

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 2/44

C08F292/00 G02B 1/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97197540.X

[43]公开日 1999年9月15日

[11]公开号 CN 1228788A

[22]申请日 97.7.31 [21]申请号 97197540.X

[30]优先权

[32]96.8.1 [33]US[31]08/691,157

[86]国际申请 PCT/EP97/04174 97.7.31

[87]国际公布 WO98/05690 英 98.2.12

[85]进入国家阶段日期 99.2.26

[71]申请人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 J·M·拉利 D·J·穆尔卡海

A·穆勒 B·穆勒 B·塞夫林格

F·斯托金格

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 40 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在聚合物中掺入辐射吸收剂的方法及组合物

[57]摘要

公开了一种在聚合物材料中掺入辐射吸收剂(即染料)的方法。一种优选的方法包括在一种聚合物染料的存在下聚合或交联一种可聚合或可交联的材料。一种优选的产品为含有聚乙烯醇的着色的接触透镜。该方法的优点是降低了生产周期,减少了可萃取物,省略了聚合后的活化步骤,省略了聚合后的萃取步骤并降低了废品率和与透镜处理相关的成本。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种形成辐射吸收聚合物制品的方法，包括下述步骤：
 - (a) 提供一种聚合物染料；
 - (b) 提供一种可聚合或可交联的材料；
 - (c) 将所述聚合物染料和所述可聚合或可交联的材料引入到模具中；以及
 - (d) 引发交联或聚合以形成固体聚合物制品。
2. 权利要求 1 的方法，其中所述提供聚合物染料的步骤包括：
 - (i) 提供一种反应性聚合物染料前体；
 - (ii) 提供一种活化的反应性染料；以及
 - (iii) 混合所述反应性聚合物染料前体和所述活化的反应性染料，由此发生反应并形成聚合物染料。
3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述提供聚合物染料的步骤包括：
 - (i) 通过向聚合物染料前体中加入一种交联剂，形成一种具有反应性基团的聚合物染料前体，从而提供一种反应性聚合物染料前体；
 - (ii) 通过提高反应性染料溶液的 pH 值至碱性水平而提供一种活化的反应性染料；以及
 - (iii) 混合所述反应性聚合物染料前体和所述活化的反应性染料，由此发生反应并形成聚合物染料。
4. 权利要求 1 至 3 任一项的方法，其中反应性染料选自紫外光吸收剂和可见光吸收剂。
5. 权利要求 1 至 4 任一项的方法，其中反应性染料选自卤代三嗪和乙烯基砜。
6. 权利要求 1 至 5 任一项的方法，其中反应性染料为 REMAZOL 染料。
7. 权利要求 1 至 6 任一项的方法，其中聚合物制品为眼科透镜。
8. 权利要求 7 的方法，其中眼科透镜为接触透镜。
9. 权利要求 1 至 8 任一项的方法，其中聚合物制品为亲水性聚合

物。

10. 权利要求 2 至 9 任一项的方法，其中聚合物染料前体为聚乙烯醇。

11. 权利要求 1 至 10 任一项的方法，其中可聚合或可交联的材料为聚乙烯醇。

12. 权利要求 1 至 11 任一项的方法，其中可聚合或可交联材料的重均分子量至少为约 2000。

13. 权利要求 1 至 12 任一项的方法，其中可聚合或可交联材料的重均分子量为约 10000 至 300000。

14. 权利要求 1 至 13 任一项的方法，其中聚合物染料的重均分子量至少为约 2000。

15. 权利要求 1 至 14 任一项的方法，还包括纯化聚合物染料的步骤。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述的纯化包括至少一个超滤步骤。

17. 权利要求 1 至 16 任一项的方法，还包括纯化可聚合或可交联材料的步骤。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述纯化包括至少一个超滤步骤。

19. 权利要求 1 至 14 任一项的方法，还包括纯化可聚合或可交联材料及聚合物染料的步骤，其中这两个纯化步骤均包括至少一个超滤步骤。

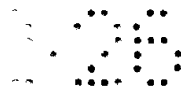
20. 权利要求 1 至 19 任一项的方法，其中基于总的脱水聚合物制品的重量，聚合物染料的重量百分数为约 0.001 ~ 2 %。

21. 权利要求 1 至 20 任一项的方法，其中聚合或交联发生在约 5 秒至 30 分钟内。

22. 权利要求 1 至 21 任一项的方法，其中聚合或交联发生在小于约 5 分钟的时间内。

23. 权利要求 1 至 22 任一项的形成聚合物制品的方法，其中在模制后完全无萃取过程下形成该制品。

24. 一种形成着色的接触透镜的方法，该方法包括下述步骤：



(a) 提供聚合物染料前体的第一水溶液，其中聚合物染料前体的重均分子量至少约 2000；

(b) 将反应性染料加入到第一聚合物前体溶液中，由此形成一聚合物染料，其中染料选自可见光吸收试剂和紫外光吸收试剂；

(c) 提供一种可交联聚合物前体的第二水溶液，其中可交联聚合物前体的重均分子量至少为约 2000；

(d) 将聚合物染料与可交联聚合物前体溶液混合；

(e) 将该混合物引入到接触透镜模具中；以及

(f) 使可交联的聚合物前体交联，以形成一种着色的接触透镜。

25. 权利要求 24 的方法，还包括通过提高溶液的 pH 值至碱性 pH 值，从而使反应性染料活化的步骤。

26. 权利要求 24 或 25 的形成接触透镜的方法，其中透镜在完全无萃取过程下形成。

27. 权利要求 24 至 26 任一项的方法，其中可交联聚合物前体为聚乙烯醇。

28. 一种聚合物制品，为下述(a)和(b)的交联产物：

(a) 一种聚合物染料；和

(b) 一种可聚合或可交联的聚合物前体。

29. 权利要求 28 的制品，其中制品为眼科透镜。

30. 权利要求 29 的制品，其中眼科透镜为接触透镜。

31. 权利要求 28 至 30 任一项的制品，其中聚合物染料的重均分子量至少为约 2000。

32. 权利要求 28 至 31 任一项的制品，其中可聚合或可交联聚合物前体的重均分子量至少为约 2000。

33. 权利要求 28 至 32 任一项的制品，其中可聚合或可交联聚合物前体的重均分子量为约 10000 至 300000。

34. 权利要求 28 至 33 任一项的制品，其中可聚合或可交联聚合物前体的重均分子量为约 10000 至 50000。

35. 权利要求 28 至 34 任一项的制品，其中可聚合或可交联的聚合



物前体为聚乙烯醇。

36. 权利要求 28 至 35 任一项的制品，其中该制品是在完全无萃取过程下形成的。

37. 权利要求 28 至 36 任一项的制品，其中从该制品中可浸出的染料或聚合物染料的量不显著。

38. 一种将辐射吸收剂掺入到聚合物制品中的方法，该方法包括：

(a) 将一种聚合物染料与一种可交联或可聚合材料进行混合；和

(b) 引发聚合或交联；

其中所述聚合物制品不需要随后的萃取。

39. 权利要求 38 的方法，其中聚合物制品为眼科透镜，该透镜在聚合或交联后无萃取步骤下即可适用于人体眼部环境中。

40. 权利要求 38 或 39 的方法，其中可聚合或可交联的材料为聚乙烯醇。

41. 一种形成聚合物染料的方法，该方法包括：

(a) 提供一种重均分子量大于约 2000 并且包含反应性基团的聚合物染料前体；

(b) 提供一种具有反应性基团并可吸收辐射的活化的反应性染料；

(c) 使反应性染料与聚合物染料前体进行接触，由此形成分子量大于约 2000 的聚合物染料。

42. 权利要求 41 的方法，其中所述反应性染料选自 REMAZOL 染料和乙烯基砒。

43. 权利要求 41 或 42 的方法，其中所述聚合物染料前体为聚乙烯醇。

在聚合物中掺入辐射吸收剂的方法及组合物

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及在聚合物制品中掺入辐射吸收组分。在一优选的实施方案中，本发明涉及眼科透镜，特别是接触透镜的着色方法，及透镜组合物。

2. 相关技术的说明

出于多种原因，人们已经将许多辐射吸收剂掺入到眼科透镜，特别是接触透镜中。两种较普遍类型的辐射吸收剂包括紫外线(UV)吸收剂和可见光吸收剂，即着色剂。关于这一技术，已经授权了许多专利，并且已经公开了许多专利申请。为使读者了解这一技术领域的状况，下面对这些专利和专利申请中的一些作一概述。

1979年6月12日授予 Tanaka 等的 U.S.P.4157892 公开了一种吸水性塑料的着色方法。该方法包括形成一种软接触透镜，并在适于进行偶联反应以在透镜内形成偶氮染料的 pH 值下，将透镜浸入重氮盐的水溶液中。

1985年11月19日授予 Kai Su 的 U.S.P.4553975 和 1985年12月17日授予 Kai Su 的 U.S.P.4559059 公开了其中在反应性染料和聚合物主链的单体单元间形成外骨架共价键的聚合物透镜材料。共价键的形成是通过在碱性 pH 值条件下将染料配方与透镜材料相接触进行的。

1990年1月2日授予 Wittman 等的 U.S.P.4891046 公开了一种通过用二氯三嗪反应性染料的水溶液浸渍透镜，并通过使透镜浸入到碱性水溶液中将染料固定在透镜中而使透镜着色的方法。

1990年5月29日授予 Hung 等的 U.S.P.4929250 公开了一种通过使透镜与一种溶液接触而制备紫外线吸收透镜的方法，该溶液含有一种具有连接到一水溶性部分的反应性卤代三嗪的试剂和一种 UV 辐射吸收组分。

1994 年 3 月 8 日授予 Molock 等的 U.S.P.5292350 公开了一种通过 (a) 将 (i) 一种亲水性丙烯酸酯单体和 (ii) 一种水溶性卤代三嗪染料的混合物聚合, 形成透镜, 然后 (b) 将透镜浸入到一种含水碱中, 使染料与丙烯酸酯的羧烷基反应, 从而使软接触透镜着色的方法。

Auten 等的欧洲专利申请公开说明书 472496 A2 公开了一种形成着色透镜的方法, 它是通过 (a) 在透镜模具中使用一种油墨配料, (b) 使油墨配料干燥, (c) 加入形成透镜的材料, (d) 形成透镜, 和 (e) 将透镜置于一种活化介质中进行的。

1996 年 1 月 2 日授予 Janssen 等的 U.S.P.5480927 公开了一种用于制备辐射吸收接触透镜, 特别是紫外线(UV)和可见光(着色)吸收透镜的方法和组合物。辐射吸收剂是在一种保持 pH 值接近中性的缓冲剂的存在下掺入到接触透镜中的。随后, 通过提高 pH 值至高度碱性条件, 将辐射吸收剂化学固定在透镜上。该方法提高了固定在透镜上的辐射吸收剂量。

因此典型地, 首先进行聚合以形成透镜结构, 然后使染料材料活化并与透镜材料反应。活化之后是从透镜中萃取出未反应的染料材料和活化材料。仍存在的需求是减少处理时间、处理步骤、废品率、材料用量以及用于制备含辐射吸收剂的聚合物制品的设备。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种以有效的方式在聚合物材料中掺入一种辐射吸收剂的方法。

本发明的另一目的是提供一种在聚合物材料中掺入一种辐射吸收剂的方法, 该方法使随后的试剂从聚合物材料中的浸出或迁移降至最小。

本发明的另一目的是提供一种在聚合物材料中掺入一种辐射吸收剂的方法, 其中对聚合物制品来说, 不需要随后相关的活化。

本发明的另一目的是提供一种在聚合物材料中掺入一种辐射吸收剂的方法, 其中不需要随后相关的萃取步骤。



本发明的又一目的是提供一种在聚合物材料中掺入一种辐射吸收剂的方法，该方法使随后的形成的聚合物材料的处理过程最简单化。

本发明的再一目的是提供一种可被有效纯化的聚合物染料。

通过本发明可实现这些和其它目的及有利之处，其概述如下。

本发明的一个实施方案是一种将辐射吸收剂(即染料)掺入到聚合物材料中的方法。该方法包括在模具中引入至少一种聚合物染料和至少一种可聚合的或可交联的材料，并进行交联或聚合以形成固体聚合物产物。在一优选的实施方案中，以纯化的形式提供聚合物染料，它基本上不含可浸出的物质。聚合物染料以物理或化学方式夹持在聚合物基质内，因而无显著量的染料或聚合物染料可从聚合物产物中浸出。优选的可交联原料是纯化的含反应性基团的聚乙烯醇聚合物前体。

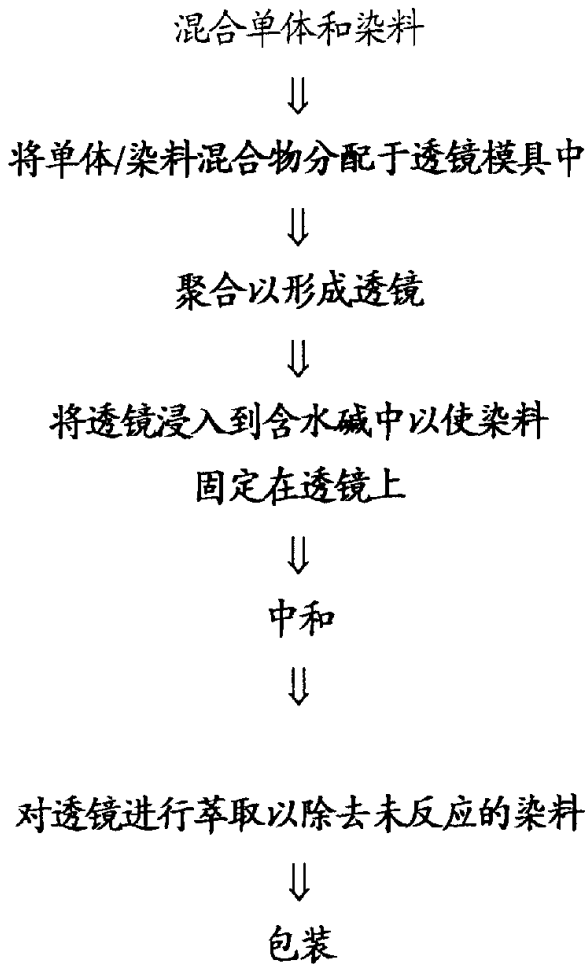
本发明的另一实施方案是一种聚合物制品，它是一种混合物的交联或聚合产物，该混合物包含(a)一种可聚合或可交联的材料和(b)一种聚合物染料。一种优选的聚合物制品为眼科透镜，特别是一种着色的接触透镜。

方案概述

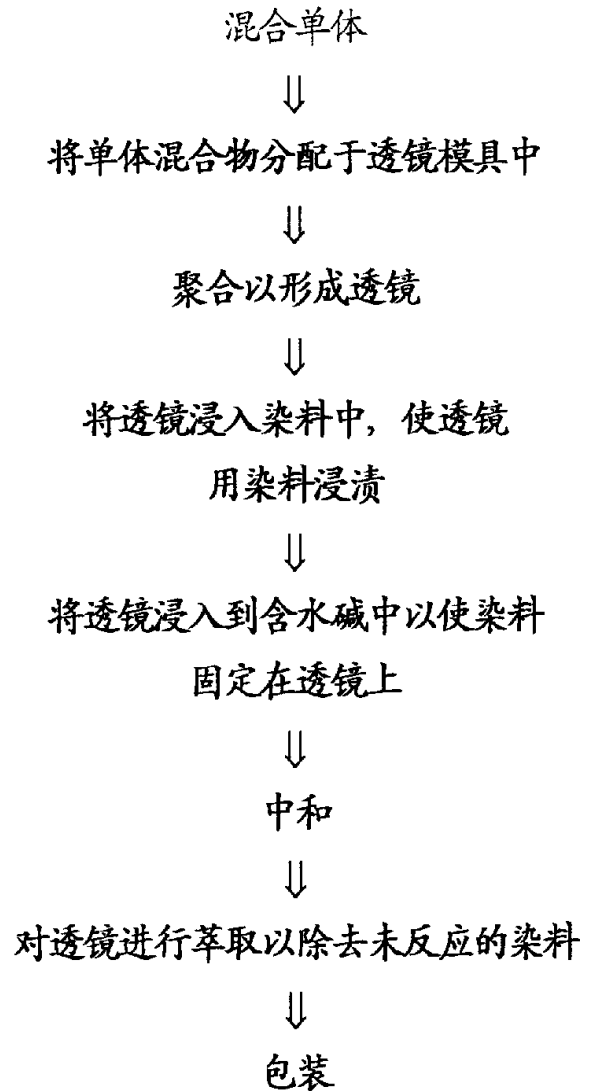
方案 1a 为一种现有技术的着色方法的概略表，方案 1b 为另一种现有技术的着色方法的概略表。



方案 1A(现有技术)



方案 1B(现有技术)





方案 2 是本发明方法的一个实施方案的概略表。

方案 2

混合高分子量聚合物染料前体和
染料



提高聚合物染料前体/染料混合物
的 pH 值,
以活化染料并将染料固定在聚合
物前体上



中和



将聚合物染料与可交联的聚合物 前体混合 ← 将聚合物前体与官能化试剂混合
以形成可交联的聚合物前体



将混合物分配于透镜模具中



交联以形成透镜



包装



方案 3 是本发明方法的另一个实施方案的概略表。

方案 3

将高分子量聚合物染料前体与活化的染料混合，以形成聚合物染料



将聚合物染料与可交联的聚合物前体混合 ⇐ 将聚合物前体与官能化试剂混合以形成可交联的聚合物前体



将混合物分配于透镜模具中



交联以形成透镜



包装

方案 4 是本发明方法的又一个实施方案的概略表。

方案 4

将高分子量聚合物染料前体与活化的染料混合，以形成聚合物染料



将聚合物染料与单体混合



将混合物分配于透镜模具中



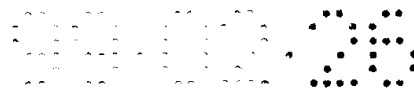
聚合以形成透镜



萃取未反应的单体



包装



说明提纲

I. 综述和定义

II. 用途

III. 方法的优点

IV. 方法和组合物的详细描述

A. 概述

B. 聚合物染料

1. 反应性染料
2. 染料的活化
3. 聚合物染料前体
4. 聚合物染料的形成
5. 聚合物染料的纯化

C. 可交联或可聚合原料

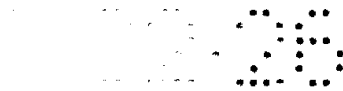
1. 可聚合原料
2. 可交联的聚合物前体
 - a. 优选的聚合物前体
 - b. 聚合物前体的分子量
 - c. 聚合物前体的水溶性
 - d. 优选原料的优点
3. 共聚单体
4. 溶剂
5. 光引发剂
6. 纯化

D. 模制方法

1. 综述
2. 聚合或交联的引发

优选实施方案的说明

I. 综述和定义



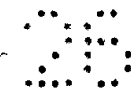
本发明的一个实施方案是一种将反应性染料掺入到聚合物制品中的方法。该方法包括如下步骤：制备或提供一种聚合物染料前体的第一混合物；使一种反应性染料与聚合物染料前体反应，由此形成一聚合物染料；提供包括选自单体、齐聚物、大单体和可交联聚合物前体的可交联或可聚合原料的第二混合物；将聚合物染料与可聚合或可交联的混合物进行混合；以及进行交联或聚合，以形成固体聚合物制品。为清楚地描述本发明，一开始首先概括地定义前述的一些术语，并贯穿于说明书中给出更详细的说明。

这里所用的术语“聚合物染料前体”是指含有可与反应性染料反应的基团(例如羟基或烯属不饱和键)的原料，并且其分子量或结构要大到足以使该原料可被物理地或化学地夹持在要制备的制品的聚合物基质内。因此，关于聚合物前体尺寸和/或形状的限制首先是一种功能上的限定，即没有或基本上没有聚合物染料前体将会从最终的聚合物制品中浸出。聚合物染料前体可被物理地夹持在聚合物基质内，因为三维形状的至少一维尺寸大于最终制品的孔径。或者是，或同时地，聚合物前体/染料种可通过化学吸引，例如通过氢键而连接。在一优选的实施方案中，聚合物染料前体的重均分子量至少为约 2000。在另一实施方案中，聚合物染料前体的重均分子量为约 10000 至约 300000。在另一实施方案中，聚合物染料前体的重均分子量为约 50000 至约 100000。

这里所用的术语“反应性染料”是指具有可与聚合物染料前体反应的基团(例如烯属不饱和键)并且吸收辐射(例如紫外线、红外线或可见光)的物种。因此，术语“染料”是指一种辐射吸收材料。

这里所用的术语“聚合物染料”是指分子量或结构大到足以使该材料可被物理地或化学地夹持在要制备的制品的聚合物基质内的材料，并且该材料包括一辐射吸收部分。优选地，聚合物染料为聚合物染料前体与反应性染料的反应产物。

这里所用的术语“聚合物前体”是指可被官能化，并且然后聚合或交联形成聚合物材料的较高分子量材料。尽管聚合物前体的分子量可不同，但优选的聚合物前体的重均分子量至少为约 2000。



这里所用的术语“可交联的聚合物前体”是指具有可交联基团的聚合物前体。“可交联基团”是指本领域技术人员公知的通常的可交联基团，例如可光交联的或可热交联的基团。可交联基团包括碳-碳双键。

这里所用的术语“可聚合或可交联的材料”是指可以聚合或交联形成聚合物材料的材料。因此，术语“可聚合或可交联的材料”包括单体，齐聚物，大单体，可交联的聚合物前体，及其混合物等。

II. 用途

本发明可用于许多半透明或透明聚合物产品的制造中，它们包括，但不限于，半透明汽车挡风玻璃或侧玻璃窗；薄膜或膜如扩散控制膜，信息储存用的光可结构化的薄膜，或光刻胶材料(如抗蚀刻或抗丝网印刷的膜或模制物)；塑料镜片或眼镜，以及特别是眼科透镜。这里所用的眼科透镜是指接触透镜(硬或软)，眼内透镜，眼部绷带和人造角膜。本发明对于软亲水性接触透镜的生产具有特殊的用途。尽管本发明将主要对在接触透镜中的优选应用作出说明，但应当理解的是，本发明并不仅限于此。

本发明的一个优选实施方案涉及含有按照本发明的辐射吸收聚合物的接触透镜，特别是基本上或完全由这里所公开的着色聚乙烯醇聚合物组成的那些。这种接触透镜具有许多不同寻常的和极其有利的性能，这些性能包括例如，与人体角膜良好的相容性，它是基于含水量、透氧性、机械性能和尺寸稳定性的一种平衡关系。

III. 方法的优点

本发明的形成接触透镜和对接触透镜进行着色的方法在方法效率上展示出明显的提高。一方面，本发明的辐射吸收透镜由于基本上消除了染料的浸出，因而是特别有利的，因为染料在聚合或交联之前已固定在聚合物上。因此，聚合物染料的高分子量或大的三维形状可使染料夹持在聚合物产物的聚合物网络内。

本发明的另一有利之处是可省略在透镜形成之后的萃取步骤，因为

染料与聚合物染料前体的活化和反应以及任选的纯化发生在它们与可聚合或可交联材料的混合之前。因此，仅聚合物染料与可聚合或可交联材料混合。相反，现有技术的方法需要将未反应染料、活化材料(如碱)和盐从最终聚合物产物中萃取出来。

本发明的另一有利之处是，在与可聚合或可交联材料混合之前，可很容易地纯化聚合物染料以除去不需要的组分。聚合物染料的物理尺寸和/或形状提供了通过公知的方法，如超滤或沉淀，分离出较小的不需要的组分，如未反应的染料的基础。

另一方面，本发明形成辐射吸收聚合物制品的方法在减少在线处理步骤上是有利的。“在线处理步骤”是必须在形成聚合物制品的过程中完成的步骤，即不能在制备过程之外进行的并且必须顺序进行的步骤。本发明的着色聚合物制品可通过在进入制备过程之前活化染料以及将染料固定在聚合物染料前体上形成。因此，染料的活化和反应步骤可与制备过程的其它步骤平行地完成。处理步骤的减少和/或步骤的重新安排在减小循环时间和降低与其它处理步骤相关的废品率上是有利的。此外，还可实现减少劳动力、设备以及与其它处理步骤相关的材料成本。

通过参考各方案可更容易地理解本发明的改进效率。方案 1A 和 1B 的现有技术着色工艺与本发明方案 2 和图 3 的方法的比较说明，本发明减少了许多在线处理步骤(黑体字印刷的步骤表示在线处理步骤)。方案 2 说明反应性染料必须被活化的方法，而方案 3 说明反应性染料为商品可得的或以活化态提供的方法。

对于方案 1A 的方法，本发明可以省略在线碱处理，在线中和步骤和在线萃取步骤。对于方案 1B 的方法，本发明除可省略上述的三个步骤外，还可省略染料浸渍的步骤。此外，萃取不仅可在在线方法中省略，而且根本不是本发明的一个必要因素。因此，本发明在循环时间上具有显著的改进，并且在处理效率上有所提高。

对于优选的接触透镜着色的实施方案，这里公开的方法相对于公知的接触透镜的着色方法具有许多优点。这种革新性的透镜着色方法具有的优点有：(1)方法快速、简单和高效，(2)省略了模制后着色活化的步

骤，(3)省略了模制后萃取的步骤，(4)提高了产品的稳定性。这些优点即转变成为了降低了生产的人力、循环时间、材料成本和废品率，和/或设备成本。此外，与现有技术工艺相比，本身也可以提高产品的质量。

在现有技术的透镜着色工艺中，典型地，着色是在聚合之后针对模制透镜进行。在使透镜与着色添加剂接触后，在活化步骤中着色剂化学地连接在聚合物主链上，典型地需要将透镜浸入到高 pH 值的溶液中。随后，通常在一系列萃取步骤中对透镜进行萃取，以除去未反应的染料和杂质。在着色添加剂中恰当地浸渍透镜和/或为达到均匀着色而使透镜恰当地浸渍在碱性活化溶液中，需要很长的处理时间，因为透镜是阻碍均匀分散的固体材料。

相反，本发明方法包括在聚合物染料前体仍为溶液状态时，即进行聚合物染料前体的着色，由此通过简单地将聚合物染料与可聚合材料进行混合，即可使着色剂在透镜中均匀分散。此外，在将聚合物染料前体分配于透镜模具中之前(即在在线制备方法之前)，即将染料连接在聚合物染料前体上，因此不需要对最终透镜产品进行萃取以除去未反应的染料。聚合物染料前体混合物的纯化较最终透镜的纯化简单，因为混合物为一溶液，而透镜为固体。此外，聚合物染料的任何纯化在在线制备方法之前完成，由此可降低循环时间。因此，聚合物染料溶液的制备可与模制过程平行地进行，这与着色需要与模制过程序列进行的现有技术方法不同。这种平行着色/模制方法，连同萃取步骤的省略，降低了循环时间，因而提高了生产速率。

然而，也期望通过聚合物染料溶液的纯化除去未反应的染料或其它不需要的组分。但是，若这种纯化是所期望的或需要的，它可在溶液状态下完成，这与以固体形式对透镜着色的现有技术方法是不同的。与固体状态相比，典型地，在溶液状态下的纯化效率大大提高，而且纯化处理时间较低。聚合物染料的纯化是特别有效的，因为相对于未反应的染料，聚合物染料具有高分子量，这为各种基于分子量和分子尺寸的分离工艺提供了基础。例如，可通过超滤实现聚合物染料溶液的纯化。

此外，本发明方法可提高产品的稳定性，由此降低了废品率并提高

了质量。提高的稳定性部分地归因于可聚合或可交联材料与聚合物染料在液态下的彻底混合，这与在固体透镜的表面或主体上使用染料和活化溶液的现有技术是不同的。

应当指出的是，染料可与用于形成接触透镜的所有可交联聚合物前体反应。然而，将着色剂化学地连接在聚合物前体上所需要的碱性条件将不期望地导致优选的聚乙烯醇聚合物前体的乙酸酯基的部分水解。乙酸酯基的损失使聚合物前体溶液的粘度提高至不期望的水平。这种高粘度可导致不期望的加工条件和/或最终接触透镜的性能。因此，优选形成(a)相对少量的聚合物染料和(b)可聚合或可交联材料如单体或可交联聚合物前体的溶液，然后在交联以模制透镜之前，将两种溶液混合。

IV. 方法和组合物的详细描述

A. 概述

总体上讲，本发明的一个实施方案为一种在模塑的聚合物制品中掺入一种辐射吸收剂的方法。适宜的在聚合物制品中掺入一种辐射吸收剂的方法包括：

- (a) 将一种聚合物染料与一种可交联或可聚合材料进行混合；和
- (b) 引发聚合或交联；

其中所述聚合物制品不需要随后的萃取。

显然，另一实施方案为一种吸收辐射的模塑聚合物制品，典型地为下述(a)和(b)的交联产物的聚合物制品：

- (a) 一种聚合物染料；和
- (b) 一种可聚合或可交联的聚合物前体。

本发明的形成辐射吸收聚合物制品的方法包括下述步骤：

- (a) 提供一种聚合物染料；
- (b) 提供一种可聚合或可交联的材料；
- (c) 将所述聚合物染料和所述可聚合或可交联的材料引入到模具中；以及
- (d) 引发交联或聚合以形成固体聚合物制品。

所述方法的一个优选实施方案包括下述步骤:

- (a) 提供一种聚合物染料;
- (b) 提供一种可聚合或可交联的材料;
- (c) 将聚合物染料与可聚合或可交联的材料进行混合; 以及
- (d) 引发交联或聚合以形成聚合物制品。

有利地, 上述提供一种聚合物染料的步骤(a)包括:

- (i) 提供一种反应性聚合物染料前体;
- (ii) 提供一种活化的反应性染料; 以及
- (iii) 混合所述反应性聚合物染料前体和所述活化的反应性染料, 由此发生反应并形成聚合物染料。

优选地, 上述提供一种聚合物染料的步骤(a)包括:

- (i) 通过向聚合物染料前体中加入一种交联剂, 形成一种具有反应性基团的聚合物染料前体, 从而提供一种反应性聚合物染料前体;
- (ii) 通过提高反应性染料溶液的 pH 值至碱性水平而提供一种活化的反应性染料; 以及
- (iii) 混合所述反应性聚合物染料前体和所述活化的反应性染料, 由此发生反应并形成聚合物染料。

适宜的形成聚合物染料的方法包括:

- (a) 提供一种重均分子量大于约 2000 并且包含反应性基团的聚合物染料前体;
- (b) 提供一种具有反应性基团并可吸收辐射的活化的反应性染料;
- (c) 使反应性染料与聚合物染料前体进行接触, 由此形成分子量大于约 2000 的聚合物染料。

本发明方法的另一优选实施方案包括下述步骤:

- (a) 提供高分子量聚合物前体的第一混合物;
- (b) 使反应性染料与第一混合物的聚合物前体反应, 由此形成含有聚合物染料的第二混合物;
- (c) 提供包括可聚合或可交联材料的第三混合物, 所述材料包括聚

合物前体、大单体、齐聚物和/或单体，并在一优选的实施方案中包括可交联聚合物前体；

(d) 将聚合物染料混合物与可聚合或可交联材料进行混合，以形成第四混合物；

(e) 将第四混合物引入一模具中；以及

(f) 交联或聚合第四混合物以形成辐射吸收聚合物制品。

在另一优选的实施方案中，眼科透镜的制造方法包括下述步骤：

(a) 提供含有反应性基团的水溶性聚合物染料前体的第一水溶液；

(b) 提供一种反应性染料溶液；

(c) 通过提高反应性染料溶液的 pH 值，活化反应性染料；

(d) 将反应性染料溶液与聚合物染料前体溶液混合，由此使反应性染料与聚合物染料前体反应，并使反应性染料化学地连接在聚合物染料前体上，以形成聚合物染料；

(e) 提供一种含有可交联基团的水溶性聚合物前体的水溶液；

(f) 将聚合物染料溶液与可交联的聚合物前体溶液混合；

(g) 将该混合物引入到一模具中；以及

(h) 施加足够的辐射以引发可交联聚合物前体的交联，以形成辐射吸收聚合物制品。

在另一优选的实施方案中，形成着色的接触透镜的方法包括下述步骤：

(a) 提供聚合物染料前体的第一水溶液，其中聚合物染料前体的重均分子量至少约 2000；

(b) 将反应性染料加入到第一聚合物前体溶液中，由此形成一聚合物染料，其中染料选自可见光吸收试剂和紫外光吸收试剂；

(c) 提供一种可交联聚合物前体的第二水溶液，其中可交联聚合物前体的重均分子量至少为约 2000；

(d) 将聚合物染料与可交联聚合物前体溶液混合；

(e) 将该混合物引入到接触透镜模具中；以及

(f) 使可交联的聚合物前体交联，以形成一种着色的接触透镜。

应当指出的是，尽管上述的处理步骤的顺序是优选的，但本领域的普通技术人员可改进或重新安排这些步骤，并仍落在本发明的精神和范围内。例如，在引入到模具中之前，聚合物染料与可聚合材料的混合是不需要的，即聚合物染料和可聚合材料可分别或同时分配于模具中，但不用混合。

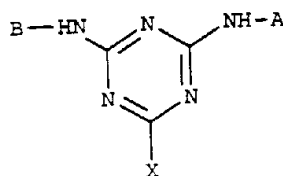
B. 聚合物染料

1. 反应性染料

本领域中已公开了许多辐射吸收添加剂。在眼科透镜应用中优选的辐射吸收添加剂为吸收紫外光(UV)的那些和吸收可见光的那些(即染料或着色剂)。尽管为方便起见本发明在相当的段落中公开了有关染料或着色剂的内容，但本发明并不限于特定的辐射吸收剂或某类辐射吸收剂。因此，本发明可用于将许多辐射吸收剂掺入到聚合物材料中。因此，下述的辐射吸收剂仅是说明性的，并且并不限制本发明的范围。

应当指出的是，本发明并不限于将一种染料掺入到材料中。例如，按照本发明可同时将一种紫外光吸收染料和一种可见光吸收染料掺入到一种聚合物制品中。因此按照本发明，可以进一步使用许多不同聚合物染料的组合。

一种优选的紫外光吸收剂由下述通式定义：



其中

X 为 Cl 或 F，优选 Cl(氯代三嗪)；

A 为一定义如下的紫外辐射吸收基团；和

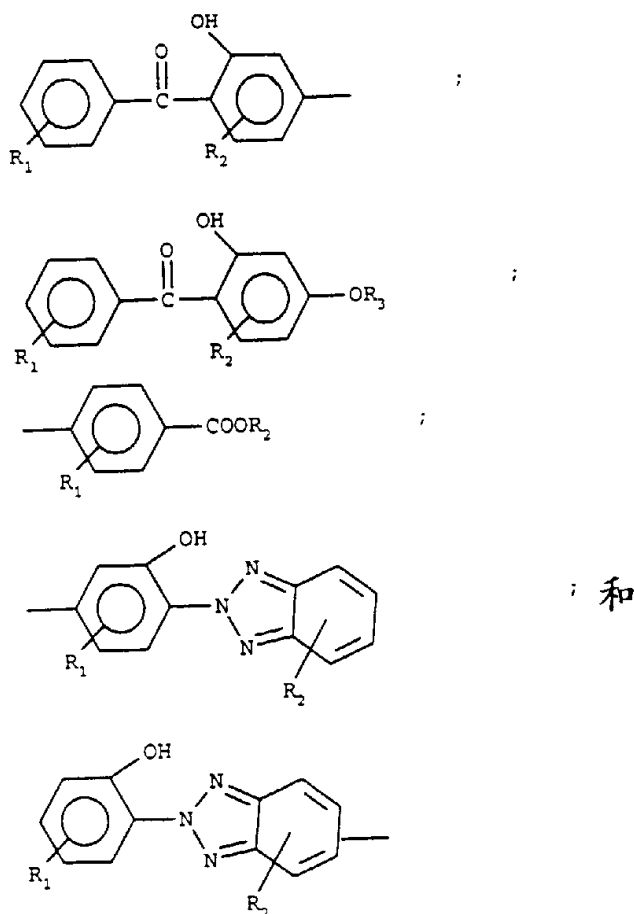
B 为一水溶性部分或一定义如下的紫外辐射吸收基团。

优选地，紫外光吸收剂是水溶性的。为使紫外光吸收剂在含有聚合物前体的水溶液中分布均匀，特别优选水溶性的试剂，由此可以使紫外光吸收剂均匀地并且高效地固定在聚合物前体上。

可以从许多组分中选择本发明的紫外光吸收剂的紫外辐射吸收基

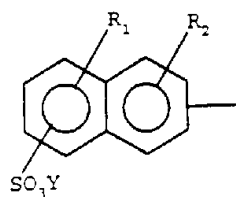
团(A, 以及在某些情形下, B)。这种紫外光吸收材料的例子公开于美国专利 3041330, 3159646, 3213058, 3214436, 3399173, 3493539, 4418000, 4418002, 4826978, 4880859, 4929250, 4963160 和 5098445, 所有这些这里均被引为参考。因此, 按照本发明可使用的紫外光吸收基团包括苯甲酸酯, 氰基和甲氧甲酰基丙烯酸酯, 草酸二酰胺, 和羟苯基三嗪。

紫外辐射吸收基团可非限定性地选自下述:



其中 R_1 和 R_2 选自氢, $C_1 \sim C_{18}$ 的烷基链, 烷氧基, 卤素, 硝基, 羟基, 羧基, 磺酸或磺酸盐取代基。

优选地, 使用一水溶性部分(即基团 B), 并且优选的水溶性部分由下述通式定义:

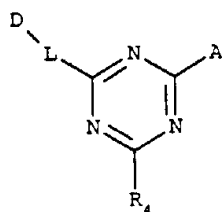


其中 Y 为胺盐或碱金属的盐; R_1 和 R_2 选自氢, $C_1 \sim C_{18}$ 的烷基链,

烷氧基, 卤素, 硝基, 羟基, 羧基, 磺酸或磺酸盐取代基。

特别优选的紫外光吸收剂为 2-甲氧基-4-羟基-5-[4-(2-(4-氯-6-(4-羧基-3-羟苯基氨基)三嗪基)氨基)苯基羧基]苯磺酸钠盐 ($C_{24}H_{17}N_5O_9ClNa$), 它更详细地公开于这里引为参考的 U.S.P.5480927 中。

按照本发明可使用的染料(或着色剂), 例如可见光吸收剂, 非限定性地包括具有下述通式的试剂:



其中 D 为有机染料基团, L 为一根键或一个二价连接基团, A 为卤素, R_4 为一可有可无的取代基。优选地, A 为氟或氯, 更优选氟。

D 为一有机染料基团, 它非限定性地包括公开于“色素索引 (Color Index), 第 5 卷, 第三版(第二次修订, 1982)”和 U.S.P.4559059 中的染料, 这两篇文献在本文均被引为参考。有利地, 基团 D 可以是偶氮、酞菁、偶氮甲碱、硝基、或蒽醌染料的基团。

在按照本发明可适用的反应性染料中, 可提及下述几类: 含有乙烯基砜前体如 β -硫酸根合乙基磺酰基, β -硫酸根合乙基磺酰胺基, β -羟乙基磺酰基和 β -羟乙基磺酰胺基取代基的反应性染料及其适宜的衍生物; 含有丙烯酰胺基, β -氯代丙酰胺基, β -硫酸根合丙酰胺基和相关反应性基团的染料; 含有 β -苯基磺酰基丙酰胺基的染料; 含有 β -硫酸根合-或 β -氯代乙基氨磺酰基的染料; 氯乙酰基染料; α -溴代丙烯酰基染料; 以及许多其它用于或正在被发展用于天然或合成纤维染色的反应性染料, 特别是用于纤维素和羊毛染色并且通过亲核加成起作用的染料。

按照本发明可适用的商品可得的染料的一些例子包括 REMAZOL(Hoechst), LEVAFIX(Bayer), SOLIDAZOL (Cassella), LANASOL(Ciba)和 CALCOBOND(American Cyanamid)。一些优选

的染料包括 REMAZOL Yellow GR(活性黄 15, 登记号 CAS 60958-41-0); REMAZOL Turquoise P 或 RP(活性蓝 21, 登记号 CAS 73049-92-0); REMAZOL Black B(活性黑 5, 登记号 CAS 17095-24-8); REMAZOL Golden Orange 3GA(活性橙 78, 登记号 CAS 68189-39-9); 和 Rhodazol 亮蓝 RW。特别优选的反应性染料为 REMAZOL 活性蓝 19。

在一具体的应用中所需的染料量取决于许多因素。染料以足以赋予着色(即可见光吸收)透镜所需的颜色强度的量加入。通常, 基于脱水接触透镜的总重量, 染料的重量百分数为约 0.0001 % 至约 1 %。优选地, 染料的重量百分数为约 0.001 % 至约 0.50 %。更优选地, 染料的重量百分数为约 0.005 % 至约 0.25 %。

2. 染料的活化

在染料加入到聚合物染料前体溶液中并进行任选的彻底混合之后或之前, 需要对试剂进行活化以将试剂固定在聚合物前体上。典型地, 活化要带来染料上碳-碳双键(即不饱和键)的生成。优选地, 活化通过将溶液的 pH 值提高至碱性水平并保持一段时间来完成, 这段时间足以使试剂与聚合物前体的反应进行至基本完全。pH 值可提高至约 10 至 14, 优选约 12 至 14, 更优选约 12.5 至 13.5, 时间长度为约 1 至 30 分钟, 优选约 10 至 20 分钟。活化过程中温度保持约 25 °C 至 75 °C, 优选约 30 °C 至 50 °C。

可通过加入各种碱性活化剂化合物来提高 pH 值, 这些化合物非限定性地包括氢氧化钠, 碳酸氢钠, 碳酸氢钾, 磷酸钠, 磷酸钾, 十二水合磷酸三钠, 及其混合物等。一种优选的碱性活化剂水溶液包括约 5 至 15wt%, 优选约 8 至 12wt% 的十二水合磷酸三钠, 约 1 至 5wt%, 优选约 1 至 3wt% 的四丁基溴化铵。

已经被活化的反应性染料可以商品获得。例如, 可以从 Aldrich 直接购买 UNIBLUE A 钠盐, 它是活化的 REMAZOL 活性蓝 19 染料。显然, 若使用活化的染料, 则可以从方法步骤中省略活化染料的步骤,

例如通过提高 pH 值使染料活化。

3. 聚合物染料前体

本发明的聚合物染料前体含有连接反应性染料的反应性基团。这些基团非限定性地包括位于聚合物主链之外的氨基、羟基、酰胺基和巯基，优选羟基或氨基。不含有可与反应性染料反应的基团的聚合物可以进行适当地官能化以便于染料连接于聚合物染料前体上。因此理论上，可以进行官能化以提供与反应性染料的反应性的任何聚合物材料均可用作聚合物染料前体。

聚合物染料前体要有足够大的分子量或三维结构，以使所得的聚合物染料被物理地或化学地夹持在要制备的制品的聚合物基质内。因此，关于聚合物前体尺寸和/或形状的限制主要是功能性限制，也就是说，基本上没有聚合物染料会从最终的聚合物制品中浸出。确定从透镜中浸出的染料的量是否显著主要取决于眼科相容性(即管理机构将不允许显著的浸出量，和/或显著的浸出量将导致眼部刺激或损伤)。

聚合物染料可被物理地夹持在聚合物基质内，因为三维形状的至少一维大于最终制品的孔径。或者是，或同时地，聚合物染料可被一系列化学吸引，例如氢键所束缚。

至于分子量，在一优选的实施方案中，聚合物染料前体的重均分子量至少为约 2000。在另一实施方案中，聚合物染料前体的重均分子量为约 10000 至 300000。而在另一实施方案中，聚合物染料前体的重均分子量为约 50000 至 100000。

聚合物染料前体可以由许多单体、齐聚物和/或大单体形成。对于眼科透镜，优选聚合物材料的单体选自公知的适用于形成接触透镜的单体材料，它们中的一些将在下述中列举出。出于相容性的目的，优选聚合物染料前体和可聚合或可交联材料是由相同的单体或相容的单体材料形成。优选的聚合物染料前体为聚乙烯醇，它的更详细的信息将在下文和在 1996 年 4 月 16 日授予 Beat Müller 的 U.S.P.5508317 中公开，这里将其引为参考。

与使染料与最终制品的聚合物主链反应的现有技术不同,本发明方法包括在形成成型制品之前,即在交联之前将染料固定在较高分子量的聚合物前体上的步骤。然后将所得的聚合物染料与可聚合或可交联的材料(例如具有可交联基团的其它聚合物前体)混合,随后形成聚合物(即通过在模具中交联或聚合而进行模制),由此夹持住聚合物染料。据信聚合物染料主要是由于其物理尺寸而被夹持在交联的聚合物基质内,这与它被化学地连接在聚合物主链上不同。

通过在最终制品的模制过程中使聚合物染料夹持而对接触透镜进行着色可提供上述降低循环时间,省略在线和模制下游中进行的步骤,如染料固定步骤和萃取步骤的优点。然而,为完全实现本发明的优点,聚合物染料的尺寸应足以使全部或基本上全部的聚合物染料在交联过程中被物理地夹持在聚合物基质内。因此,上述优选的重均分子量范围是作为提供这些优点的着色聚合物前体尺寸的控制关键被提出来的。

4. 聚合物染料的形成

可以通过混合活化的反应性染料和聚合物染料前体形成聚合物染料。或者是,可以将反应性染料与聚合物染料前体混合,随后再将该混合物活化(例如通过加入碱)。不论步骤的顺序如何,均是染料键上的反应性基团(如不饱和的碳-碳键)与聚合物染料前体上的反应性基团(如羟基)反应,形成聚合物染料。优选地,为避免眼科不相容的溶剂的萃取,该反应在水溶液中进行。

如同任何的化学反应,该反应不会进行完全。因此,聚合物染料混合物含有未反应的染料。此外,混合物中还含有必须在聚合前除去,或至少在包装前除去的眼科不相容的溶剂。因此优选地,在与可聚合或可交联材料混合或分配于模具中之前,聚合物染料混合物应进行一个或多个纯化步骤。

5. 聚合物染料的纯化

可以通过许多方法纯化聚合物染料。例如,聚合物染料可通过用有

机溶剂如丙酮进行沉淀，渗析或超滤进行纯化。超滤是优选的纯化方法。聚合物染料的纯化可以生成不含或至少基本上不含反应产物，如盐，活化部分，以及起始原料，如未反应或部分反应的染料或其它非聚合物组分的浓缩水溶液。

可使聚合物染料溶液进行多次超滤操作，例如 2 次至大约 10 次超滤操作。或者是，可连续地进行超滤，直至达到选定的纯度。衡量纯度的适宜方法例如为溶液的氯化钠含量。

用于本发明方法中的优选的聚合物染料溶液不含或基本上不含在交联操作后必须要被萃取掉的不需要的组分。不需要的组分包括用于制备聚合物染料前体的单体、齐聚物或聚合起始化合物，或者未反应的或部分反应的染料。因此，交联后不需要组分的浓度要小于在眼部环境中正常使用后引起眼部刺激或损伤的量。这一本发明方法的优选实施方案的一个特别的特征是不需要在模制(即聚合或交联)后不需要组分的萃取。

C. 可交联或可聚合的材料

可通过将聚合物染料与可聚合材料(如单体、齐聚物或大单体)或可交联材料，或其混合物混合在一起实现本发明的方法。方案 2 和 3 示意性地说明了在本发明的两个实施方案中的主要步骤，其中聚合物染料与可交联的聚合物前体混合，并进行聚合物前体的交联以模制成透镜。方案 4 说明了一个实施方案中的主要步骤，其中聚合物染料与单体混合，并且单体进行聚合以模制成透镜。然而应当说明的是，尽管没有在方案中具体地说明，但也可以使用可交联和可聚合材料的混合物。而且，尽管不需要有模制后的萃取步骤，但在某些特殊情形下还需要萃取步骤，特别是使用单体材料的情形。

1. 可聚合材料

按照本发明适用的可聚合材料包括许多本领域公知的材料。优选的聚合物材料为生物相容的，特别是眼科相容的，并且为半透明或透明的。优选的聚合物材料为聚乙烯醇。除乙醇外，适宜的可聚合或可交

联材料还包括早已在某些情形下用作接触透镜材料的那些,例如单体二元醇,含有糖类的单体,乙烯基吡咯烷酮单体,(甲基)丙烯酸烷基酯单体,已被亲水性基团如羟基、羧基或氨基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,亚烷基二醇或其混合物。单体材料的例子非限定性地包括甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA),乙烯基吡咯烷酮(VP),甲基丙烯酸(MAA),二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA),和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)。以上所用的术语“单体”应作广义上的理解,即单体可包括低分子量的单体,中等分子量的齐聚物,和高分子量的大单体等。

如已指出的,在一优选的实施方案中,辐射吸收聚合物前体和与其相混合的可交联材料均由相同的材料形成。然而,许多亲水性和疏水性的可聚合或可交联材料可与本发明的辐射吸收聚合物前体混合并聚合或交联。

特别地,适宜的乙烯基单体包括那些常用于制备接触透镜的单体。这里所用的亲水性乙烯基单体是指典型地生成的均聚物为可吸收至少 10 重量% 水的聚合物的单体。类似地,这里所用的疏水性乙烯基单体是指典型地生成的均聚物为可吸收小于 10 重量% 水的聚合物的单体。

适宜的疏水性乙烯基单体非穷举地包括丙烯酸和甲基丙烯酸 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基酯, $C_3 \sim C_{18}$ 烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺,丙烯腈,甲基丙烯腈, $C_1 \sim C_{18}$ 链烷酸乙烯酯, $C_2 \sim C_{18}$ 链烯烃, $C_2 \sim C_{18}$ 卤代链烯烃,苯乙烯, $C_1 \sim C_6$ 烷基苯乙烯,乙烯基烷基醚,其中烷基部分含 1 至 6 个碳原子,丙烯酸和甲基丙烯酸 $C_2 \sim C_{10}$ 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, $C_3 \sim C_{12}$ 全氟烷基-乙基硫代羰基氨基乙基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 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基酯。具有 3 至 5 个碳原子的烯属不饱和羧酸的 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯,或至多 5 个碳原子的羧酸的乙烯酯,例如为优选的。

适宜的疏水性乙烯基单体的例子包括丙烯酸甲酯,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,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，乙烯基乙醚，全氟己基乙基硫代羰基氧乙基甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸三氟乙酯，甲基丙烯酸六氟异丙酯，甲基丙烯酸六氟丁酯，三-三甲基甲硅烷氧基-甲硅烷基-丙基甲基丙烯酸酯，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。优选的疏水性乙烯基单体为甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯。

适宜的亲水性乙烯基单体非限定性地包括羟基取代的低级烷基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酯，乙烯磺酸钠，苯乙烯磺酸钠，2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸，N-乙烯基吡咯，N-乙烯基琥珀酰亚胺，N-乙烯基吡咯烷酮，2-或4-乙烯基吡啶，丙烯酸，甲基丙烯酸，氨基-(术语“氨基”也包括季铵盐)，单低级烷基氨基-或二低级烷基氨基-低级烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，和烯丙基醇等。羟基取代的 $C_2 \sim C_4$ 烷基(甲基)丙烯酸酯，五至七元N-乙烯基内酰胺，N,N-二- $C_1 \sim C_4$ 烷基(甲基)丙烯酰胺和总共具有3至5个碳原子的烯属不饱和羧酸，例如是优选的。

适宜的亲水性乙烯基单体的例子包括甲基丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟乙酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，二甲基丙烯酰胺，烯丙醇，乙烯基吡啶，乙烯基吡咯烷酮，甲基丙烯酸甘油酯，和N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺等。优选的亲水性乙烯基单体为甲基丙烯酸2-羟乙酯，N-乙烯基吡咯烷酮和丙烯酰胺。

2. 可交联的聚合物前体

按照本发明所用的聚合物前体包含可聚合或可交联的基团，优选可交联的基团。“可交联的基团”是指本领域技术人员公知的常用可交联基团，如可光交联的或可热交联的基团。如那些已用于接触透镜材料制备的可交联基团为特别适用的。特别地，它们非限定性地包括含有碳-碳

双键的基团。为说明适用的可交联基团的广泛性，这里仅通过举例指出下述的交联机理：自由基聚合，2+2 环-加成，Dieis-Alder 反应，ROMP(开环易位聚合)，硫化，阳离子交联和环氧固化。

适宜的含有可交联基团的水溶性聚合物前体例如为含有通式 I 单元的化合物。然而，也可以在本方法中使用其它的含有聚合物主链和可交联的基团的水溶性聚合物前体。

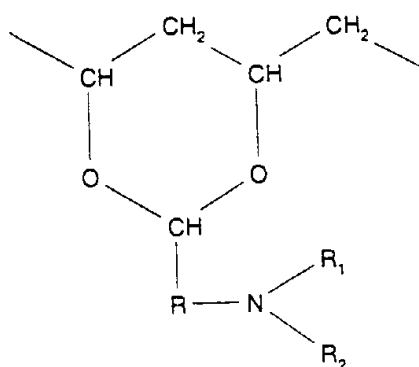
基于形成聚合物主链的单体的当量，优选按照本发明所用的聚合物前体含有约 0.5 % ~ 80 % 当量的可交联基团，尤其是约 1 % ~ 50 % 当量，更优选约 1 % ~ 25 % 当量，特别是约 2 % ~ 15 % 当量，特别优选约 3 % ~ 10 % 当量。基于形成聚合物主链的单体的当量，同样特别优选的可交联基团的量为约 0.5 % ~ 25 % 当量，特别是约 1 % ~ 15 % 当量，特别优选约 2 % ~ 12 % 当量。

如上所述，关于聚合物前体在本发明方法中的适用性的一个优选标准是它是可交联的聚合物前体，但该聚合物前体是未交联的，或至少基本上为未交联的，以使其具有水溶性。

此外，有利地，聚合物前体在未交联状态下应是稳定的，以使它能够进行如前对于含有通式 I 单元的化合物来说所述的纯化。在按照本发明的方法中，聚合物前体优选以纯溶液的形式使用。例如可以如下所述的方式将聚合物前体转化为纯溶液的形式。

a. 优选的聚合物前体

一类特别优选的聚合物材料为聚乙烯醇，特别是公开于 1996 年 4 月 16 日授予 Beat Müller，并转让给 Ciba-Geigy Corporation 的 U.S.P. 5508317 中的那些。U.S.P. 5508317 中的公开内容这里将引为参考。优选的聚乙烯醇聚合物前体包括重均分子量至少为约 2000 的聚乙烯醇的衍生物，并且基于聚乙烯醇的羟基数，它含有约 0.5 % ~ 80 % 的通式 I 单元：



(I)

其中:

R 为至多 8 个碳原子的低级亚烷基,

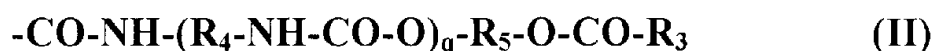
R₁ 为氢或低级烷基, 以及

R₂ 为烯属不饱和吸电子可共聚基团, 优选至多 25 个碳原子, 优选为通式 R₃-CO-的烯属不饱和酰基, 其中

R₃ 为 2 ~ 24 个碳原子, 优选 2 ~ 8 个碳原子, 特别优选 2 ~ 4 个碳原子的烯属不饱和可共聚基团。

应当指出的是, 除非另加说明, 这里所用的分子量是重均分子量 Mw。

在另一实施方案中, R₂ 基团如通式 II 表示:



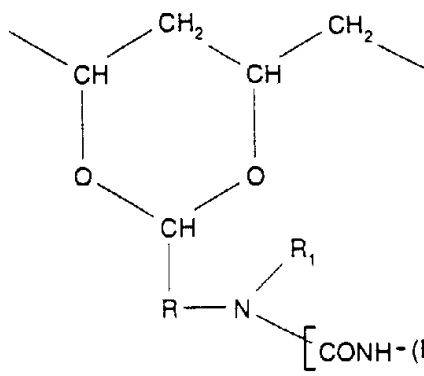
其中

q 为 0 或 1,

R₄ 和 R₅ 独立地表示 2 ~ 8 个碳原子的低级亚烷基, 6 ~ 12 个碳原子的亚芳基, 具有 6 ~ 10 个碳原子的饱和二价环脂族基团, 具有 7 ~ 14 个碳原子的亚芳基亚烷基或亚烷基亚芳基, 或具有 13 ~ 16 个碳原子的亚芳基亚烷基亚芳基, 以及

R₃ 如上所定义。

用于本发明的一种更优选的聚合物前体为重均分子量至少为约 2000 的聚乙烯醇的衍生物, 基于聚乙烯醇的羟基数, 它含有约 0.5 % ~ 80 % 的通式 III 单元:



(III)

其中 R 为低级亚烷基， R_1 为氢或低级烷基， p 为 0 或 1， q 为 0 或 1， R_3 为具有 2 ~ 8 个碳原子的烯属不饱和可共聚基团， R_4 和 R_5 相互独立地表示 2 ~ 8 个碳原子的低级亚烷基，6 ~ 12 个碳原子的亚芳基，具有 7 ~ 14 个碳原子的饱和二价环脂族基团，或具有 13 ~ 16 个碳原子的亚芳基亚烷基亚芳基。

低级亚烷基 R 优选至多有 8 个碳原子，并且可以为直链或支化的。适宜的例子包括亚辛基，亚己基，亚戊基，亚丁基，亚丙基，亚乙基，亚甲基，2-亚丙基，2-亚丁基和 3-亚戊基。低级亚烷基 R 优选至多有 6 个碳原子，特别优选至多有 4 个碳原子。特别优选的是亚甲基和亚丁基。

优选地， R_1 为氢或至多 7 个，特别是至多 4 个碳原子的低级烷基，特别优选氢。

优选地，低级亚烷基 R_4 或 R_5 具有 2 ~ 6 个碳原子，并且特别是直链的。适宜的例子包括亚丙基，亚丁基，亚己基，二甲基亚乙基，特别优选的是亚乙基。

优选地，亚芳基 R_4 或 R_5 为未取代或被低级烷基或低级烷氧基取代的亚苯基，特别是 1,3-亚苯基，1,4-亚苯基或甲基-1,4-亚苯基。

优选地，饱和二价环脂族基团 R_4 或 R_5 为亚环己基或亚环己基-低级亚烷基，例如未取代的或被一个或多个甲基取代的亚环己基亚甲基，如三甲基亚环己基亚甲基，如二价异佛尔酮基。

优选地，亚烷基亚芳基或亚芳基亚烷基 R_4 或 R_5 的亚芳基单元为未取代的或被低级烷基或低级烷氧基取代的亚苯基，并且其亚烷基单元优选为低级亚烷基，如亚甲基或亚乙基，特别是亚甲基。因此这种基团

R_4 或 R_5 优选为亚苯基亚甲基或亚甲基亚苯基。

优选地，亚芳基亚烷基亚芳基 R_4 或 R_5 为亚烷基单元中至多有 4 个碳原子的亚苯基-低级亚烷基-亚苯基，如亚苯基亚乙基亚苯基。

优选地，基团 R_4 和 R_5 相互独立地表示具有 2 ~ 6 个碳原子的低级亚烷基，未取代的或被低级烷基取代的亚苯基，未取代的或被低级烷基取代的亚环己基或亚环己基-低级亚烷基，亚苯基-低级亚烷基，低级亚烷基-亚苯基或亚苯基-低级亚烷基-亚苯基。

这里所用的术语“低级”，当用于基团和化合物时，除非另加说明，是指具有至多 7 个碳原子，优选至多 4 个碳原子的基团或化合物。特别地，低级烷基具有至多 7 个碳原子，优选至多 4 个碳原子，例如为甲基，乙基，正或异丙基，或者正、异、仲或叔丁基。类似地，低级烷氧基也特别地至多具有 7 个，优选至多具有 4 个碳原子，并例如为甲氧基，乙氧基，正或异丙氧基，或者正、异、仲或叔丁氧基。

优选地，烯属不饱和可共聚基团 R_3 为具有 2 ~ 24 个碳原子的链烯基，特别是具有 2 ~ 8 个碳原子的链烯基，并且特别优选具有 2 ~ 4 个碳原子的链烯基，如乙烯基，2-丙烯基，3-丙烯基，2-丁烯基，己烯基，辛烯基或十二碳烯基。 R_3 优选为乙烯基或 2-丙烯基，以使基团- $\text{CO}-R_3$ 为丙烯酸或甲基丙烯酸的酰基部分。

二价基团- $R_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ 当 q 为 1 时存在，当 q 为 0 时不存在。 q 为 0 的聚合物前体是优选的。

二价基团- $\text{CO}-\text{NH}-(R_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{O})_q-R_5-\text{O}-$ 当 p 为 1 时存在，当 p 为 0 时不存在。 p 为 0 的聚合物前体是优选的。

在 p 为 1 的聚合物前体中， q 优选为 0。特别优选 p 为 1， q 为 0，并且 R_5 为低级亚烷基的聚合物前体。

因此按照本发明，特别优选的聚合物前体为分子量至少为约 2000 的聚乙烯醇的衍生物，基于聚乙烯醇的羟基数，它含有约 0.5 % ~ 80 % 的通式 III 单元，其中 R 为至多 6 个碳原子的低级亚烷基， p 为 0， R_3 为具有 2 ~ 8 个碳原子的链烯基。

按照本发明的另一优选的聚合物前体为分子量至少为约 2000 的聚

乙烯醇的衍生物，基于聚乙烯醇的羟基数，它含有约 0.5 % ~ 80 % 的通式 III 单元，其中 R 为至多 6 个碳原子的低级亚烷基，p 为 1，q 为 0，R₅ 为具有 2 ~ 6 个碳原子的低级亚烷基，R₃ 为具有 2 ~ 8 个碳原子的链烯基。

按照本发明的再一优选的聚合物前体为分子量至少为约 2000 的聚乙烯醇的衍生物，基于聚乙烯醇的羟基数，它含有约 0.5 % ~ 80 % 的通式 III 单元，其中 R 为至多 6 个碳原子的低级亚烷基，p 为 1，q 为 1，R₄ 为具有 2 ~ 6 个碳原子的低级亚烷基，未取代的或被低级烷基取代的亚苯基，未取代的或被低级烷基取代的亚环己基或亚环己基-低级亚烷基，亚苯基-低级亚烷基，低级亚烷基-亚苯基，或亚苯基-低级亚烷基-亚苯基，R₅ 为具有 2 ~ 6 个碳原子的低级亚烷基，R₃ 为具有 2 ~ 8 个碳原子的链烯基。

按照本发明的聚合物前体优选为分子量至少为约 2000 的聚乙烯醇的衍生物，基于聚乙烯醇的羟基数，它含有约 0.5 % ~ 80 %，特别是约 1 % ~ 50 %，优选约 1 % ~ 25 %，更优选约 2 % ~ 15 %，特别优选约 3 % ~ 10 % 的通式 III 单元。按照本发明的用于制备接触透镜的聚合物前体基于聚乙烯醇的羟基数含有约 0.5 % ~ 25 %，特别是约 1 % ~ 15 %，特别优选约 2 % ~ 12 % 的通式 III 单元。

优选地，按照本发明可被衍生化的聚乙烯醇的重均分子量至少为 10000。作为上限，聚乙烯醇的分子量至多为 1000000。优选地，聚乙烯醇的分子量至多为 300000，特别是至多为约 100000，特别优选至多为约 50000。

适用于本发明的聚乙烯醇通常具有聚(2-羟基)亚乙基结构。然而，按照本发明衍生化的聚乙烯醇也可以含有 1,2-二醇形式的羟基，如 1,2-二羟基亚乙基的共聚物单元，它们例如可通过醋酸乙烯酯/碳酸亚乙烯酯共聚物的碱性水解得到。

此外，按照本发明衍生化的聚乙烯醇还可以含有少量，如至多 20 %，优选至多 5 % 的乙烯，丙烯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，二甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙

酯，乙烯基吡咯烷酮，丙烯酸羟乙酯，烯丙醇，苯乙烯，或类似的常用共聚单体的共聚单元。

可以使用商品可得的聚乙烯醇，例如由 Air Products 生产的 Vinol[®] 107(MW = 22000 ~ 31000 , 98 ~ 98.8 % 水解)，Polysciences 4397(MW = 25000 , 98.5 % 水解)，由 Chan Chun 生产的 BF 14，由 DuPont 生产的 Elvanol[®] 90-50，由 Unitika 生产的 UF-120，由 Hoechst 生产的 Mowiol[®] 3-83, 4-88, 10-98 和 20-98。其它的生产商例如为 Nippon Gohsei(Gohsenol[®])，Monsanto(Gelvatol[®])，Wacker (Polyviol[®])和以及日本生产商 Kuraray, Denki 和 Shin-Etsu。除非另加说明，这里所用分子量均为由凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 Mw。

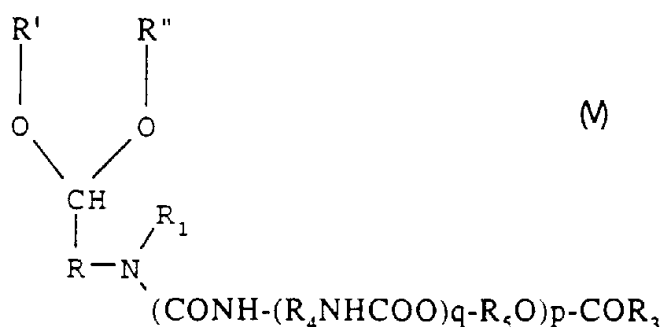
如上所述，也可以使用水解的醋酸乙烯酯的共聚物，它们例如可以水解的乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)或氯乙烯/醋酸乙烯酯，N-乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯和马来酸酐/醋酸乙烯酯的形式得到。

聚乙烯醇通常由相应的均聚物聚醋酸乙烯酯的水解制备。在一优选的实施方案中，按照本发明衍生化的聚乙烯醇含有小于 50 % 的聚醋酸乙烯酯单元，特别是小于 20 % 的聚醋酸乙烯酯单元。基于乙烯醇单元和醋酸酯单元的总量，在按照本发明衍生化的聚乙烯醇中，剩余醋酸酯单元的优选量为约 3 ~ 20 %，优选约 5 ~ 16 %，特别是约 5 ~ 10 %。

可以本身公知的方法制备含有通式 III 单元的化合物。例如，含有通式 IV 单元的分子量至少为约 2000 的聚乙烯醇，

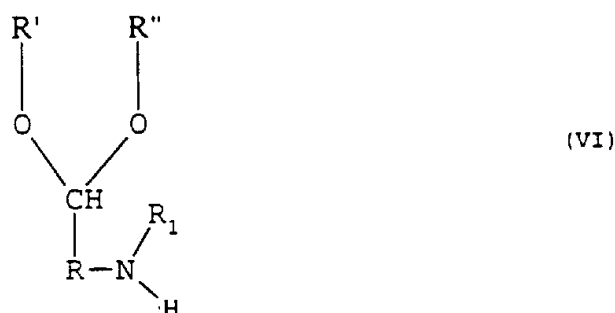


可以与基于通式 IV 化合物的羟基数为约 0.5 ~ 80 % 的通式(V)化合物反应，

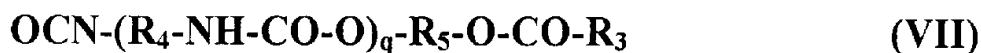


其中 R' 和 R 相互独立地表示氢，低级烷基或低级链烷酰基，如乙酰基或丙酰基，其它变量如通式 III 的定义，特别是在酸性介质中进行该反应。

或者是，含有通式 IV 单元的分子量至少为约 2000 的聚乙烯醇可与通式 VI 的化合物反应，



其中各变量的定义如通式 V 的化合物，特别是在酸性条件下反应，并且可以那种方式得到的环状缩醛可再与通式 VII 的化合物反应，



其中各变量的定义如通式 V 的化合物。

或者是，如上所述可由通式 IV 的化合物和通式 VI 的化合物得到的产物可与通式 (VIII) 的化合物反应，



其中 R₃ 例如为具有 2 - 8 个碳原子的链烯基，X 为反应性基团，例如为醚化或酯化的羟基，卤素，特别是氯。

其中 p 为 0 的通式 V 化合物例如在 EP 201693 中公开。通式 VI 的化合物也在其中公开。通式 VII 的化合物本身是公知的，或者也可以本身公知的方式制备。其中 q 为 0 的通式 VII 化合物的一个例子为甲基丙烯酸异氰酸基乙酯。其中 q 为 1 的通式 VII 化合物的一个例子为异佛尔酮二异氰酸酯与 0.5 当量甲基丙烯酸羟乙酯的反应产物。通式 VIII 的化合物本身是公知的；它的一个典型例子为甲基丙烯酰氯。其中 p 和/或 q 为 1 的通式 V 化合物可以公知的方式由上述化合物制得，例如通过通式 VI 的化合物与甲基丙烯酸异氰酸基乙酯的反应，或者通过通式

VI 的化合物与已预先用 0.5 当量的甲基丙烯酸羟乙酯封端的异佛尔酮二异氰酸酯的反应。

令人惊奇的是，通式 I 和 III 的聚合物前体非常稳定。对于本领域技术人员来说这是出乎意料的，因为例如，较高官能的丙烯酸酯通常必须稳定化。若这种化合物不被稳定化，那么通常发生迅速的聚合。然而用本发明的聚合物前体，不发生由均聚合引起的自发交联。

b. 聚合物前体的分子量

在一优选的实施方案中，聚合物前体的重均分子量至少为约 2000。然而优选地，聚合物前体的重均分子量为约 10000 至 300000。更优选的聚合物前体混合物的重均分子量为约 10000 至 200000。进一步优选的重均分子量为约 50000 至 100000。关于聚合物前体制备的其它描述公开于 1996 年 4 月 16 日授予 Beat Müller 的 U.S.P. 5508317 中，这里将其引为参考。

这里按重均分子量描述的聚合物前体的尺寸对于降低循环时间来说是重要的。具有较大分子量的聚合物前体的交联过程大大快于单体的聚合。最终制品，如接触透镜的较快的形成速率，即转变成为较高的生产速率和较低的单位产品的成本。在 1996 年 4 月 16 日授予 Beat Müller 的 U.S.P. 5508317 中更加全面地研究了这些优点。

c. 聚合物前体的水溶性

按照本发明的一个优选实施方案，聚合物前体可溶解于水中的标准特别是指在一基本上为含水的溶液中，聚合物前体的溶解浓度为约 3 ~ 90 重量%，优选约 5 ~ 60 重量%，特别是约 10 ~ 60 重量%。在个别可能的情形下，聚合物前体的浓度大于 90 % 也包括在本发明内。聚合物前体在溶液中的特别优选的浓度为约 15 ~ 50 重量%，特别是约 15 ~ 40 重量%，例如为约 25 ~ 40 重量%。

本发明范围内，特别地，聚合物前体的基本含水溶液包括聚合物前体在水中的溶液，在含水盐溶液中的溶液，特别是在含水的相同溶液中

的溶液，该相同溶液的渗透压(osmolarity)约为 200 ~ 450 毫渗透压克分子(milliosmal)/1000ml(单位: mOsm/l)，优选渗透压约为 250 ~ 350mOsm/l，特别是约为 300mOsm/l，或者是在水或含水盐溶液与生理上可接受的极性有机溶剂如甘油的混合物中的溶液。优选聚合物前体在水中或在含水盐溶液中的溶液。

有利地，含水盐溶液为生理上可接受的盐的溶液，如通常用于接触透镜护理领域的缓冲盐，例如磷酸盐，或通常用于接触透镜护理领域的等渗剂，特别是如碱金属卤化物，如氯化钠，或者是它们的混合物的溶液。特别适宜的盐溶液的例子为人造的、优选缓冲的泪液，这种泪液在 pH 值和渗透压方面适应于天然泪液，例如未缓冲的或优选经磷酸盐缓冲剂缓冲的氯化钠溶液，并且其渗透压相应于人体泪液的渗透压。

优选地，如上所定义的聚合物前体的基本含水溶液为一种纯的溶液，这意味着该溶液不含或基本上不含不需要的组分。这种溶液的特别优选的例子为如上所定义的聚合物前体在纯水或在水溶液中的溶液。聚合物前体在基本含水溶液中的溶液粘度可在很大的范围内变动且并不关键，但优选地，该溶液应为可无应变变形的可流动溶液。

d. 优选原料的优点

还值得注意的是，按照本发明的接触透镜，尤其是含有基于含通式 I 单元的聚合物前体的辐射吸收聚合物的那些，与现有技术相比，可以由非常简单、有效并且价格低廉的方式制备。

优选的聚合物前体材料具有许多优点。首先，起始原料可以有利的成本得到或制备。第二，聚合物前体非常的稳定，以致于可对它们进行高度的纯化。由此对于交联来说可以使用这样的聚合物前体，实际中该聚合物前体在交联或聚合之后不需要纯化。而且，聚合可在水溶液中进行，使得不需要随后的水合步骤。最后，光聚合在很短的时间内进行，这使得该生产接触透镜的方法具有降低的循环时间，并且成本上更有利。

按照本发明，上述的所有优点本质上不仅适用于接触透镜，而且还

适用于其它的模制物。在按照本发明的模制物的生产中，考虑到所有的各种有利因素，可以看出，按照本发明的模制物特别适用作大规模生产的制品，例如短时间佩戴然后又被新透镜替换的接触透镜(如日抛弃型透镜)。

3. 共聚单体

进行本发明的交联过程时，优选不加入例如为乙烯基共聚单体的共聚单体。按照本发明，可以在光交联中额外使用的乙烯基共聚单体可以是亲水性的或疏水性的，或者为亲水性和疏水性乙烯基单体的混合物。适用的共聚单体的例子已在上述公开。

通常，对于每一通式 I 或 III 的单元，有约 0.01 ~ 80 单元的典型的乙烯基共聚单体反应。若使用乙烯基共聚单体，则优选地，基于聚乙烯醇的羟基数，按照本发明的交联聚合物含有约 1 ~ 15 %，特别优选约 3 ~ 8 % 的通式 I 或 III 的单元，这些单元与约 0.1 ~ 80 单元的乙烯基单体反应。

若使用乙烯基共聚单体，则对于每一通式 I 的单元，其比例优选为 0.5 ~ 80 单元，特别是 1 ~ 30 单元，特别优选 5 ~ 20 单元。

使用疏水性乙烯基共聚单体或疏水性乙烯基共聚单体与亲水性乙烯基共聚单体的混合物(该混合物含有至少 50 重量%的疏水性乙烯基共聚单体)也是优选的。若以这种方式，则在含水量基本上不降低的情况下，聚合物的机械性能可得到改进。然而原则上说，通常的疏水性乙烯基共聚单体和通常的亲水性乙烯基共聚单体均适用于与含有通式 I 基团的聚乙烯醇共聚合。

4. 溶剂

光聚合优选在溶剂中进行。用于本发明方法中的溶剂取决于具体的可聚合或可交联的材料，即选定的聚合物前体，齐聚物，大单体或单体。当使用通常的形成水凝胶的单体时，适用的溶剂可选自本领域公知的那些。对于优选的聚乙烯醇来说，适宜的溶剂为任何溶解优选的聚乙烯醇

和任选额外使用的乙烯基共聚单体的溶剂，例如水，醇，如低级链烷醇，例如乙醇或甲醇，还有羧酸酰胺，如二甲基甲酰胺，或二甲基亚砷，以及适宜溶剂的混合物，如水和醇的混合物，例如水/乙醇或水/甲醇混合物。更优选地，基本含水溶液为纯的水溶液或人造泪液形式的溶液。

5. 光引发剂

光交联的情况下，合适的是加入可引发交联的交联引发剂(优选为光交联的光引发剂)。光引发剂可加入到第一或第二聚合物前体溶液中，或者是第一和第二聚合物前体溶液的混合物中。优选合理的混合量，以使光引发剂基本上均匀地分布在聚合物前体溶液中。其例子对于本领域技术人员来说是熟知的，可具体提及的适宜的光引发剂为苯偶姻甲醚，1-羟基环己基苯酮，可由 Ciba-Geigy Corporation(Ardsley, New York)购得的 DAROCUR®或 IRGACURE®类型，如 DAROCUR® 1173 或 IRGACURE 2959。然后可通过光化辐射如紫外光，或电离辐射，如 γ -射线或 X-射线引发交联。

6. 纯化

优选的通式 I 和 III 的聚合物前体可以通过许多方法进行进一步纯化。例如，聚合物前体可用有机溶剂如丙酮进行沉淀，或通过渗析或超滤进行纯化。超滤是优选的纯化方法。聚合物前体的纯化可以制备出浓缩的水溶液，该水溶液不含或至少基本上不含反应产物，如盐，和起始原料，如通式 V 的化合物或其它非聚合物组分。

可使聚合物前体溶液进行多次超滤操作，例如 2 次至大约 10 次超滤操作。或者是，可连续地进行超滤，直至达到选定的纯度。衡量纯度的适宜方法例如为溶液的氯化钠含量。

用于本发明方法中的优选的聚合物前体溶液不含或基本上不含在交联操作后必须要被萃取掉的不需要的组分。不需要的组分包括用于制备聚合物前体的单体、齐聚物或聚合起始化合物。因此，交联后不需要组分的浓度要小于在眼部环境中正常使用后引起眼部刺激或损伤的

量。这一本发明方法的优选实施方案的一个特别的特征是不需要在交联后对不需要组分进行萃取。

D. 模制方法

1. 综述

本发明涉及一种辐射吸收聚合物制品，该制品可在辐射吸收高分子量聚合物前体存在下，不存在或存在其它乙烯基共聚单体下，通过可交联或可聚合材料的交联或聚合（例如模制）制得。优选地，所得的聚合物为不溶于水的。例如，通式 I 和 III 的聚合物前体可以非常高效和受控的方式交联，特别是通过光交联，即通过使用辐射，如紫外光或可见光引发的交联。

可以本领域公知的方式模制按照本发明的接触透镜，例如用通常的“旋转铸造模制法”，该方法例如公开于 U.S.P. 3408429，或通过所谓的双侧模制法(DSM)或在一静态模具中的整体模制法，该方法例如公开于 U.S.P. 4347198 中。可以用通常公知的计量加料方法，例如通过滴加加料，将所得的溶液引入到模具中。

可用本领域公知的方法将按照本发明的聚合物染料和可聚合的(或可交联的)混合物加工成模制物，特别是接触透镜。例如，可以将聚合物染料/可聚合材料的混合物分配于模具中，然后关闭模具，通过使用足够强的辐射引发可聚合或可交联材料的聚合或光交联。紫外光为优选的辐射方式。例如，在聚合物染料的存在下，可以将约 15 ~ 40 重量%的可交联聚合物前体的水溶液进行光交联。

在该方法中，若使用双侧模具，则至少模具的一个半边的至少一部分对所使用的光必须是至少部分透明的。适宜的模具通常为本领域公知的常用的接触透镜模具。适宜的模具例如由聚丙烯制成。例如石英、蓝宝石玻璃和金属为适于再利用的模具材料。

由于相容性的原因，聚合物染料前体和可聚合材料优选是由相同的单体(例如乙烯醇)形成的。因此本发明的聚合物的制备方法可以包括在聚合物染料的存在下，光交联含通式 I 或 III 单元的聚合物前体，其中

聚合物染料为含有通式 I 或 III 单元的聚合物前体且具有固定在反应性基团上的辐射吸收部分。优选地，聚合物染料和可交联的聚合物前体均为基本上纯的形式(例如经过一次或多次超滤后)，并且优选是以溶液(特别是水溶液)的形式，并且优选不存在(但也可任选地存在)其它的乙烯基共聚单体。

应当指出的是，可以在一个步骤中完成第一聚合物前体溶液和第二聚合物前体溶液的制备。制备出聚合物前体溶液之后，可以使聚合物前体溶液的一部分与辐射吸收剂反应，同时可保留剩余部分供交联形成固体眼科透镜用。

聚合物染料与可交联或可聚合材料的相对重量比实质上是可变的，并且主要取决于选定的具体材料和染料，所需最终产品的尺寸，以及可见光和/或紫外光的透射。全部溶液(即聚合物染料和可聚合或可交联材料)中的聚合物染料的重量百分数为约 0.01 ~ 50 %。优选地，该重量百分数为约 0.05 ~ 20 %。优选地，该重量百分数为约 0.1 ~ 10 %。进一步优选地，该重量百分数为约 0.5 ~ 5 %。最优选地，该重量百分数为约 1 ~ 3 %。

2. 交联或聚合的引发

通过对聚合物前体混合物使用辐射可实现交联。在适宜的条件下，可引发交联的辐射能的适宜形式包括紫外(UV)光， γ -射线和 X-射线辐射。因此优选地，交联步骤由使用足以导致交联的量的辐射组成。交联步骤发生在可以形成固体聚合物制品的最短时间内。对于眼科透镜的情形，优选地，交联步骤发生在约 5 秒 ~ 30 分钟内，更优选约 5 秒 ~ 5 分钟，进一步优选约 5 秒 ~ 1 分钟，最优选约 5 秒 ~ 30 秒。

可在模具中引发交联，例如通过光化辐射如紫外光，或通过电离辐射，如 γ -射线，电子射线或 X-射线。若适宜的话，交联也可通过热引发。值得注意的是，按照本发明交联可在非常短的时间内进行，例如小于 5 分钟，优选小于 1 分钟，特别是至多 30 秒，特别优选实施例中所公开的。

以上的公开内容将使本领域的普通技术人员能够实施本发明。为使读者更好地理解具体的实施方案及其有利之处，建议参考下述的实施例。

实施例 1

氨基官能的聚合物染料前体的制备

将约 400g MOWIOL 3-83(Hoechst)聚乙烯醇(PVA)分散在约 1985g 去离子水中。在约 90 °C 下加热 1 小时使 PVA 溶解，然后将溶液冷却至约 25 °C。

向该溶液中加入约 15g 氨基丁醛二乙基乙酸酯和约 266g HCl(浓度 37 %)。在大约 25 °C 下搅拌约 12 小时后，用 924.1g 15 % 的氢氧化钠中和该溶液。将产物通过 0.45 微米的过滤器过滤，并用 1 KD-膜 (Prep/Scale-TFF 2.5 ft² 盒 PLAC 1k 再生纤维素, Cat P4SM9853 03 Millipore)进行超滤纯化，直至产物的氯化钠含量小于约 0.006 %。

聚合物染料前体产物为约 1641g 20.69 % 的聚合物溶液，其比浓对数粘度为 0.372dl/g，含 N 百分数为 0.332，乙酸酯含量为 7.59 摩尔 % (1.569meq/g)，氨基含量为 2.29 摩尔 % (0.237meq/g)。

实施例 2

由氨基官能的聚合物染料前体制备聚合物染料

将约 0.488g UNIBLUE A 活化的反应性染料(来自 Aldrich)溶解于约 5ml 水中。将该染料溶液与约 20g 20.69 % 的聚合物染料前体溶液(由实施例 1 得来)混合。向染料/聚合物染料前体溶液中加入约 3g 10 % 的碳酸钠溶液，使 pH 值达到约 9.9。在约 40 °C 下加热该溶液，并用 1N 的氢氧化钠将 pH 值调节至约 10.5。大约 15 分钟后，用 3N 的 HCl 中和该溶液。

强力搅拌下在约 900g 丙酮中对聚合物染料产物进行沉淀分离。由产物及母液的吸收测定，计算产率约为 95.3 %。得到约 4.75g 深蓝色水溶性的聚合物染料。在水中溶解并在丙酮中再沉淀没有产生蓝色染料的

明显损失。

实施例 3

由羟基官能的聚合物染料前体制备聚合物染料

向约 30ml 二甲基亚砷(DMSO)溶剂中加入约 4.54g(0.1 当量羟基)MOWIOL 10-98 聚乙烯醇(来自 Hoechst), 约 2.91g(约 11 毫摩尔)18-冠-6-醚(来自 Fluka), 和约 0.62g 氢氧化钾(来自 Merck)。向该混合物中加入约 2.6g(约 5.1 毫摩尔)UNIBLUE A 钠盐(来自 Aldrich 的活化的 REMAZOL 活性蓝 19 染料)。在大约 30 °C 下搅拌约 15 小时后, 用大约 40ml DMSO 稀释该混合物, 并将其加入到约 500ml 丙酮中。通过真空过滤分离形成的沉淀。用丙酮对所得的滤饼洗涤多次, 并在真空烘箱中在大约 60 °C 下干燥, 制得聚乙烯醇-染料。

实施例 4

官能化试剂的制备

在一带有搅拌器和冷却系统的 3 升反应器中, 将 220g 氢氧化钠溶解于 300g 水和 700g 冰中。将该氢氧化钠溶液冷却至 10 °C。向该氢氧化钠溶液中加入 526g 氨基乙醛缩二甲醇和 50mg 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物(一种自由基抑制剂)。10 °C 下于 3.5 小时内向该溶液中缓慢地加入 548.6g 甲基丙烯酰氯。加完时 pH 值缓慢降至 7.2, 并且通过气相色谱法已不再能检测出胺。用 500ml 石油醚对该混合物进行萃取, 并且为了除去杂质, 用氯化钠使水相饱和, 并且用 500ml 叔丁基甲基醚对其萃取三次。用硫酸镁对有机相进行干燥, 过滤, 并用旋转蒸发器进行浓缩。-10 °C 下借助 Ultraurax 使所得的 882.2g 黄色油状物缓慢地搅拌入 2000ml 石油醚中。产物发生结晶, 通过过滤使之分离并进行干燥。得到 713.8g 熔点为 30 ~ 32 °C 的甲基丙烯酰胺基乙醛缩二甲醇。根据气相色谱, 产物的纯度为 99.7 %。

实施例 5

可交联聚合物前体的制备

在带有搅拌器和温度计的 2 升双夹套反应器中加入 300g Mowiol 4-88(来自 Hoechst)。向反应器中加入 800g 去离子水, 并将该含水混合物在搅拌下加热至 95 °C。1 小时后, 得到 PVA 的澄清溶液。将该溶液冷却至 20 °C。

将 27g 甲基丙烯酰胺基乙醛缩二甲醇官能化试剂(由实施例 4 得到), 440g 乙酸, 100g 浓盐酸(37%)和 333g 去离子水进行混合, 得到 2000g 反应溶液。将该混合物在 20 °C 下搅拌 20 小时, 制得可交联的聚乙烯醇。通过用乙酸滴定可以确定乙酸酯含量的变化。

实施例 6

可交联聚合物前体的纯化

将由实施例 5 得来的可交联 PVA 溶液冷却至 15 °C, 并用 5 % 的氢氧化钠水溶液将 pH 值调节至 3.6。用超滤对聚合物溶液进行过滤。超滤使用的是 Filtron 生产的 1-KD-Omega 膜。超滤持续进行直至残余的氯化钠含量达到 0.004 %。但在纯化完成之前, 用 0.1N 的氢氧化钠溶液将 pH 值调至 7。对过滤的溶液进行浓缩, 得到 1995g 14.54 % 的可交联 PVA 溶液, 其 N 含量为 0.683 % (通过 Kjeldahl 测定), 乙酸酯含量为 2.34meq/g(通过水解), 比浓对数粘度为 0.310, 双键含量为 0.5meq/g(通过微氢化), 游离羟基为 15.3meq/g(通过再乙酰化作用), 分子量 $M_w = 19101$, $M_n = 7522$ (在水中通过气相色谱法)。

实施例 7

接触透镜的形成

将约 0.01g 实施例 2 中得到的纯化的聚合物染料加入到约 20g 实施例 6 的纯化的可交联 PVA 溶液中。向该溶液中加入约 0.45 重量%的 IRGACURE 2959(基于总的可交联 PVA 含量)。将适宜量的该溶液分配到双侧透明聚丙烯接触透镜模具中。用 200Watt Oriel UV 灯 ($150\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射模具约 10 秒钟。制得了透明的着蓝色的透镜。

为使读者不需要进行过多的实验即可实施本发明，已参考了某些优选的实施方案对本发明作了详细的描述。然而，本领域普通技术人员将会很容易地意识到可以在不脱离本发明范围和精神的前提下，对许多组分和参数作出一定程度的修改。而且，题目和标题等只是用来方便读者对该文件的理解，并不应理解为是对本发明范围的限定。因此，针对本发明的知识产权仅由下述的权利要求书及其合理的扩展和等价物所确定。