

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102662201 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201210152979. 5

C08G 77/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 12. 12

C08F 290/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/869, 812 2006. 12. 13 US

(62) 分案原申请数据

200780046325. 1 2007. 12. 12

(71) 申请人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 A·N·梅迪纳 D·A·史密斯

R·斯科特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51) Int. Cl.

G02B 1/04 (2006. 01)

G02C 7/04 (2006. 01)

C08J 3/28 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 41 页

(54) 发明名称

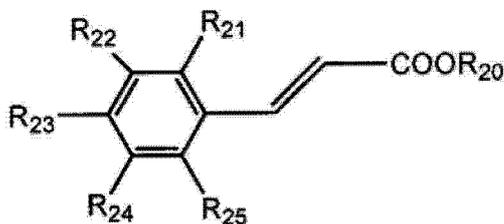
眼科器件基于光诱导逐步生长聚合的制备

(57) 摘要

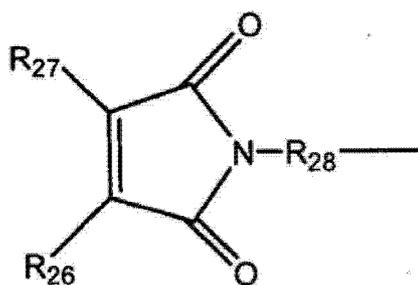
本发明提供了一种制造水凝胶接触透镜的新型透镜固化方法。该新型透镜固化方法基于光化诱导逐步生长聚合。本发明还提供了由本发明方法制备的水凝胶接触透镜和基于该新型透镜固化方法制造水凝胶接触透镜的流体组合物。此外, 本发明提供了能够经历光化诱导的逐步生长聚合而形成水凝胶接触透镜的预聚物。

1. 一种制备水凝胶接触透镜的方法,包括以下步骤:

(1) 获得流体组合物,其中该组合物包含至少一种第一预聚物,该预聚物具有多个各自能够经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基,其中第一增长基是通式 (IV) 的肉桂酸结构部分或通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基:



(IV)



(V)

其中 R_{20} - R_{25} 彼此独立地是氢、 C_1 - C_{10} 烯烃二价基团、 C_1 - C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 其中 R_{18} 是 C_1 - C_{10} 烯烃二价基团, X_1 是醚键 ($-O-$)、尿烷键 ($-N-$)、脲键、酯键、酰胺键或羰基, R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1 - C_{12} 氨基烷基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1 - C_{18} 羧基烷基、 C_1 - C_{18} 羟烷基、 C_1 - C_{18} 烷基烷氧基、 C_1 - C_{12} 氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 羧基烷氧基或 C_1 - C_{18} 羟基烷氧基, a 和 b 彼此独立地是 0 或 1, 条件是 R_{21} 或 R_{25} 是 $-NO_2$, 条件是 R_{20} - R_{25} 中仅一个或两个是二价基团; R_{26} 和 R_{27} 彼此独立地是氢或 C_1 - C_{10} 烷基且 R_{28} 是 C_1 - C_{10} 烯烃二价基团;

(2) 将所述流体组合物引入由模具形成的空腔,其中该模具具有第一半模和第二半模,第一半模具有限定接触透镜前表面的第一模塑表面,第二半模具有限定接触透镜后表面的第二模塑表面,其中所述第一和第二半模配置成彼此接收从而在所述第一和第二模塑表面之间形成空腔;和

(3) 将所述模具中的组合物光化辐射或热固化使所述至少一种第一预聚物交联而形成水凝胶接触透镜。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种第一预聚物由具有侧官能团或端官能团的共聚物通过将所述第一增长基共价连接到所述共聚物的侧官能团或端官能团上而获得,其中第一预聚物能够形成水凝胶材料。

3. 权利要求 2 的方法,其中具有侧官能团或端官能团的共聚物包含硅氧烷单元。

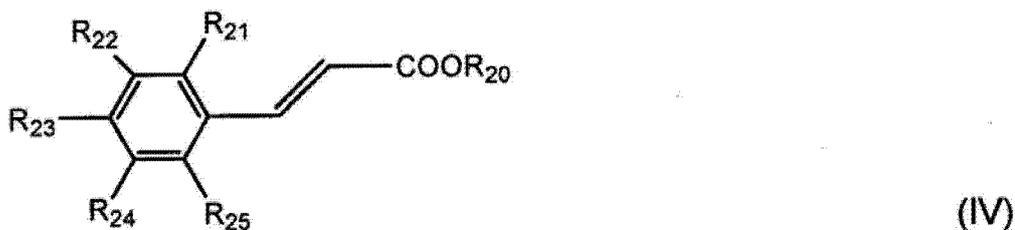
4. 权利要求 2 或 3 的方法,其中具有侧官能团或端官能团的共聚物选自: 乙烯醇与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物; 丙烯酸 C_3 - C_8 氨基烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物; 丙烯酸 C_3 - C_8 羟烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物; 甲基丙烯酸 C_4 - C_8 氨基烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物; 甲基丙烯酸 C_4 - C_8 羟烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物; C_3 - C_8 烷基丙烯酸与一种或多种乙烯

属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物； C_4-C_8 烷基甲基丙烯酸与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；含环氧基的丙烯酸酯单体与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；含环氧基的甲基丙烯酸酯单体与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；通过使包含 (a) 至少一种聚(氧化烯)二胺, (b) 任选地, 至少一种有机二-或多胺, (c) 任选地, 至少一种二异氰酸酯和 (d) 至少一种多异氰酸酯的混合物共聚获得的胺或异氰酸酯封端的聚脲；通过使包含 (a) 至少一种聚(氧化烯)二醇, (b) 任选地, 至少一种含二或多个羟基的有机化合物, (c) 任选地, 至少一种二异氰酸酯和 (d) 至少一种多异氰酸酯的混合物共聚获得的羟基-或异氰酸酯封端的聚氨酯；通过将含有至少一种含硅氧烷的乙烯属单体, 至少一种具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的含硅氧烷的大分子单体, 至少一种具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的含硅酮预聚物或它们的混合物的混合物共聚获得的含硅氧烷共聚物；和聚(二 C_{1-12} 烷基硅氧烷)与一种或多种共反应性单体的共聚物, 其中乙烯属单体是指具有烯属不饱和基团并可以光化聚合或热聚合的平均分子量小于 700 道尔顿的化合物, 且烯属不饱和基团是指含有至少一个 $>C=C<$ 基团的基团, 该 $>C=C<$ 基团直接地与羰基 ($-CO-$)、苯环、氮原子或氧原子连接。

5. 权利要求 4 的方法, 其中流体组合物包含具有多个丙烯酰基 $(CH_2=C(H)-CO-)$ 或甲基丙烯酰基 $(CH_2=C(CH_3)-CO-)$ 的第二预聚物。

6. 权利要求 4 的方法, 其中流体组合物基本上不含乙烯属单体和交联剂, 其中乙烯属单体是指具有烯属不饱和基团并可以光化聚合或热聚合的平均分子量小于 700 道尔顿的化合物, 且烯属不饱和基团是指含有至少一个 $>C=C<$ 基团的基团, 该 $>C=C<$ 基团直接地与羰基 ($-CO-$)、苯环、氮原子或氧原子连接。

7. 权利要求 4 的方法, 其中第一增长基是通式 (IV) 的肉桂酸结构部分:



其中 $R_{20}-R_{25}$ 如权利要求 1 中所定义。

8. 权利要求 4 的方法, 其中第一增长基是通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基:

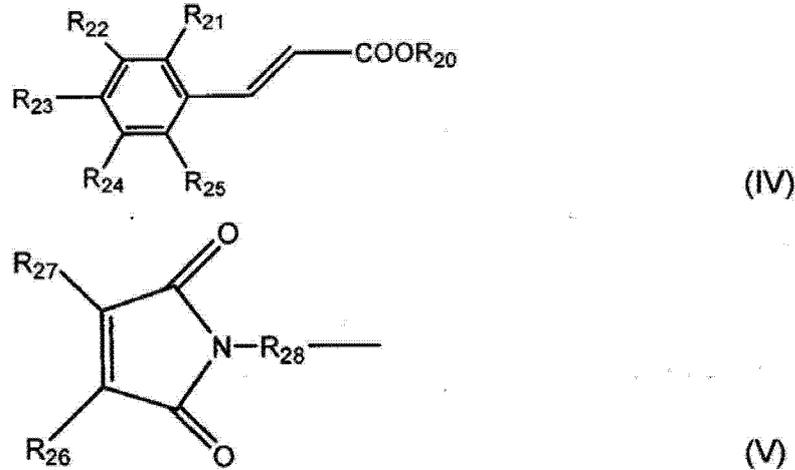


其中 $R_{26}-R_{28}$ 如权利要求 1 中所定义。

9. 权利要求 4 的方法, 其中模具是可再用模具, 以及用光化辐射的空间限制进行步骤 (3) 以使第一预聚物交联。

10. 一种软质水凝胶接触透镜,它通过根据权利要求 4 的方法获得。

11. 一种适合于制造软质水凝胶接触透镜的预聚物,包含多个通式 (IV) 的肉桂酸结构部分、多个通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基或它们的组合,



其中: R_{20} - R_{25} 彼此独立地是氢、 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团、 C_1 - C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 其中 R_{18} 是 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团, X_1 是醚键 ($-O-$)、尿烷键 ($-N-$)、脲键、酯键、酰胺键或羰基, R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1 - C_{12} 氨基烷基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1 - C_{18} 羧基烷基、 C_1 - C_{18} 羟烷基、 C_1 - C_{18} 烷基烷氧基、 C_1 - C_{12} 氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 羧基烷氧基或 C_1 - C_{18} 羟基烷氧基, a 和 b 彼此独立地是 0 或 1, 条件是 R_{21} 或 R_{25} 是 $-NO_2$, 条件是 R_{20} - R_{25} 中仅一个或两个是二价基团; R_{26} 和 R_{27} 彼此独立地是氢或 C_1 - C_{10} 烷基且 R_{28} 是 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团;

其中该预聚物能够在没有任何乙烯属单体和 / 或任何具有 2-8 个丙烯酰基或甲基丙烯酰基且分子量小于 700 道尔顿的化合物存在的情况下在光化辐射下交联而形成水凝胶材料,

其中乙烯属单体是指具有烯属不饱和基团并可以光化聚合或热聚合的平均分子量小于 700 道尔顿的化合物, 且烯属不饱和基团是指含有至少一个 $>C=C<$ 基团的基团, 该 $>C=C<$ 基团直接地与羰基 ($-CO-$)、苯环、氮原子或氧原子连接。

12. 权利要求 11 的预聚物, 其中预聚物由含侧官能团或端官能团的共聚物通过将通式 (IV) 的肉桂酸结构部分、通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基或它们的组合共价连接到该共聚物的侧官能团或端官能团上而获得。

眼科器件基于光诱导逐步生长聚合的制备

[0001] 本申请是申请号为 200780046325.1 的发明专利申请的分案申请,原申请的申请日为 2007 年 12 月 12 日,发明名称为“眼科器件基于光诱导逐步生长聚合的制备”。

[0002] 本发明涉及眼科器件,尤其是水凝胶接触透镜的制造方法。特别地,本发明涉及水凝胶接触透镜基于光诱导逐步生长聚合的铸塑方法。此外,本发明涉及可用于制造聚合物制品,优选眼科器件,更优选软质水凝胶接触透镜的可光化交联预聚物和组合物。

[0003] 背景

[0004] 已经付诸许多努力来开发具有高的精度、逼真度和再现性和低的成本的水凝胶接触透镜的铸塑技术。这些制造技术之一是所谓的 Lightstream Technology™(CIBA Vision),涉及基本上不含单体并且包含具有烯属不饱和基团的基本上纯的预聚物的透镜形成组合物,可再用模具和在光化辐射(例如 UV)的空间限制下的固化,如美国专利号 5,508,317、5,583,463、5,789,464 和 5,849,810 所述。制造接触透镜的 Lightstream Technology™ 具有若干优点。首先,固化过程快,处于秒级。快速固化可以确保涉及在线透镜固化的高速、连续和自动透镜生产的设计和适应这种设计。其次,通过使用包含预聚物且基本上不含单体的组合物,可省去传统铸塑制造工艺中要求的后续提取步骤(从透镜除去未聚合的单体)。若没有透镜提取,则可以降低生产成本并可以进一步提高生产效率。第三,可以使用可再用的石英/玻璃模具或可再用的塑料模具(非一次性塑料模具),因为在透镜制备之后可以使用适合的溶剂迅速有效地清除这些模具中的未交联预聚物及其它残余物并且可以用空气吹干。一次性塑料模具固有地具有尺寸变化,因为在塑料模具的注塑期间,模具尺寸的波动可能由于生产过程(温度、压力、材料性能)的波动而引起,此外还因为所得模具可能在注塑之后经历非均匀收缩。模具的这些尺寸变化可能导致待制备的接触透镜的参数(峰折射指数、直径、基弧、中心厚度等)波动以及重复复杂透镜设计时的低逼真度。通过使用以高精度制备的可再用模具,可以消除一次性模具中固有存在的尺寸变化并因此消除由其制造的接触透镜的偏差。根据 Lightstream Technology™ 制造的透镜可以具有与原始透镜设计的高一致性和高逼真度。

[0005] 然而,存在一些阻碍此种技术的所有重要潜能实现的实际限制。例如,透镜形成组合物可能需要具有较低粘度以使组合物高速分配到模具中。为了具有较低粘度,组合物中的预聚物可能必须具有较低分子量。人们相信,预聚物的分子量可能影响由该预聚物的交联制成的透镜的机械强度。由具有低分子量的预聚物的交联制成的透镜可能不具有期望的机械强度,例如低的抗撕裂性。具有低机械强度的水凝胶接触透镜可能不适合于日常和长期佩戴模式。

[0006] 因此,仍需要经济地制造具有期望物理性能的持久、高弹性软质接触透镜的透镜制造方法。还需要适合于制造具有期望机械强度和期望物理性能的水凝胶接触透镜的新型可光化交联预聚物。

发明内容

[0007] 为了达到上述目的,根据本发明一个方面,提供了一种制备接触透镜的方法。该方

法包括以下步骤：

[0008] (1) 获得流体组合物，其中该组合物包含至少一种预聚物，该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基，所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应而形成水凝胶材料的第二增长基；

[0009] (2) 将流体组合物引入由模具形成的空腔，其中该模具具有第一半模和第二半模，第一半模具有限定接触透镜前表面的第一模塑表面，第二半模具有限定接触透镜后表面的第二模塑表面，其中所述第一和第二半模配置成彼此接收从而在所述第一和第二模塑表面之间形成空腔；和

[0010] (3) 将模具中的组合物光化辐射或热固化使所述至少一种预聚物交联而形成接触透镜。

[0011] 在另一个方面中，本发明提供以致软质水凝胶接触透镜。本发明的接触透镜通过流体组合物的聚合获得，其中所述组合物包含至少一种预聚物，该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基，所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自能够与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中反应的第三增长基，条件是组合物基本上不含任何乙烯属单体。

[0012] 在又一个方面中，本发明提供了一种适合于制造软质水凝胶接触透镜的预聚物。本发明的预聚物包含多个各自能够在有或没有第二增长基存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基，所述第二增长基可在光诱导逐步生长聚合中与第一增长基共同反应，其中该预聚物能够在没有任何乙烯属单体和 / 或任何具有 2-8 个丙烯酰基或甲基丙烯酰基且具有小于 700 道尔顿的分子量的化合物存在的情况下在光化辐射下交联而形成水凝胶材料。

[0013] 在还一个方面中，本发明提供了一种用于制造医学器件，优选眼科器件，更优选软质水凝胶接触透镜的流体组合物。本发明的流体组合物包含至少一种预聚物，该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基，所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应的第三增长基，其中该组合物的特征在于具有低粘度并且能够经历光诱导逐步生长聚合而使该预聚物交联而形成水凝胶材料，条件是组合物基本上不含任何乙烯属单体。

[0014] 具体地，本发明涉及以下方面：

[0015] 1. 一种制备水凝胶接触透镜的方法，包括以下步骤：

[0016] (1) 获得流体组合物，其中该组合物包含至少一种第一预聚物，该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基，所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应而形成水凝胶材料的第二增长基；

[0017] (2) 将所述流体组合物引入由模具形成的空腔，其中该模具具有第一半模和第二半模，第一半模具有限定接触透镜前表面的第一模塑表面，第二半模具有限定接触透镜后表面的第二模塑表面，其中所述第一和第二半模配置成彼此接收从而在所述第一和第二模塑表面之间形成空腔；和

[0018] (3) 将所述模具中的组合物光化辐射或热固化使所述至少一种第一预聚物交联而形成水凝胶接触透镜。

[0019] 2. 以上 1 所述的方法, 其中第一增长基是含烯基, 而第二增长基是硫醇基, 或其中第一增长基是硫醇基, 而第二增长基是含烯基。

[0020] 3. 以上 2 所述的方法, 其中所述第一增长基是通式 (I)、(II) 或 (III) 的含烯基:

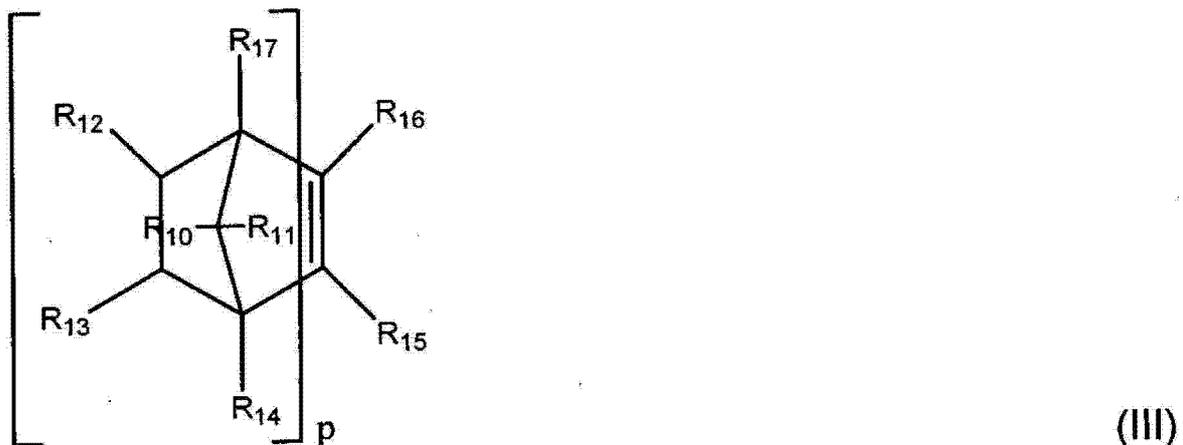
[0021]



[0022]



[0023]



[0024] 其中 R_1 是氢或 C_1-C_{10} 烷基; R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 其中 R_{18} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团, X_1 是醚键 ($-O-$)、尿烷键 ($-N-$)、脲键、酯键、酰胺键或羰基, R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1-C_{12} 氨基烷基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1-C_{18} 羧基烷基、 C_1-C_{18} 羟烷基、 C_1-C_{18} 烷基烷氧基、 C_1-C_{12} 氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 羧基烷氧基或 C_1-C_{18} 羟基烷氧基, a 和 b 彼此独立地是 0 或 1, 条件是 R_2 和 R_3 中仅一个是二价基团; R_4-R_9 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 任选地, R_4 和 R_9 经由烯烴二价基团连接而形成环, 条件是 R_4-R_9 中至少一个是二价基团; n 和 m 彼此独立地是 0-9 的整数, 条件是 n 和 m 之和是 2-9 的整数; $R_{10}-R_{17}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, p 是 1-3 的整数, 条件是 $R_{10}-R_{17}$ 中仅一个或两个是二价基团。

[0025] 4. 以上 3 所述的方法, 其中所述至少一种第一预聚物由具有侧官能团或端官能团

的共聚物通过将所述含烯基共价连接到所述共聚物的侧官能团或端官能团上而获得,其中第一预聚物能够形成水凝胶材料。

[0026] 5. 以上 4 所述的方法,其中具有侧官能团或端官能团的共聚物包含硅氧烷单元。

[0027] 6. 以上 4 所述的方法,其中具有侧官能团或端官能团的共聚物选自:乙烯醇与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;丙烯酸 C₃-C₈ 氨基烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;丙烯酸 C₃-C₈ 羟烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;甲基丙烯酸 C₄-C₈ 氨基烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;甲基丙烯酸 C₄-C₈ 羟烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;C₃-C₈ 烷基丙烯酸与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;C₄-C₈ 烷基甲基丙烯酸与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;含环氧基的丙烯酸酯单体与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;含环氧基的甲基丙烯酸酯单体与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物;通过使包含 (a) 至少一种聚(氧化烯)二胺, (b) 任选地,至少一种有机二-或多胺, (c) 任选地,至少一种二异氰酸酯和 (d) 至少一种多异氰酸酯的混合物共聚获得的胺或异氰酸酯封端的聚脲;通过使包含 (a) 至少一种聚(氧化烯)二醇, (b) 任选地,至少一种含二或多个羟基的有机化合物, (c) 任选地,至少一种二异氰酸酯和 (d) 至少一种多异氰酸酯的混合物共聚获得的羟基-或异氰酸酯封端的聚氨酯;通过将含有至少一种含硅氧烷的乙烯属单体,至少一种具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的含硅氧烷的大分子单体,至少一种具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的含硅酮预聚物或它们的混合物的混合物共聚获得的含硅氧烷共聚物;和聚(二 C₁₋₁₂ 烷基硅氧烷)与一种或多种共反应性单体的共聚物。

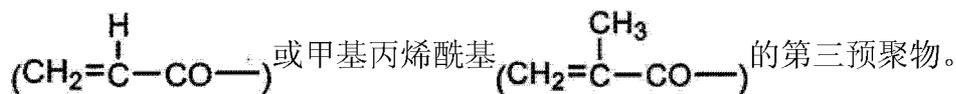
[0028] 7. 以上 4 所述的方法,其中所述第一增长基是通式 (III) 的含烯基。

[0029] 8. 以上 4 所述的方法,其中所述第一增长基是通式 (II) 的含烯基。

[0030] 9. 以上 4 所述的方法,其中所述第一增长基是通式 (I) 的含烯基。

[0031] 10. 以上 4 所述的方法,其中逐步生长增长剂是具有多个硫醇基的第二预聚物。

[0032] 11. 以上 4 所述的方法,其中流体组合物包含具有多个丙烯酰基

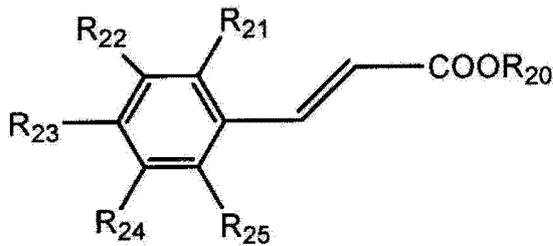


[0033] 12. 以上 4 所述的方法,其中流体组合物基本上不含乙烯属单体和交联剂。

[0034] 13. 以上 3 所述的方法,其中所述至少一种第一预聚物如下获得:使包含至少一种具有一个通式 (I)、(II) 或 (III) 的烯基和一个烯属不饱和基团的单体的可聚合混合物共聚。

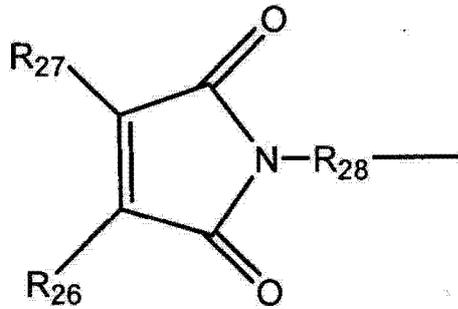
[0035] 14. 以上 1 所述的方法,其中第一增长基是通式 (IV) 的肉桂酸结构部分或通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基:

[0036]



(IV)

[0037]



(V)

[0038] 其中 R_{20} - R_{25} 彼此独立地是氢、 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团、 C_1 - C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$ ，其中 R_{18} 是 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团， X_1 是醚键 (-O-)、尿烷键 (-N)、脲键、酯键、酰胺键或羰基， R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1 - C_{12} 氨基烷基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1 - C_{18} 羧基烷基、 C_1 - C_{18} 羟烷基、 C_1 - C_{18} 烷基烷氧基、 C_1 - C_{12} 氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 羧基烷氧基或 C_1 - C_{18} 羟基烷氧基， a 和 b 彼此独立地是 0 或 1，条件是 R_{21} 或 R_{25} 是 $-NO_2$ ，条件是 R_{20} - R_{25} 中仅一个或两个是二价基团； R_{26} 和 R_{27} 彼此独立地是氢或 C_1 - C_{10} 烷基且 R_{28} 是 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团。

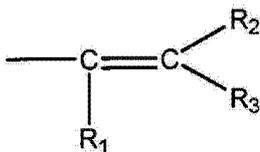
[0039] 15. 以上 1 所述的方法，其中模具是可再用模具。

[0040] 16. 以上 15 所述的方法，其中利用光化辐射的空间限制进行步骤 (3) 以使第一预聚物交联。

[0041] 17. 一种软质水凝胶接触透镜，它通过流体组合物的聚合获得，其中该组合物包含至少一种第一预聚物，该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基，所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应的第二增长基，条件是所述组合物基本上不含任何乙烯属单体。

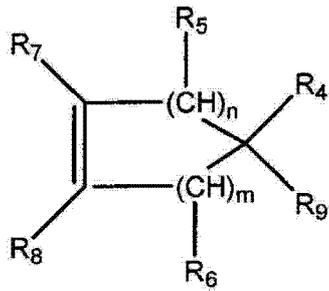
[0042] 18. 以上 17 所述的软质水凝胶接触透镜，其中第二增长基和第一增长基中任一种是硫醇基而另一种是通式 (I)、(II) 或 (III) 的含烯基：

[0043]



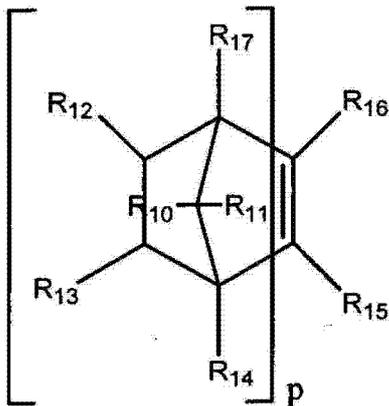
(I)

[0044]



(II)

[0045]

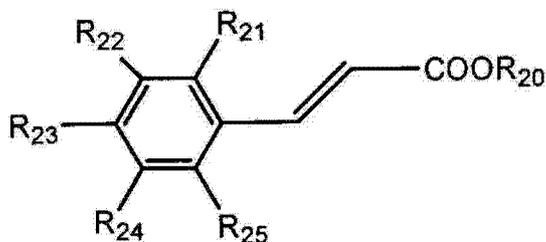


(III)

[0046] 其中 R_1 是氢或 C_1-C_{10} 烷基; R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 其中 R_{18} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团, X_1 是醚键 ($-O-$)、尿烷键 ($-N-$)、脲键、酯键、酰胺键或羰基, R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1-C_{12} 氨基烷基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1-C_{18} 羧基烷基、 C_1-C_{18} 羟烷基、 C_1-C_{18} 烷基烷氧基、 C_1-C_{12} 氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 羧基烷氧基或 C_1-C_{18} 羟基烷氧基, a 和 b 彼此独立地是 0 或 1, 条件是 R_2 和 R_3 中仅一个是二价基团; R_4-R_9 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 任选地, R_4 和 R_9 经由烯烴二价基团连接而形成环, 条件是 R_4-R_9 中至少一个是二价基团; n 和 m 彼此独立地是 0-9 的整数, 条件是 n 和 m 之和是 2-9 的整数; $R_{10}-R_{17}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, p 是 1-3 的整数, 条件是 $R_{10}-R_{17}$ 中仅一个或两个是二价基团。

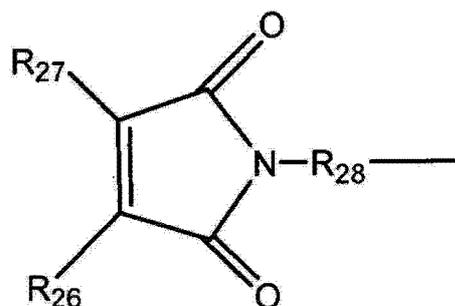
[0047] 19. 以上 17 所述的软质水凝胶接触透镜, 其中第一增长基是通式 (IV) 的肉桂酸结构部分或通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基:

[0048]



(IV)

[0049]

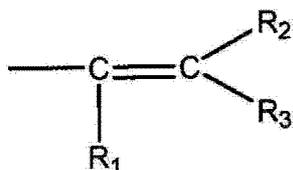


(V)

[0050] 其中 R_{20} - R_{25} 彼此独立地是氢、 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团、 C_1 - C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$ ，其中 R_{18} 是 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团， X_1 是醚键 (-O-)、尿烷键 (-N)、脲键、酯键、酰胺键或羰基， R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1 - C_{12} 氨基烷基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1 - C_{18} 羧基烷基、 C_1 - C_{18} 羟烷基、 C_1 - C_{18} 烷基烷氧基、 C_1 - C_{12} 氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1 - C_{18} 羧基烷氧基或 C_1 - C_{18} 羟基烷氧基， a 和 b 彼此独立地是 0 或 1，条件是 R_{21} 或 R_{25} 是 $-NO_2$ ，条件是 R_{20} - R_{25} 中仅一个或两个是二价基团； R_{26} 和 R_{27} 彼此独立地是氢或 C_1 - C_{10} 烷基且 R_{28} 是 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团。

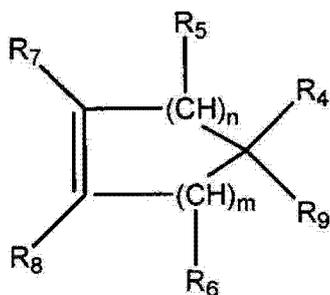
[0051] 20. 一种适合于制造软质水凝胶接触透镜的预聚物，包含多个硫醇基、多个通式 (I)、(II) 或 (III) 的含烯基、多个通式 (IV) 的肉桂酸结构部分、多个通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基或它们的组合，

[0052]



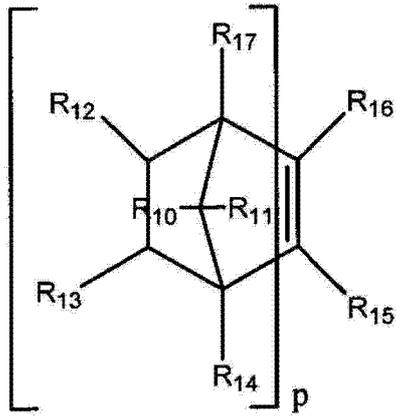
(I)

[0053]



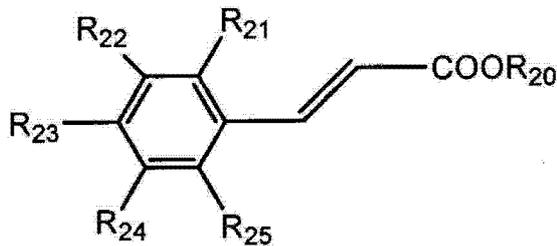
(II)

[0054]



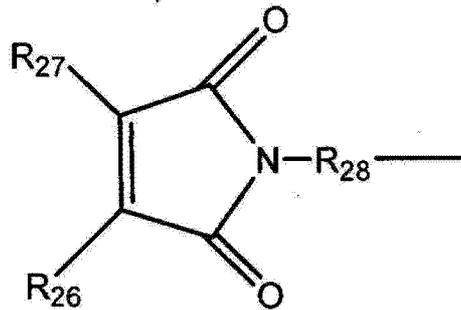
(III)

[0055]



(IV)

[0056]



(V)

[0057] 其中： R_1 是氢或 C_1-C_{10} 烷基； R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$ ，其中 R_{18} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团， X_1 是醚键 ($-O-$)、尿烷键 ($-N-$)、脲键、酯键、酰胺键或羰基， R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1-C_{12} 氨基烷基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1-C_{18} 羧基烷基、 C_1-C_{18} 羟烷基、 C_1-C_{18} 烷基烷氧基、 C_1-C_{12} 氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 羧基烷氧基或 C_1-C_{18} 羟基烷氧基， a 和 b 彼此独立地是 0 或 1，条件是 R_2 和 R_3 中仅一个是二价基团； R_4-R_9 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$ ，任选地， R_4 和 R_9 经由烯烴二价基团连接而形成环，条件是 R_4-R_9 中至少一个是二价基团； n 和 m 彼此独立地是 0-9 的整数，条件是 n 和 m 之和是 2-9 的整数； $R_{10}-R_{17}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$ ， p 是 1-3 的整数，条件是 $R_{10}-R_{17}$ 中仅一个或两个是二价基团； $R_{20}-R_{25}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$ ，条件是 R_{21} 或 R_{25} 是 $-NO_2$ ，条件是 $R_{20}-R_{25}$ 中仅一个或两个是二价基团； R_{26} 和 R_{27} 彼此独立地是氢或 C_1-C_{10} 烷基且 R_{28} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团；

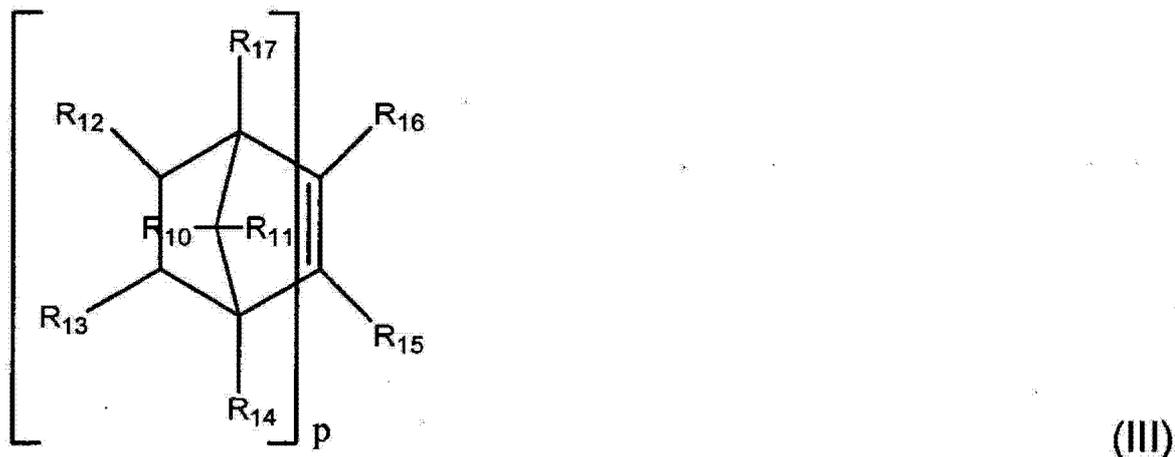
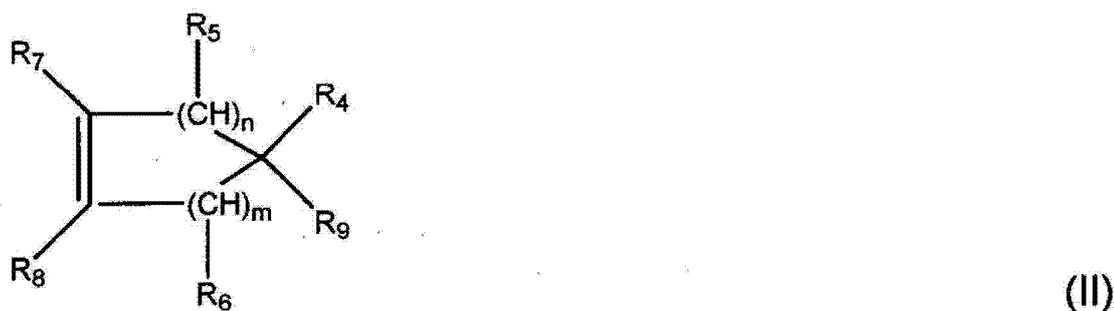
[0058] 其中该预聚物能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下和在没有任何乙烯属单体和 / 或任何具有 2-8 个丙烯酰基或甲基丙烯酰基且分子量小于 700 道尔顿的化合物存在的情况下在光化辐射下交联而形成水凝胶材料。

[0059] 21. 以上 20 所述的预聚物,其中预聚物由含侧官能团或端官能团的共聚物通过将硫醇基、通式 (I)、(II) 或 (III) 的含烯基、通式 (IV) 的肉桂酸结构部分、通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基或它们的组合共价连接到该共聚物的侧官能团或端官能团上而获得。

[0060] 22. 一种制造软质水凝胶接触透镜的流体组合物,其包含:至少一种第一预聚物,该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基,所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应的第二增长基,条件是该组合物基本上不含任何乙烯属单体。

[0061] 23. 以上 22 所述的流体组合物,其中第一增长基和第二增长基中任一种是硫醇基而另一种是通式 (I)、(II) 或 (III) 的含烯基:

[0062]

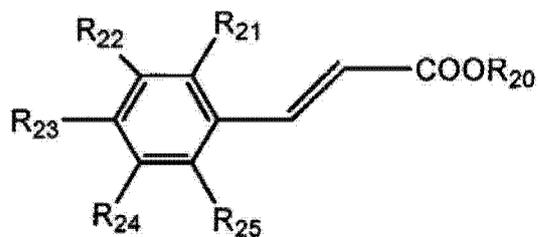


[0063] 其中 R_1 是氢或 C_1-C_{10} 烷基; R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 其中 R_{18} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团, X_1 是醚键 ($-O-$)、尿烷键 ($-N-$)、脲键、酯键、酰胺键或羰基, R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1-C_{12} 氨基烷基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1-C_{18} 羧基烷基、 C_1-C_{18} 羟烷基、 C_1-C_{18} 烷基烷氧基、 C_1-C_{12} 氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 羧基烷氧基或 C_1-C_{18} 羟基烷氧基, a 和 b 彼此独立地是 0 或 1, 条件是 R_2 和 R_3 中仅一个是二价基团; R_4-R_9 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})$

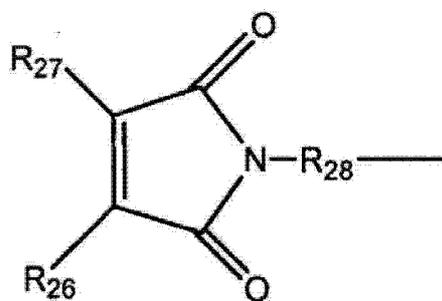
$a-(X_1)_b-R_{19}$, 任选地, R_4 和 R_9 经由烯烴二价基团连接而形成环, 条件是 R_4-R_9 中至少一个是二价基团; n 和 m 彼此独立地是 0-9 的整数, 条件是 n 和 m 之和是 2-9 的整数; $R_{10}-R_{17}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, p 是 1-3 的整数, 条件是 $R_{10}-R_{17}$ 中仅一个或两个是二价基团。

[0064] 24. 以上 22 所述的流体组合物, 其中第一增长基是通式 (IV) 的肉桂酸结构部分或通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基:

[0065]



(IV)



(V)

[0066] 其中 $R_{20}-R_{25}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 其中 R_{18} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团, X_1 是醚键 (-O-)、尿烷键 (-N)、脲键、酯键、酰胺键或羰基, R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1-C_{12} 氨基烷基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1-C_{18} 羧基烷基、 C_1-C_{18} 羟烷基、 C_1-C_{18} 烷基烷氧基、 C_1-C_{12} 氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 羧基烷氧基或 C_1-C_{18} 羟基烷氧基, a 和 b 彼此独立地是 0 或 1, 条件是 R_{21} 或 R_{25} 是 $-NO_2$, 条件是 $R_{20}-R_{25}$ 中仅一个或两个是二价基团; R_{26} 和 R_{27} 彼此独立地是氢或 C_1-C_{10} 烷基且 R_{28} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团。

[0067] 本发明实施方案的详细说明

[0068] 除非另有定义, 本文所用的所有技术和科学术语具有如本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。一般地, 本文所用的命名法和实验过程是公知的, 并且是本领域中常用的。就这些过程而言采用常规方法, 例如本领域和各种一般参考文献中提供的那些。当以单数提供术语时, 本发明人也将该术语的复数考虑在内。本文所用的命名法及下述实验过程是公知并常用于本领域中的那些。

[0069] 本文所使用的“眼科器件”是指接触透镜(硬或软质)、眼内透镜、角膜高嵌体、其它用在眼睛上或眼睛周围或眼部附近的眼科器件(例如, 支架、青光眼分流器等)。

[0070] “接触透镜”是指可以放在佩带者眼睛上或内部的结构。接触透镜可以矫正、改善或改变使用者的视力, 但不是必需的。接触透镜可以是现有技术已知的或以后开发的任何适合的材料, 并且可以是软质透镜、硬质透镜或混合透镜。“硅酮水凝胶接触透镜”是指包含硅酮水凝胶材料的接触透镜。

[0071] 本文所使用的接触透镜的“正面或前表面”指的是佩带过程中远离眼睛的透镜表

面。前表面通常基本上是凸的,也可称为透镜的前曲面。

[0072] 本文所使用的接触透镜“背面或后表面”是指佩带过程中朝向眼睛的透镜表面。背面通常基本上是凹的,也可称为透镜的基弧。

[0073] “水凝胶”或“水凝胶材料”是指当完全水合时可吸收至少 10wt% 水的聚合物材料。

[0074] “硅酮水凝胶”是指通过将包含至少一种含硅酮的单体或至少一种含硅酮的大分子单体或至少一种含可交联硅酮的预聚物的可聚合组合物共聚合而获得的含硅酮水凝胶。

[0075] 本文所使用的“亲水性”描述的是与脂质相比更容易与水结合的材料或其部分。

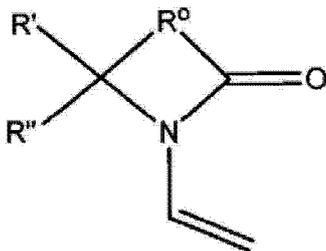
[0076] “单体”是指可以聚合的低分子量化合物。低分子量通常是指小于 700 道尔顿的平均分子量。

[0077] 本文所使用的“乙烯属单体”是指具有烯属不饱和基团并可以光化聚合或热聚合的低分子量化合物。低分子量通常是指小于 700 道尔顿的平均分子量。

[0078] 术语“烯类不饱和基团 (olefinically unsaturated group)”或“烯属不饱和基团 (ethylenically unsaturated group)”在本文中以广义使用并且旨在涵盖含有至少一个 $>C=C<$ 基团的任何基团,该 $>C=C<$ 基团直接地与羰基 ($-CO-$)、苯环、氮原子或氧原子连接。示例性烯属不饱和基团包括,但不限于,丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、乙烯基氨基甲酸酯基、乙烯基内酰胺基。

[0079] 乙烯基内酰胺具有如下通式:

[0080]



[0081] 其中 R^o 是含 2-8 个碳原子的亚烷基二价基团, R' 是氢、烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,优选氢或含至多 7,更优选至多 4 个碳原子的低级烷基,例如,甲基、乙基或丙基;含至多 10 个碳原子的芳基,以及含至多 14 个碳原子的芳烷基或烷芳基; R'' 是氢或含至多 7,更优选至多 4 个碳原子的低级烷基,例如甲基、乙基或丙基。

[0082] 本文所使用的,涉及可聚合组合物或材料的固化或聚合的“光化”是指所述固化(例如交联和/或聚合)通过光化辐射进行,所述光化辐射例如为 UV 辐射、电离辐射(如 γ 射线或 X-射线辐射)、微波辐射等。热固化或光化固化方法是本领域技术人员公知的。

[0083] 本文所使用的“亲水性单体”是指可以聚合形成可以吸收至少 10wt% 水的均聚物的单体。

[0084] 本文所使用的“疏水性单体”是指可以聚合形成不溶于水且可以吸收少于 10wt% 水的均聚物的单体。

[0085] “大分子单体”是指包含至少一种可光化交联基团并且可以聚合和/或交联形成聚合物的中等和分子量化合物或聚合物。中等和分子量通常是指大于 700 道尔顿的平均分子量。

[0086] “预聚物”是指起始聚合物,它可以光化或热或化学固化(例如,交联和/或聚合)

而获得分子量远远高于该起始聚合物的交联聚合物。

[0087] “含硅酮预聚物”是指预聚物，它含有硅酮并且可以交联而获得分子量远远高于该起始聚合物的交联聚合物。

[0088] “聚合物”是指通过聚合 / 交联一种或多种单体、一种或多种大分子单体、一种或多种预聚物或其混合物形成的材料。

[0089] “光引发剂”是指通过利用光引发自由基交联 / 聚合反应的化学物质。适合的光引发剂包括，但不限于，苯偶姻甲基醚、二乙氧基苯乙酮、苯甲酰基氧化膦、1-羟基环己基苯基酮、**Darocure**[®]型和**Irgacure**[®]型，优选**Darocure**[®] 1173 和**Irgacure**[®] 2959。

[0090] “热引发剂”是指通过利用热能引发自由基交联 / 聚合反应的化学物质。适合的热引发剂的实例包括，但不限于，2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、过氧化物如过氧化苯甲酰等。优选地，热引发剂是2, 2'-偶氮二异丁腈(AIBN)。

[0091] 本文所使用的“互穿聚合物网络(IPN)”广义地指两种或更多种聚合物的紧密网络，其中至少一种聚合物是在另一(多)种聚合物存在下合成和 / 或交联的。制备IPN的技术是本领域技术人员公知的。对于一般程序，参见U.S. 专利号4, 536, 554、4, 983, 702、5, 087, 392 和5, 656, 210，它们的内容都通过引用并入本文。聚合一般在约室温到约145°C的温度范围内进行。

[0092] “光化辐射的空间限制”是指这样的作用或方法，其中借助于例如掩模或掩体或其组合将射线形式的能量辐射定向以按空间受限的方式冲击到具有明确外围边界的区域上。例如，UV辐射的空间限制可以通过使用掩模或掩体实现，所述掩模或掩体具有由UV不透性区域(屏蔽区域)包围的透明或开放区域(无屏蔽区域)，如美国专利号6, 627, 124的图1-9示意性示出的那样(通过引用将其全文并入)。无屏蔽区域具有明确的与无屏蔽区域的外围边界。

[0093] 涉及透镜的“可见性着色”是指将透镜染色(或着色)以使得使用者容易在透镜存储、消毒或清洁容器内的透明溶液中定位透镜。本领域公知可以将染料和 / 或颜料用于可见性着色透镜。

[0094] “染料”是指可溶于溶剂中并用于赋予颜色的物质。染料通常是半透明的并吸收光但不散射光。任何适合的生物相容性染料都可以用于本发明。

[0095] “颜料”是指悬浮于液体中但不溶于该液体的粉末物质。颜料可为荧光颜料、磷光颜料、珠光颜料或常规颜料。虽然可以使用任何合适的颜料，但优选所述颜料是耐热的、无毒的以及不溶于水溶液的颜料。

[0096] 本文所用的术语“流体”表示材料能够象液体一样流动。

[0097] 本文所使用的“表面改性”是指在制品形成之前或之后已经以表面处理方法(或表面改性方法)处理了制品，其中(1)在制品的表面上施加涂层，(2)将化学物质吸附到制品表面上，(3)改变制品表面上的化学基团的化学性质(例如，静电电荷)，或(4)以别的方式改变制品的表面性能。示例性的表面处理方法包括但不限于，通过能量(例如，等离子、静电荷、辐射或其它能量源)的表面处理，化学处理，将亲水性单体或大分子单体接枝到制品的表面上，美国专利号6, 719, 929(通过引用将其全文并入)中公开的模具-转移涂覆法，美国专利号6, 367, 929、6, 822, 016、7, 279, 507(通过引用将它们的全文并入)

中提出的将湿润剂引入到透镜配方中以便制造接触透镜,共同拥有的未决美国专利申请号 11/810,601(通过引用将其全文并入)中公开的增强模具-转移涂覆,以及 LbL 涂层。一类优选的表面处理方法是等离子方法,其中将电离气体施加到制品表面上。等离子气体和加工条件在美国专利号 4,312,575 和 4,632,844 中进行了更完全地描述,将所述文献通过引入并入本文。等离子气体优选是低级烷烃和氮气、氧气或惰性气体的混合物。

[0098] 本文所使用的“LbL 涂层”是指不以共价键方式附于接触透镜或半模上的涂层,并且经由聚离子型(或带电)和/或不带电材料在透镜或半模上的逐层(Lay-by-Lay“LbL”)沉积而获得。LbL 涂层可以由一个或多个层组成。

[0099] 本文所使用的“聚离子型材料”是指具有许多带电基团或可电离基团的聚合物材料,例如聚电解质、p 和 n 型掺杂导电聚合物。聚离子型材料包括多阳离子(具有正电荷)和多阴离子(具有负电荷)材料。

[0100] 术语“双层”在本文中广义地使用,并且旨在包括:如下形成于接触透镜或半模上的涂层结构:不以特定顺序交替施加一个第一聚离子型材料(或带电材料)层,随后施加一个具有与第一聚离子型材料(或带电材料)的电荷相反的电荷的第二聚离子型材料(或带电材料)层;或如下形成于接触透镜或半模上的涂层结构:不以特定顺序交替施加一个第一带电聚合物材料层和一个不带电聚合物材料或第二带电聚合物材料层。应当理解第一和第二涂覆材料(如上所述)的层可以在该双层中互相缠结。

[0101] 在接触透镜或半模上形成 LbL 涂层可以以许多方法实现,例如,如美国专利系列号 6,451,871、6,719,929、6,793,973、6,811,805、6,896,926(通过引用将它们的全文并入)中描述的方法。

[0102] 本文所使用的“最内层”是指施加到接触透镜或半模表面上的 LbL 涂层的第一层。

[0103] 本文所使用的“封顶层”或“最外层”是指施加到接触透镜或半模上的 LbL 涂层的最后层或底层。

[0104] “平均接触角”是指水接触角(通过 Wilhelmy Plate 法测量的前进角),它是通过将至少 3 个独立接触透镜的测量值平均化获得的。

[0105] 本文所使用的“抗微生物剂”是指能够减少或消除或抑制微生物生长的化学物质,例如本领域已知的术语。

[0106] “抗微生物金属”是其离子具有抗微生物作用并且是生物相容的金属。优选的抗微生物金属包括 Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Sn、Cu、Sb、Bi 和 Zn,其中 Ag 是最优选的。

[0107] “含抗微生物金属的纳米颗粒”是指尺寸小于 1 微米且含有至少一种以其氧化态中一种或多种存在的抗微生物金属的颗粒。

[0108] “抗微生物金属纳米颗粒”是指主要由抗微生物金属构成且具有小于 1 微米的尺寸的颗粒。抗微生物金属纳米颗粒中的抗微生物金属可以以其氧化态中的一种或多种存在。例如,含银纳米颗粒可以含有呈其氧化态中的一种或多种的银,例如 Ag^0 、 Ag^{1+} 和 Ag^{2+} 。

[0109] “稳定化的抗微生物金属纳米颗粒”是指在它们的制备期间通过稳定剂稳定化的抗微生物金属纳米颗粒。稳定化的抗微生物金属纳米颗粒可以是带正电的或带负电的或电中性的,这很大程度上取决于用于制备纳米颗粒的溶液中存在的并且可以使所得纳米颗粒稳定的材料(或所谓的稳定剂)。稳定剂可以是任何已知的适合材料。示例性的稳定剂包括,但不限于,带正电的聚离子型材料、带负电的聚离子型材料、聚合物、表面活性剂、水杨

酸、醇等。

[0110] 本文所使用的透镜的“氧透过性”是氧气流过特定眼科透镜的速率。氧透过性 Dk/t , 通常用 barrer/mm 的单位表示, 其中 t 是整个测量面积上的材料平均厚度 [单位 mm], “barrer/mm” 定义为:

$$[0111] \quad [(cm^3 \text{ 氧气}) / (cm^2) (\text{秒}) (mm^2Hg)] \times 10^{-9}$$

[0112] 透镜材料固有的“氧渗透性” Dk 不依赖于透镜厚度。固有的氧渗透性是氧气穿过材料的速率。氧渗透性通常以 barrer 为单位表示, 其中“barrer”定义为:

$$[0113] \quad [(cm^3 \text{ 氧气}) (mm) / (cm^2) (\text{秒}) (mm^2Hg)] \times 10^{-10}$$

[0114] 这些是本领域常用的单位。因此, 为了与本领域的使用一致, 单位“barrer”具有如上限定的含义。例如, Dk 为 90barrer (“氧渗透性 barrer”) 且厚度为 90 微米 (0.090mm) 的透镜具有的 Dk/t 为 100barrer/mm ($90 \times 10^{-10} / 0.09 = 100 \times 10^{-9}$) (氧透过性 barrer/mm)。根据本发明, 与材料或接触透镜有关的高氧渗透性的特征在于用 100 微米厚的样品 (膜或透镜) 根据实施例中描述的库仑法测量的至少 40barrer 或更大的表观氧渗透性。

[0115] 通过透镜的“离子渗透性”与 Ionoflux 扩散系数和 Ionoton 离子渗透性系数有关。

[0116] Ionoflux 扩散系数 D , 通过应用菲克定律 (Fick's law) 如下确定:

$$[0117] \quad D = -n' / (A \times dc/dx)$$

[0118] 其中 n' = 离子输送速率 [mol/min]

[0119] A = 透镜曝光面积 [mm^2]

[0120] D = Ionoflux 扩散系数 [mm^2/min]

[0121] dc = 浓度差 [mol/L]

[0122] dx = 透镜厚度 [mm]

[0123] Ionoton 离子渗透性系数 P 则根据以下方程式测定:

$$[0124] \quad \ln(1 - 2C(t)/C(0)) = -2APt/Vd$$

[0125] 其中:

[0126] $C(t)$ = 接收池中时间 t 时的钠离子浓度

[0127] $C(0)$ = 供体池中钠离子的起始浓度

[0128] A = 膜面积, 即暴露于池中的透镜面积

[0129] V = 池隔室的体积 (3.0ml)

[0130] d = 暴露面积中的平均透镜厚度

[0131] P = 渗透系数

[0132] 大于大约 $1.5 \times 10^{-6} mm^2/min$ 的 Ionoflux 扩散系数 D 是优选的, 而大于大约 $2.6 \times 10^{-6} mm^2/min$ 是更优选的, 大于大约 $6.4 \times 10^{-6} mm^2/min$ 是最优选的。

[0133] 众所周知, 要求透镜的眼上移动确保良好的眼泪交换, 最终, 确保良好的角膜健康。离子渗透性是眼上移动的预报因子之一, 因为离子的渗透性认为与水的渗透性成正比。

[0134] 一般而言, 本发明涉及经济地制造具有期望机械和物理性能的持久、高弹性水凝胶接触透镜的方法。本发明部分地基于以下发现: 基于逐步生长聚合 (不同于接触透镜工业中使用的当前固化方法) 的新型透镜固化方法可以有利地和直接地用于具有期望机械和物理性能的水凝胶接触透镜的铸塑。此种新型透镜固化机理可以克服基于自由基链生长聚合的常规透镜固化机理的缺点。例如, 虽然自由基链生长聚合是快速的, 但是交联点间的

分子量可能相当低并且所得聚合物可能具有不希望高的E-模量、低的抗撕裂性和/或其它非最佳机械或物理性能。应该相信,交联点间的分子量一般受起始大分子单体或预聚物的分子量支配。因而,为了提高接触透镜的机械性能(例如,抗撕裂性),必须将具有高分子量的预聚物用在基于自由基链生长聚合制造接触透镜的组合物中。但是,具有高分子量的预聚物将不可避免地大大提高可聚合组合物的粘度并因此大大地阻碍该可聚合组合物的加工能力(例如,模具中的剂量)。此外,由于聚合的链生长性质,所得聚合物以近似零的单体转化率形成,在低转化率下导致非常高的粘度并在所形成的水凝胶网络中引起应力。

[0135] 然而,这里发现基于光诱导逐步生长聚合的透镜固化方法可以具有优于传统透镜固化方法(即,自由基链生长聚合)的优点。首先,光诱导逐步生长聚合可以是快速的,例如在秒级。此种透镜固化可以容易地以Lightstream Technology™执行。其次,相信,在逐步生长聚合下,每个链端仅与一个其它链端反应,导致交联点间的分子量积累。由于交联点间的高分子量,可以预期机械强度提高,例如抗撕裂性等。第三,相信,因为所得聚合物以高的单体转化率形成,所以反应体系的粘度保持低直到高的转化,且聚合将引起水凝胶网络中较低的应力。具有较低分子量的预聚物可以用来制造具有期望机械性能的接触透镜。具有此种预聚物的可聚合组合物的粘度可以较低。第四,逐步生长聚合可以与自由基链生长聚合结合用来提供可为大范围机械和物理性能定制的可聚合组合物。

[0136] 在一个方面中,本发明提供了一种制造接触透镜的方法。本发明方法包括以下步骤:

[0137] (1) 获得流体组合物,其中该组合物包含至少一种预聚物,该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基,所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应的第二增长基;

[0138] (2) 将流体组合物引入由模具形成的空腔,其中该模具具有第一半模和第二半模,第一半模具有限定接触透镜前表面的第一模塑表面,第二半模具有限定该接触透镜后表面的第二模塑表面,其中所述第一和第二半模配置成彼此接收从而在所述第一和第二模塑表面之间形成空腔;和

[0139] (3) 将该模具中的组合物光化辐射使所述至少一种预聚物交联而形成接触透镜。

[0140] 根据本发明,本发明预聚物如下由含侧官能团或端官能团的共聚物获得:将所述共聚物官能化以包括多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的增长基,所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应的第二增长基。

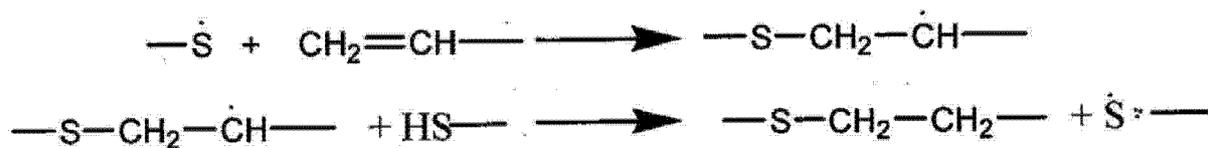
[0141] 本文所使用的与共聚物有关的术语“官能化”旨在描述:增长基已经经由共聚物的侧官能团或端官能团根据化学方法共价连接到该共聚物上。

[0142] 本文所使用的术语“多个”是指三个或更多。

[0143] 根据本发明,本发明中可以使用任何增长基,只要增长基在光化辐射(优选UV辐射)下参与逐步生长聚合。

[0144] 一种优选的逐步生长聚合是硫醇-烯逐步生长自由基聚合,它通过借助乙烯基的硫基自由基(-S*)增长进行。这一增长步骤之后不是加成增长,而是不断的由因此形成的碳自由基(-CH-)向硫醇基的链转移,使硫基自由基再生(方案I)。

[0145]

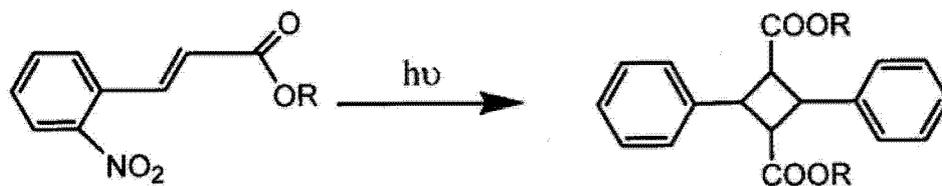


[0146] 方案 I

[0147] 如方案 I 所示,在光诱导硫醇-烯聚合中要求一对增长基,硫醇和乙烯基。

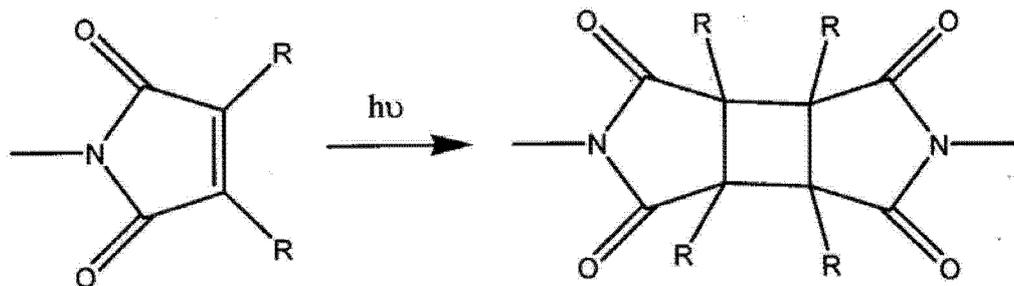
[0148] 另一种优选的逐步生长聚合是 2+2 环加成,例如 2-硝基肉桂酸(方案 II)的光诱导二聚和光诱导的二烷基马来酰亚胺环加成(方案 III)。如方案 II 和 III 所示,在 2+2 环加成中要求一个增长基。

[0149]



[0150] 方案 II

[0151]

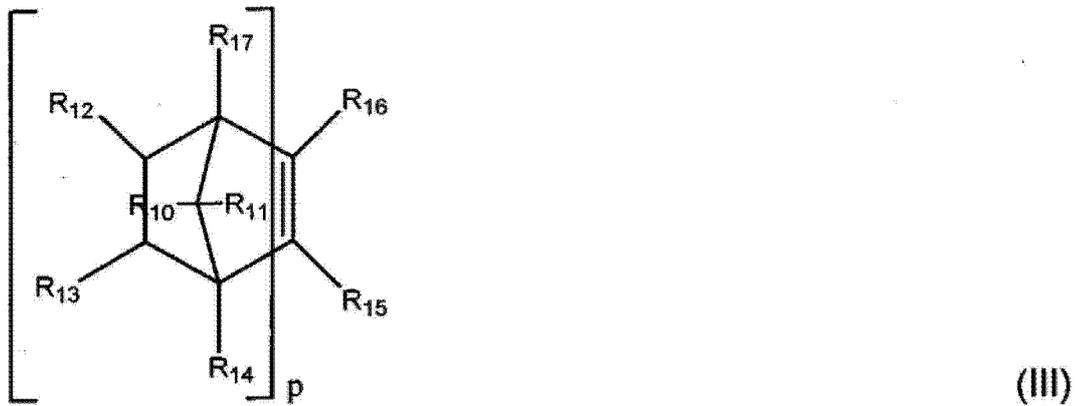


[0152] 方案 III

[0153] 在一个优选的实施方案中,预聚物包含多个选自硫醇基、含烯基、肉桂酸结构部分、二烷基马来酰亚胺基和它们的组合的增长基。

[0154] 根据本发明,含烯基旨在描述单价或二价基团含有与羰基(-CO-)、苯环、氮原子或氧原子不直接连接的碳-碳双键。优选地,含烯基由通式(I)-(III)中任一个限定

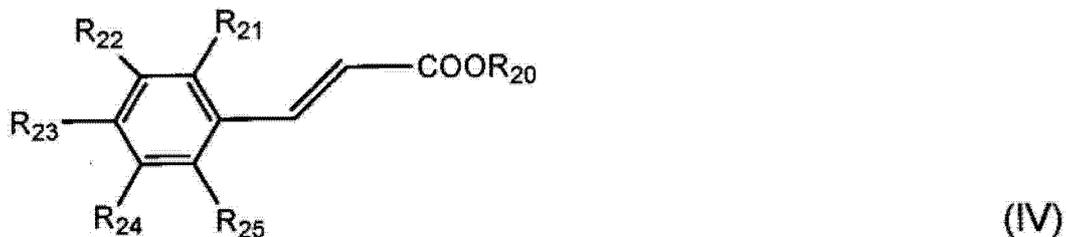
[0155]



[0156] 其中 R_1 是氢或 C_1-C_{10} 烷基; R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 其中 R_{18} 是 C_1-C_{10} 烯烴二价基团, X_1 是醚键 ($-O-$)、尿烷键 ($-N-$)、脲键、酯键、酰胺键或羰基, R_{19} 是氢、单键、氨基、羧基、羟基、羰基、 C_1-C_{12} 氨基烷基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷基、 C_1-C_{18} 羧基烷基、 C_1-C_{18} 羟烷基、 C_1-C_{18} 烷基烷氧基、 C_1-C_{12} 氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基氨基烷氧基、 C_1-C_{18} 羧基烷氧基或 C_1-C_{18} 羟基烷氧基, a 和 b 彼此独立地是 0 或 1, 条件是 R_2 和 R_3 中仅一个是二价基团; R_4-R_9 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 任选地, R_4 和 R_9 经由烯烴二价基团连接而形成环, 条件是 R_4-R_9 中至少一个是二价基团; n 和 m 彼此独立地是 0-9 的整数, 条件是 n 和 m 之和是 2-9 的整数; $R_{10}-R_{17}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, p 是 1-3 的整数, 条件是 $R_{10}-R_{17}$ 中仅一个或两个是二价基团。

[0157] 根据本发明, 肉桂酸结构部分旨在描述由通式 (IV) 限定的单价或二价基团:

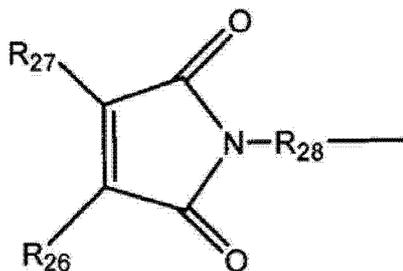
[0158]



[0159] 其中 $R_{20}-R_{25}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{10} 烯烴二价基团、 C_1-C_{10} 烷基或 $-(R_{18})_a-(X_1)_b-R_{19}$, 条件是 R_{21} 或 R_{25} 是 $-\text{NO}_2$, 条件是 $R_{20}-R_{25}$ 中仅一个或两个是二价基团。

[0160] 根据本发明,二烷基马来酰亚胺基旨在描述由通式 (V) 限定的单价基团:

[0161]



(M)

[0162] 其中 R_{26} 和 R_{27} 彼此独立地是氢或 C_1 - C_{10} 烷基, R_{28} 是 C_1 - C_{10} 烯烴二价基团。

[0163] 当预聚物包含多个含烯基时,这些基团仅在硫醇基存在下经历硫醇-烯逐步生长自由基聚合,所述硫醇基可以由具有两个或更多个硫醇基的逐步生长增长剂提供。类似地,当预聚物包含多个硫醇基时,这些基团仅在含烯基存在下经历硫醇-烯逐步生长自由基聚合,所述含烯基可以由具有两个或更多个含烯基的逐步生长增长剂提供。

[0164] 当预聚物包含多个肉桂酸结构部分或二烷基马来酰亚胺基时,这些基团可以在没有由逐步生长增长剂提供的其它增长基存在的情况下经历光诱导 2+2 环加成聚合。

[0165] 本发明的预聚物能够形成水凝胶材料(非硅酮水凝胶或硅酮水凝胶),优选在没有任何亲水性乙烯属单体存在的情况下形成,并且可以根据任何已知的共价偶联方法将硫醇基、含烯基、肉桂酸结构部分或二烷基马来酰亚胺基共价连接到共聚物的侧官能团或端官能团上而获得。本领域中熟知的是匹配的可交联基团对可以在已知的反应条件下形成共价键或共价连接基,例如氧化还原条件、脱水缩合条件、加成条件、取代(或替换)条件、狄尔斯-阿尔德反应条件、阳离子交联条件和环氧硬化条件。例如,氨基可与醛共价键合(由醛基形成的席夫碱并且氨基可以进一步还原);氨基可与酰氯、酸酐或异氰酸酯共价键合;羟基可与酰氯、异氰酸酯或环氧基共价键合等。

[0166] 可交联基团对之间形成的示例性共价键或连接基包括但不限于,酯、醚、缩醛、缩酮、乙烯基醚、氨基甲酸酯、脲、尿烷、胺、酰胺、烯胺、亚胺、肟、脘、亚氨酸酯(iminoester)、碳酸酯、原酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯、磺酸酯、亚磺酸酯、硫化物、硫酸酯、二硫化物、亚磺酰胺(sulfinamide)、磺酰胺、硫代酯、芳基、硅烷、硅氧烷、杂环、硫代碳酸酯、硫代氨基甲酸酯和膦酰胺。

[0167] 示例性的可交联基团包括羟基,胺基,酰胺基,酸酐基,硫氢基, $-COOR$ (R 和 R' 是氢或 C_1 - C_8 烷基), 卤(氯、溴、碘), 酰氯, 异硫氰酸酯, 异氰酸酯, 一氯代三嗪, 二氯代三嗪, 一或二-卤素取代的吡啶, 一或二-卤素取代的二嗪, 氨基亚膦酸酯(phosphoramidite), 马来酰亚胺, 氮丙啶, 磺酰基卤, 羟基琥珀酰亚胺酯, 羟基磺基琥珀酰亚胺酯, 亚氨酸酯(imido ester), 肟, axidonitrophenyl, 叠氮化物, 3-(2-吡啶基二硫)丙酰胺, 乙二醛, 醛, 环氧基。

[0168] 作为示例性的实例,本发明预聚物可以通过使包括第一可交联基团和硫醇基、含烯基、肉桂酸结构部分或二烷基马来酰亚胺基的化合物与包括多个第二可交联基团的共聚物反应获得,其中第一可交联基团与一个第二可交联基团反应而形成上述共价键或连接基。

[0169] 应该理解的是,可以使用偶联剂。可用于偶联的偶联剂包括但不限于, N,N' -羰基二咪唑,碳二亚胺类例如 1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(“EDC”)、二环己基

碳二亚胺、1-环己基-3-(2-吗啉代乙基)碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺或它们的混合物。碳二亚胺也可以与N-羟基琥珀酰亚胺或N-羟基磺基琥珀酰亚胺一起用来形成可以与胺反应形成酰胺的酯。

[0170] 具有侧基或端基的共聚物应该可溶于水、有机溶剂或水和至少一种有机溶剂的混合物。包括侧官能团或端官能团的任何共聚物可以用于本发明。优选的共聚物的实例包括但不限于：乙烯醇与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；丙烯酸C₃-C₈氨基烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；丙烯酸C₃-C₈羟烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；甲基丙烯酸C₄-C₈氨基烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；甲基丙烯酸C₄-C₈羟烷基酯与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；C₃-C₈烷基丙烯酸与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；C₄-C₈烷基甲基丙烯酸与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；含环氧基的丙烯酸酯单体与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；含环氧基的甲基丙烯酸酯单体与一种或多种乙烯属单体在有或没有交联剂存在下的共聚物；通过使包含(a)至少一种聚(氧化烯)二胺，(b)任选地，至少一种有机二-或多胺，(c)任选地，至少一种二异氰酸酯和(d)至少一种多异氰酸酯的混合物共聚获得的胺或异氰酸酯封端的聚脲；通过使包含(a)至少一种聚(氧化烯)二醇，(b)任选地，至少一种含二或多个羟基的有机化合物，(c)任选地，至少一种二异氰酸酯和(d)至少一种多异氰酸酯的混合物共聚获得的羟基或异氰酸酯封端的聚氨酯；通过将含有至少一种含硅氧烷的乙烯属单体，至少一种含硅氧烷的大分子单体，至少一种含硅酮预聚物或它们的混合物的混合物共聚获得的含硅氧烷共聚物；和聚(二C₁₋₁₂烷基硅氧烷)与一种或多种共反应性单体的共聚物。

[0171] 或者，本发明的含烯预聚物可以如下制备：将包括至少一种具有一个通式(I)、(II)或(III)的烯基和一个烯属不饱和基的单体可聚合组合物共聚。在没有含硫醇化合物存在的情况下，烯基可以幸免于(即几乎不参与)自由基聚合，而烯属不饱和基将参与(即，耗尽)在自由基聚合中。含烯的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的实例包括，但不限于。

[0172] 在一个优选的实施方案中，逐步生长增长剂包含两个或更多个硫醇基或含烯基，它们可与预聚物的第一增长基在光诱导逐步生长聚合中共同反应。更优选，逐步生长增长剂是含多个硫醇基或含烯基的预聚物。

[0173] 优选地，预先按本身已知的方式纯化用于本发明的预聚物，例如通过用有机溶剂，例如丙酮沉淀，过滤和洗涤，在适合的溶剂中提取，渗析或超滤，其中超滤是特别优选的。借助于纯化过程，可以以极其纯的形式获得预聚物，例如以不含，或至少基本上不含反应产物，例如盐，和起始材料，例如非聚合物成分的浓溶液形式。用于根据本发明的方法的预聚物的优选的纯化过程(超滤)可以按本身已知的方式进行。可以重复地进行超滤，例如二到十次。或者，可以连续地进行超滤直到达到所选的纯度。所选的纯度原则上可以如期望的那样高。例如，纯度的适合的量度是作为副产物获得的溶解盐的浓度，这可以按已知的方式简单地测定。因此，在聚合之后，器件将不要求后续纯化例如，未聚合的基体形成材料的昂贵且复杂的提取。另外，预聚物的交联可以无溶剂地或在水溶液中进行，从而随后的溶剂交换或水合步骤不是必要的。

[0174] 在一个优选的实施方案中，流体组合物包含具有多个由通式(I)-(III)之一限定

的含烯基的预聚物和具有两个或更多个硫醇基的逐步生长增长剂。含烯基优选由通式 (II) 限定,更优选由通式 (III) 限定。优选地,逐步生长增长剂是具有多个硫醇基的预聚物。在这个实施方案中的所有预聚物在添加到流体组合物中之前被充分地纯化。

[0175] 在另一个优选的实施方案中,流体组合物包含具有多个由通式 (I)-(III) 之一限定的含烯基的预聚物,具有两个或更多个硫醇基的逐步生长增长剂和具有多个丙烯酰基

($\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CO}-$) 或甲基丙烯酰基 ($\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CO}-$) 的预聚物。含烯基优选由通式 (II)

限定,更优选由通式 (III) 限定。优选地,逐步生长增长剂是具有多个硫醇基的预聚物。在这个实施方案中的所有预聚物在添加到流体组合物中之前被充分地纯化。

[0176] 通过让含烯基和丙烯酰基(或甲基丙烯酰基)同时在流体组合物中,可以在固化过程期间具有两种类型的聚合:硫醇-烯逐步生长自由基聚合和自由基链生长聚合。通过调节这两种类型的聚合,可以定制流体组合物以便制造具有大范围机械和物理性能的接触透镜。

[0177] 具有多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的预聚物的实例包括但不限于,美国专利号 5,583,163 和 6,303,687(通过引用将其全文并入)中描述的水溶性可交联聚乙烯醇预聚物;美国专利申请公开号 2004/0082680(通过引用将其全文并入)中描述的水溶性乙烯基封端的聚氨酯预聚物;聚乙烯醇、聚乙烯亚胺或聚乙烯胺的衍生物,它们公开在美国专利号 5,849,841(通过引用将其全文并入)中;美国专利号 6,479,587 和美国公开申请号 2005/0113549(通过引用将它们全文并入)中描述的水溶性可交联聚脲预聚物;可交联的聚丙烯酰胺;乙烯基内酰胺、MMA 和共聚单体的可交联统计共聚物,它们公开在 EP 655,470 和美国专利号 5,712,356(通过引用将它们全文并入)中;乙烯基内酰胺、乙酸乙烯酯和乙烯醇的可交联共聚物,它们公开在 EP 712,867 和美国专利号 5,665,840(通过引用将它们全文并入)中;具有可交联侧链的聚醚-聚酯共聚物,它们公开在 EP 932,635 和美国专利号 6,492,478(通过引用将它们全文并入)中;EP 958,315 和美国专利号 6,165,408(通过引用将它们全文并入)中公开的支化聚亚烷基二醇-尿烷预聚物;EP 961,941 和美国专利号 6,221,303(通过引用将它们全文并入)中公开的聚亚烷基二醇-四(甲基)丙烯酸酯预聚物;国际申请号 WO 2000 31150 和美国专利号 6,472,489(通过引用将它们全文并入)中公开的可交联聚烯丙胺葡糖酸内酯预聚物;含硅酮预聚物,如美国公开申请号 2001-0037001 A1、美国专利号 6,039,913、美国专利申请号 60/830,288(通过引用将它们全文并入)中描述的那些。

[0178] 在另一个优选的实施方案中,流体组合物包含具有多个由通式 (I)-(III) 之一限定的含烯基的含硅酮预聚物和具有两个或更多个硫醇基的逐步生长增长剂。含烯基优选由通式 (II) 限定,更优选由通式 (III) 限定。优选地,逐步生长增长剂是具有多个硫醇基的预聚物。含硫醇预聚物可以是无硅酮预聚物或含硅酮预聚物。在这个实施方案中的所有预聚物优选在添加到流体组合物中之前被充分地纯化。

[0179] 在另一个优选的实施方案中,流体组合物包含具有多个由通式 (I)-(III) 之一限定的含烯基的含硅酮预聚物,具有两个或更多个硫醇基的逐步生长增长剂和具有多个丙烯

酰基 ($\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CO}-$) 或甲基丙烯酰基 ($\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CO}-$) 的预聚物。含烯基优选由通式

(II) 限定,更优选由通式 (III) 限定。优选地,逐步生长增长剂是具有多个硫醇基的预聚物。含硫醇预聚物可以是无硅酮预聚物或含硅酮预聚物。在这个实施方案中的所有预聚物优选在添加到流体组合物中之前被充分地纯化。

[0180] 流体组合物可以任选地包含一种或多种乙烯属单体和 / 或一种或多种交联剂 (即,含两个或更多个烯属不饱和基团且分子量小于 700 道尔顿的化合物)。然而,那些组分的量应该低从而最终眼科器件不含不可接受水平的未聚合单体和 / 或交联剂。不可接受水平的未聚合单体和 / 或交联剂的存在将需要提取来除去,这要求昂贵且低效的附加步骤。但是优选地,流体组合物基本上不含乙烯属单体和交联剂 (即,按重量,优选大约 2% 或更少,更优选大约 1% 或更少,甚至更优选大约 0.5% 或更少)。

[0181] 组合物可以是溶液、无溶剂液体或熔体。优选地,流体组合物是至少一种预聚物在水或有机溶剂或水和一种或多种有机溶剂的混合物中的溶液。

[0182] 至少一种预聚物的溶液可以通过将预聚物及其它组分溶于本领域技术人员已知的任何适合的溶剂中来制备。适合的溶剂的实例是,但不限于,水,醇 (例如甲醇、乙醇、丙醇或含 4-15 个碳的烷醇),羧酸酰胺 (例如二甲基甲酰胺),偶极无质子溶剂 (如二甲基亚砷或甲基乙基酮),酮 (例如丙酮或环己酮),烃 (例如甲苯),醚,四氢呋喃 (THF),二甲氧基乙烷,二噁烷,二乙二醇单乙基醚,二乙二醇单甲基醚,二乙二醇二甲基醚,二乙二醇二乙基醚,卤代烃 (例如三氯乙烷) 和它们的混合物。

[0183] 必须理解,流体组合物还可以包含各种组分,例如聚合引发剂 (例如光引发剂或热引发剂),可见性着色剂 (例如染料、颜料或它们的混合物),UV 阻挡剂,光敏剂,抑制剂,抗微生物剂 (例如,优选银纳米颗粒或稳定化的银纳米颗粒),生物活性剂,润滑剂,填料等,如本领域技术人员已知的那样。

[0184] 引发剂,例如选自在聚合领域中公知的用于该用途的材料的引发剂,可以包含在所述可聚合流体组合物中,以促进和 / 或提高所述聚合反应的速率。引发剂是能够引发聚合反应的化学试剂。所述引发剂可以为光引发剂或热引发剂。

[0185] 光引发剂可以通过使用光而引发自由基聚合和 / 或交联。合适的光引发剂是苯偶姻甲基醚、二乙氧基苯乙酮、氧化苯甲酰基膦、1-羟基环己基苯基酮和 Darocur 以及 Irgacur 类,优选 **Darocur 1173[®]** 和 **Darocur 2959[®]**。苯甲酰基膦引发剂的实例包括氧化 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦、氧化双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-N-丙基苯基膦和氧化双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-N-丁基苯基膦。可以例如引入大分子单体或可以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 EP 632 329 中公开的那些,通过引用将该文献全文并入。聚合则可以通过光化辐射,例如具有适合波长的光、尤其是 UV 光引起。可以相应地控制光谱要求,如果合适的话,通过加入合适的光敏剂。

[0186] 适合的热引发剂的实例包括,但不限于,2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、过氧化物如过氧化苯甲酰等。优选地,所述热引发剂是偶氮二异丁腈 (AIBN)。

[0187] 优选的颜料的实例包括任何容许用于卫生器件并由 FDA 批准的着色剂,如 D&C Blue No. 6、D&C Green No. 6、D&C Violet No. 2、吡啶紫、某些铜络合物、某些铬氧化物、各种铁氧化物、酞菁绿、酞菁蓝、二氧化钛等。参见 Marmiom DM Handbook of U. S. Colorants (U. S 着色剂 Marmiom DM 手册) 所列举的一系列着色剂可用于本发明。颜料的更优选的实施

方案包括 (C. I. 是染料索引号 (Colour index no.)), 但不限于, 对于蓝色, 有: 酞菁蓝 (颜料蓝 15:3 C. I. 74160)、钴蓝 (颜料蓝 36, C. I. 77343)、调色剂青 BG (Clariant)、Permajet 蓝 B2G (Clariant); 对于绿色, 有: 酞菁绿 (颜料绿 7, C. I. 74260) 和三氧化二铬; 对于黄色、红色、棕色和黑色, 有: 各种铁氧化物; PR122, PY154; 对于紫色, 有: 吡啶紫; 对于黑色, 有: Monolith 黑 C-K (CIBA Specialty Chemicals)。

[0188] 引入聚合物基体的生物活性剂是可以防止眼睛疾病或降低眼睛疾病症状的任何化合物。生物活性剂可以是药物、氨基酸 (例如, 牛磺酸、甘氨酸等)、多肽、蛋白质、核酸或它们的任何组合。可用于此的药物的实例包括但不限于, 瑞巴派特 (rebamipide)、酮替芬 (ketotifen)、olaptidine、cromoglycolate、环孢菌素 (cyclosporine)、奈多罗米 (nedocromil)、左卡巴斯汀 (levocabastine)、洛度沙胺 (lodoxamide)、酮替芬 (ketotifen) 或它们的药物可接受的盐或酯。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, 乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、扁桃酸和柠檬酸和它们的盐等), 亚油酸和 γ 亚油酸和维生素 (例如, B5、A、B6 等)。

[0189] 润滑剂的实例包括但不限于粘蛋白状材料和亲水性聚合物。示例性粘蛋白状材料包括但不限于聚乙醇酸、聚交酯、胶原、透明质酸和明胶。

[0190] 示例性的亲水性聚合物包括但不限于, 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、在有或没有一种或多种亲水性乙烯属共聚单体存在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属单体的共聚物、聚氧化乙烯 (即, 聚乙二醇 (PEG))、聚氧乙烯衍生物、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、多糖和它们的混合物。

[0191] N-乙烯基内酰胺的实例包括 N-乙烯基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-2-哌啶酮, N-乙烯基-2-己内酰胺, N-乙烯基-3-甲基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-3-甲基-2-哌啶酮, N-乙烯基-3-甲基-2-己内酰胺, N-乙烯基-4-甲基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-4-甲基-2-己内酰胺, N-乙烯基-5-甲基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-5-甲基-2-哌啶酮, N-乙烯基-5,5-二甲基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-3,3,5-三甲基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-5-甲基-5-乙基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-3,4,5-三甲基-3-乙基-2-吡咯烷酮, N-乙烯基-6-甲基-2-哌啶酮, N-乙烯基-6-乙基-2-哌啶酮, N-乙烯基-3,5-二甲基-2-哌啶酮, N-乙烯基-4,4-二甲基-2-哌啶酮, N-乙烯基-7-甲基-2-己内酰胺, N-乙烯基-7-乙基-2-己内酰胺, N-乙烯基-3,5-二甲基-2-己内酰胺, N-乙烯基-4,6-二甲基-2-己内酰胺和 N-乙烯基-3,5,7-三甲基-2-己内酰胺。

[0192] 亲水性聚合物的数均分子量 M_n 比基体形成材料的数均分子量例如大 10,000, 或大 20,000。例如, 当基体形成材料是平均分子量 M_n 为 12,000-25,000 的水溶性预聚物时, 亲水性聚合物的平均分子量 M_n 是例如, 25,000-100,000, 30,000-75,000 或 35,000-70,000。

[0193] 适合的聚氧乙烯衍生物是, 例如, 正烷基苯基聚氧乙烯醚、正烷基聚氧乙烯醚 (例如 **TRITON**[®])、聚二醇醚表面活性剂 (**TERGITOL**[®])、聚氧乙烯失水山梨糖醇 (例如 **TWEEN**[®])、聚氧乙基化二醇单醚 (例如 **BRIJ**[®])、聚氧乙烯 9 月桂基醚, 聚氧乙烯 10 醚, 聚氧乙烯 10 十三烷基醚) 或氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物。

[0194] 氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物的实例包括但不限于, 泊洛沙姆 (poloxamer)

或 poloxamine, 它们可例如以商品名称 **PLURONIC[®]**、**PLURONIC-R[®]**、**TETRONIC[®]**、**TETRONIC-R[®]** 或 **PLURADOT[®]** 获得。泊洛沙姆是具有 PEO-PP0-PEO 结构的三嵌段共聚物 (其中“PEO”是聚(氧化乙烯),“PP0”是聚(氧化丙烯))。

[0195] 已知相当数量的泊洛沙姆, 仅仅在分子量和 PEO/PP0 比例方面不同; 泊洛沙姆的实例包括 101、105、108、122、123、124、181、182、183、184、185、188、212、215、217、231、234、235、237、238、282、284、288、331、333、334、335、338、401、402、403 和 407。聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段的顺序可以颠倒, 形成结构为 PP0-PEO-PP0 的嵌段共聚物, 其被称为 **PLURONIC-R[®]** 聚合物。

[0196] Poloxamines 是结构为 $(\text{PEO-PP0})_2\text{-N-(CH}_2)_2\text{-N-(PP0-PEO)}_2$ 的聚合物, 其可以以不同的分子量和 PEO/PP0 比例获得。同样, 聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段的顺序可以颠倒, 形成结构为 $(\text{PP0-PEO})_2\text{-N-(CH}_2)_2\text{-N-(PEO-PP0)}_2$ 的嵌段共聚物, 其被称为 **TETRONIC-R[®]** 聚合物。

[0197] 聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物还可以设计成具有含氧化乙烯和氧化丙烯重复单元的无规混合形式的亲水嵌段。为了保持该嵌段的亲水性质, 氧化乙烯将是占主要地位的。相似地, 疏水嵌段可以是含氧化乙烯和氧化丙烯重复单元的混合形式。这种嵌段共聚物可以以商品名 **PLURADOT[®]** 获得。

[0198] 根据本发明, 可以根据任何已知的方法将流体组合物引入 (分配) 到由模具形成的空腔中。

[0199] 用于制造接触透镜的透镜模具是为本领域技术人员熟知的并且例如用于铸塑或旋转浇铸。例如, (用于铸塑的) 模具通常包括至少两个模具区段 (或部分) 或半模, 即第一和第二半模。第一半模界定第一模塑 (或光学) 表面, 第二半模界定第二模塑 (或光学) 表面。第一和第二半模被构造为用来彼此接纳, 从而在第一模塑表面和第二模塑表面之间形成透镜形成空腔。半模的模塑表面是模具的空腔形成表面并且与透镜形成材料直接接触。

[0200] 制造用于铸塑接触透镜的模具区段的方法通常是为本领域普通技术人员熟知的。本发明的方法不限于任何特定的形成模具的方法。事实上, 形成模具的任何方法都可以用于本发明。第一和第二半模可以经由各种技术, 例如注塑或板条法 (lathing) 形成。形成半模的适合的方法的实例公开在 Schad 的美国专利号 4, 444, 711; Boehm 等人的 4, 460, 534; Morrill 的 5, 843, 346 和 Boneberger 等人的 5, 894, 002 中, 通过引用将它们并入本文。

[0201] 可以使用本领域中已知的用于制造模具的几乎所有材料制造用于制备目镜的模具。例如, 可以使用聚合物材料, 例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、环状烯烃共聚物 (例如得自 Ticona GmbH of Frankfurt, Germany and Summit, New Jersey 的 **Topas[®]** COC; 得自 Zeon Chemicals LP, Louisville, KY 的 **Zeonex[®]** 和 **Zeonor[®]**) 等。可以使用允许 UV 光透过的其它材料, 例如石英玻璃和蓝宝石。

[0202] 在一个优选的实施方案中, 当流体组合物中的可聚合组分主要由预聚物组成时, 可以使用可再用模具。由石英或玻璃制成的可再用模具的实例是美国专利号

6, 627, 124(通过引用将该文献全文并入)中公开的那些。在这一方面中,将流体组合物倒入由两个半模构成的模具中,该两个半模没有彼此接触,而是具有设置在它们之间的环形设计的细缝。该缝与模腔连接,使得过量的预聚物组合物可流到该缝中。代替可以仅使用一次的聚丙烯模具,可以使用可再用的石英、玻璃、蓝宝石模具,因为在透镜制备之后,可以使用水或适合的溶剂将这些模具迅速地清洁和有效地清除未反应的材料及其它残余物,并且可以用空气干燥。可再用模具也可以由环状烯烃共聚物制成,例如得自 Ticona GmbH of Frankfurt, Germany and Summit, New Jersey 的 **Topas**[®] COC 级 8007-S10(乙烯和降冰片烯的透明无定形共聚物),得自 Zeon Chemicals LP, Louisville, KY 的 **Zeonex**[®] 和 **Zeonor**[®]。因为半模的可重用性,在它们的制备时可能消耗较高的花费以获得具有极高精度和再现性的模具。因为半模在待制造的透镜附近(即空腔或真实模塑面)彼此不接触,所以由于接触引起的损害被排除。这确保了高的模具使用寿命,这尤其还确保了要制造的接触透镜的高的再现性和透镜设计的高逼真度。

[0203] 在将流体分配到模具中之后,使它聚合而制造接触透镜。交联和/或聚合可以在模具中例如借助于光化辐射,例如 UV 辐射、电离辐射(例如 γ 或 X-射线辐射)引发。当本发明的预聚物是流体组合物中的可聚合组分时,含所述流体组合物的模具可以暴露于光化辐射的空间限制中来使预聚物交联。

[0204] “光化辐射的空间限制”是指这样的作用或方法,其中借助于例如掩模或掩体或其组合将射线形式的能量辐射定向以按空间受限的方式冲击到具有明确外围边界的区域上。例如,UV 辐射的空间限制可以通过使用掩模或掩体实现,所述掩模或掩体具有由 UV 不透性区域(屏蔽区域)包围的透明或开放区域(无屏蔽区域),如美国专利号 6, 627, 124 的图 1-9 示意性示出的那样(通过引用将其全文并入)。无屏蔽区域具有明确的与该无屏蔽区域的外围边界。用于交联的能量是辐射能,尤其是 UV 辐射、 γ 辐射、电子辐射或热辐射,辐射能优选呈基本上平行的射束形式,一方面为了获得良好的限制,另一方面为了有效的能量利用。

[0205] 值得注意的是根据本发明的交联可以在非常短的时间内,例如 ≤ 60 分钟,有利地 ≤ 20 分钟,优选 ≤ 10 分钟,最优选 ≤ 5 分钟,尤其优选 1-60 秒,最尤其是 1-30 秒内进行。

[0206] 还值得注意的是根据本发明的接触透镜可以由本发明的一种或多种可辐射固化预聚物按与现有技术相比非常简单和有效的方法制备。这基于许多因素。一方面,起始材料可以廉价地获得或制备。其次,一个优点是预聚物令人惊奇地稳定,因此它们可以经历高的纯化程度。在固化透镜之后对后续纯化,例如特别是未聚合成分的复杂提取没有实际需求。另外,这种新型聚合方法可以用来制造具有理想的机械和物理性能的接触透镜。最后,光致聚合在短期内进行,因此从这种角度看根据本发明的制造接触透镜的方法也可以按其经济的方式设置。

[0207] 可以以本身已知的方式打开所述模具从而可从该模具中取出所述模制品。

[0208] 如果由已纯化的根据本发明的预聚物以无溶剂方式制得模制接触透镜,则在取出所述模制透镜后,通常不需要随后的纯化步骤如提取。这是因为使用的所述预聚物不包含任何不希望的低分子量组分;因此,所述交联产物也不含有或基本上不含有这样的组分,因此可省去随后的提取。因此,可以以常见方式通过水合作用将所述接触透镜直接转

变成立即可用的接触透镜。合适的水合作用实施方式是本领域熟练技术人员已知的,由此可获得具有众多不同含水量的即用型接触透镜。所述接触透镜可在例如水、盐的水溶液、特别是重量克分子渗透浓度为约 200-450 毫渗透压摩尔 /1000ml (单位 :mOsm/ml), 优选约 250-350mOsm/l, 特别是约 300mOsm/l 的盐的水溶液中发生膨胀, 或者在水或盐的水溶液与生理相容的极性有机溶剂如甘油的混合物中发生膨胀。优选所述制品在水中或者在盐的水溶液中膨胀。

[0209] 如果模制的接触透镜由已纯化的根据本发明的预聚物的水溶液制备, 则所述交联的产物也不含有任何讨厌的杂质。因此不需要进行后续的提取。因为交联在实质上的水溶液中进行, 因此不需要额外进行后续的水合。因此通过该方法得到的所述接触透镜是值得注意的, 根据有利的实施方式, 这是由于它们适合预期用途而无需进行提取。预期用途在本文中理解为接触透镜可用于人眼中。

[0210] 类似地, 如果模制接触透镜由已经纯化的根据本发明的预聚物的溶剂溶液制备, 则不必进行后续提取, 而是水合过程以替代溶剂。

[0211] 模制接触透镜可以进一步进行其他加工, 例如表面处理、杀菌等。

[0212] 在另一个方面中, 本发明提供了适合于制造软质水凝胶接触透镜的预聚物。本发明的预聚物包含多个各自能够在有或没有第二增长基存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基, 第二增长基各自可在光诱导逐步生长聚合中与第一增长基共同反应, 其中该预聚物能够在没有任何乙烯属单体和 / 或任何具有 2-8 个丙烯酰基或甲基丙烯酰基且分子量小于 700 道尔顿的化合物存在的情况下在光化辐射下交联而形成水凝胶材料。

[0213] 在一个优选的实施方案中, 适合于制造软质水凝胶接触透镜的预聚物包含: 多个硫醇基、多个通式 (I)、(II) 或 (III) 的含烯基、多个通式 (IV) 的肉桂酸结构部分、多个通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺或它们的组合, 其中所述预聚物能够在没有任何乙烯属单体和 / 或任何具有 2-8 个丙烯酰基或甲基丙烯酰基且分子量小于 700 道尔顿的化合物存在的情况下在光化辐射下交联而形成水凝胶材料。

[0214] 如上所述, 本发明的预聚物由含侧官能团或端官能团的共聚物经由该侧官能团或端官能团将硫醇基、通式 (I)、(II) 或 (III) 的含烯基、通式 (IV) 的肉桂酸结构部分、通式 (V) 的二烷基马来酰亚胺基共价连接到该共聚物上而获得。优选地, 官能团选自羟基 (-OH)、伯氨基 (-NH₂)、仲氨基 (-NHR)、羧基 (-COOH)、环氧基、醛基 (-CHO)、酰胺基 (-CONH₂)、酰卤基 (-COX, X=Cl、Br 或 I)、异硫氰酸酯基、异氰酸酯基、卤素 (-X, X=Cl、Br 或 I)、酸酐基和它们的组合。优选地, 具有侧官能团或端官能团的共聚物包含至少一个硅氧烷单元。

[0215] 在一个优选的实施方案中, 具有侧官能团或端官能团的共聚物通过包含以下组分的组合物的共聚获得: (1) 至少一种亲水性乙烯属单体 (即, 含一个烯属不饱和双键), (2) 至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅酮单体, 至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体, 至少一种含两个或更多个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体, 含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷, 含两个或更多个烯属不饱和双键的全氟烷基聚醚, 含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷 / 全氟烷基聚醚嵌段共聚物或它们中两种或更多种的组合, (3) 任选地, 至少一种疏水性乙烯属单体 (即, 含一个烯属不饱和双键); 和 (4) 任选地, 一种或多种含多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的亲水性预聚物, 条件是组分 (1)-(4) 中至少一种还包含至少一个官能团, 经由该官能团可以将硫醇基、含烯基、肉桂酸

结构部分或二烷基马来酰亚胺基共价键接到所获得的共聚物上。

[0216] 在另一个优选的实施方案中,具有侧官能团或端官能团的共聚物通过包含以下组分的组合物的共聚获得:(1)至少一种亲水性乙烯属单体,(2)至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅酮单体,至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体,至少一种含两个或更多个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体,含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷,含两个或更多个烯属不饱和双键的全氟烷基聚醚,含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷/全氟烷基聚醚嵌段共聚物或它们中两种或更多种的组合,(3)任选地,至少一种疏水性乙烯属单体,(4)任选地,一种或多种含多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的亲水性预聚物,和(5)至少一种含官能团的链转移剂。

[0217] 在另一个优选的实施方案中,共聚物是具有侧官能团或端官能团的含氟共聚物,它是可聚合组合物的共聚产物。该组合物包含(a)至少一种含氟乙烯属单体,(b)至少一种亲水性乙烯属单体,(c)至少一种含至少一个官能团的官能化乙烯属单体,和(d)至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅酮单体,至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体,至少一种含两个或更多个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体,含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷,含两个或更多个烯属不饱和双键的全氟烷基聚醚,含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷/全氟烷基聚醚嵌段共聚物或它们中两种或更多种的组合。可聚合组合物还可以包括聚合引发剂(即,光引发剂或热引发剂)、溶剂和链转移剂。

[0218] 在另一个优选的实施方案中,具有侧官能团或端官能团的含氟共聚物是可聚合组合物的共聚产物,其包含(a)至少一种含氟乙烯属单体,(b)至少一种亲水性乙烯属单体,(c)至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅酮单体,至少一种含一个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体,至少一种含两个或更多个烯属不饱和双键的含硅氧烷大分子单体,含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷,含两个或更多个烯属不饱和双键的全氟烷基聚醚,含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷/全氟烷基聚醚嵌段共聚物或它们中两种或更多种的组合,和(d)至少一种含官能团的链转移剂。可聚合组合物还可以包括聚合引发剂(即,光引发剂或热引发剂)、溶剂和链转移剂。

[0219] 几乎任何亲水性乙烯属单体都可以用于本发明的流体组合物中。合适的亲水性单体的非穷举性列举为:羟基取代的低级烷基(C_1-C_9)烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、(低级烷基)丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、乙氧基化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、羟基取代的(低级烷基)丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、羟基取代的低级烷基乙烯基醚、乙烯基磺酸钠、苯乙烯磺酸钠、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、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、具有总共3-5个碳原子的乙烯属不饱和羧酸、氨基(低级烷基)-(其中所述术语“氨基”也包括季铵)、单(低级烷基氨基)(低级烷基)和二(低级烷基氨基)(低级烷基)的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、烯丙醇等。

[0220] 其中优选的亲水性乙烯属单体是N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、丙烯酸2-羟乙酯(HEA)、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、三甲基胺基2-羟基丙基甲基丙烯酸酯氢氯化物、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯(GMA)、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)、二甲氨基乙基-甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、甲基

丙烯酰胺、烯丙醇、乙烯基吡啶、N-(1,1-二甲基-3-氧丁基)丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0221] 适合的疏水性乙烯属单体包括但不限于,丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1 - C_{18} -烷基酯, C_3 - C_{18} -烷基丙烯酰胺和-甲基丙烯酰胺,丙烯腈,甲基丙烯腈, C_1 - C_{18} -链烷酸乙烯基酯, C_2 - C_{18} -烯炔, C_2 - C_{18} -卤代烯炔,苯乙烯, C_1 - C_6 -烷基苯乙烯,乙烯基烷基醚(其中烷基结构部分含有1-6个碳原子),丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_2 - C_{10} -全氟烷基酯,或相应的部分氟化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, C_3 - C_{12} -全氟烷基-乙基-硫代羰基氨基乙基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,丙烯酰氧基-和甲基丙烯酰氧基-烷基硅氧烷,N-乙烯基吡啶,马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸等的 C_1 - C_{12} -烷基酯。优选的是,例如具有3-5个碳原子的乙烯属不饱和羧酸的 C_1 - C_4 -烷基酯,或具有最多5个碳原子的羧酸的乙烯基酯。

[0222] 优选的疏水性乙烯属单体的实例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、乙酸乙烯酯、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、全氟己基乙基-硫代-羰基-氨基乙基-甲基丙烯酸酯、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、三-三甲基甲硅烷氧基-甲硅烷基-丙基异丁烯酸酯、3-甲基丙烯酰氧基丙基-五甲基-二硅氧烷和双(甲基丙烯酰氧基丙基)-四甲基-二硅氧烷。

[0223] 含至少一个官能团的任何已知的适合的乙烯属单体可以用于本发明。此类乙烯属单体的优选实例包括甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、HEMA、HEA、甲基丙烯酸酐、N-羟甲基丙烯酰胺(NHMA)、甲基丙烯酸2-溴乙酯和乙烯基苄基氯。

[0224] 任何含硅酮乙烯属单体都可以用于本发明。含硅酮乙烯属单体的实例包括,但不限于,甲基丙烯酰氧基烷基硅氧烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二硅氧烷、双(甲基丙烯酰氧基丙基)四甲基-二硅氧烷、单甲基丙烯酸化聚二甲基硅氧烷、单丙烯酸化聚二甲基硅氧烷、巯基-封端聚二甲基硅氧烷、N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]丙烯酰胺、N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]甲基丙烯酰胺,和甲基丙烯酸三(三甲基)甲硅烷氧基甲硅烷基丙基酯(TRIS)、N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]甲基丙烯酰胺(“TSMMA”)、N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]丙烯酰胺(“TSAA”)、2-丙烯酸,2-甲基-,2-羟基-3-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基]丙氧基]丙酯(也可以称为(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基双(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、双-3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基丙基聚二甲基硅氧烷、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、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、聚硅氧烷烷基(甲基)丙烯酸系单体、含硅酮乙烯基碳酸酯或乙烯基氨基甲酸酯单体(例如1,3-双[4-乙氧基羰基]丁-1-基]四甲基-二硅氧烷;3-(三甲基甲硅烷基),丙基乙基碳酸酯、3-(乙氧基羰基硫)丙基-[三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷]、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙基氨基甲酸酯、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙

基烯丙基氨基甲酸酯、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙烯基碳酸酯、叔丁基二甲基甲硅烷氧基乙基乙烯基碳酸酯;三甲基甲硅烷基乙基乙烯基碳酸酯,和三甲基甲硅烷基甲基乙烯基碳酸酯)。优选的含硅氧烷单体是 TRIS,它是指 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷,由 CAS No. 17096-07-0 代表。术语“TRIS”也包括 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷的二聚物。可以使用各种分子量的单甲基丙烯酸化或单丙烯酸化聚二甲基硅氧烷。还可使用各种分子量的二甲基丙烯酸化或二丙烯酸化聚二甲基硅氧烷。

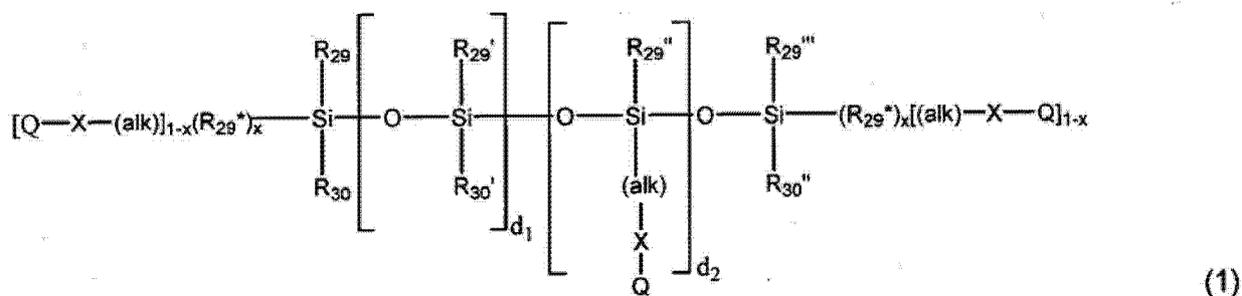
[0225] 具有烯属不饱和基团的任何适合的含硅氧烷大分子单体都可以用于制造硅酮水凝胶材料。尤其优选的含硅氧烷大分子单体选自 US 5,760,100 中描述的 Macromer A、Macromer B、Macromer C 和 Macromer D,通过引用将该文献全文并入。大分子单体可以用丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基基团单官能化或二官能化的。含两个或更多个可聚合基团(乙烯属基团)的大分子单体还可以充当交联剂。也可以使用由聚二甲基硅氧烷和聚氧化烯构成的二和三嵌段大分子单体。例如,可能使用甲基丙烯酸酯封端的氧化乙烯-聚二甲基硅氧烷-聚氧化乙烯嵌段共聚物来提高氧渗透性。

[0226] 含硅酮预聚物的实例包括但不限于,美国专利申请公开号 US2001-0037001A1 和美国专利号 6,039,913 中公开的那些,通过引用将该文献全文并入。

[0227] 含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷,含两个或更多个烯属不饱和双键的全氟烷基聚醚,含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷/全氟烷基聚醚嵌段共聚物的优选实例公开在美国专利号 7,091,283(通过引用将其全文并入)中。

[0228] 优选的含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷由通式(1)限定:

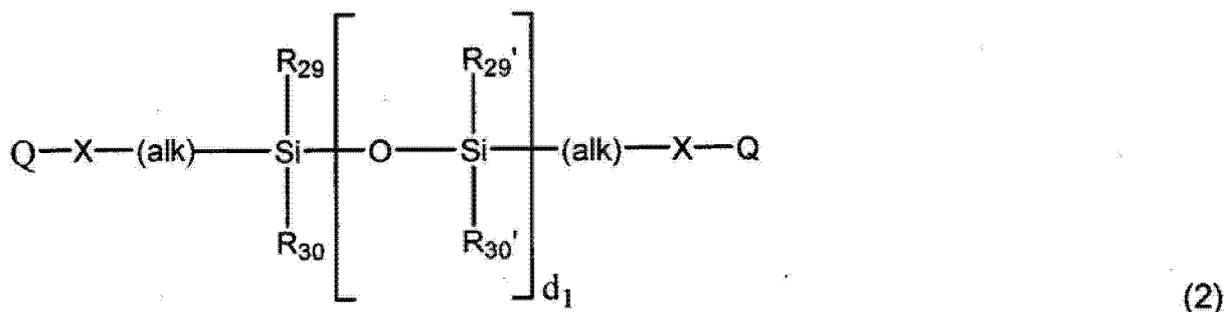
[0229]



[0230] 其中 (alk) 是含至多 20 个碳原子的亚烷基,碳原子可以被 -O- 间隔;X 是 -O- 或 -NR₃₁-, R₃₁ 是氢或 C₁-C₆-烷基, Q 是含可交联或可聚合基团的有机基团,基团 R₂₉、R₂₉'、R₂₉''、R₂₉'''、R₂₉*、R₃₀、R₃₀' 和 R₃₀'' 中的 80-100% 彼此独立地是 C₁-C₈-烷基,基团 R₂₉、R₂₉'、R₂₉''、R₂₉'''、R₂₉*、R₃₀、R₃₀' 和 R₃₀'' 中的 0-20% 彼此独立地是未取代的或 C₁-C₄ 烷基-或 C₁-C₄-烷氧基-取代的苯基、氟代(C₁-C₁₈-烷基)、氰基(C₁-C₁₂-烷基)、羟基-C₁-C₆-烷基或氨基-C₁-C₆-烷基,x 是 0 或 1 的数,d₁ 是 5-700 的整数,如果 x 是 0,d₂ 是 0-8 的整数,如果 x 是 1,d₂ 是 2-10,(d₁+d₂) 之和为 5-700。

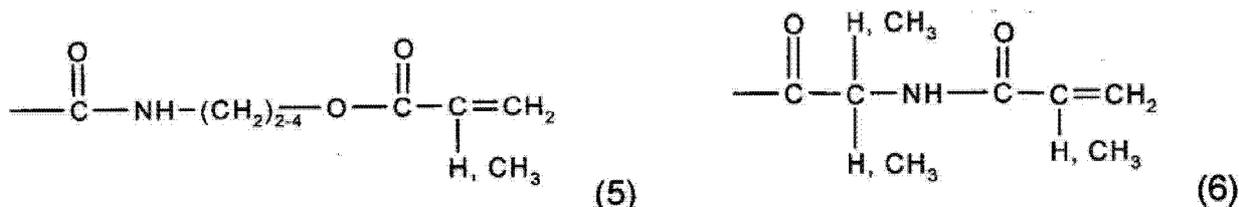
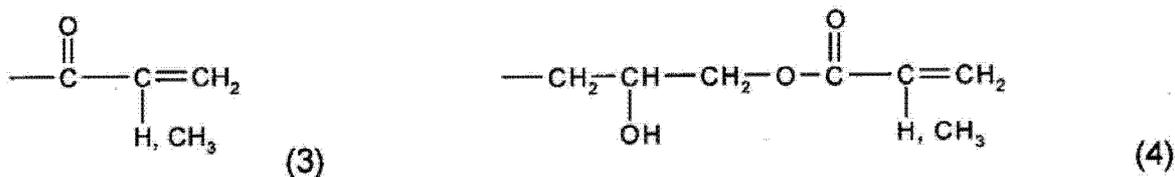
[0231] 更优选的含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷由通式(2)限定:

[0232]



[0233] 其中 R_{29} 、 R_{29}' 、 R_{30} 和 R_{30}' 各自是甲基， d_1 是 10-300 的整数，(alk) 是线性或支化 C_2-C_6 亚烷基或基团 $-(CH_2)_{1-3}-O-(CH_2)_{1-3}-$ ，X 是 $-O-$ 或 $-NH-$ ，Q 是通式 (3)、(4)、(5) 或 (6) 的基团：

[0234]

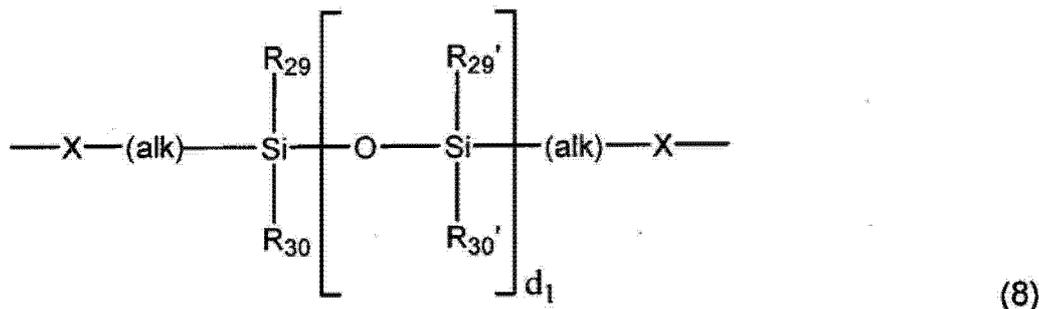


[0235] 另一种更优选的含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷由通式 (7) 限定：



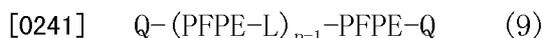
[0237] 其中 $(\text{PDMS})_1$ 和 $(\text{PDMS})_2$ 各自彼此独立地是通式 (8) 的基团：

[0238]

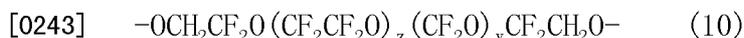


[0239] 其中 R_{29} 、 R_{29}' 、 R_{30} 和 R_{30}' 各自是甲基， d_1 是 10-300 的整数，(alk) 是线性或支化 C_2-C_6 亚烷基或基团 $-(CH_2)_{1-3}-O-(CH_2)_{1-3}-$ ，X 是 $-O-$ 或 $-NH-$ ，其中通式 (8) 的链段的重均分子量为 180-6000；Q 是含可交联或可聚合基团的有机基团；L 是双官能化连接基。

[0240] 优选的含两个或更多个烯属不饱和双键的全氟烷基聚醚由通式 (9) 限定：



[0242] 其中 $n \geq 1$ ，每个 PFPE 可以相同或不同并且是通式 (10) 的全氟化聚醚：



[0244] 其中 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 和 CF_2O 单元可以无规分布或作为嵌段分布在链中，其中 z 和 y 可

以相同或不同满足该全氟聚醚的重均分子量为 500-4,000 ;其中 L 是双官能化连接基 ;其中 Q 是含可交联或可聚合基团的有机基团。

[0245] 更优选的含两个或更多个烯属不饱和双键的全氟烷基聚醚由通式 (11) 限定 :

[0246] $Q-PFPE-Q$ (11)

[0247] 其中 Q 是含可交联或可聚合基团的有机基团 ;PFPE 是通式 (10) 的全氟化聚醚,其中 z 和 y 可以相同或不同满足该全氟烷基聚醚的分子量为 500-2,500。

[0248] 含两个或更多个烯属不饱和双键的聚硅氧烷 / 全氟烷基聚醚嵌段共聚物由通式 (12) 限定 :

[0249] $Q-PFPE-L-M-L-PFPE-Q$ (12)

[0250] 其中 L 是双官能化连接基 ;Q 是含可交联或可聚合基团的有机基团 ;PFPE 是通式 (10) 的全氟化聚醚,其中 z 和 y 可以相同或不同满足该全氟烷基聚醚的分子量为 500-2,500 ;M 是通式 (8) 的基团,其中 R_{29} 、 R_{29}' 、 R_{30} 和 R_{30}' 各自是甲基, d_1 是 10-300 的整数, (alk) 是线性或支化 C_2-C_6 亚烷基或基团 $-(CH_2)_{1-3}-O-(CH_2)_{1-3}-$, X 是 $-O-$ 或 $-NH-$, 其中通式 (8) 的链段的重均分子量为 180-6000。

[0251] 含多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的亲水性预聚物的实例包括,但不限于,美国专利号 5,583,163 和 6,303,687 中描述的水溶性可交联聚乙烯醇预聚物 ;美国专利申请公开号 2004/0082680 中描述的水溶性乙烯基封端的聚氨酯预聚物 ;聚乙烯醇、聚乙烯亚胺或聚乙烯胺的衍生物,它们公开在美国专利号 5,849,841 中 ;美国专利号 6,479,587 和美国公开申请号 2005/0113549 中描述的水溶性可交联聚脲预聚物 ;可交联的聚丙烯酰胺 ;乙烯基内酰胺、MMA 和共聚单体的可交联统计共聚物,它们公开在 EP655,470 和美国专利号 5,712,356 中 ;乙烯基内酰胺、乙酸乙烯酯和乙烯醇的可交联共聚物,它们公开在 EP 712,867 和美国专利号 5,665,840 中 ;EP932,635 和美国专利号 6,492,478 中公开的含可交联侧链的聚醚-聚酯共聚物 ;EP 958,315 和美国专利号 6,165,408 中公开的支化聚亚烷基二醇-尿烷预聚物 ;EP 961,941 和美国专利号 6,221,303 中公开的聚亚烷基二醇-四(甲基)丙烯酸酯预聚物 ;和国际申请号 WO 2000/31150 和美国专利号 6,472,489 中公开的可交联聚烯丙胺葡萄糖酸内酯预聚物。

[0252] 官能化链转移剂用来控制所得共聚物的分子量和提供用于后续加成硫醇基、含烯基、肉桂酸结构部分、二烷基马来酰亚胺基的官能团。链转移剂可以包含一个或多个硫醇基,例如两个或最优选一个硫醇基。适合的链转移剂包括有机伯硫醇或含另一个官能团例如,羟基、氨基、 $N-C_1-C_6-$ 烷基氨基、羧基或它们适合的衍生物的硫醇。优选的链转移剂是含 2- 大约 24 个碳原子的环脂族或优选脂族硫醇,其含有另一个选自氨基、羟基和羧基的官能团 ;因此,优选的链转移剂是脂族巯基羧酸、羟基硫醇或氨基硫醇。尤其优选的链转移剂的实例是巯基乙酸、2- 巯基乙醇,特别是 2- 氨基乙烷硫醇(半胱胺)。在胺或羧酸的情况下,链转移剂可以呈游离胺或酸形式,或优选呈它们适合的盐形式,例如在胺的情况下,呈盐酸盐,或在酸的情况下呈钠、钾或胺盐。含多于一个硫醇基的链转移剂的实例是一当量二亚乙基三胺与大约两当量 α - 硫代丁内酯的反应产物。

[0253] 任何含氟(或氟化)单体都可以用于本发明。优选地,含氟单体每一单体分子含有至少 3 个氟原子,每一单体分子本身含有大约 4- 大约 20, 优选大约 6- 大约 15 个碳原子,有时也称作多氟化单体。

[0254] 优选的氟化单体包括丙烯酸 2-(N-乙基-全氟辛烷磺酰氨基)-乙基酯 (FX-13)、甲基丙烯酸 2-(N-乙基-全氟-辛烷磺酰氨基)乙酯 (FX-14)、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯 (TEM)、丙烯酸 1,1-二氢全氟乙基酯、丙烯酸 1H,1H,7H-十二氟庚基酯 (DFHA)、丙烯酸六氟异丙基酯、丙烯酸 1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯、五氟苯乙烯 (PFS)、三氟甲基苯乙烯、丙烯酸五氟乙基酯、甲基丙烯酸五氟乙基酯、丙烯酸六氟异丙基酯、甲基丙烯酸六氟异丙基酯 (HFIPMA)、甲基丙烯酸酯官能化氟化聚氧化乙烯等。优选的每一单体分子含 3- 大约 20 个氟原子的氟化单体是丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺或酯。尤其优选的每一单体分子含 3- 大约 20 个氟原子的氟化单体是含 13 或 14 个碳原子的 FX-13、FX-14 和丙烯酸 1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯和含 6-8 个碳原子的 PFS 和 HFIPMA。这些单体中最优选的是 FX-13 和 FX-14, 它们是丙烯酸或甲基丙烯酸的磺酰氨基乙基酯。

[0255] 含至少一个官能团的任何已知的适合的乙烯属单体都可以用作本发明中的官能化乙烯属单体。此类乙烯属单体的优选实例包括甲基丙烯酸 (MAA)、丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、HEMA、HEA、甲基丙烯酸酐、N-羟甲基丙烯酰胺 (NHMA)、甲基丙烯酸 2-溴代乙酯和乙烯基苄基氯。

[0256] 应当理解的是乙烯属单体在可聚合组合物中既可作为亲水性乙烯属单体又可作为官能化乙烯属单体用于制备具有侧官能团或端官能团的含硅酮聚合物。优选地,亲水性乙烯属单体没有官能团(例如 DMA、NVP)。

[0257] 在另一个方面中,本发明提供了一种软质水凝胶接触透镜。本发明的接触透镜通过流体组合物的聚合获得,其中该组合物包含至少一种预聚物,该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基,所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应的第二增长基,条件是该组合物基本上不含任何乙烯属单体。

[0258] 在又一个方面中,本发明提供了一种用于制造医学器件,优选眼科器件,更优选软质水凝胶接触透镜的流体组合物。本发明的流体组合物包含至少一种预聚物,该预聚物具有多个各自能够在有或没有逐步生长增长剂存在的情况下经历光诱导逐步生长聚合的第一增长基,所述逐步生长增长剂具有两个或更多个各自可与第一增长基之一在光诱导逐步生长聚合中共同反应的第二增长基,其中该组合物的特征在于具有低粘度并且能够经历光诱导逐步生长聚合而使所述预聚物交联而形成水凝胶材料,条件是该组合物基本上不含任何乙烯属单体。

[0259] 上面描述了流体组合物和预聚物的各种实施方案。

[0260] 在整个申请中,参考各种出版物。通过引用将这些出版物的公开内容全文引入本申请以更完全地描述本文描述的化合物、组合物和方法。

[0261] 前述公开可使得本领域普通技术人员能够实施本发明。为了使读者更好地理解特定实施方法及其优点,建议参考下面非限制性实施例。然而,不应将下面的实施例解读为限制本发明的范围。

[0262] 实施例 1

[0263] 降冰片烯碳基氯的合成

[0264] 为 500mL sulfur 烧瓶安装磁力搅拌、加料漏斗、温度计、具有 N₂ 入口接头和与冷阱连接的出口接头的回流冷凝器,该冷阱浸于干冰 / 丙酮浴中。将 58.28g 2-降冰片烯-5-羧

酸 (Aldrich) 进料到在正氮气流下的反应器中, 然后加入 31.4mL 亚硫酸氯 (51.32g)。添加 450mL 甲基-叔丁基醚, 施加冰浴, 并搅拌该反应器的内容物以混合并冷却到 3°C。将 51.6mL 三乙胺 (37.45g) 和 20mL MTBE 加到加料漏斗中并逐滴添加以保持温度小于 10°C。当加料完成时, 移除冰浴并搅拌该烧瓶一小时。过滤所得的悬浮液以除去盐酸三乙胺。在旋转蒸发器上将所得的透明黄色溶液浓缩成油并通过分馏在 8mBar 下纯化 (馏分在 62-75°C 下沸腾)。达到 72% 回收率, 纯度为 99.13%。在室温下将产物储存在干燥器中直到使用。

[0265] 实施例 2

[0266] α - ω -二丙烯酰胺聚(二甲基硅氧烷)4500 的合成

[0267] 在 4L 烧杯中混合 61.73g Na_2CO_3 (996mEq)、80g NaCl 和 1.52kg 去离子水至溶解。在另一 4L 烧杯中 700g α , ω -氨基丙基-聚二甲基硅氧烷 (Shin-Etsu 制造, MW 大约 4500, 305mEq) 溶于 1000g 己烷。为 4L 反应器安装具有涡轮式搅拌器的顶部搅拌和具有微流控制器的 250mL 加料漏斗。然后将这两种溶液加入反应器, 在强烈搅拌下混合 15 分钟以产生乳液。将 36.6g 丙烯酰氯 (405mEq) 溶于 100mL 己烷并加入加料漏斗。在强烈搅拌下经一小时将丙烯酰氯溶液逐滴添加到乳液中。当加料完成后搅拌该乳液 30 分钟, 然后停止搅拌并使各相分离一整夜。离心水相并用 2.0kg 2.5%NaCl 溶于水的混合物洗涤有机相两次。然后用硫酸镁干燥有机相, 滤过 1.0 μm 排阻, 并在旋转蒸发器上浓缩。通过高真空干燥进一步纯化所得的油至恒重。所得产物的滴定分析表明 0.435mEq/g C=C 双键。

[0268] 实施例 3

[0269] α - ω -二丙烯酰胺聚(二甲基硅氧烷)2500 的合成

[0270] 在 4L 烧杯中混合 111.1g Na_2CO_3 水合物 (1790mEq)、80g NaCl 和 1.52kg 去离子水至溶解。在另一 4L 烧杯中 700g α , ω -氨基丙基-聚二甲基硅氧烷 (Shin-Etsu 制造, MW 大约 2500, 560mEq) 溶于 1000g 己烷。为 4L 反应器安装具有涡轮式搅拌器的顶部搅拌和具有微流控制器的 250mL 加料漏斗。然后将这两种溶液加入反应器, 在强烈搅拌下混合 15 分钟以产生乳液。将 65.89g 丙烯酰氯 (728.1mEq) 溶于 100mL 己烷并加入加料漏斗。在强烈搅拌下经一小时将该丙烯酰氯溶液逐滴添加到该乳液中。当加料完成时搅拌该乳液 30 分钟, 然后停止搅拌并使各相分离一整夜。离心水相并用 2.0kg 2.5% 的溶于水的 NaCl 部分洗涤有机相两次。然后经硫酸镁干燥有机相, 滤过 1.0 μm 排阻, 并在旋转蒸发器上浓缩。通过高真空干燥进一步纯化所得的油至恒重。所得的产物的滴定分析表明 0.8mEq/g C=C 双键。

[0271] 实施例 4

[0272] 支化 α - ω -二丙烯酰胺聚(二甲基硅氧烷)4500 的合成

[0273] 在装备有磁力搅拌的 2L 圆底烧瓶中将 300g 实施例 2 中产生的 PDMS 二丙烯酰胺溶于 70% 四氢呋喃和 30% 异丙醇的 500mL 混合物。添加 5.73g 三羟甲基丙烷三(巯基丙酸酯) (Aldrich) 并搅拌该混合物至均化。添加 5.0mL 在甲醇中的 0.1N NaOH (Fisher) 并搅拌该烧瓶一整夜。第二天, 取样反应混合物并用 0.1N 碘溶液 (Acros) 滴定; 25 μL 碘溶液使 5mL 反应混合物变黄, 表明巯醇的近似完全的消耗。添加 5.0mL 在异丙醇中的 HCl (Fisher), 并且在旋转蒸发器上除去溶剂。通过高真空干燥进一步纯化所得的油至恒重。

[0274] 实施例 5

[0275] 半遥爪硅酮水凝胶聚合物的合成

[0276] 为 2L 夹套反应器安装加热 / 冷却环管、隔膜入口接头、具有 N₂ 入口接头的回流冷凝器和顶部搅拌。通过将 55.43g 经实施例 2 中描述的程序制备的 PDMS-DAm 溶解在 150g 1-丙醇中产生溶液。将这一溶液加入反应器并冷却至 8°C。如下为该溶液脱气：抽空至小于 5mBar，在真空下保持 15 分钟，然后用干氮气再次增压。重复这种脱气程序总共 5 次。在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的独立的 500mL 烧瓶中将 5.9g 半胱胺盐酸盐溶于 300mL 1-丙醇。在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的另一个 500mL 烧瓶中将 30.77g N,N-二甲基丙烯酰胺 (Bimax Corporation) 和 7.72g 丙烯酸羟乙酯 (Aldrich) 的溶液溶于 300mL 1-丙醇。在类似装备的第三个烧瓶中，将 0.18g 偶氮双(异丁腈) (Aldrich) 溶于 150g 1-丙醇。如下为全部三种溶液脱气两次：抽空至 60mBar，保持真空 5 分钟，然后用氮气再次增压。

[0277] 在正氮气流下，打开反应器并将半胱胺盐酸盐、N,N-二甲基丙烯酰胺 / 丙烯酸羟乙酯和偶氮双(异丁腈)溶液加入反应器。仍保持在 8°C 下，通过抽空至小于 5mBar 并保持 5 分钟，然后用氮气再次增压将该反应器脱气。进行总共四个脱气循环。然后将反应器加热到 68°C 并在该温度下在氮气下在搅拌下保持 16 小时。然后将该反应混合物转移至烧瓶中并在 40°C / 100mBar 下在旋转蒸发器上真空脱除以除去 1-丙醇。在除去第一批 500g 1-丙醇之后，在搅拌下缓慢地添加 500g 水以产生乳液。然后进一步为该乳液脱除 1-丙醇直到收集 200g 馏出物。重新为该乳液添加 200g 水，并继续溶剂 - 交换以收集最终 200g 馏出物。然后将该乳液稀释到 2.0kg。

[0278] 然后将该乳液加入装备有顶部搅拌、制冷回路、温度计和 Metrohm Model 718 STAT Titrino 的 pH 计和分配端的 2L 反应器。然后将该反应混合物冷却到 1°C。将 1.5g NaHCO₃ 加入该乳液并搅拌至溶解。调节该 Titrino 以通过间歇添加 15% 氢氧化钠溶液维持 pH 值在 9.5。然后使用注射泵经一小时添加 6.2mL 丙烯酰氯。再搅拌该乳液一个小时，然后调节该 Titrino 以通过添加 15% 盐酸溶液中和该反应混合物。然后从反应器排出乳液，稀释至 3.5L 并滤过 16 μm 排阻。通过渗滤（标称分子量截留，10,000D）用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率低于 2.5uS/cm，并通过冷冻干燥离析聚合物。

[0279] 实施例 6

[0280] 对比配方

[0281] 将实施例 5 的聚合物溶于大约 200mL 1-丙醇，浓缩至大约 70g 总溶液重量，并滤过 0.45 μm 排阻。回收 106.71g 含 13.87% 固体的溶液。添加 3.702g 2-羟基-4'-羟乙基-2-甲基苯基·乙基甲酮 (**IRGACURE**[®]-2959, Ciba Specialty Chemicals) 的 1% 溶液，然后浓缩该溶液至 22.77g (65.0% 固体) 的最终重量。

[0282] 实施例 7

[0283] 对比透镜浇铸

[0284] 实施例 6 的配方用来如下浇铸透镜。将 200mg 配方给料到聚(丙烯)模具并关闭该模具。然后用强度为 2.18mW/cm² 的紫外线光源辐射该模具 36 秒。然后打开该模具，并将附着了透镜的半模泡入 80% 异丙醇、20% 水 (V/V) 的混合物一整夜。用该溶剂混合物将透镜冲洗出该模具，然后冲洗两次 2 小时，每次在异丙醇 / 水混合物的新鲜等分试样中冲洗。沥干透镜，然后通过浸入去离子水中水合。然后冲洗它们三次 2h，每次在纯水 (3.0mL / 透镜) 中冲洗。

[0285] 实施例 8

[0286] 本发明配方

[0287] 将 4.0g 实施例 6 的配方称量到注射器中。添加 0.0215g 三羟甲基丙烷三（巯基丙酸酯）和 0.0486g 1,6-二硫代己烷并用钢刮刀搅拌该配方五分钟。然后将该配方给料到聚（丙烯）模具并关闭该模具。然后用强度为 $2.18\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线光源辐射该模具 36 秒。然后打开该模具，并将附着了透镜的半模泡入 80% 异丙醇、20% 水（V/V）的混合物一整夜。用该溶剂混合物将透镜冲洗出该模具，然后冲洗两次 2 小时，每次在异丙醇 / 水混合物的新鲜等分试样中。沥干透镜，然后通过浸入去离子水中水合。然后冲洗它们三次 2h，每次在纯水（3.0mL / 透镜）中冲洗。

[0288] 实施例 9

[0289] 半遥爪硅酮水凝胶聚合物的合成

[0290] 为 2L 夹套反应器安装加热 / 冷却环管、隔膜入口接头、具有 N_2 入口接头的回流冷凝器和顶部搅拌。通过将 62.97g 经实施例 4 中描述的程序制备的 PDMS-DAm 溶解在 150g 1-丙醇中产生溶液。将这一溶液加入反应器并冷却至 8°C 。如下为该溶液脱气：抽空至小于 5mBar，在真空下保持 15 分钟，然后用干氮气再次增压。重复这种脱气程序总共 5 次。

[0291] 在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的独立的 500mL 烧瓶中将 2.72g 半胱胺盐酸盐溶于 300mL 1-丙醇。在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的另一个 500mL 烧瓶中将 27.39g N,N-二甲基丙烯酰胺（Bimax Corporation）和 6.84g 丙烯酸羟乙酯（Aldrich）的溶液溶于 300mL 1-丙醇。在类似装备的第三个烧瓶中，将 0.19g 偶氮双（异丁腈）（Aldrich）溶于 150g 1-丙醇。如下为全部三种溶液脱气两次：抽空至 60mBar，保持真空 5 分钟，然后用氮气再次增压。

[0292] 在正氮气流动下，打开反应器并将半胱胺盐酸盐、N,N-二甲基丙烯酰胺 / 丙烯酸羟乙酯和偶氮双（异丁腈）溶液加入反应器。仍保持在 8°C 下，通过抽空至小于 5mBar 并保持 5 分钟，然后用氮气再次增压将该反应器脱气。进行总共四个脱气循环。然后将反应器加热到 68°C 并在该温度下在氮气下在搅拌下保持 16 小时。然后将该反应混合物转移至烧瓶中并在 $40^\circ\text{C} / 100\text{mBar}$ 下在旋转蒸发器上真空脱除以除去 1-丙醇。在除去第一批 500g 1-丙醇之后，在搅拌下缓慢地添加 500g 水以产生乳液。然后进一步为该乳液脱除 1-丙醇直到收集 200g 馏出物。重新为该乳液添加 200g 水，并继续溶剂 - 交换以收集最终 200g 馏出物。然后将乳液稀释至 2.0kg 并通过渗滤（标称分子量截留，10,000D）用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率低于 $2.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。通过冷冻干燥离析这种胺封端聚合物。

[0293] 然后将大约 50g 聚合物再溶解在四氢呋喃中，并通过滴定测定胺当量。发现 16.2mEq 胺。在装备有磁力搅拌的圆底烧瓶中将 3.10g 50%NaOH（水溶液）添加到该溶液中。借助于冰浴将该烧瓶的内容物冷却。用无水 THF 将实施例 1 中合成的 2.53g 酰氯稀释至 25mL。经一小时逐滴将它添加到该反应混合物中。移除冰浴并通过脱除 350mL 溶剂，再添加 350g 去离子水使该反应混合物与水溶剂交换，然后再脱除 250mL 溶剂并再添加 250mL 水两次，总共 850mL 水。然后将该乳液稀释至 2L 并滤过 $16\ \mu\text{m}$ 排阻。通过渗滤（标称分子量截留，10,000D）用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率低于 $2.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，并通过冷冻干燥离析聚合物。该聚合物具有由 NMR 测定的 0.142mEq/g 降冰片烯双键。

[0294] 实施例 10

[0295] 本发明的配方

[0296] 聚合物 /Irgacure 配方。将 10.0g 实施例 9 的聚合物称量到琥珀色烧瓶中。添加 100g 1-丙醇并使该烧瓶中形成漩涡以溶解。让该溶液滤过 Whatman 玻璃纤维 GF/B 滤纸。在卤素湿度分析器上测量该溶液的固体含量。向该含 8.27% 固体的 116.32g 溶液中添加 2.405g Irgacure-2959 并浓缩该溶液至 12.33g 的总重量。

[0297] 储液。通过用 N-甲基吡咯烷酮将 3.912g 1,6-己烷二硫醇和 3.559g 三羟甲基丙烷三(巯基丙酸酯)分别稀释至 10mL 制备 1,6-己烷二硫醇和三羟甲基丙烷三(巯基丙酸酯)的储液。

[0298] 透镜配方:将 65.4 μ L 1,6-己烷二硫醇储液、360 μ L 三羟甲基丙烷三(巯基丙酸酯)储液和 2.4g 1-丙醇添加到该聚合物 /Irgacure 配方中并用钢刮刀搅拌五分钟。

[0299] 透镜制备:然后将透镜配方给料到聚(丙烯)模具并关闭该模具。然后用强度为 2.18mW/cm² 的紫外线光源辐射该模具 10 秒。然后打开该模具,并将附着了透镜的半模泡入 80% 异丙醇、20% 水 (V/V) 的混合物一整夜。用该溶剂混合物将透镜冲洗出该模具,然后冲洗两次 2 小时,每次在异丙醇 / 水混合物的新鲜等分试样中。沥干透镜,然后通过浸入去离子水中水合。然后冲洗它们三次 2h,每次在纯水 (3.0mL/ 透镜) 中冲洗。

[0300] 测试所获得的透镜的抗撕裂性(人工)。结果示于表 1 中。

[0301] 表 1

[0302]

实施例号	固化类型	颜色	拉伸性能
7	自由基增长	无色	刚、脆的透镜
8	丙烯酰胺硫醇-烯	微黄	软、弹性
9	降冰片烯硫醇-烯	无色	软、弹性透镜

[0303] 实施例 11

[0304] 半遥爪硅酮水凝胶聚合物的合成

[0305] 为 2L 夹套反应器安装加热 / 冷却环管、隔膜入口接头、具有 N₂ 入口接头的回流冷凝器和顶部搅拌。通过将 125.93g 经实施例 4 中描述的程序制备的 PDMS-DAm 溶解在 555g 1-丙醇中产生溶液。将这一溶液加入反应器并冷却至 8°C。如下为该溶液脱气:抽空至小于 5mBar,在真空下保持 15 分钟,然后用干氮气再次增压。重复这种脱气程序总共 5 次。

[0306] 在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的独立的 1000mL 烧瓶中将 5.44g 半胱胺盐酸盐溶于 280g 1-丙醇。在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的另一个 1000mL 烧瓶中将 54.79g N,N-二甲基丙烯酰胺 (Bimax Corporation) 和 13.68g 丙烯酸羟乙酯 (Aldrich) 的溶液溶于 280g 1-丙醇。在类似装备的第三个烧瓶中,将 0.37g 偶氮双(异丁腈) (Aldrich) 溶于 37g 1-丙醇。如下为全部三种溶液脱气两次:抽空至 60mBar,保持真空 5 分钟,然后用氮气再次增压。

[0307] 在正氮气流下,打开反应器并将半胱胺盐酸盐、N,N-二甲基丙烯酰胺 / 丙烯酸羟乙酯和偶氮双(异丁腈)溶液加入反应器。仍保持在 8°C 下,通过抽空至小于 5mBar 并保持 5 分钟,然后用氮气再次增压将该反应器脱气。进行总共四个脱气循环。然后将反应器

加热到 68°C 并在该温度下在氮气下在搅拌下保持 16 小时。然后将该反应混合物转移至烧瓶中并在 40°C /100mBar 下在旋转蒸发器上真空脱除以除去 1-丙醇。在除去第一批 672g 1-丙醇之后,在搅拌下缓慢地添加 800g 水以产生乳液。然后进一步为该乳液脱除 1-丙醇直到收集 769g 馏出物。重新为该乳液添加 800g 水,并继续溶剂-交换以收集最终 225g 馏出物。然后将乳液稀释至 3.0kg 并通过渗滤(标称分子量截留,10,000D)用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率低于 2.5 μ S/cm。通过冷冻干燥离析这种胺封端聚合物。

[0308] 然后将 95.0g 聚合物溶于 800mL 无水无抑制剂四氢呋喃。添加 20g 硫酸镁并搅拌该烧瓶 30 分钟。让该悬浮液滤过具有玻璃纤维滤纸的 1.2 μ m 排阻,然后滴定以测量胺当量。回收 950g 具有 7.5mEq 胺的总当量的溶液。将 1.68g 二氮杂双环辛烷(15.0mEq)添加到含该溶液的烧瓶中并搅拌以溶解。然后用无水、无抑制剂 THF 将 2.35g 实施例 1 的酰氯(15mEq)稀释至 4mL 并用吸移管逐滴添加。然后为该烧瓶装备具有 N₂ 入口接头的回流冷凝器并回流三小时。然后用去离子水将该反应混合物稀释至 1.5L。然后现在在旋转蒸发器通过脱除 500-600mL 流体从该溶液除去 THF,再加水,并继续脱除馏出物并再添加去离子水直到留下实质上水性的乳液。然后将该乳液稀释至 2.0kg 并通过渗滤(标称分子量截留,10,000D)用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率低于 2.5 μ S/cm 并且在渗透物中检测不到降冰片烯羧酸的气味。通过冷冻干燥离析这种降冰片烯封端聚合物,并分析,发现具有 0.079mEq/g 降冰片烯的双键。

[0309] 实施例 12

[0310] 在 4L 烧杯中混合 24.13g Na₂CO₃(389mEq)、80g NaCl 和 1.52kg 去离子水以溶解。在另一 4L 烧杯中 700g α , ω -氨基丙基-聚二甲基硅氧烷(Shin-Etsu 制造, MW 大约 11500, 123mEq)溶于 1000g 己烷。为 4L 反应器安装具有涡轮式搅拌器的顶部搅拌和具有微流控制器的 250mL 加料漏斗。然后将这两种溶液加入反应器,在强烈搅拌下混合 15 分钟以产生乳液。将 14.5g 丙烯酰氯(160.2mEq)溶于 100mL 己烷并加入加料漏斗。在强烈搅拌下经一小时将该丙烯酰氯溶液逐滴添加到该乳液中。当加料完成时搅拌该乳液 30 分钟,然后停止搅拌并使各相分离一整夜。离心水相并用 2.0kg 2.5% NaCl 溶于水的混合物洗涤有机相两次。然后经硫酸镁干燥有机相,滤过 1.0 μ m 排阻,并在旋转蒸发器上浓缩。通过高真空干燥进一步纯化所得的油至恒重。所得的产物的滴定分析表明 0.175mEq/g C=C 双键。

[0311] 实施例 13

[0312] 半遥爪硅酮水凝胶聚合物的合成

[0313] 为 2L 夹套反应器安装加热/冷却环管、隔膜入口接头、具有 N₂ 入口接头的回流冷凝器和顶部搅拌。如下产生溶液:将 54.86g 通过实施例 12 中描述的程序制备的 PDMS-DAm 和 6.24g 通过实施例 2 制备的 PDMS-DAm 溶解在 200g 1-丙醇中。将这一溶液加入反应器并冷却至 8°C。如下为该溶液脱气:抽空至小于 5mBar,在真空下保持 15 分钟,然后用干氮气再次增压。重复这种脱气程序总共 5 次。

[0314] 在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的独立的 500mL 烧瓶中将 2.84g 半胱胺盐酸盐溶于 140g 1-丙醇。在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的另一个 500mL 烧瓶中将 28.84g N,N-二甲基丙烯酰胺(Bimax Corporation)和 7.21g 丙烯酸羟乙酯(Aldrich)的溶液溶于 210g 1-丙醇。在类似装备的 125mL 烧瓶中,将 0.14g 偶氮双(异丁腈)(Aldrich)溶于 14g 1-丙醇。并在第四个 100mL 烧瓶中将 0.72g 丙烯酸羟乙酯和 2.88g

N,N-二甲基丙烯酰胺溶于 21g 1-丙醇。如下为全部四种溶液脱气两次：抽空至 60mBar，保持真空 5 分钟，然后用氮气再次增压。

[0315] 在正氮气流下，打开反应器并将半胱胺盐酸盐和两种 N,N-二甲基丙烯酰胺 / 丙烯酸羟乙酯溶液的大部分加入反应器。仍保持在 8°C 下，通过抽空至小于 5mBar 并保持 5 分钟，然后用氮气再次增压将该反应器脱气。进行总共四个脱气循环。将含 0.72g 丙烯酸羟乙酯和 2.88g N,N-二甲基丙烯酰胺的溶液加入装备有 Alltech 590516 在线脱气单元的 Alltech 301HPLC 泵的储器。出口的布置使流体返回至该储器，该泵以 0.146mL/min 的速率运转 30 分钟以进一步为该溶液除氧。

[0316] 然后将该反应器加热到 68°C，停止 HPLC 泵并且固定其出口以使流体滴落到反应混合物中而不会接触容器的壁。当在温度下，用注射器将偶氮双（异丁腈）溶液注入反应器中并启动 HPLC 泵。经三小时内将该溶液给料到反应器中，然后让 10mL 过滤的丙醇作为洗液流过 HPLC 管线进入反应器。然后将该反应器冷却到室温。

[0317] 然后将该反应混合物转移至烧瓶中并在 40°C /100mBar 下在旋转蒸发器上真空脱除以除去 1-丙醇。在除去第一批 344g 1-丙醇之后，在搅拌下缓慢地添加 500g 水以产生乳液。然后进一步为该乳液脱除 1-丙醇直到收集 473g 馏出物。重新为该乳液添加 600g 水，并继续溶剂-交换以收集最终 150g 馏出物。然后将乳液稀释至 2.0kg 并通过渗滤（标称分子量截留，10,000D）用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率小于 $3.0 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ 。然后通过冷冻干燥离析该材料。

[0318] 将 40g 如此制备的聚合物溶于大约 400mL 无水、无抑制剂四氢呋喃。添加 20g 硫酸镁并搅拌该烧瓶 30 分钟。让该悬浮液滤过具有玻璃纤维滤纸的 $1.2 \mu\text{m}$ 排阻，然后滴定以测量胺当量。回收 398g 具有 3.58mEq 胺的总当量的溶液。将 0.80g 二氮杂双环辛烷（7.16mEq）添加到含该溶液的烧瓶中并搅拌以溶解。然后用无水、无抑制剂 THF 将 1.12g 实施例 1 的酰氯（7.16mEq）稀释至 4mL 并用吸移管逐滴添加。然后为该烧瓶装备具有 N_2 入口接头的回流冷凝器并回流三小时。然后用 200mL 去离子水稀释该反应混合物。然后通过脱除 150-200mL 流体从该溶液除去 THF，再加水，并继续脱除馏出物并再添加去离子水直到留下实质上水性的乳液。然后将该乳液稀释至 2.0kg 并通过渗滤（标称分子量截留，10,000D）用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率低于 $2.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 并且在渗透物中检测不到降冰片烯羧酸的气味。通过冷冻干燥离析这种降冰片烯封端聚合物，并分析，发现具有 0.09mEq/g 降冰片烯的双键。

[0319] 实施例 14

[0320] 将 10g 实施例 9 的聚合物溶于大约 200mL 1-丙醇并滤过 $0.45 \mu\text{m}$ 排阻。回收 148.1g 含 6.74% 固体的溶液。添加 2.5g 2-羟基-4'-羟乙基-2-甲基苯基·乙基甲酮（**IRGACURE®**-2959, Ciba Specialty Chemicals）的 1% 溶液，然后浓缩该溶液至 15.32g（65.0% 固体）的最终重量。

[0321] 实施例 15

[0322] 将 26.22g 实施例 13 的聚合物溶于大约 200mL 1-丙醇并滤过 $0.45 \mu\text{m}$ 排阻。回收 187.78g 含 13.65% 固体的溶液。添加 6.45g 2-羟基-4'-羟乙基-2-甲基苯基·乙基甲酮（**IRGACURE®**-2959, Ciba Specialty Chemicals）的 1% 溶液，然后浓缩该溶液至 36.63g（70.0% 固体）的最终重量。

[0323] 实施例 16

[0324] 将大约 75g 实施例 11 的聚合物溶于大约 400mL 1-丙醇并滤过 0.45 μm 排阻。回收 435.24g 含 14.24% 固体的溶液。添加 15.5g 2-羟基-4'-羟乙基-2-甲基苯基·乙基甲酮 (**IRGACURE®**-2959, Ciba Specialty Chemicals) 的 1% 溶液, 然后浓缩该溶液至 95.35g (65.0% 固体) 的最终重量。

[0325] 实施例 17

[0326] 将 5.0g 实施例 14 的配方和 5.0g 实施例 15 的配方称量到琥珀色小瓶中。添加 1.14g α - ω 二硫代(聚二甲基硅氧烷) (MW 3,000D, Shin-Etsu Co.) 并用金属抹刀搅拌该烧瓶 5 分钟。将该配方转移至剂量注射器。然后使用该配方如下浇铸透镜。将 200mg 配方给料到聚(丙烯)模具并关闭该模具。然后用强度为 1.82mW/cm² 的紫外线光源辐射该模具 40 秒。然后打开该模具, 并将附着了透镜的半模泡入 80% 异丙醇、20% 水 (V/V) 的混合物一整夜。用该溶剂混合物将透镜冲洗出该模具, 然后冲洗两次 2 小时, 每次在异丙醇/水混合物的新鲜等分试样中。沥干透镜, 然后通过浸入去离子水中水合。然后冲洗它们三次 2h, 每次在纯水 (3.0mL/透镜) 中冲洗。

[0327] 实施例 18

[0328] 将 4.0g 实施例 14 的配方和 4.0g 实施例 15 的配方称量到琥珀色小瓶中。添加 0.48g α - ω 二硫代(聚二甲基硅氧烷) (MW 3,000D, Shin-Etsu Co.) 和 0.634g 聚(二甲基硅氧烷)-共聚-(巯基丙基-甲基硅氧烷) 并用金属抹刀搅拌该烧瓶 5 分钟。将该配方转移至剂量注射器。然后使用该配方如下浇铸透镜。将 200mg 配方给料到聚(丙烯)模具并关闭该模具。然后用强度为 1.82mW/cm² 的紫外线光源辐射该模具 40 秒。然后打开该模具, 并将附着了透镜的半模泡入 80% 异丙醇、20% 水 (V/V) 的混合物一整夜。用该溶剂混合物将透镜冲洗出该模具, 然后冲洗两次 2 小时, 每次在异丙醇/水混合物的新鲜等分试样中。沥干透镜, 然后通过浸入去离子水中水合。然后冲洗它们三次 2h, 每次在纯水 (3.0mL/透镜) 中冲洗。

[0329] 实施例 19

[0330] 将 13.0g 实施例 16 的配方称量到琥珀色小瓶中。添加 0.853g α - ω 二硫代(聚二甲基硅氧烷) (MW 3,000D, Shin-Etsu Co.) 并用金属抹刀搅拌该烧瓶 5 分钟, 然后在磨机上滚动 30 分钟。将该配方转移至剂量注射器。然后使用该配方如下浇铸透镜。将 200mg 配方给料到聚(丙烯)模具并关闭该模具。然后用强度为 1.82mW/cm² 的紫外线光源辐射该模具 110 秒。然后打开模具, 用热水从模具冲洗出透镜。

[0331] 实施例 20**[0332] 降冰片烯与 PVA 的连接**

[0333] 使用 1 升反应釜在搅拌下将 100 克 PVA (KL03) 溶于 DMSO (477 克)。将 5-降冰片烯-2-羧醛 (5.67 克) 添加到该溶液中。添加浓 HCl (37%) (29.3 克) 以启动改性反应。将该溶液加热到 40°C 并保持 18 小时。然后将该溶液冷却到室温。在强烈搅拌下将该聚合物溶液逐滴添加到 10-15 倍过量的 20% NaCl 水溶液中。停止搅拌, PVA 沉淀上升到容器的顶部。将该 20% NaCl 与该沉淀分离, 然后添加 D. I. 水 (2.5 升) 以溶解改性的 PVA。让该溶液滤过 0.45 μm 滤芯, 然后使用 1KDa 膜超滤。让大约 8 倍体积的水通过该膜。使用旋转蒸发器将该纯化的大分子单体溶液浓缩到 >30% 固体。

[0334] 实施例 21

[0335] 配方的制备和透镜制造

[0336] 在小的瓶中纯化大分子单体的 30.55% 水溶液 (5.89 克)、水中的 1% Irgacure 2959 溶液 (0.36 克)、羟基-TEMPO (0.0064 克) 和二硫赤藓糖醇 (0.129 克) 混合在一起。

[0337] 通过光流变学研究固化特性。使用 $1.74\text{mW}/\text{cm}^2\text{UV}$ 光源固化该配方。使剪切模量稳定在 28kPa 所需要的 UV 剂量是 $31\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。这一试验的结果附在本文件结尾。

[0338] 实施例 22

[0339] 半遥爪硅酮水凝胶聚合物的合成

[0340] 为 2L 夹套反应器安装加热 / 冷却环管、隔膜入口接头、具有 N_2 入口接头的回流冷凝器和顶部搅拌。如下产生溶液：将 109.02g 通过实施例 12 中描述的程序制备的 PDMS-DAm 和 12.37g 通过实施例 2 制备的 PDMS-DAm 溶解在 200g 1-丙醇中。将这一溶液加入反应器并冷却至 8°C 。

[0341] 在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的独立的 500mL 烧瓶中将 5.63g 半胱胺盐酸盐溶于 297g 1-丙醇。在装备有磁力搅拌和具有阀门的真空入口接头的 1L 烧瓶中将 50.82g N,N-二甲基丙烯酰胺 (Bimax Corporation)、16.55g 丙烯酸羟乙酯 (Aldrich) 和 5.08g 氨基丙基甲基丙烯酰胺盐酸盐 (下文 APMA, 从 Polysciences Corp 获得) 溶于 600g 1-丙醇。在类似装备的 125mL 烧瓶中, 将 0.14g 偶氮双(异丁腈) (Aldrich) 溶于 14g 1-丙醇。并在第四个 100mL 烧瓶中将 1.70g 丙烯酸羟乙酯、5.12g N,N-二甲基丙烯酰胺和 5.09g 氨基丙基甲基丙烯酰胺溶于 60g 二甲亚砜。如下为全部四种溶液脱气两次：抽空至 60mBar, 保持真空 5 分钟, 然后用氮气再次增压。

[0342] 在正氮气流下, 打开反应器并将半胱胺盐酸盐和在 1-丙醇中的 N,N-二甲基丙烯酰胺 / 丙烯酸羟乙酯 / 氨基丙基甲基丙烯酰胺盐酸盐溶液加入反应器。仍保持在 8°C 下, 通过抽空至小于 5mBar 并保持 5 分钟, 然后用氮气再次增压将该反应器脱气。进行总共十五个脱气循环。将含 0.72g 丙烯酸羟乙酯、2.88g N,N-二甲基丙烯酰胺和氨基丙基甲基丙烯酰胺盐酸盐的二甲亚砜溶液加入装备有 Alltech 590516 在线脱气单元的 Alltech 301HPLC 泵的储器。该出口的布置使流体返回至该储器, 泵以 $0.353\text{mL}/\text{min}$ 的速率运转 30 分钟以进一步为该溶液除氧。

[0343] 然后将该反应器加热到 68°C , 停止该 HPLC 泵并且固定其出口以使流体滴落到反应混合物中而不会接触容器的壁。当在温度下, 用注射器将偶氮双(异丁腈)溶液注入反应器中并启动 HPLC 泵。经三小时将该溶液剂量到反应器中, 然后让 10mL 过滤的丙醇作为洗液流过 HPLC 管线进入反应器。然后将该反应器冷却到室温。

[0344] 然后将该反应混合物转移至烧瓶中并在 $40^\circ\text{C} / 100\text{mBar}$ 下在旋转蒸发器上真空脱除以除去 1-丙醇。在除去第一批 344g 1-丙醇之后, 在搅拌下缓慢地添加 500g 水以产生乳液。然后进一步为该乳液脱除 1-丙醇直到收集 473g 馏出物。重新为该乳液添加 600g 水, 并继续溶剂-交换以收集最终 150g 馏出物。然后将该乳液稀释到 4.0kg。

[0345] 实施例 23

[0346] 丙烯酰胺官能化的半遥爪

[0347] 将 2.0kg 实施例 22 中制备的乳液加入装备有顶部搅拌、制冷回路、温度计和 Metrohm Model 718 STAT Titrino 的 pH 计和分配端的 2L 反应器。然后将该反应混合物冷

却到 1°C。将 1.5g NaHCO₃ 加入该乳液并搅拌至溶解。通过间歇添加 15% 氢氧化钠溶液调节 Titrimo 以维持 pH 值在 9.5。然后使用注射泵经一小时添加 6.2mL 丙烯酰氯。再搅拌该乳液一个小时,然后调节 Titrimo 以通过添加 15% 盐酸溶液中和反应混合物。然后从反应器排出乳液,稀释至 3.5L 并滤过 16 μm 排阻。通过渗滤(标称分子量截留,10,000D)用去离子水纯化该乳液直到渗透物导电率低于 2.5 μS/cm,并通过冷冻干燥离析聚合物。核磁共振谱显示 0.15mEq/g 碳-碳双键。

[0348] 实施例 24

[0349] 降冰片基官能化的半遥爪

[0350] 通过渗滤(标称分子量截留,10,000D)用去离子水纯化来自实施例 22 的剩余的 2.0kg 乳液直到渗透物导电率小于 3.0 μS/cm²。然后通过冷冻干燥离析该材料。

[0351] 将 18g 如此制备的聚合物溶于大约 200mL 无水、无抑制剂四氢呋喃。添加 10g 硫酸镁并搅拌该烧瓶 30 分钟。让该悬浮液滤过具有玻璃纤维滤纸的 1.2 μm 排阻,然后滴定以测量胺当量。回收 207g 具有 2.78mEq 胺的总当量的溶液。将 1.56g 二氮杂双环辛烷(13.9mEq)添加到含该溶液的烧瓶中并搅拌以溶解。然后用无水、无抑制剂 THF 将 2.18g 实施例 1 的酰氯(13.9mEq)稀释至 4mL 并用吸移管逐滴添加。然后为该烧瓶装备具有 N₂ 入口接头的回流冷凝器并回流三小时。然后用 200mL 去离子水稀释该反应混合物。然后通过旋转蒸发器上脱除 150-200mL 流体从该溶液除去 THF,再加水,并继续脱除馏出物并再添去离子水直到留下实质上水性的乳液。然后将该乳液稀释至 2.0kg 并通过添加 30mL 50% 氢氧化钾水溶液达到碱性 pH 值。搅拌这种乳液一整夜,然后用去离子水超滤(标称分子量截留,10,000D)直到渗透物导电率低于 70 μS/cm。然后在水中的 10% 异丙醇渗滤该样品,并最终再用 60L 水超滤直到渗透物中检测不到降冰片烯羧酸的气味。通过冷冻干燥离析这种降冰片烯封端聚合物,并分析,发现具有 0.159mEq/g 降冰片烯的双键。

[0352] 实施例 25

[0353] 对比配方:自由基固化

[0354] 将 30.0g 实施例 23 的聚合物与 7.5g 2-羟基-4'-羟乙基-2-甲基苯基·乙基甲酮(**IRGACURE®**-2959, Ciba Specialty Chemicals)1% 溶液(80 重量%1-丙醇/20 重量% 四氢呋喃)和另外 8.64g 溶剂混合物在琥珀色玻璃小瓶中合并并滚动直到完全均匀。

[0355] 实施例 26

[0356] 本发明配方:25% 混合固化

[0357] 将 4.93g 实施例 25 的配方(0.481mEq 乙烯基)称量到注射器中。添加 0.1895g 具有分子量 3000 的二硫醇封端聚(二甲基硅氧烷)(0.120mEq 硫醇)并用钢刮刀搅拌该配方五分钟,然后滚动一小时。

[0358] 实施例 27

[0359] 本发明配方:50% 混合固化

[0360] 将 4.79g 实施例 25 的配方(0.467mEq 乙烯基)称量到小管中。添加 0.368g 分子量 3000 的二硫醇封端聚(二甲基硅氧烷)(0.234mEq 硫醇)并用钢刮刀搅拌该配方五分钟,然后滚动一小时。

[0361] 实施例 28

[0362] 本发明的配方:完全硫醇-烯固化

[0363] 将 10.0g 实施例 23 的聚合物与 2.5g 2-羟基-4'-羟乙基-2-甲基苯基·乙基甲酮 (**IRGACURE®**-2959, Ciba Specialty Chemicals) 1% 溶液 (80 重量 % 1-丙醇 / 20 重量 % 四氢呋喃) 和另外 2.88g 溶剂混合物在琥珀色玻璃小瓶中合并并滚动直到完全均匀。将 3.098g 这种配方 (0.32mEq 乙烯基) 称量到新的琥珀色小管中。添加 0.505g 分子量 3000 的二硫醇封端聚(二甲基硅氧烷) (0.32mEq 硫醇) 并用钢刮刀搅拌该配方五分钟, 然后滚动一小时。

[0364] 透镜制造:

[0365] 将实施例 25-28 的配方给料到聚(丙烯)模具并关闭该模具。然后用强度为 4mW/cm² 的紫外线光源辐射该模具, 辐射时间如表中指示。然后打开模具, 并用乙醇冲洗附着了透镜的半模以取出透镜。然后通过浸入去离子水中水合该透镜, 转移至高压釜小管并浸入磷酸盐缓冲盐水中并施加高压。在 Instron 拉伸试验设备上测量透镜的模量。

[0366]

实施例	% 硫醇-烯	曝光	模量
25	0	16 秒	N/A
26	25	13 秒	1.61MPa
27	50	20 秒	1.44MPa
28	100	20 秒	0.79MPa

[0367] 可以看出, 相对于自由基固化, 逐步生长固化量的增加显著地提高了透镜的软度, 这由更低的模量可以看出。