

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780013244.1

[51] Int. Cl.

C08G 77/388 (2006.01)

C08G 77/452 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 4 月 29 日

[11] 公开号 CN 101421335A

[22] 申请日 2007.4.3

[21] 申请号 200780013244.1

[30] 优先权

[32] 2006. 4. 13 [33] US [31] 11/403,393

[86] 国际申请 PCT/US2007/065851 2007.4.3

[87] 国际公布 WO2007/121084 英 2007.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2008.10.13

[71] 申请人 博士伦公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 D·绍兹曼 J·孔茨勒

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程大军

权利要求书 4 页 说明书 19 页

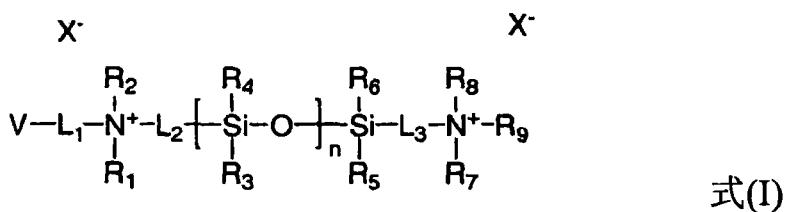
[54] 发明名称

用于减少交联密度的阳离子封端的硅氧烷预聚物

[57] 摘要

本发明涉及具有一个可聚合的乙烯基部分、而不是两个可聚合的乙烯基部分的亲水性二阳离子硅氧烷预聚物，其导致在不损害其它性能情况下具有减少的交联密度和模量的接触镜和/或生物医学器件。

1、一种式(I)的单体：



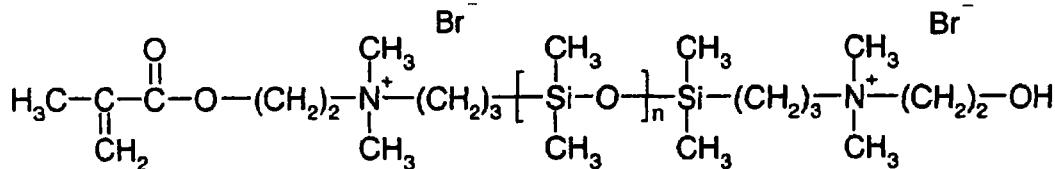
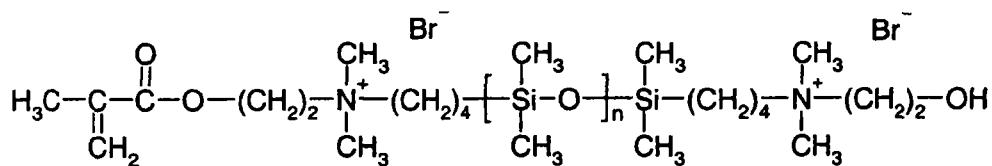
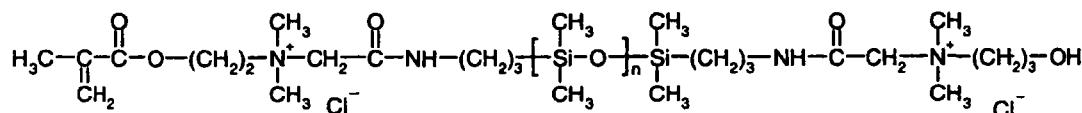
其中， L_1 、 L_2 和 L_3 可以各自相同或不同，并选自以下组中：尿烷、碳酸酯、氨基甲酸酯、羧基脲基、磺酰基、直链或支链的 C1-C30 烷基、C1-C30 氟烷基、C1-C20 酯基、烷基醚、环烷基醚、环烯基醚、芳基醚、芳基烷基醚、含聚醚的基团、脲基、酰胺基、氨基、取代的或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烯基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基烷基、取代的或未取代的 C5-C30 杂芳基、取代的或未取代的 C3-C30 杂环、取代的或未取代的 C4-C30 杂环烷基、取代的或未取代的 C6-C30 杂芳基烷基、C5-C30 氟芳基、或羟基取代的烷基醚及它们的组合； X^- 是至少带单电荷的抗衡离子； n 是 1-约 300 的整数； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地是氢、直链或支链的 C1-C30 烷基、C1-C30 氟烷基、C1-C20 酯基、烷基醚、环烷基醚、环烯基醚、芳基醚、芳基烷基醚、含聚醚的基团、脲基、酰胺基、氨基、取代的或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烯基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基烷基、取代的或未取代的 C5-C30 杂芳基、取代的或未取代的 C3-C30 杂环、取代的或未取代的 C4-C30 杂环烷基、取代的或未取代的 C6-C30 杂芳基烷基、氟、C5-C30 氟芳基或羟基，且 V 是可聚合的烯键式不饱和的有机基。

2、权利要求 1 的单体，其中 X^- 选自以下组中： Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 HCO_3^- 、 $CH_3SO_4^-$ 、对甲苯磺酸根、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 NO_3^- 、

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 及它们的混合物。

3、权利要求1的单体，其中X⁻为至少带单电荷的抗衡离子，且选自以下组中： Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 HCO_3^- 、 CH_3SO_4^- 、对甲苯磺酸根、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 NO_3^- 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ 、及它们的混合物。

4、权利要求1的单体，其中所述单体具有选自以下组中的结构及它们的混合物：



5、一种可用于制备聚合的生物材料的单体混合物，该单体混合物含有权利要求1的至少一种单体和至少一种第二单体。

6、权利要求5的单体混合物，除所述第二单体之外，该单体混合物还含有疏水性单体和亲水性单体。

7、权利要求5的单体混合物，其中所述第二单体选自以下组中：不饱和羧酸；甲基丙烯酸、丙烯酸；丙烯酸取代的醇；甲基丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟乙酯；乙烯基内酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、N-乙烯基己内酯；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺；甲基丙

烯酸酯；二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯；亲水性碳酸乙烯酯、亲水性乙烯基氨基甲酸酯单体；亲水性噁唑酮单体、3-甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)、及它们的混合物。

8、一种包含权利要求1的单体作为聚合共聚单体的器件。

9、权利要求8的器件，其中所述器件为接触镜。

10、权利要求8的器件，其中所述接触镜为硬性透气性接触镜。

11、权利要求8的器件，其中所述接触镜为软质接触镜。

12、权利要求8的器件，其中所述接触镜为水凝胶接触镜。

13、权利要求8的器件，其中所述接触镜为人工晶状体。

14、权利要求13的器件，其中所述接触镜为有晶状体眼人工晶状体。

15、权利要求13的器件，其中所述接触镜为无晶状体眼人工晶状体。

16、权利要求8的器件，其中所述器件为角膜植入物。

17、权利要求8的器件，其中所述器件选自以下组中：心脏瓣膜、人工晶状体、薄膜、外科器件、血管代用品、宫内器具、膜、横隔膜、外科植入物、血管、人造输尿管、人造乳房组织、用于肾透析机的膜、用于心/肺机器的膜、导管、护唇、假牙内衬、眼科器件和接触镜。

18、一种制备器件的方法，该方法包括：

提供含有权利要求1的单体和至少一种第二单体的单体混合物；

使所述单体混合物处于聚合条件下，以提供聚合过的器件；
提取所述聚合过的器件；和
对所述聚合过的器件进行包装和消毒。

19、权利要求 18 的方法，其中所述提取步骤用不可燃溶剂进行。

20、权利要求 18 的方法，其中所述提取溶剂为水。

21、一种含硅的单体，该单体含有烯键式不饱和基团和至少两个阳离子型亲水基团。

22、权利要求 21 的含硅的单体，其中所述至少两个阳离子型亲水基团为含铵的基团。

23、权利要求 22 的含硅的单体，其具有至少一个选自以下组中的抗衡离子： Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 HCO_3^- 、 CH_3SO_4^- 、对甲苯磺酸根、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、及它们的混合物。

用于减少交联密度的阳离子封端的硅氧烷预聚物

技术领域

本发明涉及在生物相容的医疗装置的制造中有用的聚合物组合物。更具体地，本发明涉及能够聚合以形成聚合物组合物的某些阳离子型单体，该聚合物组合物具有可用于眼科装置制造中的需要的物理特性。

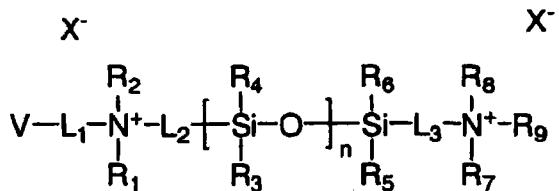
背景技术

聚合的含硅材料已经用于各种生物医学的应用中，例如，包括接触镜和人工晶状体。通常这种材料可以细分为水凝胶类和非水凝胶类。含硅的水凝胶组成交联的聚合体系，该体系能够以平衡状态吸收和保留水，并通常具有高于 5 重量% 的含水量，且更常见地在 10 重量%-约 80 重量% 之间。通常这种材料是通过聚合含有至少一种含硅单体和至少一种亲水性单体的混合物而制备的。含硅的单体或亲水性单体可以起交联剂(交联剂定义为具有多个可聚合官能的单体)的作用，或可以单独使用交联剂。

阳离子聚合型硅氧烷预聚物(描述在以下美国专利申请文件中：2006 年 1 月 27 日提交的 11/341,208、2006 年 1 月 27 日提交的 11/341,209、2006 年 1 月 6 日提交的 60/756,637、2006 年 1 月 6 日提交的 60/756,665、2006 年 1 月 6 日提交的 60/756,638、2006 年 1 月 6 日提交的 60/756,982，这些申请的每一个以转让的形式转让于本申请的受让人，且其每一篇通过引用结合在此)具有用于生物医学的和眼科应用中的需要的特性，这些特性包括好的润湿特性、透氧性和亲水性。然而，由于在器件配制中使用了可观量的这些双官能单体而导致交联密度增加，因此，需要在保持其它性能的同时，减少交联密度和由此的模量。

在本发明中，单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷的合成中只有一个、而不是两个阳离子基团具有乙烯基可聚合部分。该单个的乙烯基可聚合部分导致非交联的预聚物，这样减少了含有该单个的乙烯基可聚合部分的聚合单体混合物的模量。这种材料可以用本领域中公知的方法合成，

且可以用下式来描述：



其中， L_1 、 L_2 和 L_3 可以各自相同或不同，并选自以下组中：尿烷、碳酸酯、氨基甲酸酯、羧基脲基、磺酰基、直链或支链的 C1-C30 烷基、C1-C30 氟烷基、C1-C20 酯基、烷基醚、环烷基醚、环烯基醚、芳基醚、芳基烷基醚、含聚醚的基团、脲基、酰胺基、氨基、取代的或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烯基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基烷基、取代的或未取代的 C5-C30 杂芳基、取代的或未取代的 C3-C30 杂环、取代的或未取代的 C4-C30 杂环烷基、取代的或未取代的 C6-C30 杂芳基烷基、C5-C30 氟芳基、或羟基取代的烷基醚及它们的组合； X^- 是至少带单电荷的抗衡离子； n 是 1-约 300 的整数； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地是氢、直链或支链的 C1-C30 烷基、C1-C30 氟烷基、C1-C20 酯基、烷基醚、环烷基醚、环烯基醚、芳基醚、芳基烷基醚、含聚醚的基团、脲基、酰胺基、氨基、取代的或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烯基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基烷基、取代的或未取代的 C5-C30 杂芳基、取代的或未取代的 C3-C30 杂环、取代的或未取代的 C4-C30 杂环烷基、取代的或未取代的 C6-C30 杂芳基烷基、氟、C5-C30 氟芳基或羟基，且 V 是可聚合的烯键式不饱和的有机基。

含硅的水凝胶结合了水凝胶和含有这些含硅的聚合物(Kunzler 和 McGee, “Contact Lens Materials(接触镜材料)”, Chemistry & Industry 第 651-655 页, 1995 年 8 月 21 日)的有益性质。在本申请中公开的含硅的水凝胶用于制造结合了聚二甲基硅氧烷(PDMS)材料的高透氧性和传统的非离子型水凝胶的舒适、湿润和耐储藏性的接触镜。在本申请中公开的

聚合物组合物含有用烯键式不饱和阳离子亲水基 α -封端的聚合的含硅单体。

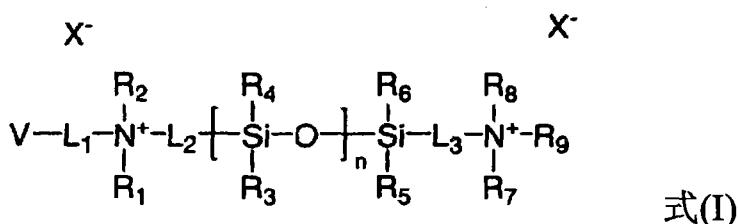
本发明提供了新型的含阳离子有机硅的单体，该单体可用于如包括接触镜的生物医学器件的制品中。

发明内容

在本申请中用到的术语“单体”和类似的术语表示分子量相对较低的可通过例如自由基聚合作用而聚合的化合物，以及分子量较高的也称为“预聚物”、“大分子单体”的化合物和相关术语。

在本申请中用到的术语“(甲基)”表示任意的甲基取代基。因此，术语如“(甲基)丙烯酸酯”表示甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，“(甲基)丙烯酸”表示甲基丙烯酸或丙烯酸。

第一方面，本发明涉及式(I)单体：



其中， L_1 、 L_2 和 L_3 可以各自相同或不同，并选自以下组中：尿烷、碳酸酯、氨基甲酸酯、羧基脲基、磺酰基、直链或支链的 C1-C30 烷基、C1-C30 氟烷基、C1-C20 酯基、烷基醚、环烷基醚、环烯基醚、芳基醚、芳基烷基醚、含聚醚的基团、脲基、酰胺基、氨基、取代的或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烯基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基烷基、取代的或未取代的 C5-C30 杂芳基、取代的或未取代的 C3-C30 杂环、取代的或未取代的 C4-C30 杂环烷基、取代的或未取代的 C6-C30 杂芳基烷基、C5-C30 氟芳基、或羟基取代的烷基醚及它们的组合。

X^- 是至少带单电荷的抗衡离子。带单电荷的抗衡离子的实例包括以下离子组成的组： Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 HCO_3^- 、 $CH_3SO_4^-$ 、对甲苯磺酸根、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 NO_3^- 和 $CH_3CH(OH)CO_2^-$ 。带双电荷的抗

衡离子的实例可以包括 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 。带其它电荷的抗衡离子是本领域技术人员显而易见的。可以理解的是，残余量的抗衡离子会残存在水合产品中。因此，不希望使用有毒性的阴电子。同样可以理解的是，对于带单电荷的抗衡离子，抗衡离子和季铵硅氧烷基(ternary siloxanyl)的比例可以是 1:1。带更多负电荷的抗衡离子根据该抗衡离子的总电荷量可导致不同的比例。

n 是 1-约 300 的整数； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地是氢、直链或支链的 C1-C30 烷基、C1-C30 氟烷基、C1-C20 酯基、烷基醚、环烷基醚、环烯基醚、芳基醚、芳基烷基醚、含聚醚的基团、脲基、酰胺基、胺基、取代的或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烷基烷基、取代的或未取代的 C3-C30 环烯基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基、取代的或未取代的 C5-C30 芳基烷基、取代的或未取代的 C3-C30 杂环、取代的或未取代的 C4-C30 杂环烷基、取代的或未取代的 C6-C30 杂芳基烷基、氟、C5-C30 氟芳基或羟基，且 V 是可聚合的烯键式不饱和的有机基。

用于本申请中的尿烷的代表性实例包括，例如，与羧基连接的仲胺，该羧基还可以与其它基团如烷基相连接。同样地，该仲胺也可以与其它基团如烷基相连接。

用于本申请中的碳酸酯的代表性实例包括，例如，碳酸烷基酯、碳酸芳基酯等。

用于本申请中的氨基甲酸酯的代表性实例包括，例如，氨基甲酸烷基酯、氨基甲酸芳基酯等。

用于本申请中的羧基脲基的代表性实例包括，例如，烷基羧基脲基、芳基羧基脲基等。

用于本申请中的磺酰基的代表性实例包括，例如，烷基磺酰基、芳基磺酰基等。

用于本申请中的烷基的代表性实例包括，例如，含 1 到约 18 个碳原子的具有或不具有不饱和性的直链或支链的含碳和氢原子的烃链，例如甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基(异丙基)、正丁基、正戊基等。

用于本申请中的氟烷基的代表性实例包括，例如，具有一个或多个氟原子连接到碳原子上的如以上定义的直链或支链的烷基，例如， $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2H$ 、 $-CF_2H$ 等。

用于本申请中的酯基的代表性实例包括，例如，具有1到20个碳原子的羧酸酯基等。

用于本申请中的醚基或含聚醚的基团的代表性实例包括，例如，烷基醚、环烷基醚、环烯基醚、芳基醚、芳基烷基醚，其中，烷基、环烷基、环烷基烷基、环烯基、芳基和芳基烷基为以上定义的基团，例如，氧化烯、聚(氧化烯)如环氧乙烷、氧化丙烯、环氧丁烷、聚(环氧乙烷)、聚(乙二醇)、聚(环氧丙烷)、聚(环氧丁烷)和它们的混合物或共聚物，通式为 $-R^{10}OR^{11}$ 的醚基或聚醚基团，其中， R^{10} 为键、如以上定义的烷基、环烷基或芳基， R^{11} 为如以上定义的烷基、环烷基或芳基，例如， $-CH_2CH_2OC_6H_5$ 和 $-CH_2CH_2OC_2H_5$ 等。

用于本申请中的酰胺基的代表性实例包括，例如，通式 $-R^{12}C(O)NR^{13}R^{14}$ 的酰胺基，其中， R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 独立地是C₁-C₃₀的烃，例如， R^{12} 可以是亚烷基、亚芳基、亚环烷基，且 R^{13} 和 R^{14} 可以是如本申请中定义的烷基、芳基和环烷基等。

用于本申请中的氨基的代表性实例包括，例如，通式 $-R^{15}NR^{16}R^{17}$ 的胺，其中， R^{15} 为C₂-C₃₀的亚烷基、亚芳基或亚环烷基， R^{16} 和 R^{17} 独立地是C₁-C₃₀的烃，例如，如本申请中定义的烷基、芳基或环烷基等。

用于本申请中的脲基的代表性实例包括，例如，具有一个或多个取代的或未取代的脲基的脲基团。所述脲基优选为具有1到12个碳原子的脲基。取代基的实例包括烷基和芳基。脲基的实例包括3-甲基脲基、3,3-二甲基脲基和3-苯基脲基。

用于本申请中的烷氧基的代表性实例包括，例如，如以上定义的烷基通过氧键连接到分子的其它部位，即，通式 $-OR^{20}$ ，其中 R^{20} 为以上定义的烷基、环烷基、环烯基、芳基或芳基烷基，例如， $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 或 $-OC_6H_5$ 等。

用于本申请中的环烷基的代表性实例包括，例如，约3到约18个碳原子的取代的或未取代的非芳族的单环或多环体系，例如，环丙基、环

丁基、环戊基、环己基、全氢萘基、金刚烷基和降冰片基桥接的环状基团或螺二环基，如螺(4,4)-壬-2-基等，并任选地含有一个或多个杂原子，例如O或N等。

用于本申请中的环烷基烷基的代表性实例包括，例如，取代或未取代的包含环状环的基，该环状环含有约3至约18个碳原子直接连接到烷基，此烷基然后以烷基的任一碳连接到单体的主结构上，从而产生稳定的结构，例如，环丙基甲基、环丁基乙基、环戊基乙基等，其中所述环状的环可任选包含一个或多个杂原子，例如O和N等。

用于本申请中的环烯基的代表性实例包括，例如，取代或未取代的包含环状环的基，该环状环包含具有至少一个碳-碳双键的约3至约18个碳原子，例如，环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基等，其中所述环状的环可任选包含一个或多个杂原子，例如O和N等。

用于本申请中的芳基的代表性实例包括，例如，取代或未取代的包含约5至约25个碳原子的单芳族基或多芳族基，例如，苯基、萘基、四氢萘基、茚基、联苯基等，其任选含一个或多个杂原子，例如O和N等。

用于本申请中的芳基烷基的代表性实例包括，例如，取代或未取代的直接连接到如上定义的烷基上的如上定义的芳基，例如， $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ 等，其中芳基可以任选地含有一个或多个杂原子，例如O和N等。

用于本申请中的氟芳基的代表性实例包括，例如，如以上定义的具有一个或多个连接到芳基的氟原子的芳基。

用于本申请中的杂环基的代表性实例包括，例如，取代或未取代的稳定的约3到约15元环基，其包含碳原子和一到五个杂原子，例如氮、磷、氧、硫和其混合物。此处所用的合适的杂环基可以是单环、二环的或三环的体系，它可以包括稠合的、桥接的或螺环体系，杂环基中的氮、磷、碳、氧或硫原子可任选氧化至各种氧化态。此外，所述氮原子可任选季铵化的；而环基可部分或完全饱和(即，杂芳族或杂芳基芳族化合物)。这样的杂环基的实例包括但不限于：氮杂环丁烷基、吖啶基、苯并二氧杂环戊二烯基、苯并二噁烷基、苯并呋喃基、咔唑基、噌啉基、二氧戊环基、吲哚基、萘啶基、全氢吖庚因、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、

二氮杂蔡基、吡啶基、蝶啶基、嘌呤基、喹唑啉基、喹喔啉基、喹啉基、异喹啉基、四唑基、咪唑啉基、tetrahydroisouinolyl、哌啶基、哌嗪基、2-氧合哌嗪基、2-氧合哌啶基、2-氧合吡咯烷基、2-氧合吖庚因基、吖庚因基、吡咯基、4-哌啶酮基、吡咯烷基、哌嗪基、嘧啶基、哒嗪基、噁唑基、噁唑啉基、噁唑烷基(oxasolidinyl)、三唑基、茚满基、异噁唑基、异噁唑烷基、吗啉基、噻唑基、噻唑啉基、噻唑烷基、异噻唑基、奎宁环基、异噻唑烷基、吲哚基、异吲哚基、二氢吲哚基、异二氢吲哚基、八氢吲哚基、八氢异吲哚基、喹啉基、异喹啉基、十氢异喹啉基、苯并咪唑基、噻二唑基、苯并吡喃基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、呋喃基、四氢呋喃基(tetrahydrofuryl)、四氢吡喃基、噻吩基、苯并噻吩基、硫代吗啉基、硫代吗啉基亚砜、硫代吗啉基砜、二氧杂膦杂环戊烷基(dioxaphospholanyl)、噁二唑基、苯并二氢吡喃基、异苯并二氢吡喃基等和它们的混合物。

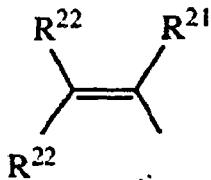
用于本申请中的杂芳基的代表性实例包括，例如，如以上定义的取代的或未取代的杂环基。所述杂芳环基可以在任意的杂原子或碳原子上连接到主结构，从而导致稳定结构的产生。

用于本申请中的杂芳基烷基的代表性实例包括，例如，直接连接到如上定义的烷基的如上定义的取代或未取代的杂芳基环基。该杂芳烷基可以从烷基的任意碳原子上连接到主结构，从而导致稳定结构的产生。

用于本申请中的杂环基的代表性实例包括，例如，如以上定义的取代的或未取代的杂环基。所述杂环基可以任意的杂环原子或碳原子连接到主结构上，从而导致稳定结构的产生。

用于本申请中的杂环烷基的代表性实例包括，例如，直接连接到如上定义的烷基的如上定义的取代或未取代的杂环基。所述杂环烷基可以从烷基中的碳原子连接到主结构上，从而导致稳定结构的产生。

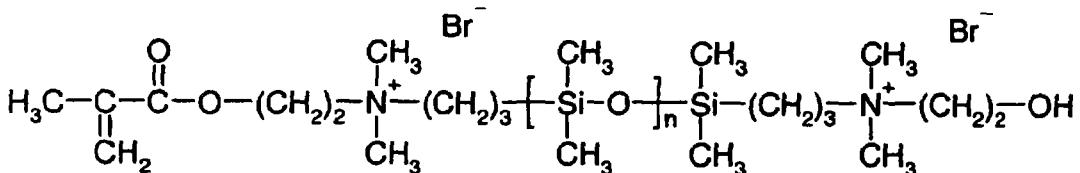
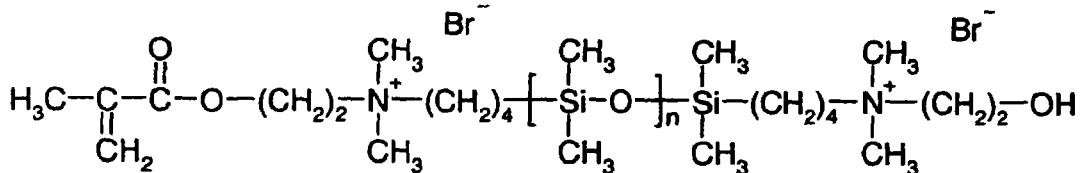
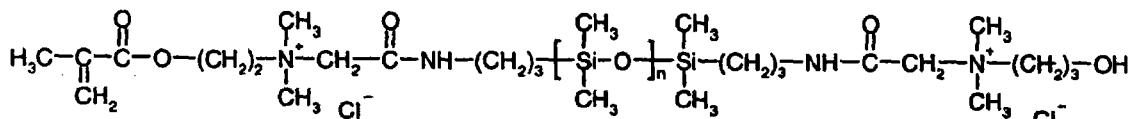
“可聚合的烯键式不饱和的有机基”的代表性实例包括，例如，含有(甲基)丙烯酸的基、含有(甲基)丙烯酰胺的基、含有碳酸乙烯酯的基、含有氨基甲酸乙烯酯的基、含有苯乙烯的基等。在一个实施方式中，可聚合的烯键式不饱和的有机基可以表示为以下通式：



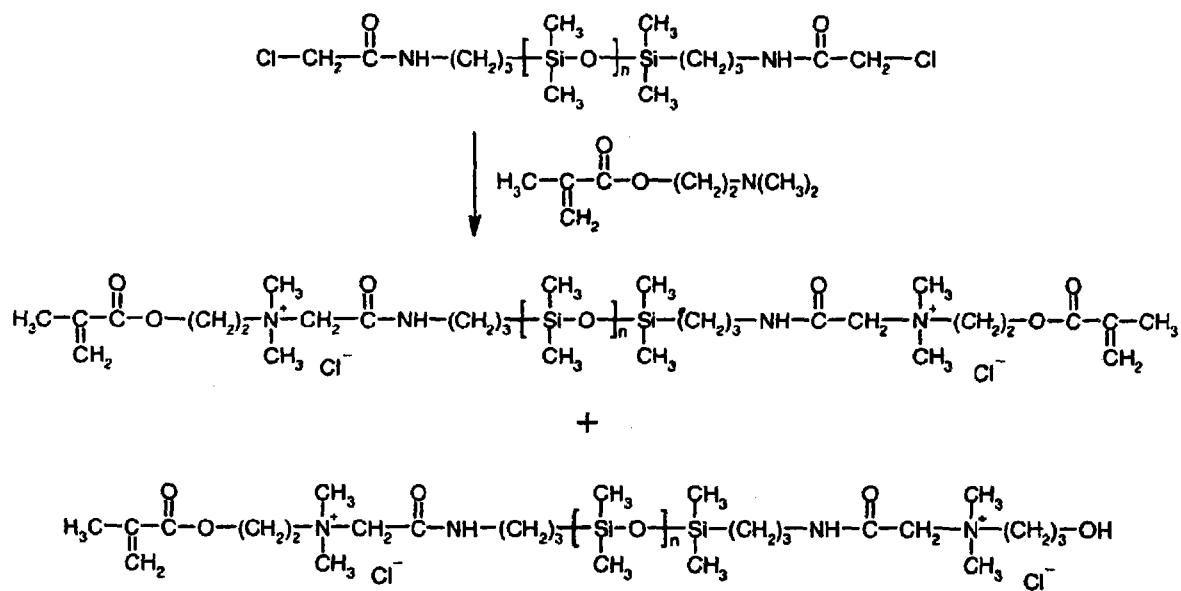
其中, R²¹ 为氢、氟或甲基; R²² 独立地是氢、氟、具有 1 到 6 个碳原子的烷基或-CO-Y-R²⁴ 的基, 其中, Y 为-O-、-S-或-NH-, R²⁴ 为具有 1 到约 10 个碳原子的二价亚烷基。

在“取代的烷基”、“取代的烷氧基”、“取代的环烷基”、“取代的环烷基烷基”、“取代的环烯基”、“取代的芳基烷基”、“取代的芳基”、“取代的杂环”、“取代的杂芳环”、“取代的杂芳基烷基”、“取代的杂环烷基环”、“取代的环状环”和“取代的羧酸衍生物”中的取代基可以相同或不同, 并包括一种或多种取代基如氢、羟基、卤素、羧基、氰基、硝基、氧代(=O)、硫代(=S)、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代杂环烷基环、取代或未取代的杂芳基烷基、取代或未取代的杂环、取代或未取代的胍、-COOR_x、-C(O)R_x、-C(S)R_x、-C(O)NR_xR_y、-C(O)ONR_xR_y、-NR_xCONR_yR_z、-N(R_x)SOR_y、-N(R_x)SO₂R_y、-(=N-N(R_x)R_y)、-NR_xC(O)OR_y、-NR_xR_y、-NR_xC(O)R_y、-NR_xC(S)R_y-NR_xC(S)NR_yR_z、-SONR_xR_y、-SO₂NR_xR_y、-OR_x、-OR_xC(O)NR_yR_z、-OR_xC(O)OR_y、-OC(O)R_x、-OC(O)NR_xR_y、-R_xNR_yC(O)R_z、-R_xOR_y、-R_xC(O)OR_y、-R_xC(O)NR_yR_z、-R_xC(O)R_x、-R_xOC(O)R_y、-SR_x、-SOR_x、-SO₂R_x、-ONO₂, 其中, 上述每一基团中的 R_x、R_y 和 R_z 可以相同或不同, 并可以是氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的环烯基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代杂环烷基环、取代或未取代的杂芳基烷基或者取代或未取代的杂环。

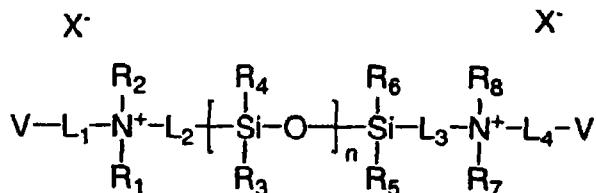
具有以下结构的单体可用于形成医学器件:



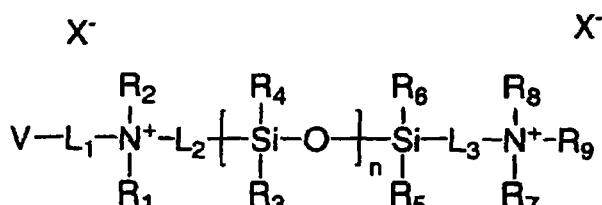
以下提供了在本申请中公开的用于制备新型阳离子含硅单体的合成方法的图示：



在第二方面中，本发明包括含有这种单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷的反应混合物，该单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷可轻易地被合成为可提供可预测的单乙烯基和双乙烯基的混合物，从而对所得的聚合器件中的交链密度提供可控制的减少。注意到也可以得到一定量的不含乙烯基的聚合物，但是可以通过适当的化学计量来使其最小化。所得的反应混和物包括：



双可聚合型(交联型)



单可聚合型(非交联型)

其中， L_1 、 L_2 、 L_3 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 n 和 X^- 同上文说明的一样， L_4 独立地与 L_1 、 L_2 和 L_3 相同或不同。

在第三方面，本发明包括由器件形成的制品，该器件是由含有式(I)单体的单体混合物所形成。根据优选的实施方式，所述制品是含有上述阳离子单体和至少一种第二单体的混和物的聚合产物。优选的制品为视觉上清澈的和可用作接触镜的。

制备包含本发明单体的制品的方法包括，提供含有权利要求 1 的单体和至少一种第二单体的单体混合物，使所述单体混合物处于聚合条件下，以提供聚合过的器件，提取所述聚合过的器件，并对该聚合过的器件进行包装和消毒。

用这些材料制成的有用的制品要求是疏水性的、可含硅的单体。优选的组合物同时具有亲水性和疏水性单体。本发明可应用于各种刚性的或柔软的聚合材料。虽然包括生物材料的所有聚合材料都预期落入本发明范围内，但是特别优选的聚合材料包括接触镜、硬性透气性接触镜、有晶状体眼的和无晶状体眼的人工晶状体和角膜植入物。特别优选为含硅的水凝胶。

本发明还提供了以下医学器件，如心脏瓣膜、人工晶状体、薄膜(film)、外科器件、血管代用品、宫内器具、膜(membranes)、横隔膜、外科植入物、血管、人造输尿管、人造乳房组织、在体外与体液接触的膜，例如用于肾透析机的膜、用于心/肺机器的膜、导管、护唇、假牙内衬、眼科

器件和以及特别是接触镜。

含硅的水凝胶通过聚合含有至少一种含硅的单体和至少一种亲水性单体的混和物而制备。所述含硅的单体可用作交联剂(交联剂定义为具有多个可聚合官能的单体)，或者可以使用单独的交联剂。

含硅的接触镜材料的早期的实例公开在 US 4,153,641(Deichert 等转让给 Baush & Lomb Incorporated)中。镜片是由聚(有机硅氧烷)单体制成的，其通过二价的烃基在 α 、 ω 末端连结到聚合的有活性的不饱和基团上。各种疏水性含硅预聚物如 1,3-二(甲基丙烯酰氧机烷基)聚硅氧烷用已知的亲水性单体如甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)共聚而成的。

US 5,358,995(Lai 等)描述了含硅的水凝胶，该含硅水凝胶由丙烯酸酯封端的聚硅氧烷的预聚物构成，其是用大的聚硅氧烷基(甲基)丙烯酸酯单体和至少一种亲水性单体聚合的。Lai 等将其专利转让给 Baush & Lomb Incorporated，其全部公开内容通过引用结合于此。由丙烯酸酯封端的该聚硅氧烷预聚物一般称为 M_2D_x ，其由两个丙烯酸酯端基和“x”个重复单元数的二甲基硅氧烷组成。优选较大的(甲基)丙烯酸聚硅氧烷基酯单体为 TRIS-型(甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷)，亲水性单体为含丙烯酸或含乙烯基的。

可用于本发明中的含硅单体混合物的其它实例包括：如公开于 US 5,070,215 和 5,610,252(Bambury 等)的碳酸乙烯酯和氨基甲酸乙烯酯单体混合物；如公开于 US 5,321,108、5,387,662 和 5,539,016(Kunzler 等)的氟硅单体混合物；如公开于 US 5,374,662、5,420,324 和 5,496,871(Lai 等)的富马酸酯单体，以及如公开于 US 5,451,651、5,648,515、5,639,908 和 5,594,085(Lai 等)的聚氨酯单体混合物，所有这些一同被转让给此处的受让人 Baush & Lomb Incorporated，其全部内容通过引用结合在此。

非硅的疏水性材料的实例包括丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。

作为非限制的实例，本发明的单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷可以与多种单体共聚来制备含硅的水凝胶镜片。例如，第二单体可选自：不饱和羧酸；甲基丙烯酸、丙烯酸；丙烯酸取代的醇；甲基丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟乙酯；乙烯基内酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、N-乙烯基己内酯；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺；甲基

丙烯酸酯；二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯；亲水性碳酸乙烯酯、亲水性乙烯基氨基甲酸酯单体；亲水性噁唑酮单体、3-甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)、及它们的混合物。

合适的亲水性单体包括：不饱和羧酸，如甲基丙烯酸和丙烯酸；丙烯酸取代的醇，如甲基丙烯酸-2-羟乙酯和丙烯酸-2-羟乙酯；乙烯基内酰胺，如 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和 1-vinylazonan-2-one；丙烯酰胺，如甲基丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺。

还进一步的实例是公开于 US 5,070,215 的亲水性碳酸乙烯酯和乙烯基氨基甲酸酯单体，以及公开于 US 4,910,277 的亲水性噁唑酮单体。其它的合适的亲水性单体对本领域技术人员是显而易见的。

疏水性的交联剂可以包括甲基丙烯酸酯，如二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)和甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)。与常规的硅水凝胶单体混合物相反，含有作为实例的本发明的单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷的单体混合物相对是水溶性的。此特征与常规的硅水凝胶单体混合物相比的优点在于：引起模糊的镜片不相容性的相分离的风险较小，聚合的材料是可用水提取的。但是，当需要时仍可使用传统的有机提取方法。而且，提取的镜片表现出透氧性(Dk)和低模量的良好组合，这些性能对于获得期望接触镜是重要的。

此外，由本发明的单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷制得的镜片即使不进行表面处理也是可湿润的，其提供干的脱模，并且在单体混合物中不需要溶剂(尽管可以使用溶剂如丙三醇)，提取的聚合材料无细胞毒性的，且在接触时表面润滑。在含有本发明的单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷的聚合单体混合物不具有期望的撕裂强度的情况下，可将增韧剂如 TBE(4-叔丁基-2-羟基环己基甲基丙烯酸酯)加入单体混合物中。其他增强剂对于本领域技术人员来说是公知的，需要时也可使用。

在本申请中，虽然本发明的单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷的优点在于其是相对水溶性的，且也溶于它们的共聚单体，但是在原料单体混合物中可以含有有机稀释剂。此处所用的术语“有机稀释剂”包括将在初始单体混合物中组分的不相容性最小化，且对于初始混合物中的组分

基本上是非反应活性的有机化合物。此外，所述有机稀释剂可用来使由聚合单体混合物制得的聚合产物的相分离减到最低程度。还有，该有机稀释剂通常相对不易燃。

预期的有机稀释剂包括叔丁醇(TBA)；二醇如乙二醇，和多元醇如丙三醇。优选有机稀释剂充分地可溶于提取溶剂中，以促使在提取步骤中从固化制品中将其除去。其他适宜的有机稀释剂对于本领域技术人员来说是显而易见的。

有机稀释剂以有效量加入，以提供期望的效果。通常，稀释剂以基于单体混合物 5-60 重量%加入，特别优选为 10-50 重量%。

根据本方法，将包含至少一种亲水性单体、至少一种单乙烯基官能化的二阳离子硅氧烷和任选的有机稀释剂的单体混合物通过常规方法如静态浇注或旋转浇注成型并固化。

可通过如偶氮二异丁腈(AIBN)和过氧化物催化剂、使用引发剂并在如由此引入作为参考的 US 3,808,179 中提出的条件下自由基聚合形成镜片。单体混合物的光引发聚合反应在本领域中是公知的，也可用于本文公开的形成制品的方法中。着色剂等可在单体聚合反应前加入。

随后，将大量未反应的单体和如果存在的有机稀释剂从固化制品中去除，以改善制品的生物相容性。戴眼镜时未聚合的单体释放到眼睛中可能会导致刺激及其它问题。与其它必须与易燃溶剂如异丙醇一起提取的单体混合物不同，由于此处公开的新型单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷的性质，可将包括水的不可燃溶剂用于提取工艺。

一旦由本申请中公开的含有单乙烯基可聚合的二阳离子硅氧烷形成了生物材料，就将其提取出来，并准备用于包装及最终使用。所述提取通过将聚合材料暴露于各种溶剂如水、叔丁醇等以不同的时间而实现。例如，一种提取方法是将聚合材料浸渍到水中约三分钟，除去水，然后将聚合材料浸渍到另外等分部分的水中约三分钟，除掉该等分部分的水，再在水或缓冲溶液中对所述聚合材料进行高压处理。

在提取出未反应的单体和任何有机稀释剂后，将成形的制品例如 RGP 镜片任选通过现有技术中已知的各种工艺任选进行机械加工。机械加工步骤包括车床切削镜片表面、车床切削镜片边缘、抛光镜片边缘或

磨光镜片边缘或表面。本方法对于将镜片表面进行车床切削的方法特别有利，因为当镜片表面发粘或为橡胶状时，其机械加工特别难于进行。

通常，这样的机械加工处理在将制品从模具部件中取出前进行。在机械加工后，可从模具部件中脱模镜片并对其进行水合化。或者，可在将制品在从模具部件中取出后进行机械加工，然后水合化。

具体实施方式

所有的溶剂和试剂均从 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 获得，并以获得时的状态使用，除了 900-100 和 3000g/mol 的氨丙基-封端的聚(二甲基硅氧烷)是从 Gelest, Inc., Morrisville, PA 获得，以及甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基甲硅氧烷基)硅烷是从 Silar Laboratories, Scotia, NY 获得，二者均未进行进一步提纯而使用。单体甲基丙烯酸 2-羟乙酯和 1-乙烯基-2-吡咯烷酮使用标准技术提纯。

分析测量

NMR: ^1H -核磁共振(NMR)表征使用 400MHz Varian 光谱仪使用本领域的标准技术进行。将样品溶于氘代氯仿(99.8 原子%的氘)，除非另有说明。通过赋值在 7.25ppm 的剩余氯仿峰值而测定化学位移。峰面积和质子比通过分离峰值基线积分而测定。当峰存在且清晰可分辨时，记录分离模式(s=单峰、d=双峰、t=三重峰、q=四重峰、m=多重峰、br=宽)和偶合常数(J/Hz)。

SEC: 尺寸排阻色谱法(SEC)分析是在 35°C 下向 Polymer Labs PL Gel Mixed Bed E(x2)柱中注入 100uL 溶解于四氢呋喃(THF)(5-20mg/mL)中的样品来进行，使用 Waters 515 HPLC 泵和 HPLC 级 THF 流动相，流速为 1.0mL/分钟，且在 35°C 下采用 Waters 410 Differential Refractometer 检测。 M_n 、 M_w 和多分散性(PD)通过与 Polymer Lab 的聚苯乙烯窄分布标样进行对照来确定。

ESI-TOF MS: 电喷雾(ESI)飞行时间(TOF)MS 分析在 Applied Biosystems Mariner 仪器上进行。该仪器以正离子方式操作。该仪器使用标准溶液进行质量校准，该标准溶液包含赖氨酸、血管紧张肽素原、血

管舒缓激肽(片段 1-5)和万-亲(des-Pro)血管舒缓激肽。此混合物提供从 147 到 921m/z 的七点校准。外加电压参数由从同一标准溶液获得的信号优化。

将聚合物样品的原液制备成在四氢呋喃(THF)中的 1mg/mL。从这些原液中，将用于 ESI-TOF MS 分析的样品制备成在异丁醇(IPA)中 30uM 的溶液，另外加入在 IPA 中 2 体积%的饱和 NaCl。样品以 35uL/分钟的速度直接注入 ESI-TOF MS 仪器中。

机械性能和透氧性：模量和伸长试验使用 Instron(型号 4502)拉伸机根据 ASTM D-1708a 进行，其中将水凝胶薄膜样品浸渍到硼酸盐缓冲的盐水中，薄膜样品的适当尺寸测量为长度 22 毫米、宽度 4.75 毫米，其中该样品还具有形成八字试块(dog bone)形状的末端，以适应用 Instron 拉伸仪的夹具对样品的抓握，厚度为 200+50 微米。

透氧性(也称 Dk)按以下方法测定。也可以使用其他方法和/或仪器，只要能由此获得相当于所述方法的透氧性值。有机硅水凝胶的透氧性由极谱法(ANSI Z80.20-1998)使用(Createch, Albany, California USA)的 201T 型 O₂ 渗透仪测量，该测量仪器具有在其末端包含中心、环状金阴极和与阴极绝缘的银阳极的探头。测试仅仅在预先检查无小孔的、平坦的、150-600 微米的三个不同中心厚度的有机硅水凝胶薄膜样品上进行。薄膜样品的中心厚度可使用 Rehder ET-I 电子测厚仪测量。通常，薄膜样品具有圆盘形状。测量的进行是将薄膜样品和探头浸入含有在 35°C ± 0.2° 下平衡的循环磷酸盐缓冲盐水(PBS)的池中。在将探头和薄膜样品浸入 PBS 池中前，将薄膜样品放入阴极上并以阴极为中心，该阴极用平衡的 PBS 预先湿润，以确保没有气泡或过多的 PBS 存在于阴极和薄膜样品之间，然后将薄膜样品用固定帽固定到探头上，使探头的阴极部分仅与薄膜样品接触。对于有机硅水凝胶薄膜，可在探头阴极和薄膜样品之间使用特氟隆聚合物膜，例如具有圆盘形状的。在这样的情况下，先将特氟隆膜放在预先湿润的阴极上，然后将薄膜样品放到特氟隆膜上，确保没有气泡或过多的 PBS 存在于特氟隆膜或薄膜样品下。一旦测试汇总，只将相关系数(R2)为 0.97 或更高的数据记入 Dk 数值的计算。每个厚度获得至少两个 Dk 测量结果，并满足 R2 值。使用已知的回归分析法，透氧性(Dk)由具有至少三个不同厚度的薄膜样品计算。将用不同于 PBS 的溶液水合

的任何薄膜样品先浸泡入纯净水中，并平衡至少 24 小时，再浸泡到 PHB 中，并使其得平衡至少 12 小时。将仪器定期清洁并用 RGP 标准品定期校准。上限和下限通过计算储存值的±8.8%建立，该储存值是根据 William J. Benjamin 等人在 Optom Vis Sci 7 (12s): 95(1997) 的 The Oxygen Permeability of Reference Materials 建立，其公开内容的全部在此引入。

材料名称	储存值	下限	上限
Fluoroperm 30	26.2	24	29
Menicon EX	62.4	56	56
Quantum II	92.9	85	101

缩写词

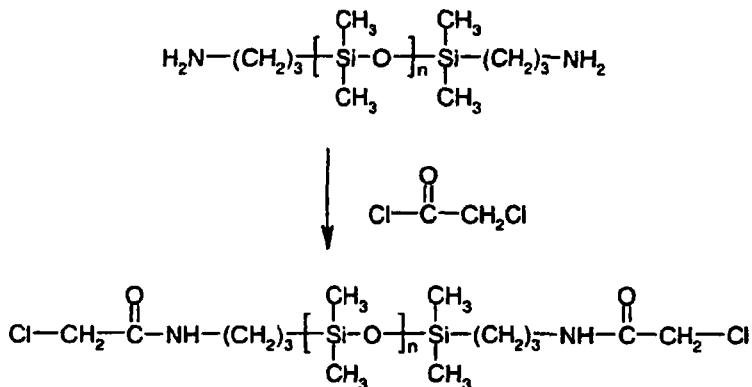
NVP	1-乙烯基-2-吡咯烷酮
TRIS	甲基丙烯酰氧丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷
HEMA	甲基丙烯酸-2-羟乙酯
v-64	2,2'-偶氮(2-甲基丙腈)

除非另有特别说明或清楚地给出使用说明，实施例中所用的全部数字都应当视为用术语“约”修饰，并且为重量百分比。

实施例 1 3-(氯乙酰基酰氨基)丙基封端的聚(二甲基硅氧烷)的合成

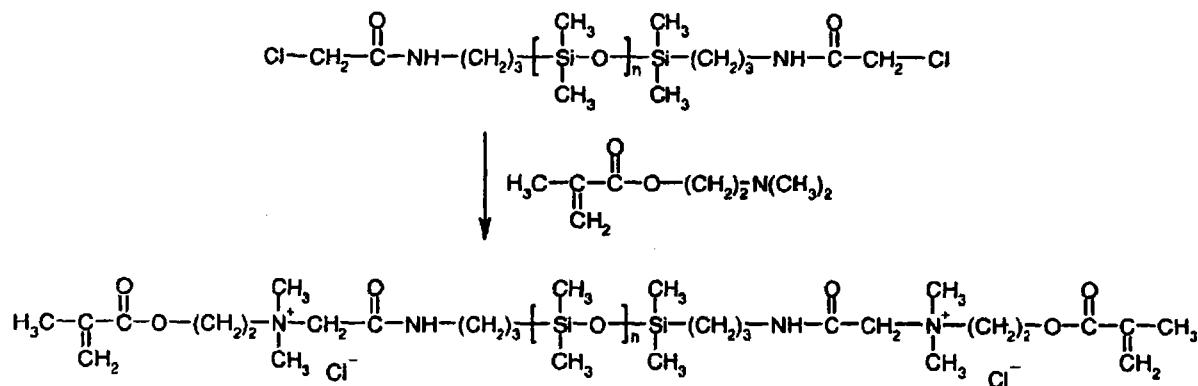
在 0°C 下向购自 Gelest, Inc., Morrisville, PA、在二氯甲烷(350mL)和 NaOH_(水溶液)(0.75M, 150mL)中的、3-氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷的剧烈搅拌的双相混合物溶液(97.7,300g/mol)中，滴加在二氯甲烷(50mL)中的氯乙酰氯溶液(8mL, 0.1mol)。接着在环境温度下反应一小时，将有机层分离，并在硅胶(25g)和 NaSO₄(25g)中搅拌 5 小时，并过滤。在减压下脱除溶剂，从而获得无色的液态产品(85g, 83%)：¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ 6.64 (br, 2H), 4.05 (s, 4H), 3.29 (q, J=7Hz, 4H), 1.60-1.52 (m, 4H), 0.56-0.52 (m, 4H), 0.06 (s, 约 264H); GPC: M_w 3075g/mol, PD 1.80。该样品的质谱显示重复单元质量为 74Da 的带单电荷的低聚物的质量分布。这符合目标的二甲基硅氧烷(C₂H₆SiO)的重复单元的化学结构。该样品目标端基的标称质量为 326 Da (C₁₂H₂₄N₂O₂SiCl₂)，要求的钠电荷试剂质量为 23 Da (Na)。该样品

的质量峰分布符合($74 \times n + 326 + 23$)的标称质量序列，其中 n 为重复单元数。用于低聚物评估的试验的和理论的同位素分布图案之间有很好的匹配。



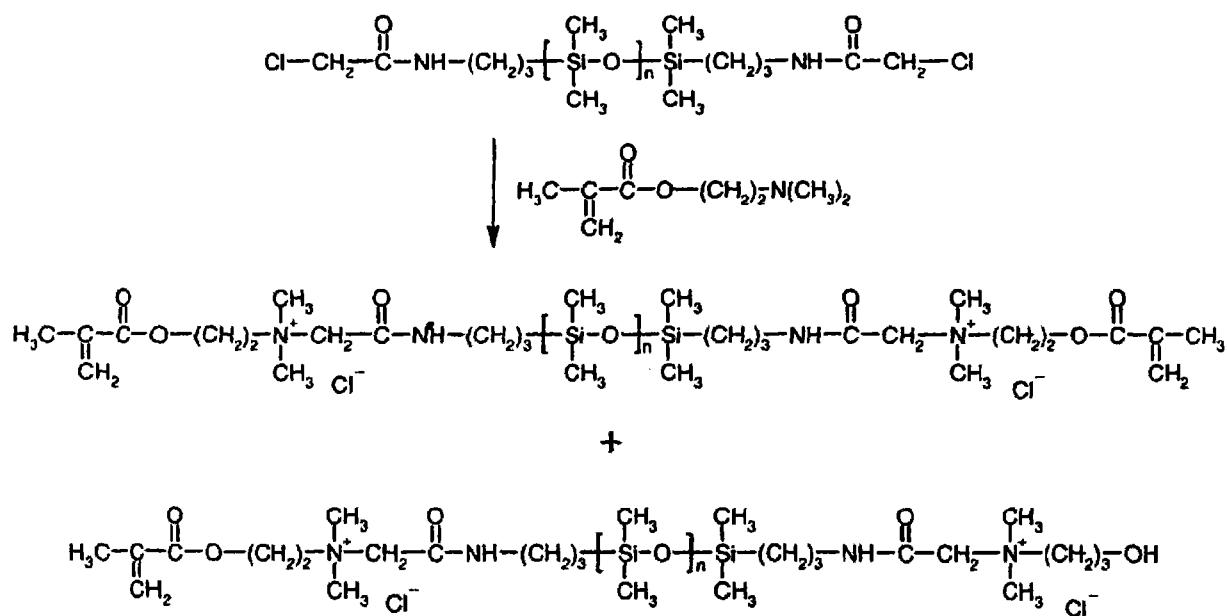
实施例 2 阳离子型的甲基丙烯酸酯封端的聚(二甲基硅氧烷)的合成

向在乙酸乙酯(25mL)中的源自实施例 1 的 3-(氯乙酰基酰氨基)丙基封端的聚(二甲基硅氧烷)(20.0g)的溶液中加入 2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯(3.40mL, 20.1mmol)，并在黑暗中在氮气环境中在 60°C 下将该混合物加热 80 小时。所得溶液在减压下去除溶剂和/或反应物，从而获得含有残余量(<10w/w%)的 2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯的产品(23.1g)，所述产品通过 ^1H NMR 分析可轻易地量化为： ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ 9.23 (br, 2H), 6.07 (s, 2H), 5.60 (s, 2H), 4.71(s, 4H), 4.65-4.63 (m, 4H), 4.18 (br, 4H) 3.47(s, 12H), 3.19-3.13 (m, 4H), 1.88 (s, 6H), 1.59-1.49(m, 4H), 0.51-0.47 (m, 4H), 0.01(s, 约 327H)。该样品的质谱表示具有 37Da 的重复单元质量的带双电荷的低聚物的质量分布。分解时，则符合 74Da (37Da×2) 的重复单元质量。这符合所述目标的二甲基硅氧烷($\text{C}_2\text{H}_6\text{SiO}$)重复单元的化学结构。该样品的目标端基的标称质量为 570Da ($\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}$)。所述端基化学结构中含有两个季氮原子，因此不需要附加的电荷试剂。该样品的质量峰分布符合($(74/2) \times n + 570$)的标称质量序列，其中 n 为重复单元数。用于低聚物评估的试验的和理论的同位素分布图之间有很好的匹配。



实施例 3 具有可变的端甲基丙烯酸酯的阳离子氯化物封端的聚(二甲基硅氧烷)的合成

向在乙酸乙酯(50mL)中的源自实施例 1 的 3-(氯乙酰基酰氨基)丙基封端的聚(二甲基硅氧烷)(50.0g)的溶液中加入 2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯(3.03mL, 18.0mmol)和 3-(二甲氨基)丙醇(0.71 mL, 6.1mmol), 并在黑暗中在氮气环境中在 60°C 下将该混合物加热 80 小时。所得溶液在减压下去除溶剂和/或反应物, 获得含有残余量 2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯和 3-(二甲氨基)丙醇(<10w/w%) 的产物(53.5g), 该产物可以通过上面描述的 ^1H NMR 分析轻易地量化。



实施例 4-5 含阳离子硅氧烷基的预聚物的薄膜的聚合、加工和性质

将含有阳离子封端的聚二甲基硅氧烷的预聚体(源自实施例 2 和 3)的液态单体溶液以及在眼科材料中常用的其它单体和引发剂以不同厚度夹在硅烷化的玻璃板间, 使用热分解型自由基生成剂在氮气环境下在 100℃ 加热 2 小时以进行聚合。下表 1 中所列的每个配方都获得透明的、非粘性的、不可溶的薄膜。

表 1 含有阳离子封端的聚二甲基硅氧烷的配方

实施例	实施例 2	实施例 3	NVP	TRIS	v-64
4	19.2		34.4	48.9	0.5
5		19.2	34.4	48.9	0.5

将薄膜从玻璃板中取出, 并在去离子水中水合/提取至少 4 小时, 转移到新鲜的去离子水并在 121℃下高压处理 30 分钟。然后对冷却了的薄膜进行分析, 以收集如表 2 中所述的用于眼科的材料的性质。如上述根据 ASTM D-1708a 在硼酸盐缓冲的盐水中进行机械测试。

表 2 含有阳离子封端的聚二甲基硅氧烷的加工薄膜的性质

实施例	模量(g/mm ²)*
3	210(21)
4	136(15)

*括弧中的数字表示最后数字的标准偏差