙啶基)辛基酯)、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、C₁-C₆烷基(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰卤(-COX, X=Cl、Br或I)、(甲基)丙烯酸C₁-C₆异氰酸基烷基酯、2-乙炔基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙炔基-4-甲基-4-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙炔基-4,4-二丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-十二烷基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-二苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-五亚甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-四亚甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙炔基-4,4-二乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙炔基-4-甲基-4-壬基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-苄基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙炔基-4,4-五亚甲基-1,3-噁唑啉-5-酮和2-乙炔基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-6-酮,2-乙炔基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(VDMO)、2-异丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(IPDMO)及其组合。

12. 一种制备硅酮水凝胶接触透镜的方法,该方法包括如下步骤:

(i) 获得权利要求 1-11 中任一项的两亲性支化聚硅氧烷预聚物;

(ii) 使用两亲性支化聚硅氧烷预聚物制备透镜形成组合物,所述组合物包含

(a) 以重量计,约 60%-约 99%,优选约 75%-约 97%,更优选约 85%-约 95%的两亲性支化聚硅氧烷预聚物、

(b) 以重量计,约 0.1%-约 5%的自由基引发剂和

(c) 以重量计,0-约 20%的选自亲水性乙烯基单体、含有硅酮的乙烯基单体、具有仅一个烯类不饱和基团的含有硅酮的乙烯基大分子单体、疏水性乙烯基单体、采用两个烯类不饱和基团封端的直链聚硅氧烷交联剂、分子量少于 700 道尔顿的交联剂、可聚合 UV-吸收剂及其混合物的至少一种可聚合组份,

其中组份 (a)-(c) 的重量百分含量相对于透镜形成组合物中所有可聚合组份(包括上面未列出的那些组份)的总量;

(iii) 将透镜形成组合物加入到模具中,其中该模具具有具有界定接触透镜的前表面的第一模塑表面的第一半模和具有界定接触透镜的后表面的第二模塑表面的第二半模,其中所述第一和第二半模设置成可彼此容纳以便在所述第一与第二模塑表面之间形成用以容纳透镜形成材料的空腔;和

(iv) 使透镜形成材料在空腔内聚合形成硅酮水凝胶接触透镜。

13. 权利要求 12 的方法,其中两亲性支化聚硅氧烷预聚物根据包含如下步骤的方法获得:

(i) 获得部分烯类官能化聚硅氧烷,其中部分烯类官能化聚硅氧烷是通过使具有第一反应性官能团的第一烯类官能化乙烯基单体与具有两个或更多个第二反应性官能团的官能化聚硅氧烷化合物以摩尔当量比为约 40%-约 95% 反应获得的反应产物的混合物,其中各第一反应性官能团与一个第二反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价键或连接,其中反应产物的混合物包含至少一种具有至少两个烯类不饱和基团的聚硅氧烷交联剂和至少一种具有至少一个第二反应性官能团和至少一个烯类不饱和基团的聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体;

(ii) 使用两亲性支化聚硅氧烷共聚物制备可聚合组合物,其中该可聚合组合物包含至少一种亲水性乙烯基单体、不是 RAFT 并且任选(但优选)包含第三反应性官能团的链转移剂和自由基引发剂;

(iii) 使可聚合组合物聚合制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物,该两亲性支化聚硅氧烷共聚物包含衍生自所述至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元、衍生自聚硅氧烷交联剂的聚硅氧烷交联单元、各自采用第二反应性官能团封端并且衍生自聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体的聚硅氧烷侧链和衍生自链转移剂的具有或不具有第三反应性官能团的链转移单元;

(iv) 使支化聚硅氧烷共聚物与具有第四反应性官能团的第二烯类官能化乙烯基单体反应,所述第四反应性官能团与支化聚硅氧烷共聚物的一个第二或第三反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价连接,从而形成具有各自采用一个烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链的两亲性支化聚硅氧烷预聚物。

14. 权利要求 12 或 13 的方法,其中模具为可再利用的模具,其中空腔内透镜形成材料

在光化辐射的空间限制下光化固化形成硅酮水凝胶接触透镜。

15. 包含聚合物材料的硅酮水凝胶接触透镜,所述聚合物材料为包含权利要求 1-12 中任一项的两亲性支化聚硅氧烷预聚物的透镜形成组合物的聚合产物。

两亲性聚硅氧烷预聚物及其用途

[0001] 本发明涉及适用于制备水凝胶接触透镜的一类两亲性聚硅氧烷预聚物。本发明还涉及由本发明的两亲性聚硅氧烷预聚物制备的水凝胶接触透镜和制备本发明的两亲性聚硅氧烷预聚物与制备硅酮水凝胶接触透镜的方法。

[0002] 背景

[0003] 目前,可商购获得的硅酮水凝胶接触透镜根据常规铸塑成型技术生产,所述常规铸塑成型技术包括在存在或不存在大分子单体的情况下使用一次性塑料模具和单体混合物。但是,一次性塑料模具本身具有不可避免的尺寸变化,因为在塑料模具的注射成型过程中,由于生产工艺(温度、压力、材料特性)的波动可能发生模具尺寸方面的波动,以及因为在注射成型之后最终的模具可能经受不均匀的收缩。模具的尺寸改变可能导致要生产的接触透镜参数(峰值折射率、直径、基本曲线、中心厚度等等)的波动和在复制复杂透镜设计方面的低保真度。

[0004] 常规铸塑成型技术中遇到的上述缺点可通过使用如美国专利 5,508,317、5,789,464、5,849,810 和 6,800,225 中所解释说明的所谓的 Lightstream Technology™(CIBA Vision) 得以克服,将上述专利文献全文引入以作参考。Lightstream Technology™ 包括高精密度生产的可重复使用的模具和在光化辐射(例如,UV)的空间限制下的固化。由于使用可重复使用的高精密度模具,根据 Lightstream Technology™ 生产的透镜可具有高一致性和对初始透镜设计的高保度。另外,由于短的固化时间和高产率,具有高质量的接触透镜可以相对较低的成本生产。

[0005] 在制备硅酮水凝胶接触透镜的过程中为了使用 Lightstream Technology™,已研发了含有硅酮的预聚物,如美国专利 6,039,913、6,043,328、7,091,283、7,268,189 和 7,238,750、7,521,519;同一拥有者的美国专利公开申请 US2008-0015315A1、US2008-0143958A1、US2008-0143003A1、US2008-0234457A1、US2008-0231798A1 和同一拥有者的美国专利申请 12/313,546、12/616,166 和 12/616169 中所述,将其全文引入以作参考。但是,上述专利和专利申请中所公开的那些类型的预聚物在其用于根据 Lightstream Technology™ 制备硅酮水凝胶接触透镜的过程中可能具有一些实际的局限性。

[0006] 同一拥有者待审的美国专利申请 12/456,364(此处将其全文引入以作参考)公开了根据 Lightstream Technology™ 由单体混合物(即,透镜形成组合物)制备硅酮水凝胶接触透镜的方法。但是,此处发现除了相对较长的固化时间,还可能在单体混合物在模具内固化的过程中发生相对明显的收缩,这可能大大妨碍了在制备硅酮水凝胶接触透镜中使用 Lightstream Technology™。

[0007] 因此,仍存在对适用于根据 Lightstream Technology™ 制备硅酮水凝胶接触透镜的新的预聚物的需要。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了适于根据 Lightstream Technology™ 制备硅酮水凝胶接触透镜的两亲性支化聚硅氧烷预聚物。聚硅氧烷预聚物包含衍生自至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元、衍生自具有至少两个末端烯类不饱和基团的至少一种聚硅氧烷交联剂的聚硅

氧烷交联单元和衍生自不同于 RAFT 试剂的链转移剂的链转移单元,所述聚硅氧烷交联剂的各个侧链聚硅氧烷链采用烯类不饱和基团封端。

[0010] 本发明还提供了一种制备硅酮水凝胶接触透镜的方法。该方法包括如下步骤:(i) 获得本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物(如上所述),(ii) 使用两亲性支化聚硅氧烷预聚物制备透镜形成组合物,所述组合物另外包含自由基引发剂和任选地选自亲水性乙烯基单体、含有硅酮的乙烯基单体或大分子单体、疏水性乙烯基单体、采用两个烯类不饱和基团封端的直链聚硅氧烷交联剂、分子量少于 700 道尔顿的交联剂及其混合物的至少一种可聚合组份;(ii) 将透镜形成组合物加入到模具中,其中该模具具有具有界定接触透镜的前表面的第一模塑表面的第一半模和具有界定接触透镜的后表面的第二模塑表面的第二半模,其中所述第一和第二半模设置成可彼此容纳以便在所述第一与第二模塑表面之间形成用以容纳透镜形成材料的空腔;和(iii) 使透镜形成材料在空腔内聚合形成硅酮水凝胶接触透镜。

[0011] 本发明另外提供了生产本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物的方法。

[0012] 本发明另外还提供了含有由包含本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物的透镜形成组合物聚合获得的聚合材料的硅酮水凝胶接触透镜。

[0013] 本发明的这些和其它方面将由以下对目前优选的实施方案的说明变得明显。详细描述仅仅是解释本发明并不限制本发明的范围,本发明的范围通过附加的权利要求及其等效物限定。对本领域技术人员而言显而易见的是,在不背离本说明书新颖的观念的精神和范围的情况下可实现本发明的许多改变和方案。

[0014] 本发明实施方案的详细描述

[0015] 如果不另外定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员所通常理解的含义。通常,本文所用命名和实验室研究方法是公知的并且是本领域通常使用的。对于上述研究方法而言使用常规方法,例如本领域和各种一般参考文献中提供的那些方法。在以单数形式提供术语的情况下,本发明还包括了该术语的复数。下面描述的本文所用命名和实验室研究方法是本领域公知和通用的那些。

[0016] “接触透镜”指的是可置于穿戴者眼睛之上或之内的装置。接触透镜可矫正、改善或改变使用者的视力,但并不必须是这种情况。“硅酮水凝胶接触透镜”指的是含有硅酮水凝胶材料的接触透镜。

[0017] “水凝胶”或者“水凝胶材料”指的是在其完全水合时可以吸收至少 10 重量% 水的聚合物材料。

[0018] “硅酮水凝胶”指的是通过包含至少一种含有硅酮的乙烯基单体或大分子单体、含有硅酮的交联剂和 / 或至少一种可交联的含有硅酮的预聚物的可聚合组合物的共聚获得的含有硅酮的水凝胶。

[0019] “乙烯基单体”指的是具有一个唯一的烯类不饱和基团的低分子量化合物。低分子量通常意思是平均分子量少于 700 道尔顿。

[0020] 乙烯基大分子单体指的是包含一个唯一的烯类不饱和基团的中和高分子量化合物。中和高分子量通常意思是平均分子量大于 700 道尔顿。

[0021] 术语“烯族不饱和基团”或“烯类不饱和基团”以广泛意义使用并意指包括含有至少一个 $>C=C<$ 基团的任一种基团。示例性烯类不饱和基团包括但不限于(甲基)丙烯酰基

($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—CH=CH}_2$ 和 / 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{=CH}_2$)、烯丙基、乙烯基 ($\text{—}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{=CH}_2$)、苯乙烯基或其它含有 C=C 的基团。

[0022] 如本文所用,关于固化、交联或者聚合可聚合组合物、预聚物或者材料的“光化”意思是固化(例如,交联和/或聚合)通过光化辐照,例如UV/可见光辐照、离子辐照(例如,伽马射线或X-射线辐照)、微波辐照等等进行。热固化或光化固化方法对于本领域技术人员而言是公知的。

[0023] 术语“(甲基)丙烯酸酰胺”指的是甲基丙烯酸酰胺和/或丙烯酸酰胺。

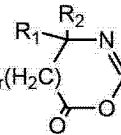
[0024] 术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。

[0025] 如本文所所用,“亲水性乙烯基单体”指的是可以聚合形成水溶性的或者可以吸收至少10重量%水的均聚物的乙烯基单体。

[0026] “疏水性乙烯基单体”指的是可以聚合形成在水中不溶的并且可以吸收少于10重量%水的均聚物的乙烯基单体。

[0027] 如本文所用,术语“氨基”指的是-NHR'的官能团,其中R'为氢或C₁-C₂₀未取代或取代/直链或支化烷基基团。

[0028] 如本文所用,术语“吡内酯 (azlactone) 基团”指的是具有式 $\text{—}\overset{\text{R}_1}{\text{C}}(\text{H}_2\text{C})\overset{\text{R}_2}{\text{N}}\text{—}$ 的官能



团,其中r为0或1;R₁和R₂可以独立地为具有1-14个碳原子的烷基、具有3-14个碳原子的环烷基、具有5-12个环原子的芳基、具有6-26个碳和0-3个硫、氮和/或氧原子的芳基(arenyl)基团,或者R₁和R₂与它们所连接的碳一起可形成含有4-12个环原子的碳环。

[0029] 如本文所用,“聚硅氧烷”指的是包含至少一个二价基团

$\text{—}\overset{\text{R}_3}{\text{Si}}\text{—O—}\left[\overset{\text{R}_5}{\text{Si}}\text{—O—}\right]_m\left[\overset{\text{R}_7}{\text{Si}}\text{—O—}\right]_p\overset{\text{R}_9}{\text{Si}}\text{—}$ 的化合物或链段,其中R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉和R₁₀彼此

独立地为C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀氨基烷基、C₁-C₁₀羟基烷基、C₁-C₁₀醚、C₁-C₄烷基-或C₁-C₄-烷氧基-取代苯基、C₁-C₁₀氟代烷基、C₁-C₁₀氟代醚、C₆-C₁₈芳基自由基、氰基(C₁-C₁₂-烷基)、-alk-(OCH₂CH₂)_n-OR₁₁,其中alk为C₁-C₆亚烷基二价基团、R₁₁为氢或C₁-C₆烷基并且n为1-10的整数;m和p彼此独立地为0-350的整数并且(m+p)为1-700。

[0030] “交联剂”指的是具有至少两个烯类不饱和基团的化合物。

[0031] “交联剂”指的是具有两个或更多个烯类不饱和基团并且分子量少于700道尔顿的化合物。交联剂可用于改善结构完整性和机械强度。所用交联剂的量以相对于总的聚合物的重量的含量表示并且优选为约0.05%-约4%,并且更优选为约0.1%-约2%。优选的交联剂的实例包括但不限于二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二甲基丙烯酸双酚A酯、甲基丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二胺二(甲基)丙烯酰胺、二甲基丙烯酸甘油酯、N,N'-亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚乙基二(甲基)丙烯酰胺、N,N'-二羟基亚乙基二(甲基)丙烯酰胺、三烯丙基异氰酸酯、三烯丙基氰酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、1,3-二(甲基)丙

烯酰胺基丙基)-1, 1, 3, 3-四(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷、1, 3-二(N-(甲基)丙烯酰胺基丙基)-1, 1, 3, 3-四(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷、1, 3-二(甲基丙烯酰胺基丁基)-1, 1, 3, 3-四(三甲基甲硅烷氧基)-二硅氧烷、1, 3-二(甲基丙烯酰氧基乙基脲基丙基)-1, 1, 3, 3-四(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷及其组合。更优选的交联剂为亲水性交联剂, 例如二丙烯酸四(乙二醇)酯、二丙烯酸三(乙二醇)酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二(乙二醇)酯、二甲基丙烯酸甘油酯、N, N'-亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、N, N'-亚乙基二(甲基)丙烯酰胺、N, N'-二羟基亚乙基二(甲基)丙烯酰胺、三烯丙基异氰酸酯、三烯丙基氰酸酯及其组合。

[0032] 如本文所用, 术语“流体”意指材料能够像液体一样流动。

[0033] “预聚物”指的是含有两个或更多个烯类不饱和基团并且可光化固化(例如, 交联或聚合)获得分子量远高于起始聚合物的交联聚合物的起始聚合物。

[0034] “含有硅酮的预聚物”指的是含有硅酮的预聚物。

[0035] 如本文所用, 聚合物材料(包括单体或大分子单体材料)的“分子量”指的是重均分子量, 如果不另外特别指出或者如果不另外指出测试条件的话。

[0036] “聚合物”意思是通过使一种或多种单体聚合形成的材料。

[0037] 术语“RAFT”指的是自由基加成-断裂转移或可逆加成断裂链转移, 如本领域技术人员所理解。

[0038] “RAFT 试剂”指的是二硫代酯化合物 $R_2-C(=S)-S-R_L$, 其中 R_L 为离去基团并且具有如本领域技术人员所理解的常规含义; R_2 为活化基团并且具有如本领域技术人员所理解的常规含义。

[0039] 如本文所用, 关于共聚物或化合物的术语“烯类官能化”意指描述一个或多个烯类基团已根据偶联工艺通过共聚物或化合物的侧链或末端反应性官能团共价连接到共聚物或化合物上。

[0040] “烯类官能化乙烯基单体”指的是本领域技术人员已知的具有一个能够参与偶联(或交联)反应的反应性官能团的乙烯基单体。

[0041] “偶联反应”意指描述在对于本领域技术人员公知的各种反应条件, 例如氧化-还原条件、脱氢缩合条件、加成条件、取代(或置换)条件、Diels-Alder 反应条件、阳离子交联条件、开环条件、环氧硬化条件及其组合下在存在或不存在偶联剂的情况下形成共价键或连接的一对相匹配的官能团之间的任意反应。

[0042] 下面给出在各种反应条件下在优选选自氨基基团(如上定义的 $-NHR'$)、羟基基团、羧酸基团、酰卤基团($-COX$, $X=Cl$, Br 或 I)、酸酐基团、醛基基团、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团、硫醇基团和酰胺基团($-CONH_2$)的一对相匹配的共同反应的官能团之间的偶联反应的非限定性实例用以解释说明。氨基基团与醛基基团反应形成 Schiff 碱, 其可进一步被还原; 氨基基团 $-NHR'$ 与酰氯或酰溴基团或酸酐基团反应形成酰胺连接($-CO-NR'-$); 氨基基团 $-NHR'$ 与异氰酸酯基团反应形成脲连接($-NR'-C(O)-NH-$); 氨基基团 $-NHR'$ 与环氧或吡丙啶基团反应形成胺键($C-NR'$); 氨基基团与吡内酯基团反应(开环)形成连接($-C(O)NH-CR_1R_2-(CH_2)_r-C(O)-NR'-$); 氨基基团 $-NHR'$ 与羧酸基团在偶联剂-碳二亚胺(例如, 1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(EDC)、N, N'-二环己基碳二亚

胺 (DCC)、1-环己基-3-(2-吗啉基乙基)碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺或其混合物)的存在下反应形成酰胺连接;羟基基团与异氰酸酯反应形成尿烷连接;羟基基团与环氧或吡内酯反应形成醚连接(-O-);羟基基团与酰氯或酰溴基团或与酸酐基团反应形成酯连接;羟基基团与吡丙啶基团在催化剂存在下反应形成连接(-C(O)NH-CR₁R₂-(CH₂)_r-C(O)-O-);羧基基团与环氧基团反应形成酯键;硫醇基团(-SH)与异氰酸酯反应形成硫代氨基甲酸酯连接(-N-C(O)-S-);硫醇基团与环氧或吡内酯反应形成硫醚连接(-S-);硫醇基团与酰氯或酰溴或与酸酐基团反应形成硫醇酯(thiolester)连接;硫醇基团与吡丙啶基团在催化剂存在下反应形成连接(-C(O)NH-亚烷基-C(O)-S-);硫醇基团与乙烯基基团基于硫醇-烯反应在硫醇-烯反应条件下反应形成硫醚连接(-S-);和硫醇基团与丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团基于 Michael 加成在适合的反应条件下反应形成硫醚连接。

[0043] 还可理解偶联反应中可以使用具有两个反应性官能团的偶联剂。例如在两个羟基基团、两个氨基基团、两个羧基基团、两个环氧基团或其组合的偶联中可以使用二异氰酸酯、二酰卤、二羧酸、二吡丙啶或二环氧化合物;在两个异氰酸酯、两个环氧、两个吡内酯、两个羧基、两个酰卤或两个吡丙啶基团或其组合的偶联中可以使用二胺或二羟基化合物。

[0044] 上述偶联反应的反应条件在教科书中有教导并且对于本领域技术人员而言是公知的。

[0045] 如本文所用,术语“部分烯类官能化聚硅氧烷”意思是具有一个第一反应性官能团的烯类官能化乙烯基单体与具有两个或更多个第二反应性官能团的官能化聚硅氧烷化合物之间以摩尔当量比 $R_{\text{当量}}$ (即 $[\text{官能化乙烯基单体}_{\text{eq}}]/[\text{直链聚硅氧烷单体}_{\text{eq}}]$) 为约 0.95 (或 95%) 或更少的烯类官能化反应获得的产物混合物,其中一个第一反应性官能团可与一个第二反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下根据之后所讨论的已知的偶联反应反应以形成共价键。如本文所用,术语“xx% 烯类官能化聚硅氧烷”意思是其中烯类官能化乙烯基单体与官能化聚硅氧烷化合物的比率以摩尔当量比, $R_{\text{当量}}$, 为“xx%”(即,该值为约 40%-约 97%, 优选约 50%-约 95%, 更优选约 60%-约 92%, 还更优选约 70%-约 90%) 获得的产物混合物。

[0046] 作为示例性实例,如果待烯类官能化的官能化聚硅氧烷化合物为具有两个末端反应性官能团的直链聚硅氧烷化合物并且烯类官能化乙烯基单体与聚硅氧烷化合物的摩尔当量比 $R_{\text{当量}}$ 为约 80%, 则 80% 烯类官能化聚硅氧烷为 (a) 具有两个末端烯类不饱和基团的直链聚硅氧烷交联剂、(b) 采用一个烯类不饱和基团和一个第二反应性官能团封端的聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体和 (c) 采用两个第二反应性官能团封端的未反应的直链聚硅氧烷化合物的混合物。80% 烯类官能化聚硅氧烷 (反应基本完成之后) 的组份 (a)-(c) 的百分率可根据下式估算:

$$[0047] \quad [\text{组份 (a)}]\% = R_{\text{当量}} \times R_{\text{当量}} = 64\%$$

$$[0048] \quad [\text{组份 (b)}]\% = 2 \times R_{\text{当量}} \times (1 - R_{\text{当量}}) = 32\%$$

$$[0049] \quad [\text{组份 (c)}]\% = (1 - R_{\text{当量}}) \times (1 - R_{\text{当量}}) = 4\%$$

[0050] 应该理解待烯类官能化聚硅氧烷化合物可以是具有“n”(例如 3-5) 个各自采用能够参与偶联反应的一个反应性官能团封端的聚硅氧烷臂的星形化合物。在最终的混合物中烯类官能化反应产物的数量为 (n+1), 其百分率分别为 $(R_{\text{当量}})^n$ 、 $(R_{\text{当量}})^{n-1} \times (1 - R_{\text{当量}}) \times n$ 、 $(R_{\text{当量}})^{n-2} \times (1 - R_{\text{当量}})^2 \times n$ 、……、 $(R_{\text{当量}}) \times (1 - R_{\text{当量}})^{n-1} \times n$ 、 $(1 - R_{\text{当量}})^n$ 。

[0051] 如本文所用,术语“多个”指的是两个或更多个。

[0052] 自由基引发剂可以是光引发剂或热引发剂。“光引发剂”指的是通过使用光引发自由基交联 / 聚合反应的化学试剂。适合的光引剂包括,但不限于,苯偶姻甲醚、二乙氧基乙酰苯、苯甲酰基膦氧化物、1-羟基环己基苯基酮、**Darocure®**类型的光引发剂和**Irgacure®**类型的光引发剂,优选**Darocure®** 1173 和**Irgacure®** 2959。苯甲酰基膦氧化物引发剂的实例包括 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物(TPO);二(2,6-二氯苯甲酰基)-4-N-丙基苯基膦氧化物;和二(2,6-二氯苯甲酰基)-4-N-丁基苯基膦氧化物。可以例如加入到大分子单体内或者可用作特殊单体的反应性光引发剂也是适合的。反应性光引发剂的实例是那些 EP632329 中公开的,本文中将其全文引入以作参考。聚合可通过光化辐射,例如光,特别是适合波长的特定 UV 光引发。适合的话,光谱需求可因此通过添加适合的光敏剂控制。

[0053] “热引发剂”指的是通过使用热能引发自由基交联 / 聚合反应的化学试剂。适合的热引发剂的实例包括,但不限于,2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、过氧化物例如苯甲酰基过氧化物等等。优选热引发剂为 2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN)。

[0054] “可聚合 UV-吸收剂”指的是包含烯类不饱和基团和 UV-吸收部分或潜在的 UV-吸收部分的化合物。

[0055] “UV-吸收部分”指的是吸收或阻挡 200nm-400nm 的 UV 辐射的有机官能基团,其为本领域技术人员所理解

[0056] “可聚合的潜在 UV-吸收剂”指的是包含烯类不饱和基团和 UV-吸收部分的化合物,所述 UV-吸收部分已由不稳定的官能团保护以便其在 200nm-400nm 的波长范围内 UV 辐射的吸收效率为不存在保护的不稳定官能团的情况下 UV-吸收部分的约 50% 或更少,优选 70% 或更少,更优选约 90% 或更少。

[0057] 术语“不稳定的官能团”意思是可以从由不稳定的官能团保护的另一个官能团中除去(断裂)的保护性官能团。

[0058] “光化辐射的空间限制”指的是一种行为或方法,其中将呈射线形式的能量辐射通过,例如掩模或遮蔽物或其组合用于以空间限制方式投射到具有明确的外围边界的区域上。UV/可见光辐射的空间限制通过使用具有辐射(例如,UV/可见光)可透过区域、围绕辐射可透过区域的辐射(例如,UV/可见光)不可透过区域和投射轮廓的掩模或遮蔽物获得,所述投射轮廓是辐射不可透过区域与辐射可透过区域之间的边界,其在美国专利 6,800,225(图 1-11)和 6,627,124(图 1-9)、7,384,590(图 1-6)和 7,387,759(图 1-6)的附图中按照图示进行解释,所有的文献均在此全文引入以作参考。掩模或遮蔽物使得可以空间投射一束辐射(例如,UV/可见光辐射),所述辐射具有由掩模或遮蔽物的投射轮廓所界定的横断面。辐射(例如,UV/可见光辐射)的投射光束限定了辐射(例如,UV/可见光辐射)对于位于从模具的第一模塑表面到第二模塑表面的投射光束路径中的形成透镜材料的投射。最终的接触透镜包括由第一模塑表面界定的前面、由第二模塑表面界定的相反的后面和由投射的 UV/可见光光束的截面(即,辐射的空间限制)界定的透镜边缘。交联所用辐射是辐射能量,特别是 UV/可见光辐射,伽马辐射、电子辐射或热辐射,辐射能量优选呈基本上平行的光束的形式以便一方面实现良好的限制并且另一方面有效使用能量。

[0059] 在常规的铸塑成型工艺中,模具的第一和第二模塑表面彼此挤压形成圆周接触线,所述圆周接触线界定了最终接触透镜的边缘。由于模塑表面的紧密接触可能破坏模塑表面的光学性能,模具不能再利用。相反,在 Lightstream Technology™ 中,最终的接触透镜的边缘并不由模具的模塑表面的接触所界定,而是由辐射的空间限制来替代。在模具的模塑表面之间不存在任何接触的情况下,模具可以重复使用生产具有高再现性的高品质接触透镜。

[0060] 关于两亲性支化聚硅氧烷共聚物或预聚物的术语“聚硅氧烷侧链”意指描述共聚物或预聚物包含直链聚硅氧烷链,各所述聚硅氧烷链包含一个或多个聚硅氧烷链段并且在聚硅氧烷链的两个末端之一处通过仅一个共价连接固定到共聚物或预聚物的主链上。

[0061] “染料”意思是在形成透镜的流体材料中可溶并且用于赋予色彩的物质。染料通常是半透明的并且吸收光而不散射光。

[0062] “颜料”意思是悬浮在其所不溶于的透镜形成组合物中的粉末状物质(粒子)。

[0063] 如本文所用,“表面改性”或“表面处理”意思是在早于或晚于形成制品时该制品已采用表面处理工艺(或表面改性工艺)处理,其中(1)将涂料施涂到制品的表面上,(2)化学物种吸附到制品表面上,(3)改变制品表面上化学基团的化学性质(例如,静电电荷),或(4)否则改性制品的表面性质。示例性表面处理工艺包括,但不限于,通过能量(例如,等离子体、静电荷、辐射或其它能量来源)的表面处理、化学处理、亲水性乙烯基单体或大分子单体在制品表面上的接枝、美国专利 6,719,929(本文中将其全文引入以作参考)中公开的模具转移施涂工艺、加入润湿剂到透镜制剂中用以制备美国专利 6,367,929 和 6,822,016(本文中将其全文引入以作参考)中建议的接触透镜、美国专利申请 60/811,949(本文中将其全文引入以作参考)中公开的强化模具转移施涂和由一种或多种亲水性聚合物的一层或多层的共价链接或物理沉积到接触透镜表面上所构成的亲水性施涂。

[0064] 关于硅酮水凝胶材料或软性接触透镜的“后固化表面处理”意思是水凝胶材料或软性接触透镜在模具内的形成(固化)之后进行的表面处理工艺。

[0065] 关于硅酮水凝胶材料或软性接触透镜的“亲水性表面”意思是硅酮水凝胶材料或接触透镜具有由平均水接触角为约 90 度或更少,优选约 80 度或更少,更优选约 70 度或更少,更优选约 60 度或更少表征的表面亲水性。

[0066] “平均接触角”指的是通过将至少 3 个独立的接触透镜的测量结果取平均值获得的水接触角(通过座滴法(Sessile Drop)测量的角)。

[0067] 如本文所用,“抗菌剂”指的是能够减少或消除或抑制微生物例如本领域已知的那些术语生长的化学物质。抗菌剂的优选实例包括但不限于银盐、银络合物、银纳米粒子、含银的沸石等等。

[0068] “银纳米粒子”指的是主要由银金属制成的粒子并且具有的尺寸少于 1 微米。

[0069] 材料固有的“氧渗透性”, Dk ,是氧气穿过材料的速率。根据本发明,关于接触透镜的术语“氧渗透性(Dk)”意思是根据已知的方法在待测量的区域之上采用平均厚度的样品(膜或透镜)测量的表观氧渗透性。氧渗透性通常以 barrer 为单位表示,其中“barrer”定义为 $[(\text{cm}^3 \text{ 氧})(\text{mm})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mmHg})] \times 10^{-10}$ 。

[0070] 透镜或材料的“氧透过率”, Dk/t ,是在待测量区域之上氧气穿过平均厚度 t (以 mm

为单位)的特定透镜或材料的速率。氧透过率通常以 barrer/mm 为单位表示,其中“barrer/mm”定义为 $[(\text{cm}^3 \text{ 氧})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mmHg})] \times 10^{-9}$ 。

[0071] 通过透镜的“粒子渗透性”与 lonoflux 扩散系数有关。Lonoflux 扩散系数, D (以 $[\text{mm}^2/\text{min}]$ 为单位) 通过如下应用 Fick 定律确定:

$$[0072] \quad D = -n' / (A \times dc/dx)$$

[0073] 其中 n' = 粒子传送的速率 $[\text{mol}/\text{min}]$; A = 暴露透镜的面积 $[\text{mm}^2]$; dc = 浓度差 $[\text{mol}/\text{L}]$; dx = 透镜厚度 $[\text{mm}]$ 。

[0074] 通常,本发明涉及一类本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物、制备本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物的方法、由本发明的预聚物制备硅酮水凝胶接触透镜的方法和由本发明的预聚物制备的硅酮水凝胶接触透镜。

[0075] 在第一方面中,本发明提供了适于根据 Lightstream Technology™ 制备硅酮水凝胶接触透镜的两亲性支化聚硅氧烷预聚物。本发明的聚硅氧烷预聚物包含 (1) 以重量计,约 5%–约 75%,优选约 10%–约 65%,更优选约 15%–约 55%,还更优选约 20%–约 45% 的衍生自至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元、(2) 以重量计,约 1%–约 85%,优选约 2.5%–约 75%,更优选约 5%–约 65% 的衍生自至少一种具有两个或更多个末端烯类不饱和基团的至少一种聚硅氧烷交联剂的聚硅氧烷交联单元、(3) 以重量计,约 2%–约 48%,优选约 3%–约 38%,更优选约 4%–约 28% 的各自采用烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链、(4) 以重量计,约 0.25%–约 5%,优选约 0.5%–约 4%,更优选约 0.75%–约 3%,还更优选约 1%–约 2% 的衍生自不同于 RAFT 试剂的链转移剂的链转移单元。

[0076] 根据本发明,两亲性支化聚硅氧烷预聚物在室温下溶于溶剂或两种或多种溶剂的混合物以便可获得含有以重量计约 5%–约 90% 的两亲性支化聚硅氧烷预聚物的透镜形成组合物。

[0077] 适合的溶剂的实例包括但不限于水、四氢呋喃、三丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、乙二醇正丁基醚、酮(例如,丙酮、甲乙酮等等)、二乙二醇正丁基醚、二乙二醇甲基醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚醋酸酯、二丙二醇甲基醚醋酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚二丙二醇二甲基醚、聚乙二醇、聚丙二醇、醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸异丙酯、二氯甲烷、2-丁醇、1-丙醇、2-丙醇、甲醇、环己醇、环戊醇和外降冰片(exonorborneol)、2-戊醇、3-戊醇、2-己醇、3-己醇、3-甲基-2-丁醇、2-庚醇、2-辛醇、2-壬醇、2-癸醇、3-辛醇、降冰片醇、叔丁醇、叔戊醇、2-甲基-2-戊醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、1-甲基环己醇、2-甲基-2-己醇、3,7-二甲基-3-辛醇、1-氯-2-甲基-2-丙醇、2-甲基-2-庚醇、2-甲基-2-辛醇、2-2-甲基-2-壬醇、2-甲基-2-癸醇、3-甲基-3-己醇、3-甲基-3-庚醇、4-甲基-4-庚醇、3-甲基-3-辛醇、4-甲基-4-辛醇、3-甲基-3-壬醇、4-甲基-4-壬醇、3-甲基-3-辛醇、3-乙基-3-己醇、3-甲基-3-庚醇、4-乙基-4-庚醇、4-丙基-4-庚醇、4-异丙基-4-庚醇、2,4-二甲基-2-戊醇、1-甲基环戊醇、1-乙基环戊醇、1-乙基环戊醇、3-羟基-3-甲基-1-丁烯、4-羟基-4-甲基-1-环戊醇、2-苯基-2-丙醇、2-甲氧基-2-甲基-2-丙醇、2,3,4-三甲基-3-戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇、2-苯基-2-丁醇、2-甲基-1-苯基-2-丙醇和 3-乙基-3-戊醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-甲基-2-丙醇、叔戊醇、异丙醇、1-甲基-2-吡

咯烷酮、N,N-二甲基丙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基丙酰胺、N-甲基吡咯烷酮及其混合物。

[0078] 本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物通过如下步骤获得：(i) 使可聚合组合物聚合获得两亲性支化聚硅氧烷共聚物，其中可聚合组合物包含 (a) 部分烯类官能化聚硅氧烷，其中部分烯类官能化聚硅氧烷是通过使具有第一反应性官能团的第一烯类官能化乙烯基单体与具有两个或更多个第二反应性官能团的官能化聚硅氧烷化合物以摩尔当量比， $R_{\text{当量}}$ ，为约 40%-约 95%，优选约 50%-约 95%，更优选约 60%-约 92%，还更优选约 70%-约 90% (烯类官能化乙烯基单体 / 官能化聚硅氧烷化合物) 反应获得的反应产物的混合物，其中各第一反应性官能团与一个第二反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价键或连接，其中反应产物的混合物包含至少一种具有至少两个烯类不饱和基团的聚硅氧烷交联剂和至少一种具有至少一个第二反应性官能团和至少一个烯类不饱和基团的聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体；(b) 至少一种亲水性乙烯基单体；(c) 任选地，但优选地，疏水性乙烯基单体，更优选大体积的疏水性乙烯基单体 (即，具有大体积的取代基团的疏水性乙烯基单体)；(d) 不同于 RAFT 试剂的链转移剂，其中链转移剂任选但优选包含第三反应性官能团；和 (e) 自由基引发剂 (光引发剂或热引发剂，优选热引发剂)；和 (ii) 两亲性支化聚硅氧烷共聚物通过使其与具有第四反应性官能团的第二烯类官能化乙烯基单体反应而烯类官能化，从而形成两亲性支化聚硅氧烷预聚物，所述第四反应性官能团与一个第二或第三反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下形成共价键。

[0079] 优选地，可聚合组合物中的官能化聚硅氧烷化合物通过式 (1) 或 (2) 定义

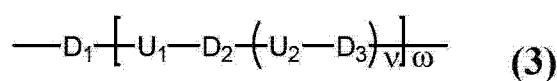


[0082] 其中 G_1 和 G_2 彼此独立地为直接键、直链或支化 C_1 - C_{10} 亚烷基二价基团、 $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{-alk}-$ 的二价基团，其中 q 为 1-5 的整数且 alk 和 alk' 彼此独立地为 C_1 - C_6 亚烷基二价基团或 $-\text{R}'_1\text{-X}_1\text{-E-X}_2\text{-R}'_2-$ 的二价基团，其中 R'_1 和 R'_2 彼此独立地为直接键、直链或支化 C_1 - C_{10} 亚烷基二价基团或如上定义的 $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{-alk}-$ 的二价基团， X_1 和 X_2 彼此独立地为选自

$-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{C}(\text{O})(\text{R}')-$ 、
 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、
 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和 $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$ 的连接，其中 R' 为 H 或 C_1 - C_8 烷基、E 为具有最高达 40 个碳原子的烷基二基、环烷基二基、烷基环烷基二基、烷芳基二基或芳基二基，其主链中可以具有醚、硫代或胺连接；

[0083] PDMS 是式 (4) 的聚硅氧烷二价基团

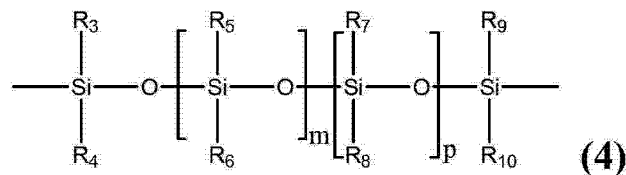
[0084]



[0085] 其中 v 为 0 或 1， ω 为 0-5 的整数， U_1 和 U_2 彼此独立地表示如上定义的 $-\text{R}'_1\text{-X}_1\text{-E-X}_2\text{-R}'_2-$ 的二价基团或如上定义的 $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{-alk}-$ 的二价基团， D_1 、 D_2

和 D_3 彼此独立地为选自以下的二价基团, 即 $-(CH_2CH_2O)_t-CH_2CH_2-$, 其中 t 为 3-40 的整数、 $-CF_2-(OCF_2)_a-(OCF_2CF_2)_b-OCF_2-$, 其中 a 和 b 彼此独立地为 0-10 的整数, 条件是 $a+b$ 为 10-30 的数, 和式 (4) 的二价基团

[0086]



[0087] 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 彼此独立地为 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 氨基烷基、 C_1 - C_{10} 羟基烷基、 C_1 - C_{10} 醚、 C_1 - C_4 烷基-或 C_1 - C_4 -烷氧基取代苯基、 C_1 - C_{10} 氟代烷基、 C_1 - C_{10} 氟代醚、 C_6 - C_{18} 芳基自由基、氰基 (C_1 - C_{12} -烷基)、 $-alk-(OCH_2CH_2)_n-OR_{11}$, 其中 alk 为 C_1 - C_6 亚烷基二价基团、 R_{11} 为氢或 C_1 - C_6 烷基, 和 n 为 1-10 的整数; m 和 p 彼此独立地为 0-350 的整数并且 $(m+p)$ 为 1-700, 条件是 D_1 、 D_2 和 D_3 的至少之一由式 (3) 表示;

[0088] CR 为化合价为 a_1 的多价有机基团;

[0089] a_1 为 3、4 或 5 的整数; 和

[0090] FG 为选自氨基基团 (如上定义的 $-NHR$)、羟基基团、羧酸基团、酰卤基团 ($-COX$, $X=Cl$ 、 Br 或 I)、酸酐 (acid anhydrate) 基团、醛基基团、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团、硫醇 ($-SH$) 和酰胺基团 ($-CONH_2$)。

[0091] 优选地, 在式 (1) 或 (2) 中, PDMS 为式 (3) 的聚硅氧烷二价基团, 其中 v 为 0 或 1, 优选 1, ω 为 0-3 的整数, 优选 1, U_1 和 U_2 如上定义, D_1 、 D_2 和 D_3 彼此独立地为式 (4) 的二价基团, 其中 R_3 - R_{10} 彼此独立地为甲基基团、氟代 (C_1 - C_{18} -烷基) 和 / 或 $-alk-(OCH_2CH_2)_n-OR_{11}$, 其中 alk 为 C_1 - C_6 -亚烷基二价基团并且 R_{11} 为 C_1 - C_6 烷基, 并且 n 为 1-10 的整数, m 和 p 彼此独立地为 1-698 的整数且 $(m+p)$ 为 2-700。

[0092] 各种二官能团 (反应性) 封端的聚硅氧烷 (即, 具有仅一个式 (4) 的聚硅氧烷链段) 可从商业供应商 (例如, 从 Gelest, Inc 或 Fluorochem) 处获得。另外, 本领域技术人员知晓根据本领域已知并且在 Journal of Polymer Science-Chemistry, 33, 1773 (1995) (本文中将其全文引入以作参考) 中描述的方法怎样制备所述二官能团封端的聚硅氧烷。

[0093] 在式 (1) 的官能化聚硅氧烷化合物为官能化扩链聚硅氧烷化合物, 即具有 2-5 个式 (4) 的聚硅氧烷链段时, 所述官能化扩链聚硅氧烷化合物可通过使具有仅一个式 (4) 的聚硅氧烷链段和两个第三反应性官能团的二官能团 (反应性) 封端的聚硅氧烷化合物与具有两个第四反应性官能团的偶联剂反应制备, 其中第三和第四反应性官能团彼此不同但彼此反应并且选自氨基基团 (如上定义的 $-NHR$)、羟基基团、硫醇基团、羧酸基团、酰卤基团 ($-COX$, $X=Cl$ 、 Br 或 I)、酸酐基团、醛基基团、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团、硫醇 ($-SH$) 和酰胺基团 ($-CONH_2$)。具有两个第四反应性官能团的偶联剂可以为二异氰酸酯、二酰卤、二羧酸化合物、二酰卤化合物、二吡内酯化合物、二环氧化合物、二胺或二醇。本领域技术人员公知选择偶联反应 (例如, 以上本申请中所述的任一种) 及其条件制备官能化扩链聚硅氧烷化合物。

[0094] 本发明中可以使用任何适合的 C_4 - C_{24} 二异氰酸酯。优选的二异氰酸酯的实例包括但不限于异佛尔酮二异氰酸酯、六甲基-1, 6-二异氰酸酯、4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸

酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基 4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,3-二-(4,4'-异氰酸酯基甲基)环己烷、环己烷二异氰酸酯及其组合。

[0095] 本发明中可以使用任何适合的二胺。有机二胺可以是直链或支化 C₂-C₂₄ 脂族二胺、C₅-C₂₄ 环脂族或脂肪族-脂环族二胺或 C₆-C₂₄ 芳族或烷基-芳族二胺。优选的有机二胺为 N,N'-二(羟乙基)乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、乙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、丙-1,3-二胺、丁-1,4-二胺、戊-1,5-二胺、己二胺和异佛尔酮二胺。

[0096] 本发明中可以使用任何适合的二酰卤。优选的二酰卤的实例包括但不限于富马酰氯、辛二酰氯、琥珀酰氯、邻苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯、癸二酰氯、己二酰氯、三甲基己二酰氯、壬二酰氯、十二烷二酰氯、琥珀酰氯、戊二酰氯、乙二酰氯和二聚酰氯。

[0097] 本发明中可使用任一种适合的二环氧化合物。优选的二环氧化合物的实例为新戊二醇缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、丙三醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚和二丙二醇二缩水甘油醚。所述二环氧化合物可商购获得(例如,购自 Nagase Chemtex Corporation 的那些 DENACOL 系列二环氧化合物)。

[0098] 本发明中可以使用任何适合的 C₂-C₂₄ 二醇(即,具有两个羟基的化合物)。优选的二醇的实例包括但不限于乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、各种戊二醇、各种己二醇和各种环己二醇。

[0099] 本发明中可以使用任何适合的 C₃-C₂₄ 二羧酸化合物。优选的二羧酸化合物的实例包括但不限于直链或支化 C₃-C₂₄ 脂族二羧酸、C₅-C₂₄ 环脂族或脂族-环脂族二羧酸、C₆-C₂₄ 芳族或芳脂族二羧酸、或含有氨基或酰胺基团或 N-杂环环的二羧酸。适合的脂族二羧酸的实例为:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二甲基丙二酸、十八烷基琥珀酸、三甲基己二酸和二聚酸(不饱和脂族羧酸例如油酸的二聚产物)。适合的环脂族二羧酸的实例为:1,3-环丁二羧酸、1,3-环戊二羧酸、1,3-和 1,4-环己二羧酸、1,3-和 1,4-二羧甲基环己烷、4,4'-二环己基二羧酸。适合的芳族二羧酸的实例为:对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,3-、1,4-、2,6-或 2,7-萘二酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基砜-二羧酸、1,1,3-三甲基-5-羧基-3-(对羧基苯基)-二氢化茛、4,4'-二苯基醚-二羧酸、二对(羧基苯基)-甲烷。

[0100] 本发明中可以使用任何适合的 C₁₀-C₂₄ 二吡内酯化合物。所述二吡内酯化合物的实例为美国专利 4,485,236(本文中将其全文引入以作参考)中公开的那些吡内酯化合物。

[0101] 本发明中可以使用任何适合的二硫醇。所述二硫醇的实例包括但不限于 C₂-C₁₂ 烷基二硫醇(例如,乙基二硫醇、丙基二硫醇、丁基二硫醇、五亚甲基二硫醇、六亚甲基二硫醇、七亚甲基二硫醇、八亚甲基二硫醇、九亚甲基二硫醇、十亚甲基二硫醇或其组合)、乙基环己基二硫醇、二戊烯二硫醇、苯二硫醇、甲基-取代苯二硫醇、苯二甲烷硫醇、二巯基乙酸乙二醇酯、乙基醚二硫醇(二甘醇二硫醇)、三甘醇二硫醇、四甘醇二硫醇、二巯基丙醇、二巯基丙醇、二巯基丁醇、二巯基戊醇、二巯基丙酸、二氢硫辛酸、二硫苏糖醇、二巯基琥珀酸及其组合。

[0102] 在式(2)中,CR为官能化多臂星形聚硅氧烷的核并且衍生自支化剂,即具有 3-5,

优选 3 个第五反应性官能团的化合物,所述第五反应性官能团可以参与任何已知的偶联反应并且选自胺基基团、羟基基团、羧基基团、异氰酸酯基团、硫醇基团、(甲基)丙烯酰基基团、乙烯基基团(即,其中各碳-碳双键并不直接连接到羰基或者氧或氮原子上)、酰卤基团、环氧基团及其组合。优选的支化剂的实例包括但不限于甘油、二甘油、三甘油、阿糖醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、赤鲜糖醇、季戊四醇、二亚乙基三胺、N-2'-氨基乙基-1,3-亚丙基二胺、N,N-二(3-氨基丙基)-胺、N,N-二(6-氨基己基)胺、三亚乙基四胺、六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯三聚物、2,4,6-甲苯三异氰酸酯、p,p',p''-三苯基甲烷三异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯、均苯三甲酰氯、环己烷-1,3,5-三羰基氯、三聚物酰氯、三缩水甘油基异氰尿酸酯(TGIC)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、乌头酸、柠檬酸、1,3,5-环己烷三羧酸、1,3,5-三甲基-1,3,5-环己烷三羧酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-戊烷三硫醇。

[0103] 本领域技术人员公知怎样根据任何已知的偶联反应制备式(2)的官能化多臂星形聚硅氧烷。例如,式(2)的聚硅氧烷可如下制备,根据包括如上所述的偶联反应的任何已知的偶联反应,使支化剂与过量摩尔当量的二官能化聚二硅氧烷反应形成具有三个或四个各自具有用以进一步反应的末端反应性官能团的臂的官能化多臂星形聚二硅氧烷。如果每个臂包含多于 1 个聚硅氧烷链段,则以上制备的官能化扩链聚硅氧烷可用于与支化剂反应。

[0104] 根据本发明,在本发明中可以使用任何适合的烯类官能化乙烯基单体制备部分烯类官能化聚硅氧烷和/或制备本发明的两亲性支化聚硅氧烷。应理解第二烯类官能化乙烯基单体不同于第一烯类官能化乙烯基单体(在制备部分烯类官能化聚硅氧烷中使用)但优选与其相同。烯类官能化乙烯基单体的实例包括但不限于(甲基)丙烯酸 C_2-C_6 羟烷基酯、 C_2-C_6 羟烷基(甲基)丙烯酰胺、烯丙基醇、烯丙基胺、(甲基)丙烯酸氨基- C_2-C_6 烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_2-C_6 烷基氨基- C_2-C_6 烷基酯、乙烯基胺、氨基- C_2-C_6 烷基(甲基)丙烯酰胺、 C_1-C_6 烷基氨基- C_2-C_6 烷基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸(例如,甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸)、N-[三(羟甲基)-甲基]丙烯酰胺、N,N-2-丙烯酰胺基乙醇酸(N,N-2-acrylamidoglycolic acid)、 β -甲基-丙烯酸(巴豆酸)、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、山梨酸、当归酸、肉桂酸、1-羧基-4-苯基丁二烯-1,3、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、富马酸、(甲基)丙烯酸吡丙啶基 C_1-C_{12} 烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸2-(1-吡丙啶基)乙基酯、(甲基)丙烯酸3-(1-吡丙啶基)丙基酯、(甲基)丙烯酸4-(1-吡丙啶基)丁基酯、(甲基)丙烯酸6-(1-吡丙啶基)己基酯或(甲基)丙烯酸8-(1-吡丙啶基)辛基酯)、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸卤化物基团(-COX,X=Cl,Br或I)、(甲基)丙烯酸 C_1-C_6 异氰酸基烷基酯、含吡内酯的乙烯基单体(例如,2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-十二烷基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-二苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-五亚甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4,4-四亚甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二乙基-1,3-噁唑

啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-壬基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-异丙烯基-4-甲基-4-苄基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-五亚甲基-1,3-噁唑啉-5-酮和2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-6-酮,2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(VDMO)和2-异丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(IPDMO)作为优选的含吡内酯的乙烯基单体)及其组合。

[0105] 优选地,第一烯类官能化乙烯基单体的第一反应性官能团、第二烯类官能化乙烯基单体的第四反应性官能团、官能化聚硅氧烷化合物的第二反应性官能团和链转移剂的第三反应性官能团彼此独立地选自氨基基团(如上定义的-NHR')、羟基基团、羧酸基团、酰卤基团(-COX, X=Cl、Br或I)、酸酐基团、醛基基团、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团、酰胺基团(-CONH₂)及其组合,更优选选自氨基基团(如上定义的-NHR')、羟基基团、羧酸基团、酰卤基团(-COX, X=Cl、Br或I)、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基团、吡丙啶基团及其组合,条件是一个第一或第四反应性官能团可与一个第二或第三反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价连接。

[0106] 应理解部分烯类官能化聚硅氧烷包含具有至少一个烯类不饱和基团和至少一个反应性官能团的至少一个聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体。所述具有至少一个反应性官能团的聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体导致在两亲性支化聚硅氧烷共聚物中形成各自采用一个反应性官能团封端的聚硅氧烷侧链并且最终在本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物中形成各自采用一个烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链。在聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体具有两个或更多个烯类不饱和基团和至少一个反应性官能团的情况下,它还可用作聚硅氧烷交联剂。

[0107] 优选用于制备部分烯类官能化聚硅氧烷的官能化聚硅氧烷由式(1)表示。更优选地,烯类官能化乙烯基单体与式(1)的官能化聚硅氧烷在摩尔当量为70%-约90%下反应获得部分烯类官能化聚硅氧烷。

[0108] 根据本发明的该方面,在制备本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物中可以使用任何适合的亲水性乙烯基单体。适合的亲水性乙烯基单体为,在不是穷举的情况下,(甲基)丙烯酸羟基取代C₁-C₆烷基酯、羟基取代C₁-C₆烷基(甲基)丙烯酰胺、羟基取代C₁-C₆烷基乙基醚、C₁-C₆烷基(甲基)丙烯酰胺、二-C₁-C₆烷基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-乙烯基噁唑啉、2-乙烯基-4,4'-二烷基噁唑啉-5-酮、2-和4-乙烯基吡啶、总共具有3-6个碳原子的烯类不饱和羧酸、氨基-取代C₁-C₆烷基-(其中术语“氨基”还包括季铵)、单(C₁-C₆烷基氨基)(C₁-C₆烷基)和二(C₁-C₆烷基氨基)(C₁-C₆烷基)(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺、烯丙基醇、乙基胺、N-乙烯基C₁-C₆烷基酰胺、N-乙烯基-N-C₁-C₆烷基酰胺及其组合。

[0109] 优选的亲水性乙烯基单体例如为N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺(DMMA)、2-丙烯酰胺基乙醇酸、3-丙烯酰胺基氨基-1-丙醇、N-羟乙基丙烯酰胺、N-[三(羟甲基)甲基]-丙烯酰胺、N-甲基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、5-甲基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、5-乙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-异丙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-异丙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丁基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-叔丁基-3-亚

甲基-2-吡咯烷酮、甲基丙烯酸 2-羟乙基酯 (HEMA)、丙烯酸 2-羟乙基酯 (HEA)、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯 (HPMA)、甲基丙烯酸三甲基铵 2-羟基丙基酯盐酸盐、甲基丙烯酸氨基丙基酯盐酸盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯 (DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯 (GMA)、N-乙烯基-2-吡咯烷酮 (NVP)、烯丙基醇、乙烯基吡啶、重均分子量最高达 1500 的 (甲基)丙烯酸 C₁-C₄-烷氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基异丙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基己内酰胺及其混合物。在那些优选的亲水性乙烯基单体中,特别优选那些不存在任何反应性官能团的亲水性乙烯基单体用以加入到制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物的可聚合组合物中。

[0110] 根据本发明的该方面,在制备本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物中可以使用任何适合的疏水性乙烯基单体。优选的疏水性乙烯基单体的实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、苯乙烯、氯丁二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫基-羰基-氨基乙基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸六氟异丙基酯、甲基丙烯酸六氟丁基酯、含有硅酮的乙烯基单体及其混合物。更优选地,可聚合组合物包含大体积的疏水性乙烯基单体。优选的大体积疏水性乙烯基单体包括但不限于 N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基](甲基)丙烯酰胺; N-[三(二甲基丙基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基](甲基)丙烯酰胺; N-[三(二甲基苯基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基](甲基)丙烯酰胺; N-[三(二甲基乙基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基](甲基)丙烯酰胺; N-(2-羟基-3-(3-(二(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯酰胺; N-(2-羟基-3-(3-(二(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基)丙烯酰胺; N,N-二[2-羟基-3-(3-(二(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(二(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; N-(2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯酰胺; N-(2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基)丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; N-[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N-[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; 3-甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二硅氧烷; 甲基丙烯酸三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基酯 (TRIS); (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)甲硅烷; (3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷; 3-甲基丙烯酰氧基-2-(2-羟基乙氧基)-丙氧基)丙基双(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷; 氨基甲酸 N-2-甲基丙烯酰氧基乙基-0-(甲基-双-三甲基甲硅烷氧基-3-丙基)甲硅烷基酯; 碳酸 3-(三甲基甲硅烷基)丙基乙基酯; 3-(乙烯氧基羰基硫基)丙基-三(三甲基-甲硅烷氧基)硅烷; 氨基甲酸 3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙

烯基酯；氨基甲酸 3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基烯丙基酯；碳酸 3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙烯基酯；碳酸叔丁基二甲基-甲硅烷氧基乙基乙烯基酯；碳酸三甲基甲硅烷基乙基乙烯基酯；碳酸三甲基甲硅烷基甲基乙烯基酯；(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、含有硅氧烷的乙烯基单体(具有 3-8 个硅原子)及其组合。

[0111] 据信所述大体积疏水性乙烯基单体在聚硅氧烷预聚物中的存在在由含有聚硅氧烷预聚物的透镜形成组合物制备的透镜中可能能够使制造过程中因处理而衍生的光学缺陷(永久性变形)最小化或消除。所述变形或光学缺陷指的是在如待审的美国专利申请 12/456,364(本文中将其全文引入以作参考)的实施例 1 中所述手工折叠透镜之后在透镜上用接触透镜光学品质分析仪(CLOQA)观察到的永久性折叠痕迹。据信当存在大体积疏水性乙烯基单体时,所得到的透镜显示出消除光学缺陷的“复原”效果(即,折叠痕迹在短时间,例如约 15 分钟或更少之后变得透明并且可能消失)。

[0112] 根据本发明,链转移剂可以包含一个或多个硫醇基团,例如两个或最优选一个硫醇基团。在链转移剂除了硫醇基团之外还包含反应性官能团(例如,羟基、氨基或羧基基团)的情况下,所述链转移剂可用于提供随后烯类不饱和基团的加成的官能度。适合的链转移剂包括有机伯硫醇或具有另外的反应性官能团,例如羟基、氨基、N-C₁-C₆-烷基氨基、羧基或其适合的衍生物。优选的链转移剂为具有 2- 约 24 个碳原子并且具有选自氨基、羟基和羧基的另外的反应性官能团的环脂族或优选脂族硫醇。因此,优选的链转移剂为脂族含巯基的羧酸、羟基硫醇或氨基硫醇。优选的链转移剂的实例为 2- 巯基乙醇、2- 氨基乙硫醇(半胱胺(cysteamine))、2- 巯基丙酸、硫代乙醇酸、硫代乳酸、乙烷二硫醇、丙烷二硫醇及其组合。在胺或羧酸的情况下,链转移剂可呈游离的胺或酸的形式,优选呈其适合的盐,例如在胺的情况下盐酸盐或在酸的情况下钠、钾或胺盐的形式。

[0113] 在优选的实施方案中,可聚合组合物包含不含能够参与使用第二烯类官能化乙烯基单体的偶联反应的任何反应性官能团的第一亲水性乙烯基单体和具有能够参与使用第二烯类官能化乙烯基单体的偶联反应的反应性官能团的第二亲水性乙烯基单体,其中第一和第二亲水性乙烯基单体以比率为约 5:1- 约 30:1 存在于可聚合组合物中。第一亲水性乙烯基单体优选选自 N, N- 二甲基(甲基)丙烯酰胺、N- 甲基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 乙基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 甲基-5- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 乙基-5- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、5- 甲基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、5- 乙基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 正丙基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 正丙基-5- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 异丙基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 异丙基-5- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 正丁基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、1- 叔丁基-3- 亚甲基-2- 吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、N- 乙基-2- 吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸 C₁-C₄- 烷氧基聚乙二醇酯、N- 乙基甲酰胺、N- 乙基乙酰胺、N- 乙基异丙酰胺、N- 乙基-N- 甲基乙酰胺及其混合物;并且第二亲水性乙烯基单体优选选自(甲基)丙烯酸羟基取代 C₁-C₄ 烷基酯、羟基-取代 C₁-C₄ 烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸氨基-取代 C₁-C₄ 烷基酯、氨基-取代 C₁-C₄ 烷基(甲基)丙烯酰胺、烯丙基醇、烯丙基胺及其混合物。

[0114] 在另一个优选的实施方案中,用于制备本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物的两亲性支化聚硅氧烷共聚物通过聚合可聚合组合物获得,所述可聚合组合物包含:(a) 以重

量计,约 10%-约 94%,优选约 20%-约 80%,更优选约 40%-约 65%的部分(40%-约 95%,优选约 50%-约 95%,更优选约 60%-约 92%,还更优选约 70%-约 90%)烯类官能化聚硅氧烷(即,部分烯类官能化聚硅氧烷);(b)以重量计,约 5%-约 75%,优选约 10%-约 65%,更优选约 15%-约 55%,还更优选约 20%-约 45%的至少一种亲水性乙烯基单体;(c)以重量计,0-约 55%,优选约 5%-约 45%,更优选约 10%-约 40%,还更优选约 15%-约 30%的大体积疏水性乙烯基单体;(d)以重量计,约 0.25%-约 5%,优选约 0.5%-约 4%,更优选约 0.75%-约 3%,还更优选约 1%-约 2%的不同于 RAFT 试剂的链转移剂,其中链转移剂任选但优选包含反应性官能团;(e)以重量计,0-5%,优选约 0.2%-4%,更优选约 0.3%-约 2.5%,还更优选约 0.5%-约 1.8%的可聚合 UV 吸收化合物;和(f)以重量计,约 0.1%-约 5%,优选约 0.2%-约 4%,更优选约 0.3%-约 3%,还更优选约 0.4%-约 1.5%的自由基引发剂(光引发剂或热引发剂,优选热引发剂);上述组份的重量百分比相对于所有可聚合组份的总重量(其可包含此处未列的外加可聚合组份)。

[0115] 优选的可聚合 UV-吸收剂包括但不限于 2-(2-羟基-5-乙烯基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-丙烯酰氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3-甲基丙烯酰胺基甲基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰胺基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰胺基苯基)-5-甲氧基苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基丙基-3'-叔丁基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基丙基苯基)苯并三唑、2-羟基-4-丙烯酰氧基烷氧基苯甲酮、2-羟基-4-甲基丙烯酰氧基烷氧基苯甲酮、烯丙基-2-羟基苯甲酮、2-羟基-4-甲基丙烯酰氧基苯甲酮。可聚合 UV-吸收剂通常存在于可聚合组合物中用以制备聚硅氧烷共聚物,所述聚硅氧烷共聚物以足以产生接触透镜的量烯类官能化获得本发明的聚硅氧烷预聚物,所述接触透镜由包含预聚物的透镜形成材料制备并且吸收至少约 80%投射到透镜上的约 280nm-约 370nm 的 UV 光。本领域技术人员应理解用在可聚合组合物中的 UV-吸收剂的具体用量取决于 UV-吸收剂的分子量及其在约 280-约 370nm 范围内的消光系数。根据本发明,可聚合组合物包含以重量计约 0.2%-约 5.0%,优选约 0.3%-约 2.5%,更优选约 0.5%-约 1.8%的 UV-吸收剂。

[0116] 用于制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物的可聚合组合物可另外包含含有聚硅氧烷的乙烯基大分子单体。含有聚硅氧烷的乙烯基大分子单体可根据任何已知的方法,例如在美国专利 4,136,250、4,486,577、4,605,712、5,034,461、5,416,132,和 5,760,100 中描述的那些方法制备,本文中将其全文引入以作参考。

[0117] 优选的含有聚硅氧烷的乙烯基单体或大分子单体的实例包括但不限于各种分子量的单-(甲基)丙烯酸酯封端的聚二甲基硅氧烷(例如,单-3-甲基丙烯酰氧基丙基封端的、单-丁基封端的聚二甲基硅氧烷、单-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基封端的、单-丁基封端的聚二甲基硅氧烷);各种分子量的单-乙烯基封端的、单-乙烯基碳酸酯-封端的或单-乙烯基氨基甲酸酯-封端的聚二甲基硅氧烷;聚硅氧烷烷基(甲基)丙烯酸类单体;羟基官能化的含有硅氧烷的乙烯基单体或大分子单体;及其混合物。优选的含有聚硅氧烷的交联剂包括但不限于各种分子量的二-(甲基)丙烯酸化聚二甲基硅氧烷(或所谓的聚硅氧烷交联剂);二-乙烯基碳酸酯-封端的聚二甲基硅氧烷(聚硅氧烷交联剂);二-乙烯基氨基甲酸酯-封端的聚二甲基硅氧烷(聚硅氧烷交联剂);二-乙炔

基封端的聚二甲基硅氧烷（聚硅氧烷交联剂）；二-（甲基）丙烯酸胺-封端的聚二甲基硅氧烷（聚硅氧烷交联剂）；双 3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基丙基聚二甲基硅氧烷（聚硅氧烷交联剂）；N,N,N',N'-四（3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基）- α , ω -双-3-氨基丙基-聚二甲基硅氧烷（聚硅氧烷交联剂）；US5,760,100（本文中将其全文引入以作参考）中所述选自 Macromer A、Macromer B、Macromer C, 和 Macromer D 的含有硅氧烷的大分子单体；甲基丙烯酸缩水甘油酯与氨基官能化的聚二甲基硅氧烷的反应产物；美国专利 4,136,250、4,153,641、4,182,822、4,189,546、4,343,927、4,254,248、4,355,147、4,276,402、4,327,203、4,341,889、4,486,577、4,543,398、4,605,712、4,661,575、4,684,538、4,703,097、4,833,218、4,837,289、4,954,586、4,954,587、5,010,141、5,034,461、5,070,170、5,079,319、5039,761、5,346,946、5,358,995、5,387,632、5,416,132、5,451,617、5,486,579、5,962,548、5,981,675、6,039,913, 和 6,762,264（本文中将其全文引入以作参考）中公开的含有聚硅氧烷的交联剂；美国专利 4,259,467、4,260,725, 和 4,261,875（本文中将其全文引入以作参考）中公开的含有聚硅氧烷的交联剂；由聚二甲基硅氧烷和聚氧化烯组成的二-和三-嵌段交联剂（例如，甲基丙烯酸酯末端封端的聚氧化乙烯-嵌段-聚二甲基硅氧烷-嵌段-聚氧化乙烯）；及其混合物。

[0118] 另外一类优选的含有聚硅氧烷的交联剂是包含亲水性链段和疏水性链段的含硅预聚物。本发明中可以使用任何适合的具有亲水性链段和疏水性链段的含有硅酮的预聚物。所述含有硅酮的预聚物的实例包括在同一拥有者的美国专利 6,039,913、6,043,328、7,091,283、7,268,189 和 7,238,750、7,521,519；同一拥有者的美国专利申请公开 US2008-0015315A1、US2008-0143958A1、US2008-0143003A1、US2008-0234457A1、US2008-0231798A1 和同一拥有者的美国专利申请 12/313,546、12/616,166 和 12/616169 中所述的那些含有硅酮的预聚物；上述所有文献均在此将其全文引入以作参考。

[0119] 用于制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物的可聚合组合物的聚合基于公知的自由基链增长聚合并且可根据任何已知的方法并且在任何适于聚合的容器（反应器）内进行。聚合优选为热引发的。用于制备两亲性支化聚硅氧烷的可聚合组合物可通过将所有组份溶解在本领域技术人员已知的适合的溶剂中制备。

[0120] 所获得的两亲性支化聚硅氧烷共聚物随后通过使其与具有第四反应性官能团的第二烯类官能化乙烯基单体反应而烯类官能化以获得本发明的两亲性支化聚硅氧烷共聚物，条件是第四反应性基团可与两亲性支化聚硅氧烷共聚物的末端第二反应性官能团和第三官能团（如果可得的话）之一在存在或不存在偶联剂的情况下反应以形成共价连接。应理解，在上述烯类官能化步骤中，固有存在于部分烯类官能化聚硅氧烷中的未反应的官能化聚硅氧烷也烯类官能化以形成聚硅氧烷交联剂，其可与所得到的两亲性支化聚硅氧烷预聚物一起用于制备用于制备硅酮水凝胶接触透镜的透镜制剂。

[0121] 根据本发明，第二烯类官能化乙烯基单体与两亲性聚硅氧烷共聚物的摩尔当量比大于 1，优选约 1- 约 1.2，更优选约 1- 约 1.1，还更优选约 1-1.05。应理解摩尔当量比的计算应该算上两亲性支化共聚物的所有可能的反应性官能团，包括那些衍生自部分烯类官能化聚硅氧烷、链转移剂、可聚合组合物中具有反应性官能团的任何其它可聚合组份的反应性官能团。所述计算可基于用于制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物的起始材料进行。在将预聚物用于制备用于制备硅酮水凝胶接触透镜的透镜制剂之前，过量的第二烯类官能化乙烯

基单体可以（但优选不要）从所得到的两亲性支化聚硅氧烷预聚物中除去。

[0122] 根据本发明，两亲性支化聚硅氧烷预聚物的各组分的重量百分含量通过可聚合组合物或混合物基于制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物所用组合物或混合物的所有可聚合组份的总重量确定，所述两亲性支化聚硅氧烷共聚物烯类官能化以形成本发明的预聚物。例如，如果用于制备烯类官能化形成本发明的预聚物的两亲性支化聚硅氧烷共聚物的可聚合混合物包含约 44 重量 % 的 80% 烯类官能化直链聚二甲基硅氧烷（其含有 64% 具有两个烯类不饱和基团的直链聚硅氧烷交联剂、32% 具有一个烯类不饱和基团和一个用于烯类官能化的反应性官能团的直链聚硅氧烷、4% 具有两个不结合到两亲性支化预聚物中的末端反应性官能团的直链聚硅氧烷，百分含量如上计算）、约 28.5 重量 % 的至少一种亲水性乙烯基单体、约 26 重量 % 的大体积疏水性乙烯基单体（例如，TRIS 等等）和约 1.5% 的链转移剂（例如，巯基乙醇），那么所得到的两亲性支化预聚物包含约 28 重量 % 聚硅氧烷交联单元（ $44\% \times 64\% \times 100$ ）、约 14 重量 % 的各自采用烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链（ $44\% \times 32\% \times 100$ ）、约 28.5 重量 % 的亲水性单体单元、约 26 重量 % 的大体积疏水性单体单元和约 1.5 重量 % 的链转移单元。本领域技术人员公知怎样根据以上针对解释实例所述的方法确定两亲性支化预聚物的各组分的百分含量。

[0123] 本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物作为制备硅酮水凝胶接触透镜所用的透镜形成材料可具有特定的用途。特别有利的是将本发明的两亲性支化聚硅氧烷预聚物与小量（即，相对于所有可聚合组份的总量少于 20 重量 %）的一种或多种乙烯基单体一起用于制备用于制备硅酮水凝胶接触透镜的透镜形成组合物。所述透镜形成组合物在模具中的固化实际上是两步固化工艺，第一是透镜制剂在容器内的离线固化（或预固化）并且另一个是透镜制剂在模具内的在线固化。所述透镜形成组合物可提供如下优点。首先，可以减少一种或多种乙烯基单体在透镜形成组合物中的浓度并因此大大减少了在透镜形成组合物在模具中聚合以制备接触透镜时发生的收缩。第二，两亲性支化聚硅氧烷预聚物的烯类基团易于自由基链增长聚合，因为它们位于聚合物链的末端。相比较由单体混合物（即，相对于所有可聚合组份的总量大于 20 重量 % 的一种或多种乙烯基单体）制备的透镜形成组合物而言，透镜形成组合物在模具中的固化时间较短。第三，相比较由一种或多种预聚物制备的透镜形成组合物而言，透镜形成组合物的粘度较低，因为存在一种或多种乙烯基单体。

[0124] 应该理解尽管上面分别描述了本发明的各种优选实施方案，它们仍可以任何所需方式组合以获得本发明不同优选的实施方案。

[0125] 在第二个方面中，本发明提供了一种制备硅酮水凝胶接触透镜的方法。该方法包括如下步骤：(i) 获得两亲性支化聚硅氧烷预聚物，其中两亲性支化聚硅氧烷预聚物包含 (a) 以重量计，约 5%–约 75%，优选约 10%–约 65%，更优选约 15%–约 55%，还更优选约 20%–约 45% 的衍生自至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元、(b) 以重量计，约 1%–约 85%，优选约 2.5%–约 75%，更优选约 5%–约 65% 的衍生自具有两个或更多个末端烯类不饱和基团的至少一种聚硅氧烷交联剂的聚硅氧烷交联单元、(c) 以重量计，约 2%–约 48%，优选约 3%–约 38%，更优选约 4%–约 28% 的各自采用烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链和 (d) 以重量计，约 0.25%–约 5%，优选约 0.5%–约 4%，更优选约 0.75%–约 3%，还更优选约 1%–约 2% 的衍生自不同于 RAFT 试剂的链转移剂的链转移单元；(ii) 使用两亲性支化聚硅氧烷预聚物制备透镜形成组合物，所述组合物包含 (a) 以重量计，约 60%–约 99%，优选约 75%–约 97%，

更优选约 85%-约 95% 的两亲性支化聚硅氧烷预聚物、(b) 以重量计, 约 0.1%-约 5%, 优选约 0.3%-约 3%, 更优选约 0.4%-约 1.5% 的自由基引发剂(光引发剂或热引发剂, 优选光引发剂) 和 (c) 以重量计, 0-约 20%, 优选约 2%-约 16%, 更优选约 4%-约 12% 的选自亲水性乙烯基单体、含有硅酮的乙烯基单体或大分子单体、疏水性乙烯基单体、采用两个烯类不饱和基团封端的直链聚硅氧烷交联剂、分子量少于 700 道尔顿的交联剂、可聚合 UV-吸收剂及其混合物的至少一种可聚合组份, 其中组份 (a)-(c) 的重量百分含量相对于透镜形成组合物中所有可聚合组份(包括上面未列出的那些组份) 的总量; (iii) 将透镜形成组合物加入到模具中, 其中该模具具有具有界定接触透镜的前表面的第一模塑表面的第一半模和具有界定接触透镜的后表面的第二模塑表面的第二半模, 其中所述第一和第二半模设置成可彼此容纳以便在所述第一与第二模塑表面之间形成用以容纳透镜形成材料的空腔; 和 (iv) 使透镜形成材料在空腔内聚合形成硅酮水凝胶接触透镜。

[0126] 包括两亲性支化聚硅氧烷预聚物、自由基引发剂、链转移剂、亲水性乙烯基化合物、含有硅酮的乙烯基单体或大分子单体、疏水性乙烯基单体、分子量少于 700 道尔顿的交联剂、可聚合 UV-吸收剂和采用两个烯类不饱和基团封端的直链聚硅氧烷交联剂的优选实施方案的各个实施方案在上面进行了描述并且可用于本发明的所述方面中。

[0127] 优选地, 两亲性支化聚硅氧烷预聚物根据包括如下步骤的方法获得: (i) 获得部分烯类官能化聚硅氧烷, 其中部分烯类官能化聚硅氧烷是通过使具有第一反应性官能团的第一烯类官能化乙烯基单体与具有两个或更多个第二反应性官能团的官能化聚硅氧烷化合物以摩尔当量比为约 40%-约 95%, 优选约 50%-约 95%, 更优选约 60%-约 92%, 还更优选约 70%-约 90% (烯类官能化乙烯基单体 / 官能化聚硅氧烷化合物) 反应获得的反应产物的混合物, 其中各第一反应性官能团与一个第二反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价键或连接, 其中反应产物的混合物包含至少一种具有至少两个烯类不饱和基团的聚硅氧烷交联剂和至少一种具有至少一个第二反应性官能团和至少一个烯类不饱和基团的聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体; (ii) 使用两亲性支化聚硅氧烷共聚物制备可聚合组合物, 其中该可聚合组合物包含至少一种亲水性乙烯基单体、不是 RAFT 并且任选(但优选) 包含第三反应性官能团的链转移剂和自由基引发剂; (iii) 使可聚合组合物聚合以制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物, 该两亲性支化聚硅氧烷共聚物包含衍生自至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元、衍生自具有聚硅氧烷交联剂的聚硅氧烷交联单元、各自采用第二反应性官能团封端并且衍生自聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体的聚硅氧烷侧链和衍生自链转移剂的具有或不具有第三反应性官能团的链转移单元; (iv) 使支化聚硅氧烷共聚物与具有第四反应性官能团的第二烯类官能化乙烯基单体反应, 所述第四反应性官能团与支化聚硅氧烷共聚物的一个第二或第三反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价连接, 从而形成具有各自采用一个烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链的两亲性支化聚硅氧烷预聚物。

[0128] 包括具有反应性官能团的聚硅氧烷、烯类官能化乙烯基单体、亲水性乙烯基单体、疏水性乙烯基单体、大体积疏水性乙烯基单体、自由基引发剂、可聚合 UV-吸收剂、链转移剂和溶剂和用于制备两亲性支化聚硅氧烷共聚物的可聚合组合物的各个优选实施方案的各个实施方案中上面进行了描述(例如, 针对本发明的第一个方面) 并且可用于本发明的所述方面中。

[0129] 根据本发明,烯类官能化乙烯基单体的第一和第二烯类官能化乙烯基单体可彼此不同,但优选彼此相同。优选地,第二烯类官能化乙烯基单体与两亲性聚硅氧烷共聚物的摩尔当量比大于 1,优选约 1- 约 1.2,更优选约 1- 约 1.1,还更优选约 1-1.05。两亲性支化聚硅氧烷共聚物在烯类官能化之前可以(但优选不)进行纯化。过量的第二烯类官能化乙烯基单体可以(但优选不)在将该预聚物用于制备用于制备硅酮水凝胶接触透镜的透镜制剂之前从所得到的两亲性支化聚硅氧烷预聚物中除去。

[0130] 所获得的两亲性支化聚硅氧烷预聚物可直接用于制备用于制备硅酮水凝胶接触透镜的透镜形成组合物。但是,如果制备两亲性支化聚硅氧烷预聚物中使用的溶剂不是制备透镜形成组合物所需要的溶剂,希望根据本领域技术人员已知的任何适合的技术交换溶剂(例如,采用适合的溶剂重复冷凝和稀释的循环)。或者,所获得的两亲性支化聚硅氧烷预聚物可通过本领域技术人员已知的任何已知适合的技术纯化。

[0131] 必须理解透镜形成组合物还可包含各种组份,例如亲水性乙烯基单体、疏水性乙烯基单体、大体积疏水性乙烯基单体、可见性着色剂(例如,染料、颜料或其混合物)、可聚合 UV-吸收剂、抗菌剂(例如,优选银纳米粒子)、生物活性剂、可滤出的润滑剂、可撕裂稳定剂及其混合物,其为本领域技术人员而言是公知的。

[0132] 加入到聚合物基材中的生物活性剂是可以抑制眼部疾病或者减轻眼部疾病症状的任一种化合物。生物活性剂可以是药物、氨基酸(例如,牛磺酸、氨基乙酸等等)、多肽、蛋白质、核酸或其任意组合。本文中有用的药物的实例包括,但不限于,瑞巴派特(rebamipide)、酮替芬(ketotifen)、olaptidine、色甘酸盐(cromoglycolate)、环孢霉素(cyclosporine)、奈多罗米(nedocromil)、左卡巴斯汀(levocabastine)、洛度沙胺(lodoxamide)、酮替芬(ketotifen)、或其药物学上可接受的盐或酯。生物活性剂的其它实例包括 2-吡咯烷酮-5-羧酸(PCA)、 α 羟基酸(例如,羟基乙酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、扁桃酸和柠檬酸及其盐等等)、亚油酸和 γ 亚油酸、和维生素(例如,B5、A、B6 等等)。

[0133] 可滤出的润滑剂的实例包括但不限于像粘蛋白的材料(例如,聚乙醇酸)和不可交联的亲水性聚合物(即,不存在烯类不饱和基团)。

[0134] 不存在任何烯类不饱和基团的任一种亲水性聚合物或共聚物均可用作可滤出的润滑剂。不可交联的亲水性聚合物的优选实例包括,但不限于,聚乙烯醇(PVA)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚内酯、乙烯基内酰胺的均聚物、在存在或不存在一种或多种亲水性乙烯基共聚单体的条件下的至少一种乙烯基内酰胺的共聚物、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的均聚物、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与一种或多种亲水性乙烯基单体的共聚物、聚氧化乙烯(即,聚乙二醇(PEG))、聚氧化乙烯衍生物、聚 N-N- 二甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚 2- 乙基噁唑啉、肝素多糖、多糖及其混合物。

[0135] 不可交联的亲水性聚合物的重均分子量 M_n 优选为 5,000-500,000,更优选为 10,000-300,000,还更优选为 20,000-100,000。

[0136] 可滤出的撕裂稳定剂的实例包括,但不限于,磷脂、单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯、糖脂、甘油糖脂、鞘脂类、神经糖脂(sphingo-glycolipid)、脂肪醇、脂肪酸、矿物油及其混合物。优选地,撕裂稳定剂为磷脂、单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯、糖脂、甘油糖脂、鞘脂类、神经糖脂(sphingo-glycolipid)、具有 8-36 该碳原子的脂肪酸、具有 8-36 该碳原子的脂肪醇或其混合物。

[0137] 透镜形成组合物可通过将所有需要的组份溶解在本领域技术人员已知的任何适合的溶剂中制备。适合的溶剂的实例如上面描述并且可用于本发明的所述方面。

[0138] 用于制造接触透镜的透镜模具对于本领域技术人员而言是公知的并且,例如在铸塑成型或旋转铸造中使用。例如,模具(对于铸塑成型而言)通常包括至少两个模具部分或半模,即第一和第二半模。第一半模界定了第一模塑(或光学)表面并且第二半模界定了第二模塑(或光学)表面。第一和第二半模设置成可彼此容纳以便在第一模塑表面与第二模塑表面之间形成形成透镜的空腔。半模的模具表面是模具的形成空腔的表面并且与透镜形成材料直接接触。

[0139] 制造用于使接触透镜铸塑成型的模具部分的方法通常对于本领域普通技术人员而言是公知的。本发明的方法并不限于形成模具的任一种特定方法。实际上,在本发明中可以使用形成模具的任一种方法。第一和第二半模可通过各种技术,例如注射成型或车削形成。形成半模的适合的方法的实例公开于授予 Schad 的美国专利 4,444,711;授予 Boehm 等的 4,460,534;授予 Morrill 的 5,843,346 和授予 Boneberger 等的 5,894,002,本文中将其所述文献引入以作参考

[0140] 事实上,本领域中已知用于制造模具的所有材料均可用于制造用以制备接触透镜的模具。例如,可以使用聚合物材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、**Topas**[®] COC 级 8007-S10(购自 Frankfurt, Germany 和 Summit, New Jersey 的 Ticona GmbH 的乙烯与降冰片烯的透明无定形共聚物)等等。可以使用使 UV 光透射的其它材料,例如石英玻璃和蓝宝石。

[0141] 在优选的实施方案中,使用可再利用的模具并使透镜形成组合物在光化辐射的空间限制下光化固化(即,聚合)以形成硅酮水凝胶接触透镜。优选可再利用的模具的实例为美国专利申请 1994 年 7 月 14 日提交的 08/274,942、2003 年 12 月 10 日提交的 10/732,566、2003 年 11 月 25 日提交的 10/721,913 和美国专利 6627124 中公开的那些,所述文献全文引入以作参考。可再利用的模具可由石英、玻璃、蓝宝石、CaF₂、环状烯烃共聚物(例如,购自 Frankfurt, Germany 和 Summit, New Jersey 的 Ticona GmbH 的 **Topas**[®] COC 级 8007-S10(乙烯与降冰片烯的透明无定形共聚物)、购自 Zeon Chemicals LP, Louisville, KY 的 **Zeonex**[®]和**Zeonor**[®])、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、购自 Dupont 的聚甲醛(Delrin)、购自 G. E. Plastics 的 **Ultem**[®](聚醚酰亚胺)、**PrimoSpire**[®]等等。

[0142] 根据本发明,透镜形成组合物可根据任何已知的方法加入(分配)到由模具形成的空腔中。

[0143] 在将透镜形成组合物分配到模具中之后,使其聚合生产接触透镜。交联可热或光化引发,优选通过将模具中透镜形成组合物暴露于光化辐射的空间限制以使透镜形成组合物中的可聚合组份交联。根据本发明的交联可在很短的时间内,例如在≤约 120 秒,优选在≤约 80 秒,更优选在≤约 50 秒,还更优选≤约 30 秒,且最优选在 5-30 秒内实施。

[0144] 在透镜形成组合物包含具有 UV-吸收部分的两亲性支化聚硅氧烷预聚物和/或可聚合 UV-吸收剂的情况下,本发明中优选使用苯甲酰基膦氧化物光引发剂作为光引发剂。优选的苯甲酰基膦氧化物光引发剂包括但不限于 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物;双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-正丙基苯基膦氧化物;和双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-正丁

基苯基膦氧化物。应理解本发明中可以使用不同于苯甲酰基膦氧化物引发剂的任一种光引发剂。

[0145] 打开模具以便模制的透镜可以从模具内取出来可采用本身已知的方法进行。

[0146] 模制的接触透镜可进行透镜抽提以除去未聚合的可聚合组份。抽提溶剂可以是本领域技术人员已知的任一种溶剂。适合的抽提溶剂的实例为如上所述的那些溶剂。抽提之后,使透镜在水或润湿剂(例如,亲水性聚合物)的含水溶液中水合。

[0147] 模制的接触透镜可进一步加工,例如表面处理(例如,等离子体处理、化学处理、将亲水性单体或大分子单体接枝到透镜表面、逐层涂敷等等);采用包装溶液在透镜包装中包装,所述包装溶液可含有以重量计,约0.005%-约5%的润湿剂(例如,上述亲水性聚合物)和/或粘度增强剂(例如,甲基纤维素(MC)、乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)或其混合物);消毒;等等。

[0148] 优选的表面处理为LbL涂敷,例如美国专利6,451,871、6,719,929、6,793,973、6,811,805、6,896,926(将其全文引入以作参考)中所述的那些和等离子体处理。优选的等离子体处理为美国专利4,312,575和4,632,844(将其全文引入以作参考)中所述的其中将离子化的气体施加到制品表面的那些方法。

[0149] 本发明的接触透镜具有的氧渗透性为优选至少约40barrer,更优选至少约60barrer,还更优选至少约80barrer。根据本发明,氧渗透性为根据实施例所述方法的表现(当采用厚度约100微米的样品测试时直接测量的)氧渗透性。

[0150] 本发明的接触透镜具有的弹性模量为约2.0MPa或更少,优选约1.5MPa或更少,更优选约1.2或更少,还更优选约0.4MPa-约1.0MPa。

[0151] 本发明的接触透镜另外具有的Lonoflux扩散系数,D,优选为至少约 $1.5 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$,更优选至少约 $2.6 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$,还更优选至少约 $6.4 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 。

[0152] 本发明的接触透镜另外在完全水合的时候具有的含水量以重量计优选为约15%-约70%,更优选约20%-约50%。硅酮水凝胶接触透镜的含水量可根据US5,849,811公开的Bulk Technique测量。

[0153] 在第三方面中,本发明提供了通过本发明的方法获得的硅酮水凝胶接触透镜。

[0154] 在第四方面中,本发明提供了一种制备两亲性支化聚硅氧烷预聚物的方法,该方法包括如下步骤:(i)获得部分烯类官能化聚硅氧烷,其中该部分烯类官能化聚硅氧烷为通过使具有第一反应性官能团的第一烯类官能化乙烯基单体与具有两个或更多个第二反应性官能团的官能化聚硅氧烷化合物以摩尔当量比为约40%-约95%,优选约50%-约95%,更优选约60%-约92%,还更优选约70%-约90%(官能化乙烯基单体/直链聚硅氧烷化合物)反应获得的反应产物的混合物,其中各第一反应性官能团与一个第二反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价键或连接,其中反应产物的混合物包含具有至少一个第二反应性官能团和至少一个烯类不饱和基团的一种或多种聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体,具有至少两个烯类不饱和基团的一种或多种聚硅氧烷交联剂;(ii)制备包含(a)部分烯类官能化聚硅氧烷、(b)至少一种亲水性乙烯基单体;(c)不是RAFT试剂并且任选(但优选)包含第三反应性官能团)的链转移剂和(d)自由基引发剂;(ii)使可聚合组合物聚合形成两亲性支化聚硅氧烷共聚物,该两亲性支化聚硅氧烷共聚物包含衍生自所述至少一种亲水性乙烯基单体的亲水性单体单元、衍生自聚硅氧烷交联剂的聚硅氧烷交联

单元、衍生自聚硅氧烷乙烯基单体或大分子单体并且各自采用一个第二反应性官能团封端的聚硅氧烷侧链和具有或不具有第三反应性官能团的链转移单元；(iii) 使支化聚硅氧烷共聚物与具有第四反应性官能团的第二烯类官能化乙烯基单体反应，从而形成具有各自采用一个烯类不饱和基团封端的聚硅氧烷侧链的两亲性支化聚硅氧烷预聚物，所述第四反应性官能团与支化聚硅氧烷共聚物的一个第二或第三反应性官能团在存在或不存在偶联剂的情况下反应形成共价键。

[0155] 上面所有针对本发明的第一和第二方面描述的本发明的模具、透镜形成组合物及其组份和辐射的空间限制和接触透镜的各种实施方案均可用于本发明所述的两个方面中。

[0156] 前述公开内容使得本领域普通技术人员能够实施本发明。对本文中所述的各种技术方案可进行各种改变及其组合。为了使读者更好地理解特定技术方案及其优点，建议参考如下实施例。说明书及实施例的目的应考虑为示例性的。

[0157] 尽管已使用特定的术语、装置和方法描述了本发明的各个实施方案，但所述描述仅用于解释说明的目的。所用词汇是描述而不是限制的词汇。应理解在不背离本发明的精神或范围的条件下本领域技术人员可进行变化和改变，其在下面的权利要求书中进行说明。另外，应该理解各个实施方案的方面可整体或部分互换或者可采用任一种方式组合和/或一起使用。因此，附加权利要求书的精神和范围应该不局限于本文中所包含的优选方案的描述。

[0158] 实施例 1

[0159] 氧渗透性测量。

[0160] 透镜的表观氧渗透性和透镜材料的氧透过率根据类似于美国专利 5,760,100 和 Winterton 等人的文章 (The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 11, H. D. Cavanagh Ed., Raven Press: 纽约, 1988 年, 第 273-280 页) 中所述的技术测定, 上述两篇文献均在本文中全文引入以作参考。氧气流量 (J) 使用 Dk1000 仪器 (购自 Applied Design and Development Co., Norcross, GA) 或类似的分析仪器在 34° C 下在湿池 (wet cell) (即, 气体气流保持在约 100% 的相对湿度下) 中测量。使具有已知百分含量的氧气 (例如, 21%) 的空气气流在速率为约 10-20 cm³/min 下穿过透镜的一侧, 同时使氮气气流以约 10-20 cm³/min 的速率通过透镜相反的一侧。在测量之前使样品在测试介质 (即, 盐水或蒸馏水) 中在前述测试温度下平衡至少 30 分钟但不超过 45 分钟。用作覆盖物 (overlayer) 的任一种测试介质在测量之前在前述测试温度下平衡至少 30 分钟但不超过 45 分钟。搅拌电机的速度设定在 1200 ± 50 rpm, 相应于步进器电动机控制器上的指示设置 400 ± 15。测量围绕系统的气压, P_{测量}。通过采用 Mitotoya 测微计 VL-50 或类似的仪器测量约 10 个位置并取测量值的平均数来确定用于测试的曝光区域内透镜的厚度 (t)。使用 DK1000 仪器测量氮气气流中氧气的浓度 (即, 通过透镜扩散的氧气)。透镜材料的表观氧渗透性, Dk_{表观}, 由下式确定:

$$[0161] \quad Dk_{\text{表观}} = Jt / (P_{\text{氧气}})$$

[0162] 其中 J = 氧流量 [微升 O₂/cm²-分钟]

$$[0163] \quad P_{\text{氧气}} = (P_{\text{测量}} - P_{\text{水蒸气}}) = (\text{在空气气流中 \%O}_2) [\text{mmHg}] = \text{氧气在空气气流中的分压}$$

$$[0164] \quad P_{\text{测量}} = \text{气压 (mmHg)}$$

$$[0165] \quad P_{\text{水蒸气}} = \text{在 34}^\circ \text{C 下 0 mmHg (在干池 (dry cell) 中) (mmHg)}$$

[0166] $P_{\text{水蒸气}}$ = 在 34° C 下 40mmHg (在湿池中) (mmHg)

[0167] t = 在曝光的测试区域上透镜的平均厚度 (mm)

[0168] 其中 $Dk_{\text{表观}}$ 以 barrer 为单位表示。

[0169] 材料的表观氧透过率 (Dk/t) 可通过氧渗透性 ($Dk_{\text{表观}}$) 除以透镜的平均厚度 (t) 计算。

[0170] 对于归因于在氧气流量测量过程中在接触透镜上使用水或盐水浴的所谓的边界层效应而言上述测量并不校正。边界层效应导致所报道的硅酮水凝胶材料的表观 Dk ($Dk_{\text{表观}}$) 低于实际固有的 Dk 值 (Dk_i)。此外,对于较薄的透镜而言相比较厚的透镜边界层效应的相对影响更大。净效应是在它应该保持恒定时所报道的 Dk 看起来随透镜的厚度变化。

[0171] 透镜固有的 Dk 值可基于对于边界层效应所导致的针对氧气流量的表面阻碍如下矫正的 Dk 值评价。

[0172] 使用相同的装置测量参比 lotrafilcon A (购自 CIBA VISIONCORPORATION 的 **Focus® N&D®**) 或 lotrafilcon B (购自 CIBA VISIONCORPORATION 的 AirOptix™) 透镜的表观氧渗透性值 (一个点)。参比透镜与所测试透镜具有类似的屈光度 (optical power) 并且与所测试透镜同时测量。

[0173] 根据上述表观 Dk 测量方法,使用相同的装置,测量通过一系列厚度的 lotrafilcon A 或 lotrafilcon B (参比) 透镜的氧气流量,以获得参比透镜的固有 Dk 值 (Dk_i)。一系列厚度应该覆盖近似 100 μm 或更多的厚度范围。优选地,参比透镜厚度的范围包括所测试透镜的厚度。这些参比透镜的 $Dk_{\text{表观}}$ 必须与所测试透镜相同的装置上测量并且理想地应该与所测试的透镜同时测量。在整个实验过程中装置设置和测量参数应该保持恒定。如果需要各个样品可以测量多次。

[0174] 在计算中使用等式 1 根据参比透镜结果测定残余氧阻碍值, R_r 。

$$[0175] \quad R_r = \frac{\sum \left(\frac{t_j}{Dk_{\text{app}}} - \frac{t_j}{Dk_i} \right)}{n} \quad (1)$$

[0176] 其中 t 为在测量情况下参比透镜的厚度, n 为所测参比透镜的数量。将残余氧阻碍值 R_r 对 t 数据做图并拟合形式 $Y=a+bX$ 的曲线,其中对于第 j 个透镜而言, $Y_j=(\Delta P/J)_j$ 和 $X=t_j$ 。残余氧阻碍值 R_r 等于 a 。

[0177] 使用上面确定的残余氧阻碍值基于等式 2 计算所测试透镜的校正的氧渗透性 Dk_c (估算的固有 Dk)。

$$[0178] \quad Dk_c = t / [(t/Dk_a) - R_r] \quad (2)$$

[0179] 所测试透镜估算的固有 Dk 可用于基于等式 3 计算在相同的测试环境中标准厚度透镜的表观 Dk (Dk_{a_std})。

$$[0180] \quad Dk_{a_std} = t_{std} / [(t_{std}/Dk_c) + R_{r_std}] \quad (3)$$

[0181] 离子渗透性测量. 透镜的离子渗透性根据美国专利 5,760,100 (本文中将其全文引入以作参考) 中所述方法测量。以下实施例中所给出的离子渗透性的数值是参考作为参比材料的透镜材料 Alsacon 的相对 ionoflux 扩散系数 (D/D_{ref})。Alsacon 具有的 ionoflux 扩散系数为 $0.314 \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{分钟}$ 。

[0182] 水接触角 (WCA) 测量. 水接触角 (WCA) 测量通过座滴法采用购自 Krüss GmbH, 德

国的 DSA10 滴形分析系统用纯水 (Fluka, 20° C 下表面张力 72.5mN/m) 进行。为了测量,将接触透镜用镊子从存储溶液中取出来并且通过轻轻摇动除去过量的存储溶液。将接触透镜置于透镜模具的凸出部分上并用干燥且清洁的布轻轻地擦拭。然后将水滴 (大约 1 μ l) 滴到透镜顶端,并且监测该水滴的接触角随时间的改变 (WCA(t), 圆拟合模式)。通过 WCA(t) 对 t 的图外推至 t=0 计算 WCA。

[0183] UV-吸收率. 将接触透镜手工置于特别制作的样品固定器等内,所述样品固定器等可保持透镜的形状与将透镜置于眼睛上时一样。然后将所述固定器浸入到含有磷酸盐缓冲盐水 (PBS, pH[^]7.0-7.4) 作为参比物的 1cm 路径长度的石英槽内。在该测量中可以使用 UV/可见光分光光度计,例如具有 LabSphere DRA-CA-302 分束器等等的 Varian Cary3E UV-Visible Spectrophotometer。在波长范围 250-800nm 处收集百分透射光谱,以 0.5nm 间隔收集 %T 值。所述数据转移至 Excel 电子表格中并用于确定透镜是否符合第 1 类 UV 吸收率。UV 吸收率使用如下等式计算:

$$[0184] \quad \text{UVA}\%T = (380-316\text{nm 之间的平均 \%T}) / (\text{发光 \%T}) \times 100$$

$$[0185] \quad \text{UVB}\%T = (280-315\text{nm 之间的平均 \%T}) / (\text{发光 \%T}) \times 100$$

[0186] 其中发光 %T 为 380-780 之间的平均 % 透射率。

[0187] 折叠痕迹测定. 开发了接触透镜光学品质分析仪 (CLOQA) 以确定由表面变形和接触透镜内的其它缺陷导致的光学变形,基于 Foucault 刀刃测试的原理。本领域技术人员理解怎样选择、对准和排列各种光学元件以产生准直光、照亮接触透镜和采用装置 (例如, CCD 相机) 获得图像。测试包括用接近平行光照亮接触透镜,将 Foucault 刀刃置于焦点附近,移动到刀刃阻挡大部分聚焦的光,并且采用 Foucault 刀刃之后的装置,例如 CCD 相机获得接触透镜的图像。在接触透镜中不存在光学变形的情况下,所有通过接触透镜的光线在刀刃处聚焦并且大部分高度聚焦的光被阻挡。对于不具有聚焦功能的光学区域之外的区域,刀刃将阻挡来自一半透镜的光以使其变暗,同时另一半变亮。如果接触透镜在其光学区域内不具有光学变形,根据由刀刃阻挡的光的多少,整个光学区域将一致为暗的或亮的。在接触透镜上存在光学变形的情况下,通过所述区域的光通常不落入主要的焦点并且由刀刃阻挡 (变暗) 或自由通过 (变亮)。对比度的水平不仅取决于变形的幅度,而且取决于刀刃的精确位置。在 CLOQA 图像中有缺陷的区域作为对比特征出现。采用 CLOQA 的刀刃测试为设计用于光学区域的光学变形的定性检测设备。

[0188] 折叠痕迹研究如下进行。研究中使用三个高压釜处理和 / 或未高压釜处理的接触透镜。首先,采用 CLOQA 对接触透镜照相。第二,将每个透镜用手指折叠两次 (产生两个垂直的折叠线),并立即用 CLOQA 对接触透镜照相。第三,采用 CLOQA 对折叠之后约 15 中的每个接触透镜照相。获得三种类型的 CLOQA 图像:原始的图像 (即,未折叠)、刚刚折叠之后的图像和折叠之后约 15 分钟的图像。折叠痕迹研究使得可确定折叠线的外观随时间的改变。

[0189] 实施例 2

[0190] 各种百分含量的烯类官能化聚硅氧烷如下制备。在高真空度下在单颈烧瓶内将 KF-6001A (购自 Shin-Etsu 的 Mn=2000 的 α, ω -二 (2-羟基乙氧基丙基)-聚二甲基硅氧烷) 和 KF-6002A (购自 Shin-Etsu 的 Mn=3400 的 α, ω -二 (2-羟基乙氧基丙基)-聚二甲基硅氧烷) 在约 60° C 下分别干燥 12 小时 (或过夜)。通过羟基基团的滴定确定 KF-6001A

和 KF-6002A 的 OH 摩尔当量的重量并将其用于计算用于合成的毫摩尔当量。

[0191] A-1. 合成部分烯类官能化聚硅氧烷

[0192] 将 1 升反应容器抽真空过夜以除去水分,并用干燥的氮气破坏真空。将 75.00g(75meq) 干燥的 KF6001A 加料至反应器内,并且随后将 16.68g(150meq) 新鲜蒸馏的异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 加入到反应器内。用氮气吹扫反应器并在搅拌下将其加热至 45° C 并且随后加入 0.30g 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)。将反应器密封并且保持氮气的正向流动。发生放热,之后将反应混合物冷却并在 55° C 下搅拌 2 小时。达到放热之后,将 248.00g(150meq) 干燥的 KF6002A 在 55° C 下加入到反应器内并且随后加入 100 μ L 的 DBTDL。将反应器搅拌 4 小时。停止加热并使反应器冷却过夜。停止氮气吹泡并在适度搅拌下使反应器通大气 30 分钟。形成具有三个聚硅氧烷链段的羟基封端的聚硅氧烷, HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH。

[0193] 对于 80% 烯类官能化聚硅氧烷,将 18.64g(120meq) 的甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯 (IEM) 同 100 μ L 的 DBTDL 一起加入到反应器内。将反应器搅拌 24 小时,并且随后将产物倾析出来并在冷藏情况下保存。为了制备各种百分含量的烯类官能化聚硅氧烷,根据下面表 1 使用各种用量的 IEM。

[0194] 表 1

[0195]

	% 烯类官能化聚硅氧烷	IEM 重量
A-1.1	60%	13.98g(90meq)
A-1.2	70%	16.31g(105meq)
A-1.3	80%	18.64g(120meq)
A-1.4	100%	23.30g(150meq)

[0196] A-2. 100% (完全) 烯类官能化聚硅氧烷:

[0197] 将 1 升反应容器抽真空过夜以除去水分,并用干燥的氮气破坏真空。将 75.00g(75meq) 干燥的 KF6001A 加料至反应器内,并且在高度真空下在 60° C 下干燥 8 小时,并且随后将 23.30g(150meq) 的 IEM 在氮气下加入到反应器内。在搅拌 30 分钟之后,将 0.2g 的 DBTDL 加入到混合物中。在 25±3° C 下将反应器搅拌约 4 小时,并且随后将产物倾析出来并在冷藏情况下保存。

[0198] 实施例 3

[0199] 该实施例说明聚二硅氧烷烯类官能化的百分数对透镜制剂粘度的影响,所述聚二硅氧烷用于制备预聚物,而该预聚物用于制备透镜制剂。

[0200] B-1. 合成两亲性支化共聚物

[0201] 将 1-L 夹套反应器装上 500-mL 加料漏斗、高架搅拌、具有氮气 / 真空入口适配器的回流冷凝器、温度计和取样适配器。将 48.55g 实施例 2, A-1 中制备的部分烯类官能化聚硅氧烷 (PDMS) 加料至反应器中。将 PDMSA-1.1 在低于 1 毫巴的真空下于室温下脱气 30 分钟。脱气完成之后,使反应器充满氮气用以进一步处理。将由 26.06g 的 N, N- 二甲基丙烯

酰胺 (DMA)、23.14g 的 (三 (三甲基甲硅烷基)) 甲硅烷氧基丙基)- 丙烯酰胺 (TRIS-Am) 和 350g 的醋酸乙酯构成的单体溶液加料至 500-mL 加料漏斗中, 随后在 100 毫巴的真空下于室温下脱气 10 分钟并且随后再充满氮气气体。在相同条件下使单体溶液脱气另外两次循环。然后将单体溶液加料至反应器内。将反应混合物在搅拌下加热至 64° C。在加热的同时, 将由 1.75g 的巯基乙醇 (链转移剂, CTA) 和 0.30g 的偶氮异丁腈 (引发剂) 和 50g 的醋酸乙酯构成的溶液加料至加料漏斗中, 随后进行与单体溶液相同的脱气工艺。当反应器温度达到 64° C 时, 也将引发剂 /CTA 溶液加入到反应器内。反应在 64° C 下进行 6 小时。完成共聚之后, 将反应器温度冷却至室温。

[0202] B-2. 合成两亲性支化预聚物

[0203] 将以上 (B-1) 制备的共聚物溶液通过加入 4.52g 的 IEM (或表 2 中所示用量) 和 0.15g 的 DBTDL 烯类官能化以形成两亲性支化预聚物。将该混合物在室温下在密封条件下搅拌 12 小时。然后采用 100ppm 的 hydroxy-tetramethylene piperonyloxy 使所制备预聚物稳定化。在将反应溶剂交换为 1-丙醇之后, 该溶液准备用于配制。采用如表 2 中所示各种 % 烯类官能化聚硅氧烷、CTA 水平和 IEM 的各种组合制备各种两亲性支化预聚物。

[0204] 表 2

[0205]

两亲性支化预聚物	% 烯类官能化聚硅氧烷	CTA%	IEM
B-2a	实施例 2、A-1.1 (60%)	1.75%	4.52g
B-2b	实施例 2、A-1.2 (70%)	1.75%	4.35g
B-2c	实施例 2、A-1.3 (80%)	1.75%	4.17g
B-2d	实施例 2、A-1.4 (100%)	1.75%	3.83g
B-2e	实施例 2、A-1.1 (60%)	1.25%	3.43g
B-2f	实施例 2、A-1.2 (70%)	1.25%	3.25g
B-2g	实施例 2、A-1.3 (80%)	1.25%	3.08g

[0206] B-3 : 制备透镜制剂

[0207] 透镜制剂通过将表 3 中所示的上面 (B-2a 至 B-2g) 制备的两亲性支化预聚物和其它组份溶解制备。各配制剂中的其它成分包括 1.0% 的 DC1173 (**DAROCUR®** 1173)、0.75% 的 DMPC (1,2-二肉豆蔻酰基-sn-甘油-3-磷酸胆碱, 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine) 和 23.25% 的 1-PrOH (1-丙醇)。采用 330nm 滤光器使用强度为 16mW/cm² 的 UV 辐射 (采用 ESE UVLOG 测量) 研究所制备的透镜制剂的光流变学并且也列于表 3 中。

[0208] 表 3

[0209]

透镜制剂			光流变学		
两亲性支化 预聚物	DMA	TRIS-Am*	固化时间, 秒	G', kPa	粘度, mPa.s
65%的 B-2a	5.3%	4.7%	19	90	1020
65%的 B-2b	5.3%	4.7%	17	100	1850
65%的 B-2c	5.3%	4.7%	16	110	2720
65%的 B-2d	5.3%	4.7%	16	90	3150
65%的 B-2e	5.3%	4.7%	15	100	2100
65%的 B-2f	5.3%	4.7%	14	105	3280
65%的 B-2g	5.3%	4.7%	16	105	5900

[0210] *(三(三甲基甲硅烷基)甲硅烷氧基丙基)-丙烯酰胺 (TRIS-Am)

[0211] 实施例 4

[0212] C-1:合成两亲性支化共聚物

[0213] 将 4-L 夹套反应器装上高架搅拌、具有氮气/真空入口适配器的回流冷凝器、温度计和取样适配器。将 78.35g 实施例 2, A-1.3 中制备的部分烯类官能化聚硅氧烷和 8.71g 的实施例 2, A-2 的混合物加料至 4-L 反应器内并且随后在真空少于 10 毫巴下于室温下脱气 30 分钟。脱气之后,使反应器充满氮气用以进一步处理。将由 52.51g 的 DMA、56.65g 的 TRIS-Am 和 390g 的环己烷构成的单体溶液转移到反应器内。将最终的混合物在 100 毫巴下脱气 5 分钟并且随后再充满氮气气体。所述脱气循环重复 4 次。然后将反应混合物在搅拌下加热至 64° C,随后加入脱气的由 0.60g 的 V-601(二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯,购自 WAKO Specialty Chemicals)、7.50g 的巯基乙醇 (CTA) 和 10g 的 THF 构成的引发剂/链转移剂溶液。共聚在 64° C 下在氮气下进行总共 6 小时。完成反应之后,将反应器温度冷却至室温。

[0214] C-2. 合成两亲性支化预聚物

[0215] 将以上 (C-1) 制备的共聚物溶液通过加入 7.50g 的 IEM 和 0.21g 的 DBTDL 烯类官能化以形成两亲性支化预聚物,随后将其中室温下在密封干燥条件下搅拌 48 小时。然后采用 100ppm 的 hydroxy-tetramethylenepiperonyloxy 使所制备预聚物稳定化。在进行蒸发反应溶剂并添加 1-丙醇的重复工艺以采用 1-丙醇代替反应溶剂之后,该溶液准备用于配制。

[0216] C-3:透镜制剂和光流变学

[0217] 将以上 (C-3) 制备的两亲性支化预聚物采用表 4 中所列最终组成配制。

[0218] 采用 330nm 滤光器使用强度为 16mW/cm² 的 UV 辐射 (采用 ESE UV LOG 测量) 研究所制备制剂的光流变学。

[0219] 表 4

[0220]

制剂						光流变学		
Lot#	C-2	DMA	DC1173	DMPC	1-PrOH	固化时间 (s)	G', kPa	粘度, mPa.s
C-3.1	69%	6%	1.0%	0.75%	23.25%	19	115	3200
C-3.2	70%	5%	1.0%	0.75%	23.25%	21	114	3400

[0221] DMPC :1, 2- 二肉豆蔻酰基 -sn- 甘油 -3- 磷酸胆碱 ;

[0222] DC1173 :Darocur1173

[0223] C-4 :透镜制备和表征

[0224] 接触透镜通过由以上 (C-3.1 和 C-3.2) 制备的透镜制剂在可再利用的模具 (类似于美国专利 7, 384, 590 和 7, 387, 759 中图 1-6 中所示模具 (图 1-6)) 中铸塑制备。模具包括由 CaF₂ 制造的凹形半模和由 PMMA 制造的凸形半模。UV 辐射源为在强度为约 4mW/cm² (采用 ESE UV LOG 测量) 的具有 WG335+TM297 截止滤光器的 Hamamatsu 灯。采用 UV 辐射辐照模具中的透镜制剂约 25 秒。所制备的透镜采用异丙醇抽提, 在纯水中清洗, 通过将透镜浸入 PAA 的 1-PrOH 溶液 (0.1 重量 %, pH2.5) 中用聚丙烯酸 (PAA) (M. W. :450kDa, 购自 Lubrizol) 涂覆, 并且随后用纯水水合。将经涂覆的透镜在含有磷酸盐缓冲盐水的透镜包装内包装并高压釜处理。氧气渗透性 (Dk_{表观} 和 Dk_c) 和离子渗透性 (IP) 根据实施例 1 中所述方法测定。透镜的性能、Dk (barrer)、IP (相对于 Alsacon)、弹性模量 (E')、断裂伸长率 (EtB) 和含水量 (重量 %) 列于表 5 中。

[0225] 表 5

[0226]

Lot#	E' (MPa)	EtB (%)	Dk _{表观}	Dk _c [#]	IP	水 %
C-3.1	0.68	260%	83 ¹	136	5.1	34.0%
C-3.2	0.67	260%	86 ²	143	4.2	31.9%

[0227] 1. 平均透镜厚度 :113 μ m。

[0228] 2. 平均透镜中心厚度 :115 μ m。

[0229] # 将平均透镜中心厚度为 80 μ m 的 Lotrafilcon B 透镜用作参比透镜并且参比透镜的固有 Dk 为 110barrer。

[0230] 实施例 5

[0231] D-1. 合成两亲性支化共聚物

[0232] 将 1-L 夹套反应器装上 500-mL 加料漏斗、高架搅拌、具有氮气 / 真空入口适配器的回流冷凝器、温度计和取样适配器。将 45.60g 实施例 2, A-1.3 中制备的部分烯类官能化聚硅氧烷加料至反应器中并随后使其在低于 1 毫巴的真空下于室温下脱气 30 分钟。脱气之后, 使反应器充满氮气用以进一步处理。将由 0.65g 的甲基丙烯酸羟乙基酯 (HEMA)、25.80g 的 DMA、27.80g 的 3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基甲基丙烯酸酯 (TRIS) 和 279g 的醋酸乙酯构成的单体溶液加料至 500-mL 加料漏斗中, 随后在 100 毫巴的真空下于室温下脱气 10 分钟并且随后再充满氮气气体。单体溶液采用相同条件脱气另外两次循环。

然后将单体溶液加料至反应器内。将反应混合物在搅拌下加热至 67° C。在加热的同时，将由 1.50g 的巯基乙醇 (CTA) 和 0.26g 的偶氮异丁腈 (引发剂) 和 39g 的醋酸乙酯构成的溶液加料至加料漏斗中，随后进行与单体溶液相同的脱气工艺。当反应器温度达到 67° C 时，也将引发剂 /CTA 溶液加入到反应器内。反应在 67° C 下进行 8 小时。完成共聚之后，将反应器温度冷却至室温。

[0233] D-2. 合成两亲性支化预聚物

[0234] 将以上 (D-1) 制备的共聚物溶液通过在 0.21g 的 DBTDL 的存在下加入 4.45g 的 IEM (或所需摩尔当量的甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯) 烯类官能化以形成两亲性支化预聚物。将该混合物在室温下在密封条件下搅拌 24 小时。然后在将溶液浓缩至 200g (~50%) 并通过 1 μm 孔径的滤纸过滤之前采用 100ppm 的 hydroxy-tetramethylene piperonyloxy 使所制备的大分子单体稳定化。通过在真空炉内在 80° C 下除去溶剂测量固含量。在将反应溶剂交换为 1-丙醇之后，将该溶液进一步浓缩至所需浓度并准备用于制备透镜制剂。

[0235] D-3. 透镜制剂的制备和光流变学

[0236] 制备透镜制剂以具有如下组成: 72 重量% 的以上制备的预聚物 D2; 6 重量% 的 DMA; 1 重量% 的 DC1173; 0.75 重量% 的 DMPC; 和 20.25 重量% 的 1-PrOH。使用具有刚好置于样品之前的 330nm 长通截止滤光器 (long pass cutoff filter) 的 Hamamatsu 灯研究光流变学。使用具有 297nm 截止滤光器的 ESE UV LOG 测量强度 (16mW/cm²)，将长通滤光器置于样品之前用以使制剂固化。光流变学研究的结果为: 固化时间约 12 秒、G' 为 165kPa 和粘度为 5550mPa·s。

[0237] D-4: 透镜表征

[0238] 接触透镜由透镜制剂 D3 铸塑、用异丙醇抽提、用水清洗、用 PAA 涂覆、在水中水合、在透镜包装内包装 / 高压釜处理，并且根据实施例 4 中所述方法表征。获得的透镜具有如下特征: E' = 0.75MPa; EtB% = 212; Dk_{表面} = 95 (对于平均中心厚度为 119 μm 的透镜而言); Dk_c = 172 (使用 LotrafilconB 透镜作为参比透镜，平均中心厚度为 81 μm 并且固有 Dk 为 110); IP = 3.6; 水 % = 29.0。

[0239] 实施例 6

[0240] E-1: 合成 UV- 吸收两亲性支化共聚物

[0241] 将 1-L 夹套反应器装上 500-mL 加料漏斗、高架搅拌、具有氮气 / 真空入口适配器的回流冷凝器、温度计和取样适配器。将 45.98g 实施例 2, A-1.3 中制备的部分烯类官能化聚硅氧烷加料至反应烧瓶中并随后使其在低于 1 毫巴的真空下于室温下脱气约 30 分钟。将通过混合 0.51g 的 HEMA、25.35g 的 DMA、1.38g 的 Norbloc 甲基丙烯酸酯、26.03g 的 TRIS 和 263g 的醋酸乙酯制备的单体溶液加料至 500-mL 加料漏斗中，随后在 100 毫巴的真空下于室温下脱气 10 分钟并且随后再充满氮气气体。单体溶液采用相同条件脱气另外两次循环。然后将单体溶液加料至反应器内。将反应混合物在充分搅拌下加热至 67° C。在加热的同时，将由 1.48g 的巯基乙醇 (链转移剂, CTA) 和 0.26g 的偶氮异丁腈 (引发剂) 和 38g 的醋酸乙酯构成的溶液加料至加料漏斗中，随后进行与单体溶液相同的脱气工艺。当反应器温度达到 67° C 时，也将引发剂 /CTA 溶液加入到反应器内。反应在 67° C 下进行 8 小时。完成共聚之后，将反应器温度冷却至室温。

[0242] E-2: 合成 UV- 吸收两亲性支化预聚物

[0243] 将以上 (E-1) 制备的共聚物溶液通过在 0.15g 的 DBTDL 的存在下加入 3.84g 的 IEM (或所需摩尔当量的甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯) 烯类官能化以形成两亲性支化预聚物。将该混合物在室温下在密封条件下搅拌 24 小时。然后在将溶液浓缩至 200g (~50%) 并通过 1 μ m 孔径的滤纸过滤之前采用 100ppm 的 hydroxy-tetramethylene piperonyloxy 使所制备的大分子单体稳定化。通过蒸发和稀释的重复循环将反应溶剂交换为 1-丙醇之后, 该溶液可用于配制。通过在真空炉内于 80° C 下除去溶剂测量固含量。

[0244] E-3: 制备透镜制剂和光流变学

[0245] 制备透镜制剂以具有如下组成: 71 重量% 的以上制备的预聚物 E2; 4 重量% 的 DMA; 1 重量% 的 TPO; 0.75 重量% 的 DMPC; 和 23.25 重量% 的 1-PrOH。使用具有恰置于样品之前的 330nm 和 388nm 长通截止滤光器叠的 Hamamatsu 灯研究光流变学。使用 IL1700 检测器测量强度 (4.6mW/cm²), 所述检测器使用具有购自 International light 的 297nm 截止滤光器的 SED005 传感器, 将长通滤光器置于样品之前用以使制剂固化。光流变学研究的结果为: 固化时间约 22 秒、G' 为 155kPa 和粘度为 2900mPa. s。

[0246] E-4: 透镜

[0247] 接触透镜由透镜制剂 E3 铸塑、用异丙醇抽提、用水清洗、用 PAA 涂覆、在水中水合、在透镜包装内包装 / 高压釜处理, 并且根据实施例 4 中所述方法表征。获得的透镜具有如下特征: E' = 0.72MPa; EtB 表征 % = 130; Dk_{表观} = 101 (对于平均中心厚度为 122 μ m 的透镜而言); Dk_c = 181 (使用 Lotrafalcon B 透镜作为参比透镜, 平均中心厚度为 80 μ m 并且固有 Dk 为 110); IP = 2.9; 水 % = 26.9; 和 UVA/UVB%T = 4.3/0.09。

[0248] 实施例 7

[0249] A: 合成 80% 烯类官能化扩链聚硅氧烷

[0250] 将 KF-6001A (购自 Shin-Etsu 的 α , ω -二(2-羟基乙氧基丙基)-聚二甲基硅氧烷, Mn=2000) 和 KF-6002A (购自 Shin-Etsu 的 α , ω -二(2-羟基乙氧基丙基)-聚二甲基硅氧烷, Mn=3400) 分别在高真空下在单颈烧瓶内于约 60° C 下干燥 12 小时 (或过夜)。KF-6001A 和 KF-6002A 的 OH 摩尔当量重量通过羟基基团的滴定确定并且用于计算用于合成的毫摩尔当量。

[0251] 将 1 升反应容器抽真空过夜以除去水分, 并用干燥的氮气破坏真空。将 75.00g (75meq) 干燥的 KF6001A 加料至反应器内, 并且随后将 16.68g (150meq) 新鲜蒸馏的 IPDI 加入到反应器内。用氮气吹扫反应器并在搅拌下将其加热至 45° C 并且随后加入 0.30g 的 DBTDL。将反应器密封并且保持氮气的正向流动。发生放热, 之后将反应混合物冷却并在 55° C 下搅拌 2 小时。达到放热之后, 将 248.00g (150meq) 干燥的 KF6002A 在 55° C 下加入到反应器内并且随后加入 100 μ L 的 DBTDL。将反应器搅拌 4 小时。停止加热并使反应器冷却过夜。停止氮气吹泡并在适度搅拌下使反应器通大气 30 分钟。形成具有三个聚硅氧烷链段的羟基封端的扩链聚硅氧烷, HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH (或 HO-CE-PDMS-OH)。

[0252] 对于 80% 烯类官能化聚硅氧烷, 将 18.64g (120meq) 的 IEM 同 100 μ L 的 DBTDL 一起加入到反应器内。将反应器搅拌 24 小时, 并且随后将产物 (80% IEM 封端 CE-PDMS) 倾析出来并在冷藏情况下保存。

[0253] B: 合成非 UV- 吸收两亲性支化聚硅氧烷预聚物

[0254] 将 1-L 夹套反应器装上 500-mL 加料漏斗、高架搅拌、具有氮气 / 真空入口适配器的回流冷凝器、温度计和取样适配器。将 45.6g 的上面制备的 80%IEM 封端的 CE-PDMS 加料至反应器中并将其密封。将 0.65g 的羟乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)、25.80g 的 DMA、27.80g 的 (三(三甲基甲硅烷基)-甲硅烷氧基丙基)甲基丙烯酸酯 (TRIS) 在 279g 的醋酸乙酯中的溶液加料至加料漏斗中。将反应器在 <1 毫巴下于 RT 下采用高真空泵脱气 30 分钟。将单体溶液在 100 毫巴和 RT 下脱气 10 分钟三次循环,在脱气循环之间用氮气破坏真空。然后将单体溶液加料至反应器内,并且随后搅拌反应器混合物并将其加热至 67° C。在加热的同时,将溶解在 39g 醋酸乙酯的 1.50g 的巯基乙醇(链转移剂,CTA)和 0.26g 的偶氮异丁腈的溶液加料至加料漏斗中并在 100 毫巴、RT 下脱氧 10 分钟。当反应器温度达到 67° C 时,也将引发剂 /CTA 溶液加入到反应器内的 PDMS/ 单体溶液中。使反应进行 8 小时,并且随后停止加热并使反应器温度在 15 分钟内达到室温。

[0255] 然后将所得到的反应混合物虹吸到具有密封盖的干燥的单颈烧瓶内,并且加入 4.452g 的 IEM 与 0.21g 的 DBTDL。将混合物在室温下搅拌 24 小时,形成非 UV- 吸收两亲性支化聚硅氧烷预聚物。向所述混合物溶液中加入 100 μ L 在醋酸乙酯中的 hydroxy-tetramethylene piperonyloxy 溶液 (2g/20mL)。然后将溶液使用旋转蒸发器在 30° C 下浓缩至 200g (~ 50%) 并通过 1 μ m 孔径的滤纸过滤。将溶剂交换为 1- 丙醇之后,将该溶液进一步浓缩至所需浓度。

[0256] C. 合成 UV- 吸收两亲性支化聚硅氧烷预聚物

[0257] 将 1-L 夹套反应器装上 500-mL 加料漏斗、高架搅拌、具有氮气 / 真空入口适配器的回流冷凝器、温度计和取样适配器。将 45.98g 上面制备的 80%IEM 封端的 CE-PDMS 加料至反应器中并将其密封。将 0.512g 的 HEMA、25.354g 的 DMA、1.38g 的 Norbloc 甲基丙烯酸酯、26.034g 的 TRIS 在 263g 的醋酸乙酯中的溶液加料至加料漏斗中。将反应器在 <1 毫巴下于 RT 下采用高真空泵脱气 30 分钟。将单体溶液在 100 毫巴和 RT 下脱气 10 分钟三次循环,在脱气循环之间用氮气破坏真空。然后将单体溶液加料至反应器内,并且随后搅拌反应器混合物并将其加热至 67° C。在加热的同时,将溶解在 38g 的醋酸乙酯中的 1.480g 的巯基乙醇(链转移剂,CTA)和 0.260g 的偶氮异丁腈的溶液加料至加料漏斗中并在 100 毫巴、RT 下脱氧 10 分钟。当反应器温度达到 67° C 时,也将引发剂 /CTA 溶液加入到反应器内的 PDMS/ 单体溶液中。使反应进行 8 小时,并且随后停止加热并使反应器温度在 15 分钟内达到室温。

[0258] 然后将所得到的反应混合物虹吸到具有密封盖的干燥的单颈烧瓶内,并且加入 3.841g 的丙烯酸异氰酸酯基乙基酯与 0.15g 的 DBTDL。将混合物在室温下搅拌 24 小时,形成 UV- 吸收两亲性支化聚硅氧烷预聚物。向所述混合物溶液中加入 100 μ L 在醋酸乙酯中的 hydroxy-tetramethylenepiperonyloxy 溶液 (2g/20mL)。然后将溶液使用旋转蒸发器在 30° C 下浓缩至 200g (~ 50%) 并通过 1 μ m 孔径的滤纸过滤。将溶剂交换为 1- 丙醇之后,将该溶液进一步浓缩至所需浓度。

[0259] D-1 :具有 UV- 吸收聚硅氧烷预聚物的透镜制剂

[0260] 在 100mL 琥珀色瓶中,加入 4.31g 大分子单体溶液(其为由以上通过重复稀释 1- 丙醇蒸发循环制备的大分子单体溶液制备的在 1- 丙醇中的 82.39% 的溶液)。在 20mL 小瓶中,将 0.081g 的 TPO 和 0.045g 的 DMPC 溶解在 10g 的 1- 丙醇中并且随后将其转移至

大分子单体溶液。在使用旋转蒸发器在 30° C 下将混合物浓缩至 5.64g 之后,加入 0.36g 的 DMA 并在室温下使制剂均化。获得 6g 的透明透镜制剂 D-1。

[0261] D-2:具有 UV-吸收聚硅氧烷预聚物的透镜制剂 (4%DMA)

[0262] 在 100mL 琥珀色瓶中,加入 24.250g 的大分子单体溶液 (在醋酸乙酯中 43.92%)。在 50mL 小瓶中,将 0.15g 的 TPO 和 0.75g 的 DMPC 溶解在 20g 的 1-丙醇中并且随后将其转移至大分子单体溶液。使用旋转蒸发器在 30° C 下将 20g 的溶剂脱出,之后添加 20g 的 1-丙醇。两次循环之后,将混合物浓缩至 14.40g。将 0.6g 的 DMA 加入到所述混合物中并且在室温下使制剂均化。获得 15g 的透明透镜制剂 D-2。

[0263] D-3:具有 UV-吸收聚硅氧烷预聚物的透镜制剂 (2%DMA/2%HEA)

[0264] 在 100mL 琥珀色瓶中,加入 24.250g 的大分子单体溶液 (在醋酸乙酯中 43.92%)。在 50mL 小瓶中,将 0.15g 的 TPO 和 0.75g 的 DMPC 溶解在 20g 的 1-丙醇中并且随后将其转移至大分子单体溶液。使用旋转蒸发器在 30° C 下将 20g 的溶剂脱出,之后添加 20g 的 1-丙醇。两次循环之后,将混合物浓缩至 14.40g。将 0.3g 的 DMA 和 0.3g 的 HEA 加入到所述混合物中并且在室温下使制剂均化。获得 15g 的透明透镜制剂 D-3。

[0265] 实施例 8

[0266] E:改性 PAE 涂料聚合物的共价连接

[0267] 含有胺基基团、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐 (APMAA-HCl) 或 N-(2-氨基乙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐 (AEMAA-HCl) 的单体购自 Polysciences 并直接使用。聚(酰胺基胺表氯醇)(PAE)作为水溶液购自 Ashland 并直接使用。购自 Polysciences 的聚(丙烯酰胺-共聚-丙烯酸)(聚(AAm-共聚-AA)(90/10)、购自 Laysan Bio 的 mPEG-SH 和购自 NOF 的聚(MPC-共聚-AeMA)(即,甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, MPC)和甲基丙烯酸氨基乙基酯(AeMA)的共聚物)直接使用。

[0268] 将 APMAA-HCl 单体溶解在甲醇中并添加到透镜制剂 D-1、D-2 和 D-3(实施例 7 所制备)中以获得 1wt% 浓度。

[0269] 反应性的包装盐水通过将表 6 中所列各组份与适合的缓冲剂盐一起溶解在 DI 水中制备。加热的预处理之后,使盐水冷却至室温并且随后使用 0.2 μm 的 PES 过滤器过滤。

[0270] 表 6

[0271]

包装盐水样品	1	2	3	4	5
pH	7.4	7.4	7.4	8	8
PAE	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
聚(AAm-共聚-AA) (90/10)	0.07%	0.2%	--	--	--
mPEG-SH、Mw=2000	--	--	0.3%	--	--
mPEG-SH、Mw=10000	--	--	--	0.2%	--
聚(MPC-共聚-AeMA) (90/10)	--	--	--	--	0.2%
预反应条件	70°C, 4h	70°C, 4h	45°C, 4h	45°C, 4h	65°C, 2h

[0272] 通过添加 APMAA-HCl 单体 (APMAA-HCl 在甲醇中的存储溶液) 使实施例 7 中制备的透镜制剂 D-1、D-2 和 D3 改性。使 DSM 透镜在 $16\text{mW}/\text{cm}^2$ 下采用 330nm 滤光器固化, 同时使 LS 透镜在 $4.6\text{mW}/\text{cm}^2$ 下采用 380nm 滤光器固化。

[0273] DSM 透镜. 使聚丙烯透镜模具的凹形部分填充约 75 毫升如上制备的透镜制剂, 并且采用聚丙烯模具的凸形部分 (基础曲线模具) 关闭模具。通过采用 UV 辐射源 (在强度为约 $16\text{mW}/\text{cm}^2$ 下具有 330nm 截止滤光器的 Hamamatsu 灯) 使闭合的模具固化约 5 分钟获得接触透镜。

[0274] LS 透镜. LS 透镜通过由如上制备的透镜制剂在可再利用的模具 (类似于美国专利 7,384,590 和 7,387,759 中图 1-6 中所示模具 (图 1-6)) 中铸塑制备。模具包括由石英 (或 CaF_2) 制造的凹形半模和由玻璃 (或 PMMA) 制造的凸形半模。UV 辐射源为在强度为约 $4.6\text{mW}/\text{cm}^2$ 下具有 380nm 截止滤光器的 Hamamatsu 灯。采用 UV 辐射辐照模具中的透镜制剂约 30 秒。

[0275] 采用 APMAA-HCl 改性的透镜制剂 D-1 (实施例 7) 根据以上所述的 DSM 和 LS 法固化, 同时根据以上所述的 LS 法使透镜制剂 D-2 或 D-3 (实施例 7) 固化。

[0276] 将模制的透镜在甲乙酮中抽提、水合并且在表 6 中所述的盐水之一中包装。将透镜置于含有 0.6mL 的 IPC 盐水 (盐水的一半在插入透镜之前加入) 的聚丙烯透镜包装壳中。然后将护罩 (blister) 采用金属箔密封并在 121°C 下高压釜处理 30 分钟。

[0277] 透镜表面的评价表明所有的测试透镜不具有碎片粘连。当在暗视野显微镜下观察时, 在手指间揉搓透镜之后开裂线不可见。

[0278] 测量透镜表面润湿性 (WBUT)、润滑性和接触角并将结果列于表 7 中。

[0279] 表 7

[0280]

用于制备透镜的透镜制剂	盐水 ⁱ	WBUT (秒)	润滑性	接触角[°]
作为对比的 D1 (不存在 APMAA)	1	0	4-5	114
	3	0	4	119
D1 和 1% APMAA	1	10	0-1	104
	3	2	0-1	99
作为对比的 D2 (不存在 APMAA)	1	0	4-5	115
	3	0	3	107
	4	0 ²	3-4 ²	116 ²
D2 和 1% APMAA	1	5	2-3	90
	3	6	1	95
	4	5-10 ²	3 ²	106 ²
作为对比的 D3 (不存在 APMAA)	1	1 ²	3-4 ²	105 ²
	2	5 ²	3-4 ²	94 ²
	3	0 ²	3 ²	112 ²
	4	12 ²	3 ²	36 ²
	5	4 ²	3 ²	102 ²
D3 和 1% APMAA	1	0 ²	4 ²	103 ²
	2	9 ²	3-4 ²	97 ²
	3	14 ²	2-3 ²	91 ²
	4	15 ²	3 ²	54 ²
	5	13 ²	2 ²	69 ²

[0281] 1. 数字为表 5 中所示包装盐水的数字。

[0282] 2. LS 透镜。

[0283] 如果不另外指出,所测试的透镜根据 DSM 法制备。以 0-4 的定性尺度衡量评价润滑性,其中数字越低表明润滑性越大。通常,透镜表面性能在施涂包装中的涂料之后有一些改善。

[0284] 实施例 9

[0285] 透镜使用向其中添加 APMAA 单体至浓度为 1% 的透镜制剂 D-2(实施例 7) 制造。LS 透镜通过由如上制备的透镜制剂在可再利用的模具(类似于美国专利 7,384,590 和 7,387,759 中图 1-6 中所示模具(图 1-6)) 中铸塑制备。模具包括由玻璃制造的凹形半模和由石英制造的凸形半模。UV 辐射源为在强度为约 4.6mW/cm² 下具有 380nm 截止滤光器的 Hamamatsu 灯。采用 UV 辐射辐照模具中的透镜制剂约 30 秒。

[0286] 铸塑的透镜采用甲乙酮(MEK) 抽提、在水中清洗、通过将透镜浸入 PAA 的丙醇溶液(0.0044 重量%,采用甲酸酸化至约 pH2.5) 中用聚丙烯酸(PAA) 涂覆和在水中水合。

[0287] IPC 盐水由含有约 0.07%PAAm-PAA 和足够的 PAE 的组合物在预反应条件为约 60° C8 小时下制备以提供初始 azetidinium 含量为约 8.8 毫摩尔当量/升(~0.15%PAE)。然后将 10ppm 过氧化氢加入到 IPC 盐水中以抑制生物负荷量增长并且 IPC 盐水使用 0.22

微米聚醚砜 [PES] 隔膜过滤器过滤。将透镜置于具有 0.6mL IPC 盐水（盐水的一半在插入透镜之前加入）的聚丙烯透镜包装壳内。然后将护罩采用金属箔密封并在 121° C 下高压釜处理 30 分钟。

[0288] 透镜表面的评价表明所有的测试透镜不具有碎片粘连。当在暗视野显微镜下观察时，在手指间揉搓透镜之后开裂线不可见。透镜表面润湿性 (WBUT) 大于 10 秒，润滑性评价为“1”，并且接触角近似 20°。

[0289] 实施例 10

[0290] 合成 UV- 吸收两亲性支化共聚物

[0291] 将 1-L 夹套反应器装上 500-mL 加料漏斗、高架搅拌、具有氮气 / 真空入口适配器的回流冷凝器、温度计和取样适配器。将 89.95g 的实施例 2, A-1.3 中制备的部分烯类官能化聚硅氧烷加料至反应器中并且随后在低于 1 毫巴的真空下于室温下脱气约 30 分钟。将通过混合 1.03g 的 HEMA、50.73g 的 DMA、2.76g 的 Norbloc 甲基丙烯酸酯、52.07g 的 TRIS 和 526.05g 的醋酸乙酯制备的单体溶液加料至 500-mL 加料漏斗中，随后在 100 毫巴的真空下于室温下脱气 10 分钟并且随后再充满氮气气体。在相同条件下使单体溶液脱气另外两次循环。然后将单体溶液加料至反应器内。将反应混合物在适度搅拌下加热至 67° C。在加热的同时，将由 2.96g 的巯基乙醇（链转移剂，CTA）和 0.72g 的二甲基 2, 2'-偶氮二（2-甲基丙酸酯）（V-601- 引发剂）和 76.90g 的醋酸乙酯构成的溶液加料至加料漏斗中，随后进行与单体溶液相同的脱气工艺。当反应器温度达到 67° C 时，也将引发剂 / CTA 溶液加入到反应器内。反应在 67° C 下进行 8 小时。完成共聚之后，将反应器温度冷却至室温。

[0292] 合成 UV- 吸收两亲性支化预聚物

[0293] 将以上制备的共聚物溶液通过在 0.50g 的 DBTDL 的存在下加入 8.44g 的 IEM（或所需摩尔当量用量的甲基丙烯酸 2- 异氰酸酯基乙基酯）烯类官能化以形成两亲性支化预聚物。将该混合物在室温下在密封条件下搅拌 24 小时。然后在将溶液浓缩至 200g（~50%）并通过 1 μ m 孔径滤纸过滤之前采用 100ppm 的 hydroxy-tetramethylene piperonyloxy 使所制备预聚物稳定化。在通过蒸发和稀释的重复循环将反应溶剂交换为 1- 丙醇之后，该溶液准备用于配制。经在真空炉内于 80° C 下除去溶剂测量固含量。

[0294] 制备透镜制剂

[0295] 制备透镜制剂以具有如下组成：71 重量 % 的以上制备的预聚物；4 重量 % 的 DMA；1 重量 % 的 TP0；1 重量 % 的 DMPC；1 重量 % 的 Brij52（购自），和 22 重量 % 的 1-PrOH。

[0296] 透镜制备

[0297] 接触透镜通过由以上制备的透镜制剂在可再利用的模具（类似于美国专利 7,384,590 和 7,387,759 中图 1-6 中所示模具（图 1-6））中铸塑在 UV 辐射的空间限制下制备。模具包括由玻璃制造的凹形半模和由石英制造的凸形半模。UV 辐射源为在强度为约 4.6mW/cm² 下具有 380nm 截止滤光器的 Hamamatsu 灯。采用 UV 辐射辐照模具中的透镜制剂约 30 秒。

[0298] 铸塑的透镜采用甲乙酮抽提，在纯水中清洗，通过将透镜浸入 PAA 的丙醇溶液（0.004 重量 %，采用甲酸酸化至约 pH2.0）中用聚丙烯酸（PAA）涂覆，并且在水中水合。

[0299] IPC 盐水由含有约 0.07%PAAm-PAA 和足够的 PAE 的组合物在预反应条件为约 60° C 6 小时下制备以提供初始 azetidinium 含量为约 8.8 毫摩尔当量 / 升（~0.15%PAE）。

然后将 5ppm 过氧化氢加入到 IPC 盐水中以抑制生物负荷量增长并且 IPC 盐水使用 0.22 微米聚醚砜 [PES] 隔膜过滤器过滤。将透镜置于具有 0.6mL IPC 盐水（盐水的一半在插入透镜中之前加入）的聚丙烯透镜包装壳内。然后将护罩采用金属箔密封并在 121° C 下高压釜处理 30 分钟。

[0300] 透镜表征

[0301] 所获得的透镜具有如下特征： $E' \sim 0.82\text{MPa}$ ； $Dk_c \sim 159.4$ （使用 LotrafilconB 透镜作为参比透镜，平均中心厚度为 80 μm 并且固有 Dk 为 110）； $IP \sim 2.3$ ；水% ~ 26.9 ；和 UVA/UVB% $\sim 4.6/0.1$ 。