



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106062043 B

(45)授权公告日 2019.07.19

(21)申请号 201480075193.5

(22)申请日 2014.12.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106062043 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(30)优先权数据

14/102,025 2013.12.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/069084 2014.12.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/088968 EN 2015.06.18

(73)专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约

(72)发明人 什里德哈尔·巴特

桑迪普·沙希坎特·奈克 (续)

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

(51)Int.Cl.

C08G 77/20(2006.01)

(续)

(56)对比文件

US 4197266 A,1980.04.08,

CN 100374881 C,2008.03.12,

EP 2610281 A1,2013.07.03,

CN 102964532 A,2013.03.13,

CN 103183803 A,2013.07.03,

CN 1723411 A,2006.01.18,

EP 0030807 A1,1981.06.24,

US 6207782 B1,2001.03.27,

US 4084459 A,1978.04.18,

US 3496254 A,1970.02.17,

EP 0885932 A2,1998.12.23,

CN 103183830 A,2013.07.03,

EP 2610282 A1,2013.07.03,

CN 102323629 A,2012.01.18,

US 2013197125 A1,2013.08.01,

CN 101365706 A,2009.02.11,

US 2009093596 A1,2009.04.09,

CN 1035822 C,1997.09.10,

CN 1104692 A,1995.07.05,

CN 101535353 A,2009.09.16,

WO 2013142062 A2,2013.09.26,

US 2012041097 A1,2012.02.16,

CN 102964532 A,2013.03.13,

US 2008076893 A1,2008.03.27,

CN 1167968 C,2004.09.22,

WO 2008005642 A1,2008.01.10,

JP 2004085655 A,2004.03.18,

CN 101472978 A,2009.07.01,

US 3408429 A,1968.10.29,

Vladimir Chirvony,等.Surfactant-modified hydrophilic nanostructured porous silicon for the photosensitized formation of singlet oxygen in water.《ADVANCED MATERIALS》.2007,第19卷(第19期),第2967-2972页.

(续)

审查员 邓洁

权利要求书11页 说明书22页

(54)发明名称

亲水性有机硅组合物

(57)摘要

一种组合物,其包含含碳环基团和连接其上

的亲水性部分的 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和有机硅化合物。这样的化合物在开发吸水性有机硅-水凝胶膜中是有用的。有机硅-水凝胶膜提供增加的氧通过镜片或其他处理的材料。

[接上页]

(72)发明人 安布哈雅·萨克塞纳  
肯里克·M·路易斯

*C08L 83/04*(2006.01)

*G02B 1/04*(2006.01)

(51)Int.Cl.

*C08F 220/18*(2006.01)

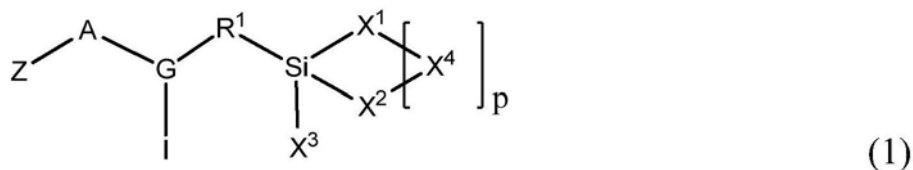
*C08F 230/08*(2006.01)

*C08L 43/04*(2006.01)

(56)对比文件

李微.亲水性有机硅柔软剂的研制及应用.  
《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I  
辑》.2012,(第6期),B024-134.

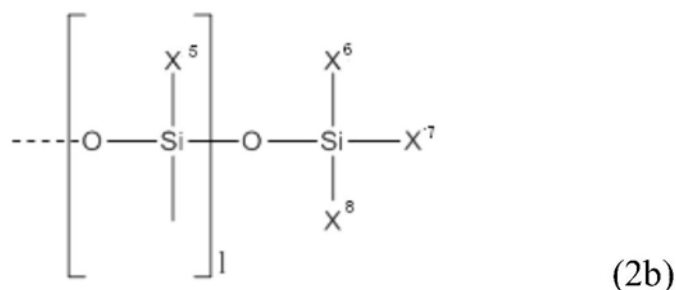
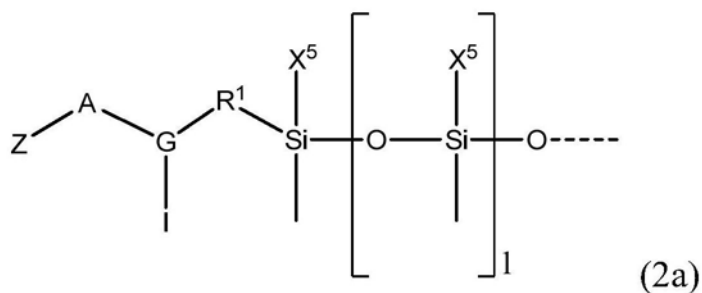
1. 一种包含具有式 (1) 的结构 $\alpha, \beta$ -不饱和有机硅化合物的组合物:



其中:

$\text{X}^1$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,三甲氧基甲硅烷基,三甲基甲硅烷氧基, $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ ,其中 $n$ 为选自1-9的整数, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_o\text{CH}_2-$ ,其中 $o$ 为选自0-3的整数, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ ,或 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_p-$ ,其中 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_p-$ 中的 $p$ 为选自0-200的整数;

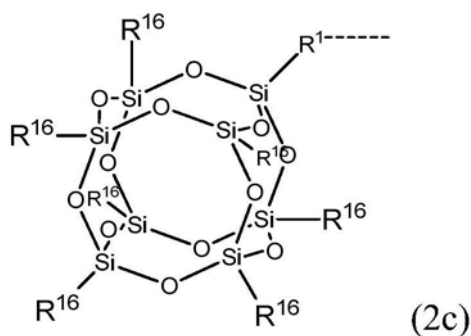
$\text{X}^2$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,三甲氧基甲硅烷基,三甲基甲硅烷氧基, $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ ,其中 $n$ 为选自1-9的整数, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_o\text{CH}_2-$ ,其中 $o$ 为选自0-3的整数, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ ,或 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_p-$ ,其中 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_p-$ 中的 $p$ 为选自0-200的整数,或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m\text{G}^1$ ,其中 $\text{G}^1$ 是 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ ,或具有通式(2a)或(2b)的反应性或非反应性有机硅基团:



其中1是选自0-200的整数;且当 $\text{X}^2$ 具有式(2a)或(2b)时,式(1)中的 $p$ 是0;

$\text{X}^3$ 和 $\text{X}^5$ 独立地选自甲基,丁基,三甲基甲硅烷氧基, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$ , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ,条件是(i)当 $\text{X}^1$ 或 $\text{X}^6$ 是 $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ 时,那么 $\text{X}^3$ 或 $\text{X}^5$ 之一是 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ 且 $\text{X}^1$ 与 $\text{X}^3$ 形成化学键和/或 $\text{X}^5$ 与 $\text{X}^6$ 形成化学键以相应地形成二价 $-\text{X}^1-\text{X}^3-$ 或 $\text{X}^5-\text{X}^6-$ 基团,其键合到硅原子上以形成环状聚硅氧烷环,和(ii)当 $\text{X}^3$ 和/或 $\text{X}^5$ 是 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ 时,那么 $\text{X}^1$ 和/或 $\text{X}^6$ 是 $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ ,且相应的 $\text{X}^1$ 与 $\text{X}^3$ 形成化学键和/或 $\text{X}^5$ 与 $\text{X}^6$ 形成化学键以形成二价 $-\text{X}^1-\text{X}^3-$ 或 $\text{X}^5-\text{X}^6-$ 基团,其键合到硅原子上以形成环状聚硅氧烷环;或

$\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 和 $\text{X}^3$ 任选地各为 $-\text{O}[\text{Si}(\text{R}^{16})\text{O}]_n$ 且相互连接以形成如式(2c)所描述的聚倍半硅氧烷环



其中 $R^{16}$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基基团；

$X^4$ 是任选的连接基团，独立地选自二甲基甲硅烷氧基、 $-O[Si(CH_3)_2O-]$ 或 $-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO-$ 部分，

式(1)中的 $p$ 是选自0-5的整数；

$X^6$ 、 $X^7$ 和 $X^8$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基，烷氧基，三甲基甲硅烷氧基，或 $-O[Si(CH_3)_2O-]_n$ ，其中 $n$ 为选自1-9的整数，且其中 $X^6$ 和 $X^7$ 、 $X^7$ 和 $X^8$ 或 $X^6$ 和 $X^8$ 可形成环；

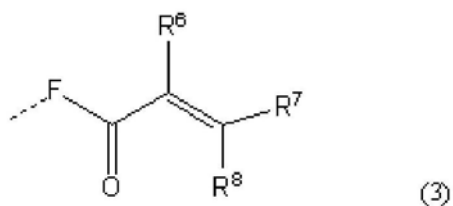
$R^1$ 选自化学键或含有1-16个碳原子且任选地含有氧、硫和/或氮的杂原子的亚烷基；

$G$ 是硅氧烷部分和反应性部分之间的桥接单元，独立地选自线性或支化的烷基或碳环基团， $G$ 单元任选地含有一个或多个杂原子；

$A$ 是杂原子；

$I$ 是可含有杂原子的具有0-100个碳原子的亲水性部分；

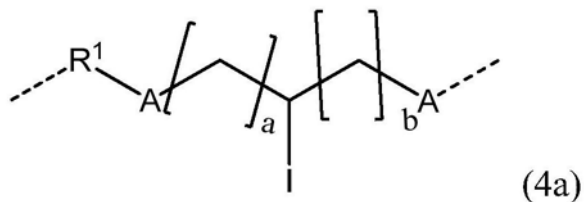
$Z$ 是式(3)的可聚合基团：



其中 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 独立地选自氢或具有1-5个碳原子的一价烃基；和

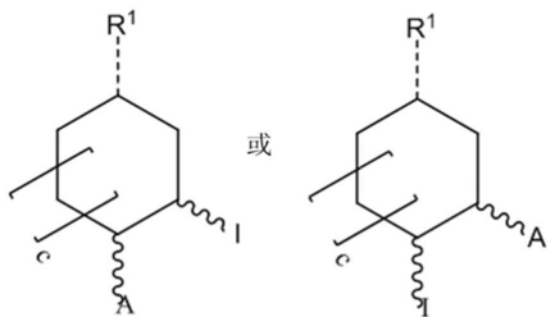
$F$ 是任选的连接基团，选自具有1至约16个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃基，且任选地含有杂原子，条件是如果不利用 $F$ ，则 $A$ 直接连接到式(3)中的羰基。

2. 权利要求1所述的组合物，其中 $G$ 为具有通式(4a)的支化的烷基部分



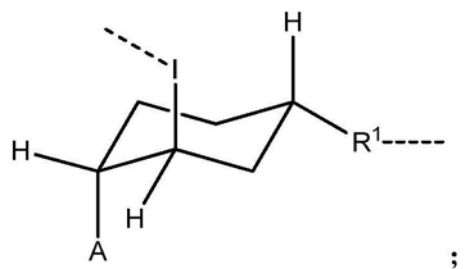
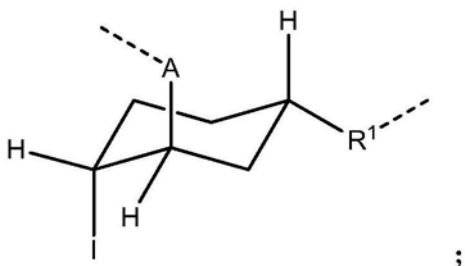
其中 $a$ 是0-16且 $b$ 是1。

3. 权利要求1所述的组合物，其中 $G$ 包含含有5-10个碳原子的饱和碳环单元，具有通式：



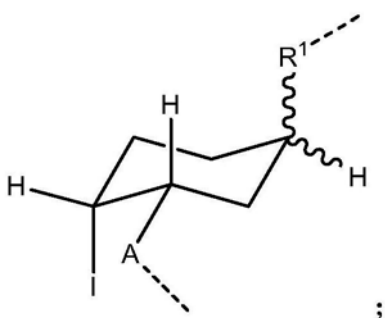
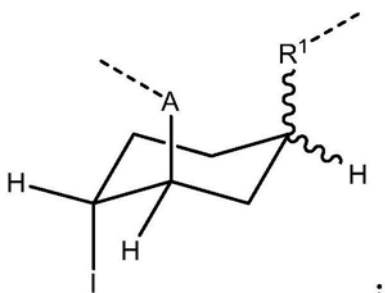
其中 $c=0-5$ 。

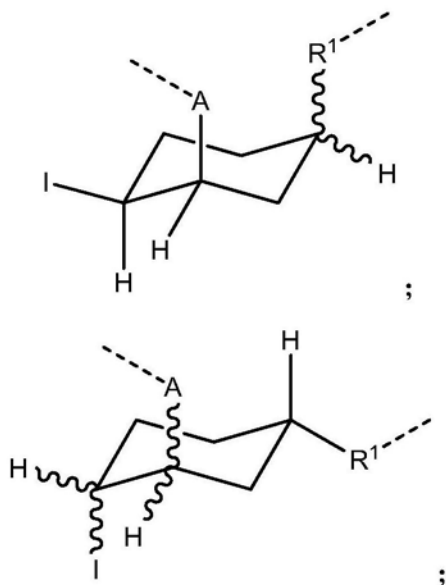
4. 权利要求3所述的组合物, 其中G选自下式的位置异构体:



或其两种或更多种的组合。

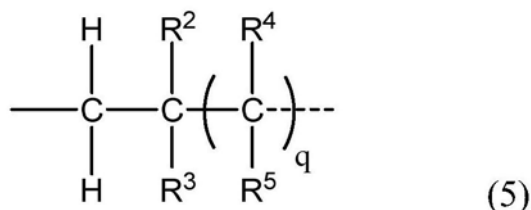
5. 权利要求4所述的组合物, 其中G选自:





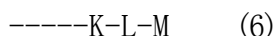
或其两种或更多种的组合。

6. 权利要求1所述的组合物,其中R<sup>1</sup>是具有如式(5)的二价自由基:



其中R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>独立地选自氢,具有1-10个碳原子的线性、支化的和/或环状烃基,其一个或多个任选地含有杂原子;R<sup>2</sup>是具有1-5个碳原子的烃基;且q是选自0-10的整数。

7. 权利要求1所述的组合物,其中I是具有式(6)的结构的亲水性部分:



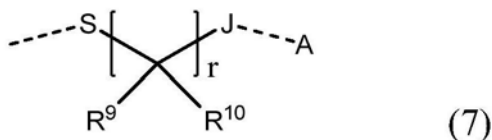
其中:

K是二价的杂原子或氧;

L选自 (a) 选自具有0-50个碳原子取代或未取代的、线性或支化的脂族或芳族烃的二价烃基,其任选地含有杂原子; (b) 选自醇,醚,酯,酰胺,胺,脲,尿烷,氰基,碳酸酯,氨基甲酸酯,硫醇,硫醚,硫酯,或其两种或更多种的组合的官能团;并且

M是选自 -COOR、-NR<sub>2</sub>、-PO(OR)<sub>2</sub>、-OP(OR)<sub>2</sub>、-OSO<sub>3</sub>H、-OH的离子基团,其中R为氢或具有1至3个碳原子的烷基,条件是当L是不含有任何碳原子的官能团时,则M不能含有任一-NR<sub>2</sub>、-OP(OR)<sub>2</sub>、-OSO<sub>3</sub>H或-OH基团。

8. 权利要求1所述的组合物,其中在可聚合基团Z上的F具有式(7)的结构:



其中:

r是选自0至约15的整数;

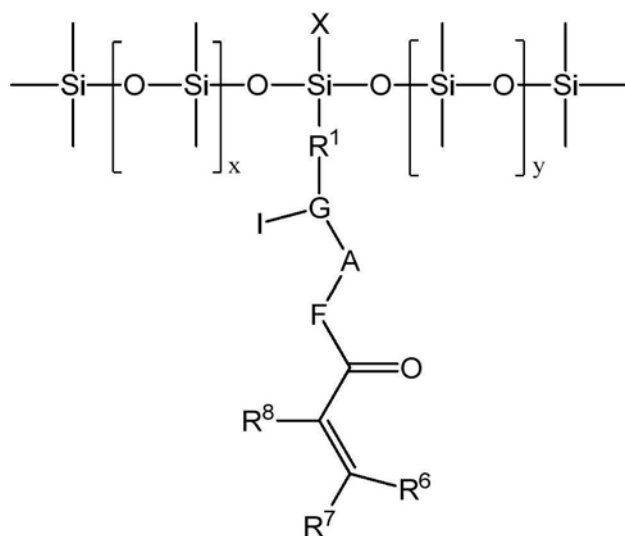
S为独立地选自O、CH<sub>2</sub>、NR<sup>11</sup>和硫的二价杂原子;

J独立地选自选自于-C(O)-、-NR<sup>12</sup>C(O)-、-OC(O)-、-OS(O)-和-P(O)OR<sup>13</sup>的官能团；

R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>独立地选自具有1至5个碳原子的烷基；和

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>独立地选自氢或具有1-5个碳原子的一价烷基。

9. 权利要求1所述的组合物，其中所述 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和化合物具有下式的结构：



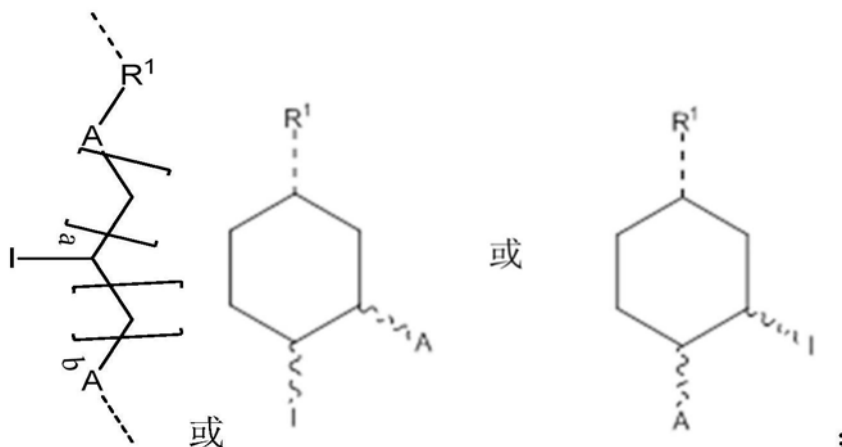
其中：

x和y是选自0-100的整数；

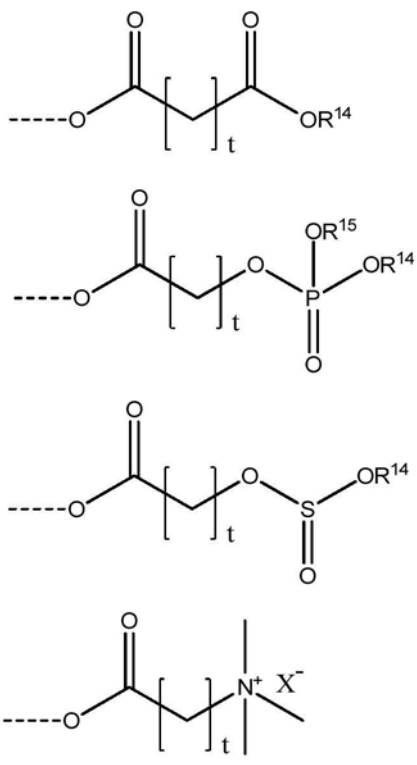
R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>16</sup>独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基；

X独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基，烷氧基，三甲氧基甲硅烷基，三甲基甲硅烷氧基，(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>q</sub>O-，其中q是选自0-100的整数；

G选自下式的结构：



I独立地选自如下结构：



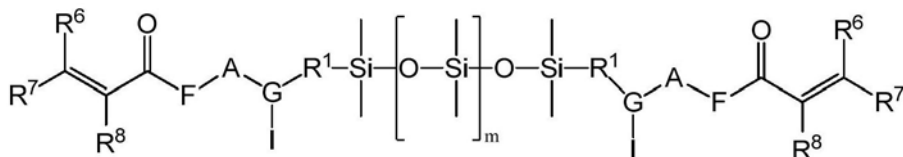
R<sup>14</sup>和R<sup>15</sup>独立地选自氢,具有1-20个碳原子的线性或支化烷基、芳烷基或芳族单元,或碱金属或碱土金属阴离子,或过渡金属配合物;

X<sup>-</sup>独立地选自卤化物,羧酸盐,甲苯磺酸盐,磺酸盐,磷酸盐,邻苯二甲酸盐,酚盐,或醇盐,且:

t是选自1-16的整数;且

A是氧原子,且A直接连接至羰基、 $C(O)C(R^8)=CR^6R^7$ 。

10. 权利要求1所述的组合物,其中所述 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物具有下式的结构:



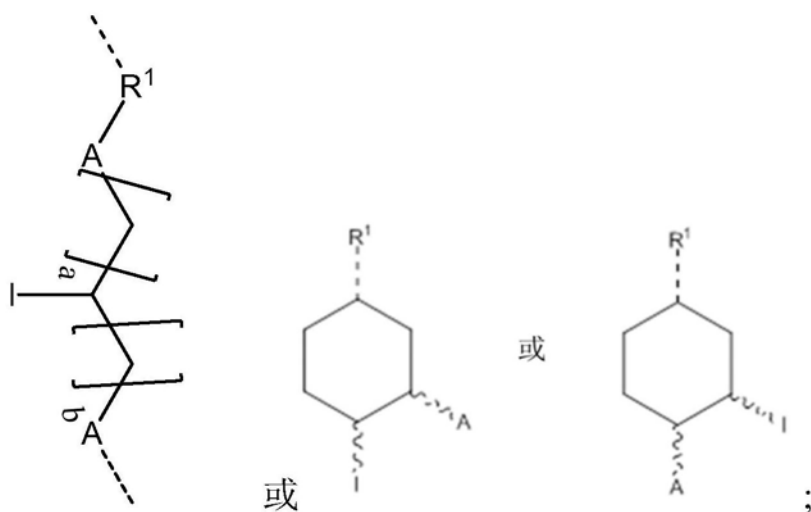
其中：

m是选自0-200的整数;

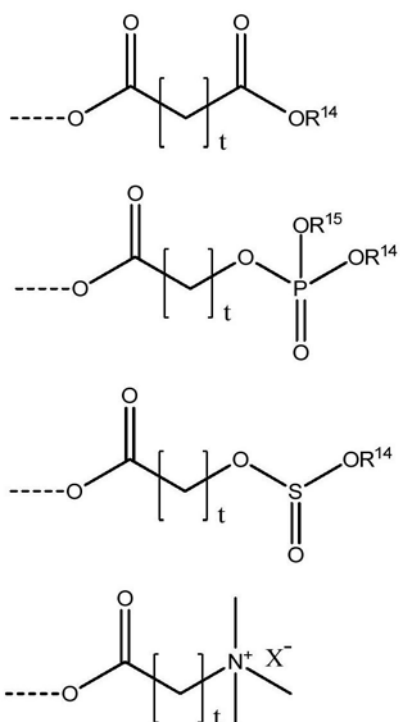
R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基；

G选自下式的结构:





I独立地选自如下结构：



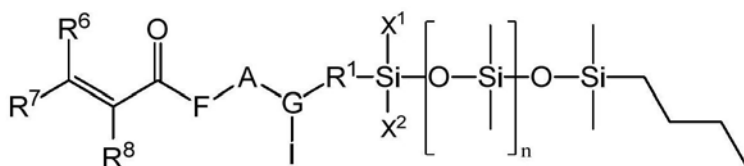
$R^{14}$ 和 $R^{15}$ 独立地选自氢,具有1-20个碳原子的线性或支化的烷基、芳烷基或芳族线性或支化的单元,碱金属或碱土金属阴离子或过渡金属配合物;

$X^-$ 独立地选自卤化物,羧酸盐,甲苯磺酸盐,磺酸盐,磷酸盐,邻苯二甲酸盐,酚盐和醇盐,且;

$t$ 是选自1-16的整数;且

A是氧原子,且A直接连接至羰基、 $C(O)C(R^8)=CR^6R^7$ 。

11. 权利要求1所述的组合物,其中所述 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物具有下式的结构:

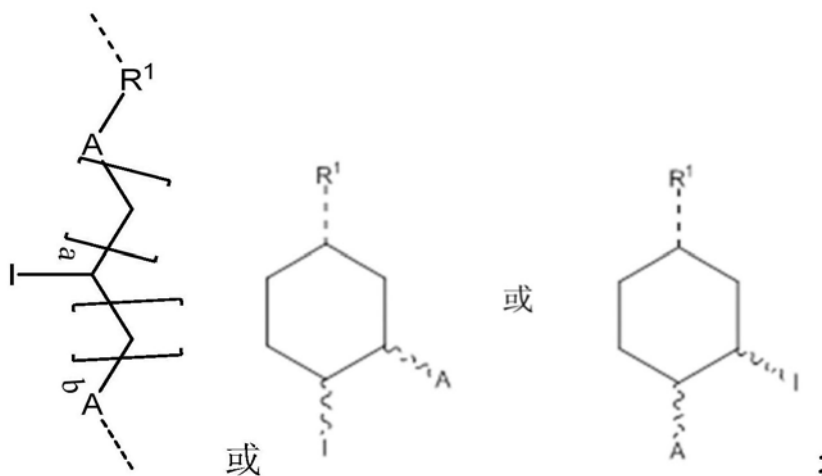


其中：

n是选自0-200的整数；

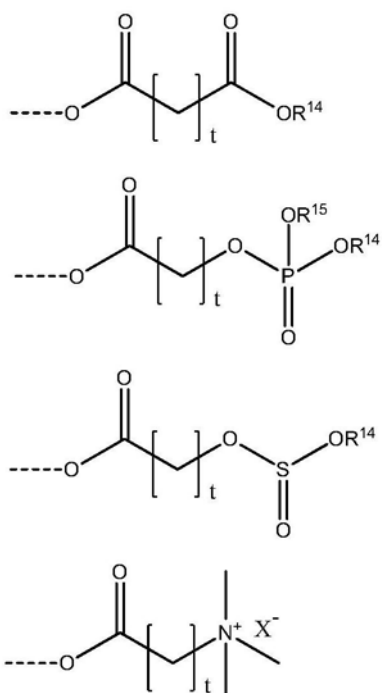
$R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基；

G选自下式的结构：



其中a是0-16且b是1；

I独立地选自如下结构：



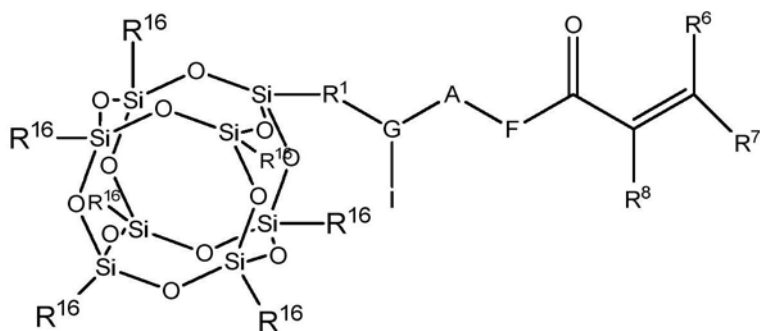
$R^{14}$ 和 $R^{15}$ 独立地选自氢,具有1-20个碳原子的线性烷基、芳烷基或芳族线性或支化的单元,或碱金属或碱土金属阴离子和/或过渡金属配合物；

$X^-$ 独立地选自卤化物,羧酸盐,甲苯磺酸盐,磺酸盐,磷酸盐,邻苯二甲酸盐,酚盐和醇盐,且；

t是选自1-16的整数；且

A是氧原子,且A直接连接至羰基、 $C(O)C(R^8)=CR^6R^7$ 。

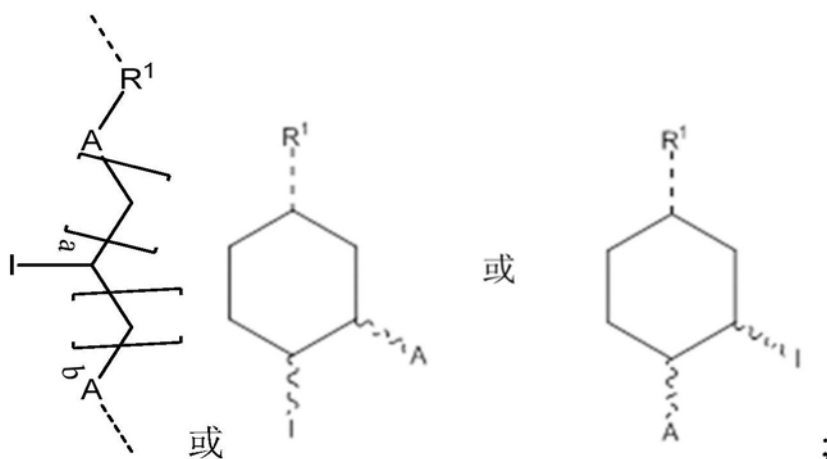
12. 权利要求1所述的组合物,其中所述 $\alpha,\beta$ -不饱和化合物具有下式的结构：



其中：

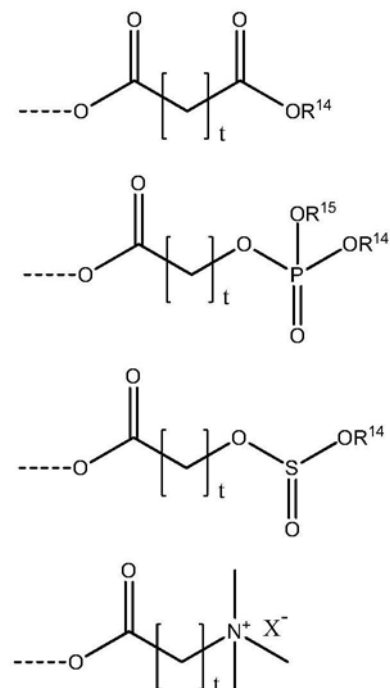
$R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{16}$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基；

G选自下式的结构：



其中a是0-16且b是1；

I独立地选自如下结构：



$R^{14}$ 和 $R^{15}$ 独立地选自氢，具有1-20个碳原子的线性或支化的烷基、芳烷基或芳族单元，碱金属或碱土金属阴离子或过渡金属配合物；

X独立地选自卤化物,羧酸盐,甲苯磺酸盐,磺酸盐,磷酸盐,邻苯二甲酸盐,酚盐和醇盐;

t是选自1-16的整数;且

A是氧原子,且A直接连接至羰基 $C(O)C(R^8)=CR^6R^7$ 。

13.权利要求1所述的组合物,其中所述组合物是包含所述有机硅化合物的共聚物。

14.权利要求13所述的组合物,其中所述共聚物是反应性或非反应性的。

15.权利要求14所述的组合物,其中所述共聚物是预聚物。

16.权利要求15所述的组合物,其中所述预聚物是单官能或多官能的。

17.权利要求16所述的组合物,其中所述预聚物是(1)所述有机硅化合物、(2)链转移剂、(3)一种或多种有机单体和(4)自由基引发剂的(甲基)丙烯酸酯化的反应产物。

18.权利要求17所述的组合物,其中所述链转移剂选自2-巯基乙醇,2-氨基乙基硫醇,烷硫醇,巯基乙酸和酯,溴化三氯甲烷,3-巯基丙酸和酯,异辛基3-巯基丙酸酯,季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯),4,4'-硫代双苯硫酚或碘代脒。

19.权利要求1所述的组合物,其中所述组合物是水凝胶。

20.权利要求19所述的组合物,进一步包含可自由基聚合的有机单体、引发剂和任意的交联剂。

21.权利要求20所述的组合物,其中所述可自由基聚合的有机单体选自乙烯基单体,丙烯酸酯单体,丙烯酸单体,或其两种或更多种的组合。

22.权利要求21所述的组合物,其中所述乙烯基单体选自N-乙烯基吡咯烷酮,N-乙烯基己内酰胺,N-乙烯基乙酰胺,N-乙烯基甲酰胺,N-乙烯基异丙基酰胺,乙烯基苯,乙烯基萘,乙烯基吡啶,乙烯基醇,含乙烯基有机硅,或其两种或更多种的组合。

23.权利要求21所述的组合物,其中所述丙烯酸单体选自2-羟基-乙基-甲基丙烯酸酯,2-羟基-乙基-丙烯酸酯,甲基丙烯酸羟丙酯,三甲基铵2-羟基丙基甲基丙烯酸酯盐酸盐,甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯,甲基丙烯酸甘油酯,N,N-二甲基丙烯酰胺,N-异丙基丙烯酰胺,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,丙烯酸,甲基丙烯酸,丙烯酸酯化的亲水性或疏水性有机硅,或两种或更多种的组合。

24.权利要求19所述的组合物,其中亲水性有机硅大分子单体以5重量%至50重量%的水凝胶组合物的量存在。

25.权利要求24所述的组合物,其中所述亲水性有机硅大分子单体与可自由基聚合的有机单体的比例为1:100至100:1。

26.权利要求24所述的组合物,其中所述亲水性有机硅大分子单体与可自由基聚合的有机单体的比例为1:50至50:1。

27.权利要求24所述的组合物,其中所述亲水性有机硅大分子单体与可自由基聚合的有机单体的比例为1:10至10:1。

28.权利要求24所述的组合物,其中所述亲水性有机硅大分子单体与可自由基聚合的有机单体的比例为1:1。

29.权利要求19所述的组合物,任选地包含选自乙二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,二乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、二缩水甘油基双酚A二

甲基丙烯酸酯,二甲基丙烯酸酯封端的聚乙二醇,反应性线性或侧链聚醚改性有机硅,或两种或更多种的组合的交联剂。

30. 权利要求19所述的组合物,其中所述组合物包含选自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,苯偶姻甲基醚,二乙氧基苯乙酮,苯甲酰膦氧化物,2-羟基-2-甲基苯丙酮(HMPP),1-羟基环己基苯基酮,Darocur型,Irgacure型,或其两种或更多种组合的热或光引发剂。

31. 含有由权利要求19所述的组合物形成的水凝胶的隐形眼镜。

32. 根据权利要求19任一项所述的组合物,其中所述组合物是在纺织、造纸、皮革、个人护理、健康护理、家庭护理、涂料、油漆或种子处理剂中的成膜添加剂。

## 亲水性有机硅组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年12月10日提交的美国实用专利申请号14/102,025题为“亲水性有机硅组合物”的优先权和权益,其全部公开内容通过引用整体并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明主题涉及有机硅单体、大分子单体、聚合物和由此制备的水凝胶。在一个方面,本发明主题提供能够进行自由基聚合的水可分散的亲水性有机硅单体和大分子单体。所描述的单体、大分子单体和预聚物的亲水性来自连接到硅氧烷单元上的离子或非离子基团或两者。本发明主题还涉及适合于生产包括隐形眼镜的生物医学产品的水凝胶组合物和膜。

### 背景技术

[0004] 用于长时间内连续戴的隐形眼镜是由从聚二甲基硅氧烷制备的硅橡胶制成。由于硅橡胶隐形眼镜是很斥水的并在热性质如热导率和热扩散方面与角膜大不相同,因此尽管具有氧渗透性,它们仍给予异物感,特别是灼热感。由硅橡胶制成的隐形眼镜配戴不舒适。此外,硅橡胶是软的和弹性的,使其难以进行精密的机械处理,如切削、磨和抛光。已经进行许多用于使硅橡胶片表面亲水的尝试,但还没有开发出完全令人满意的隐形眼镜。高水含量的隐形眼镜通常由聚-N-乙烯基吡咯烷酮聚合物制成。由于高水含量的隐形眼镜含有约60重量%至约80重量%的水,它们具有的缺点是:它们(a)在材料的质量上比低水含量的隐形眼镜差,(b)容易被在使用过程中渗透并积累到镜片中的眼泪中的无机和有机化合物污染,以及(c)由于使用过程中的水的蒸发不利于维修镜片轮廓,因此,其屈光力容易改变。

[0005] 反应性有机硅-水凝胶制剂由于其相对高的氧渗透性、柔性、舒适性及减少的角膜并发症用于制造长期佩戴的软性隐形眼镜。常规的水凝胶材料(例如甲基丙烯酸2-羟乙酯,HEMA)本身具有差的氧渗透性,它们通过吸收的水分子将氧气输送到眼内。水具有低的氧渗透性,氧渗透性也被称为Dk值,其可以以Barrer来表示,其中 $1\text{Barrer} = 10^{-11} (\text{cm}^3\text{O}_2) \text{cm} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$ ,其中“ $\text{cm}^3\text{O}_2$ ”是在标准温度和压力下氧的量,其中“cm”表示材料的厚度且“ $\text{cm}^{-2}$ ”是材料的表面积的倒数。水的Dk是80Barrer。在长时间暴露于大气时,这些镜片缓慢脱水且输送到角膜的氧气的量减少。眼睛刺激、发红及其他角膜并发症可产生并因此限制镜片的使用至有限的佩戴期限。但是将反应性有机硅单体与常规的单体混合作为潜在的解决方案已经由于兼容性问题被毁损。

[0006] 这个问题一种可能的解决方案是通过在单体上引入亲水单元使有机硅单体固有地亲水。提供亲水性有机硅单体的一种方法是使有机改性的有机硅单体与有机单体在交联剂的存在下聚合。提供亲水性的现有尝试的实例包括在美国专利号4,260,725、5,352,714、5,998,498、6,867,245、6,013,711、6,207,782、7,601,766、7,557,231、7,732,546、7,781,558、7,825,273中描述的那些,其各自通过引用并入本文。这种方法导致了大量的未反应单体,原因在于不受管制的粘度增加,其需要用水-异丙醇溶剂混合物从基质中提取可浸出的

单体,这导致处理成本增加。此外,通过这些方法制备的有机硅水凝胶制剂仍然不能表现出显著的润湿性。

[0007] 甲基丙烯酰氧基丙基三-(三甲基甲硅烷氧基)硅烷单体已被用来制备含有机硅的水凝胶。(甲基)丙烯酰氧基丙基三-(三甲基甲硅烷氧基)硅烷是疏水性的且在制备聚氨酯-有机硅聚合物中被使用。这些聚氨酯-有机硅聚合物包含疏水性有机硅的段。由这些聚合物制成的隐形眼镜因在聚合物内的疏水区域可能会引起眼睛不适。

[0008] 有机硅-水凝胶通常由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化的有机硅单体制得,所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化的有机硅单体与亲水性有机单体,如甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和其他单体如甲基甲基丙烯酸(MA)和N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)在交联剂和自由基或光引发剂的存在下聚合。交联剂通常在分子的不同位点具有两个或更多个反应性官能团。通常,这些位点包含可聚合的烯属不饱和基团。在形成有机硅-水凝胶的聚合过程中,它们与两个不同的聚合物链形成共价键且形成稳定的三维网络以提高聚合物的强度。在隐形眼镜中通常使用的交联剂包括乙二醇二甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。其他有用的交联剂包括二乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、二缩水甘油基双酚A二甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯封端的聚乙二醇和反应性线性聚醚改性的有机硅。这些有机硅-水凝胶的氧渗透性受丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化的有机硅单体的化学结构和在制备交联聚合物中使用的含反应性碳-碳双键的其他单体的选择的影响。

[0009] 有机硅-水凝胶隐形眼镜材料通常使用疏水性单官能有机硅单体或多官能亲水性有机硅单体制得,随后进行二次表面处理。单官能有机硅单体相对于多官能有机硅单体通常用在隐形眼镜行业,因为后者导致由其制成的镜片刚性增加。然而,已知的单官能有机硅单体可能有缺陷。例如,单官能硅氧烷-聚醚(甲基)丙烯酸酯易被空气氧化。含有对六元环上硅氧烷基团的(甲基)丙烯酰氧基上的1,4-取代的单官能(甲基)丙烯酰氧基官能的硅氧烷,诸如例如,(甲基)丙烯酸2-羟基-4-[2-双-(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷基-乙基]-环己酯,形式高度有序共聚物,其可以抑制氧通过有机硅-水凝胶的渗透性。(甲基)丙烯酰氧基对六元环上硅氧烷基团的1,3-取代,诸如例如,(甲基)丙烯酸2-羟基-5-[2-双-(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷基-乙基]-环己酯,形成较少有序共聚物,但(甲基)丙烯酰基团的适度极性可以影响的有机硅-水凝胶的亲水性。

[0010] 本领域用于软性隐形眼镜的状态,包括在上述专利中所描述的有机硅基材料,仍具有严重不足,如制剂相容性,次佳表面润湿性,脂质沉积,制备聚合物时对相容剂的需求,内部润湿剂,或后加工处理,如“等离子体氧化”表面处理。这些方法可降低氧渗透性或要求使用相容剂,这增加了制造过程中的成本。仍然需要具有有利的润湿性和氧渗透性的亲水性有机硅单体,其可用于制造隐形眼镜而没有对于含有本领域的当前状态的材料的天然有机硅的缺点和必要的昂贵的表面处理。

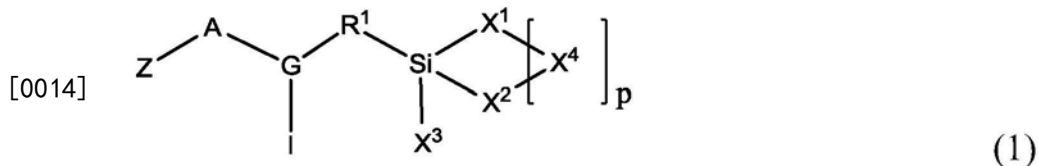
[0011] 因此,对于在用于制造聚合物而不需要相容剂的其他反应性单体中具有固有有利的润湿性,对空气氧化稳定性,高氧渗透性和高溶解度的亲水性的有机硅单体仍然有需求。

## 发明内容

[0012] 本主题的可聚合的有机硅化合物,其中 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和酯或酰氨基和离子基团通过含

羟基环亚烷基的基团连接到硅原子上,可以用于制造具有改进的润湿性、氧化不稳定性、氧渗透性的隐形眼镜,并且无需昂贵的表面处理、与使用相容剂相关的处理费用或含现有技术的单体较小亲水性有机硅。

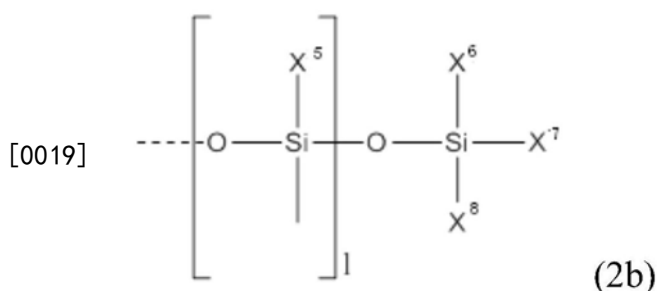
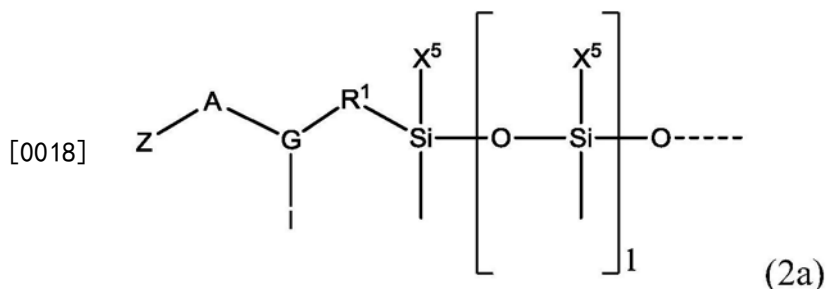
[0013] 在一个方面,本发明提供了包含具有式(1)的结构的 $\alpha, \beta$ -不饱和有机硅化合物的组合物:



[0015] 其中:

[0016]  $\text{X}^1$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,三甲氧基甲硅烷基,三甲基甲硅烷氧基,  $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ , 其中 $n$ 为选自1-9的整数,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_o\text{CH}_2-$ , 其中 $o$ 为选自0-3的整数,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 或  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_p-$ , 其中 $p$ 为选自0-200的整数;

[0017]  $\text{X}^2$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,三甲氧基甲硅烷基,三甲基甲硅烷氧基,  $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ , 其中 $n$ 为选自1-9的整数,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_o\text{CH}_2-$ , 其中 $o$ 为选自0-3的整数,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 或  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_p-$ , 其中 $p$ 为选自0-200的整数,或  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m\text{G}^1$ , 其中 $\text{G}^1$ 是  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ , 或具有通式(2a)或(2b)的反应性或非反应性有机硅基团:

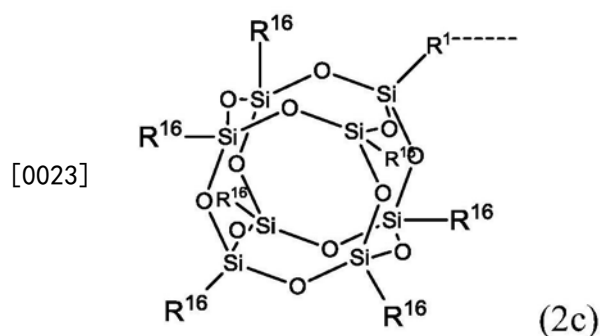


[0020] 其中 $l$ 是选自0-200的整数;且当 $\text{X}^2$ 具有式(2a)或(2b)时,式1中的 $p$ 是0;

[0021]  $\text{X}^3$ 和 $\text{X}^5$ 独立地选自甲基、丁基、三甲基甲硅烷氧基、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 或  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ , 条件是(i)当 $\text{X}^1$ 或 $\text{X}^6$ 是  $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ 时,那么 $\text{X}^3$ 或 $\text{X}^5$ 之一  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ 且 $\text{X}^1$ 与 $\text{X}^3$ 形成化学键和/或 $\text{X}^5$ 与 $\text{X}^6$ 形成化学键以相应地形成二价  $-\text{X}^1-\text{X}^3-$ 或  $\text{X}^5-\text{X}^6-$ 基团,其键合到硅原子上以形成环状聚硅氧烷环,和(ii)当 $\text{X}^3$ 和/或 $\text{X}^5$ 是  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ 时,那么 $\text{X}^1$ 和/或 $\text{X}^6$ 是  $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ , 且相应的 $\text{X}^1$ 与 $\text{X}^3$ 形成化学键和/或 $\text{X}^5$ 与 $\text{X}^6$ 形成化学键以形成二价  $-\text{X}^1-\text{X}^3-$ 或  $\text{X}^5-\text{X}^6-$ 基团,其键合到硅原子上以形成环状聚硅氧烷环;或



[0022]  $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 任选地各自为 $-O[Si(R^{16})O-]_n$ 且相互连接以形成如式(2c)所描述的聚倍半硅氧烷环



[0024] 其中 $R^{16}$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基基团；

[0025]  $X^4$ 是任选的连接基团，独立地选自二甲基甲硅烷氧基、 $-O[Si(CH_3)_2O-]$ 或 $-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO-$ 部分，

[0026]  $p$ 是选自0-5的整数；

[0027]  $X^6$ 、 $X^7$ 和 $X^8$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基、烷氧基、三甲基甲硅烷氧基或 $-O[Si(CH_3)_2O-]_n$ ，其中 $n$ 为选自1-9的整数，且其中 $X^6$ 和 $X^7$ 、 $X^7$ 和 $X^8$ 或 $X^6$ 和 $X^8$ 可形成环；

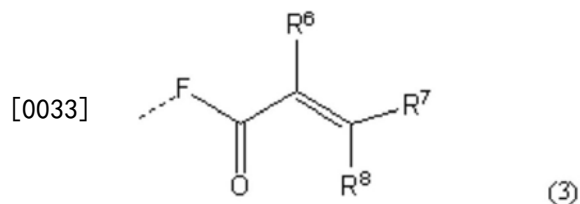
[0028]  $R^1$ 选自化学键或含有1-16个碳原子且任选地含氧、硫和/或氮的杂原子的亚烷基；

[0029]  $G$ 是硅氧烷部分和反应性部分之间的桥接单元，独立地选自线性或支化的烷基或碳环基团， $G$ 单元任选地含有一个或多个杂原子；

[0030]  $A$ 是杂原子；

[0031]  $I$ 是可含有杂原子的具有0-100个碳原子的亲水性部分；

[0032]  $Z$ 是式(3)的可聚合基团：



[0034] 其中 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 独立地选自氢或具有1-5个碳原子的一价烃基；和

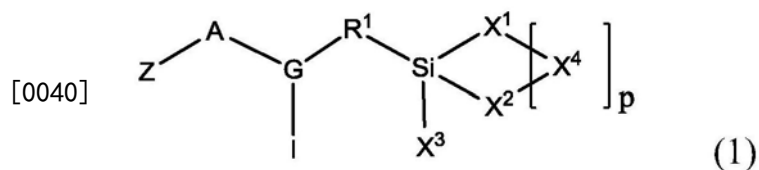
[0035]  $F$ 是任选的连接基团，选自具有1至约16个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃基，且任选地含有杂原子，条件是如果不利用 $F$ ，则 $A$ 直接连接到式(3)中的羰基。

[0036] 在一个方面，所述组合物是含有所述有机硅化合物的共聚物。

[0037] 在一个方面，所述组合物是水凝胶。在又一个方面，本发明提供了由含有所述有机硅化合物的水凝胶形成的制品。在一个实施方案中，所述制品为隐形眼镜。

[0038] 发明详述

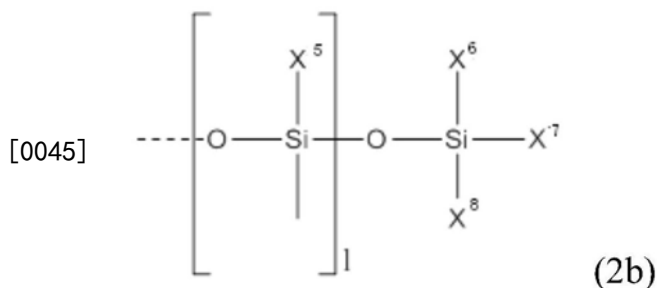
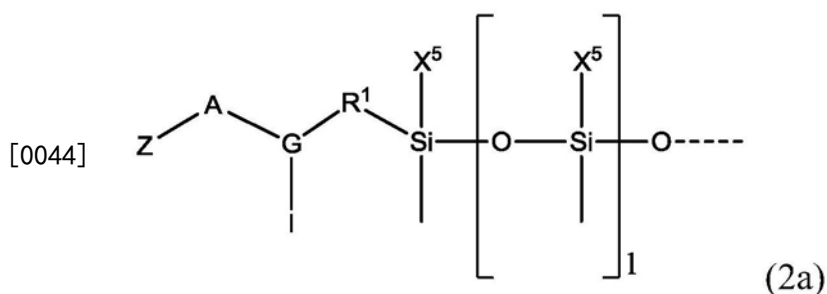
[0039] 本主题提供了包含具有式(1)的结构的 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和有机硅化合物的组合物：



[0041] 其中:

[0042]  $X^1$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,三甲氧基甲硅烷基,三甲基甲硅烷氧基, $-O[Si(CH_3)_2O]_n$ ,其中n为选自1-9的整数, $(CH_3)_3Si(CH_2)_oCH_2-$ ,其中o为选自0-3的整数, $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2O-$ 或 $(CH_3)_3Si(CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_p-$ ,其中p为选自0-200的整数;

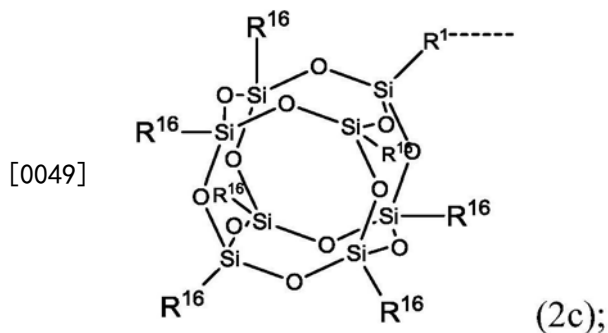
[0043]  $X^2$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,三甲氧基甲硅烷基,三甲基甲硅烷氧基, $-O[Si(CH_3)_2O]_n$ ,其中n为选自1-9的整数, $(CH_3)_3Si(CH_2)_oCH_2-$ ,其中o为选自0-3的整数, $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2O-$ 或 $(CH_3)_3Si(CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_p-$ ,其中p为选自0-200的整数,或 $-[OSi(CH_3)_2]_mG^1$ ,其中 $G^1$ 是 $(CH_3)_3SiO-$ ,或具有通式(2a)或(2b)的反应性或非反应性有机硅基团:



[0046] 其中1是选自0-200的整数;且当 $X^2$ 具有式(2a)或(2b)时,式1中的p是0;

[0047]  $X^3$ 和 $X^5$ 独立地选自甲基,丁基,三甲基甲硅烷氧基, $(CH_3)_3SiCH_2CH_2-$ , $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2O-$ 或 $-OSi(CH_3)_2$ ,条件是(i)当 $X^1$ 或 $X^6$ 是 $-O[Si(CH_3)_2O]_n$ 时,那么 $X^3$ 或 $X^5$ 分别是 $-OSi(CH_3)_2$ 且 $X^1$ 与 $X^3$ 形成化学键和 $X^5$ 与 $X^6$ 形成化学键以相应地形成二价 $-X^1-X^3-$ 或 $X^5-X^6-$ 基团,其键合到硅原子上以形成环状聚硅氧烷环,和(ii)当 $X^3$ 和/或 $X^5$ 是 $-OSi(CH_3)_2$ 时,那么 $X^1$ 和/或 $X^6$ 是 $-O[Si(CH_3)_2O]_n$ ,且 $X^1$ 与 $X^3$ 形成化学键和/或 $X^5$ 与 $X^6$ 形成化学键以形成二价 $-X^1-X^3-$ 或 $X^5-X^6-$ 基团,其键合到硅原子上以形成环状聚硅氧烷环;

[0048] 其中, $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 可任选地各自为 $-O[Si(R^{16})O]_n$ 且相互连接以形成如式(2c)所描述的聚倍半硅氧烷环且 $^{16}$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基基团;



[0050]  $X^6$ 、 $X^7$ 和 $X^8$ 独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,烷氧基,三甲基甲硅烷氧基,或 $-O[Si(CH_3)_2O-]_n$ ,其中n为选自1-9的整数,且其中 $X^6$ 和 $X^7$ 、 $X^7$ 和 $X^8$ 或 $X^6$ 和 $X^8$ 可形成环;

[0051]  $X^4$ 是任选的连接基团,独立地选自二甲基甲硅烷氧基、 $-O[Si(CH_3)_2O-]$ 或 $-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO-$ 部分,

[0052] p是选自0-5的整数

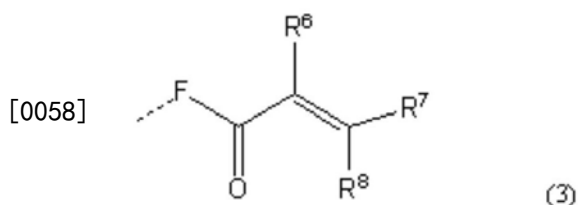
[0053]  $R^1$ 选自化学键或含有1-16个碳原子和任选的氧、硫或氮的杂原子的亚烷基;

[0054] G是硅氧烷部分和反应性部分之间的桥接单元,独立地选自线性或支化的烷基或碳环基团,任选地含有杂原子;

[0055] A是杂原子,且在一个实施方案中在氧和硫中选择;

[0056] I是可含有杂原子的具有0-100个碳原子的亲水性部分;

[0057] Z是具有通式(3)的可聚合基团:

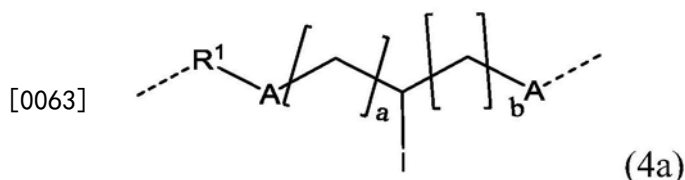


[0059] 其中

[0060]  $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 独立地选自氢或具有1-5个碳原子的一价烃基;和

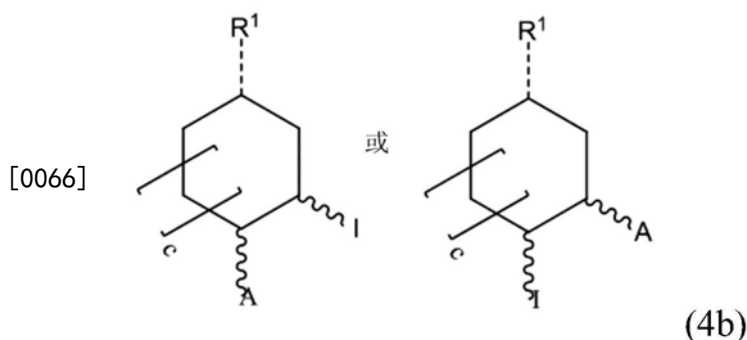
[0061] F是任选的连接基团,选自具有1-16个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃基,任选地含有杂原子。G是具有连接到其上的I基团的取代的碳环单元。

[0062] 在一个实施方案中,单元G连接A单元和 $R^1$ 单元。在一个实施方案中,G为具有如下通式的支化的烷基部分



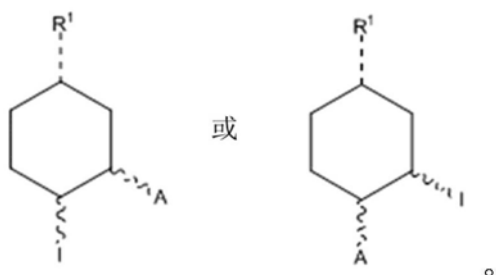
[0064] 其中a是0-16且b是1。

[0065] 在一个实施方案中,G包含具有通式(4b)的含有5-10个碳原子的饱和碳环单元,其中c=0-5。

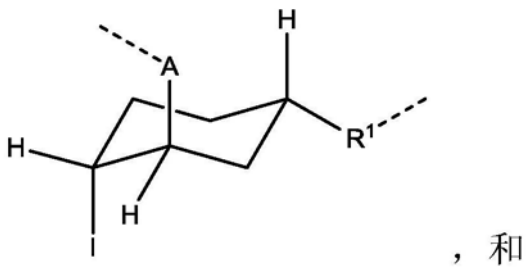


[0067] 在一个实施方案中,G是亚环己基。A和R基团可以连接到G基团上,使得A和R基团彼此对位或间位取向。在一个实施方案中,G单元是亚环己基且在化合物中以如下布置:

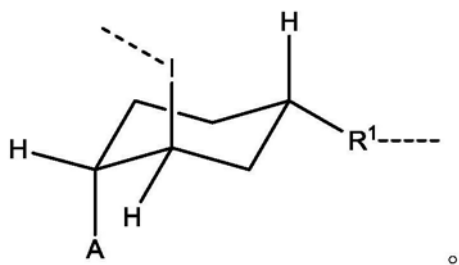
[0068]



[0069] 在一个实施方案中,G是选自如下位置异构体的一种或其组合的亚环己基:

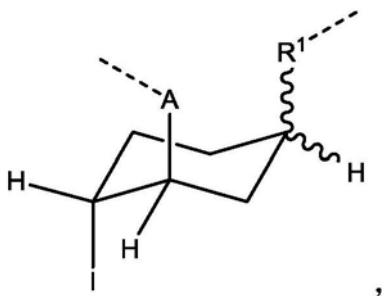


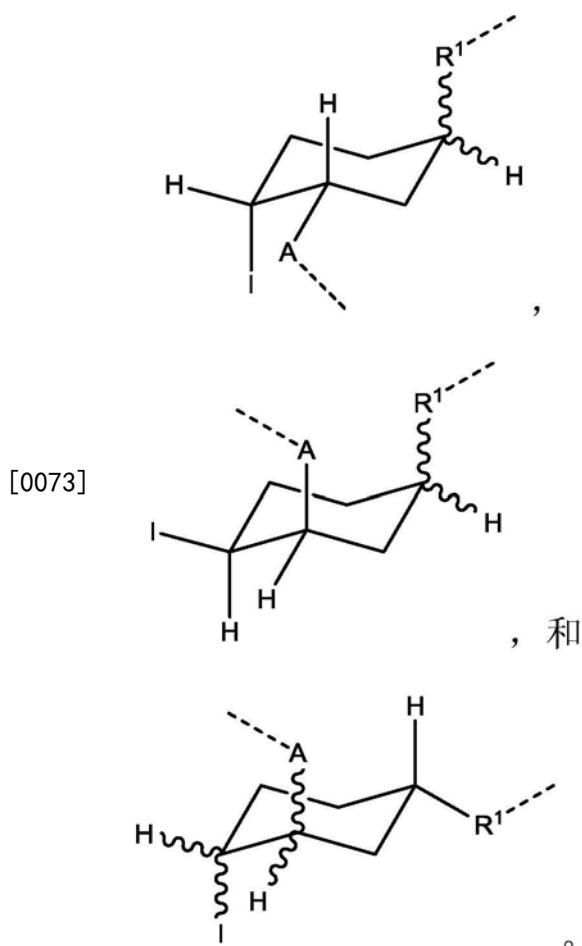
[0070]



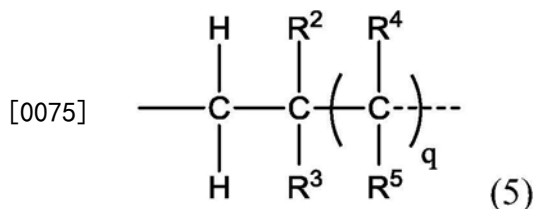
[0071] 在一个实施方案中,G选自如下构象异构体的一种或多种:

[0072]





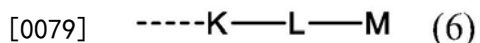
[0074]  $R^1$ 选自化学键或含有1-16个碳原子和任选的选自氧、硫或氮的杂原子的亚烷基。在一个实施方案中, $R^1$ 是具有如下通式的二价自由基:



[0076] 其中 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 独立地选自氢,具有1-10个碳原子的线性、支化的或环状烃基,任选地含有杂原子, $R^2$ 是具有1-5个碳原子的烃基;且 $q$ 是选自0-10的整数。

[0077]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和/或 $R^5$ 代表性且非限制性的实例包括氢(对于 $R^3$ 、 $R^4$ 和/或 $R^5$ )甲基,乙基,2-甲基乙基,丙基,2-甲基丙基,羧基,羧甲基,羧乙基,甲氧羰基甲基,乙氧羰基乙基,或其两种或更多种的组合。

[0078] I是具有0-100个碳原子的亲水性部分,并且可以包含杂原子。在一个实施方案中,I是如下通式的亲水性部分:



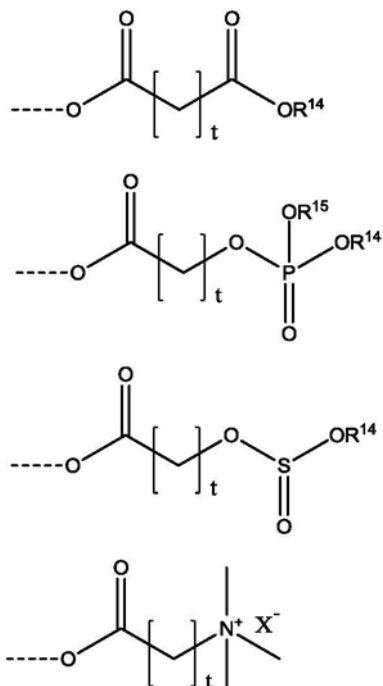
[0080] 其中K是二价的杂原子,并且在实施方案中是氧原子,

[0081] L是任选的包括具有0-50个碳原子取代或未取代的,线性或支化的,脂族或芳族烃的二价烃基,其可任选地含有杂原子,且在实施方案中可以包含独立地选自醇,醚,酯,酰胺,胺,脲,尿烷,氰基(cyano),碳酸酯,氨基甲酸酯,硫醇,硫醚,硫酯,或其两种或更多种的

组合的官能团,并且

[0082] M是独立地选自 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OR})_2$ 、 $-\text{OP}(\text{OR})_2$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 的离子基团,其中R选自氢或具有1至10个碳原子的烃基。当L是不含有任何碳原子的基团时,M基团不能含有 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OP}(\text{OR})_2$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 或 $-\text{OH}$ 基团。

[0083] 在一个实施方案中,I独立地选自如下结构:

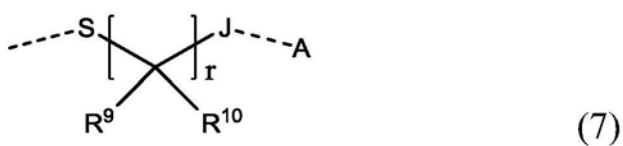


[0084]

[0085] 其中 $\text{R}^{14}$ 和 $\text{R}^{15}$ 独立地选自氢,具有1-20个碳原子的烷基、芳烷基或芳族线性或支化的单元,或碱金属或碱土金属的阴离子或过渡金属配合物; $\text{X}^-$ 独立地选自卤化物,羧酸盐,甲苯磺酸盐,磺酸盐,磷酸盐,邻苯二甲酸盐,酚盐,醇盐等,且t是选自1-16的整数;

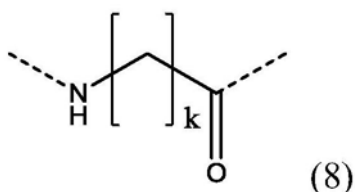
[0086] F是连接基团,选自具有1-16个碳原子且任选地含有杂原子的脂族、环脂族或芳族烃基。任选地F是使得A基团直接连接到式(3)中的羰基上的键。在一个实施方案中,F具有如下通式:

[0087]



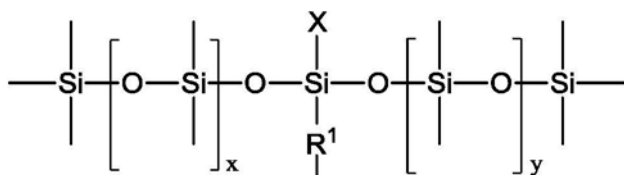
[0088] 其中r是选自0至约15的整数;S为独立地选自O、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{NR}^{11}$ 或硫的二价杂原子;J独立地选自官能团 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^{12}\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{OS}(\text{O})-$ 或 $-\text{P}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ;  $\text{R}^9$ 和 $\text{R}^{10}$ 独立地选自具有1至5个碳原子的烃基; $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{13}$ 独立地选自氢或具有1-5个碳原子的一价烃基。在一个实施例中,F具有以下的一般结构:

[0089]

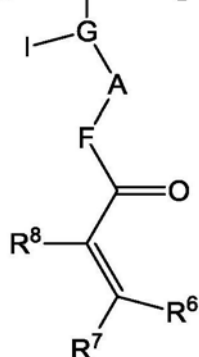


[0090] 其中k是0-5。

[0091] 在一个实施方案中,有机硅单体具有下式:



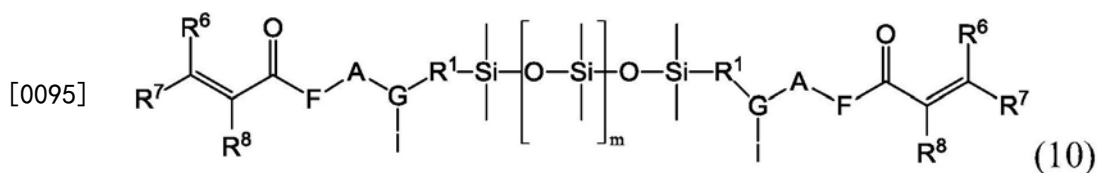
[0092]



(9)

[0093] 其中x和y是选自0-100的整数,且 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、A、F、G、I可为如本文所述的。X独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基,烷氧基,三甲氧基甲硅烷基,三甲基甲硅烷氧基,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_q\text{O-}$ , 其中q是选自0-100的整数。在一个实施方案中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基,包括但不限于甲基,乙基,丙基,丁基等。

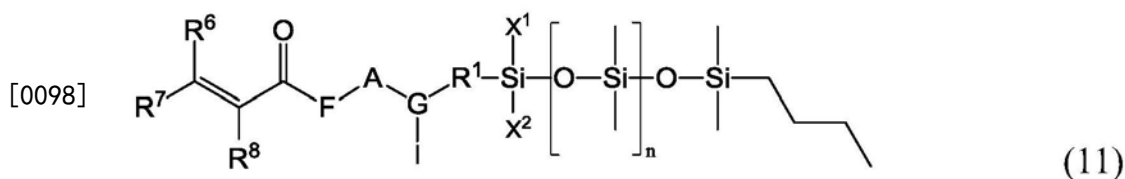
[0094] 在一个实施方案中,有机硅单体具有下式:



(10)

[0096] 其中m是选自0-200的整数,且 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、A、F、G和I为如本文所述的。在一个实施方案中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基,包括但不限于甲基,乙基,丙基,丁基等。

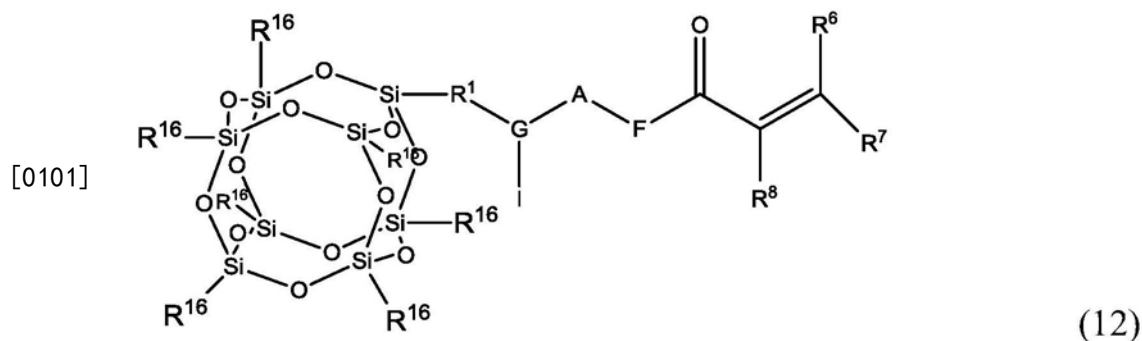
[0097] 在一个实施方案中,单体结构通过下式例示:



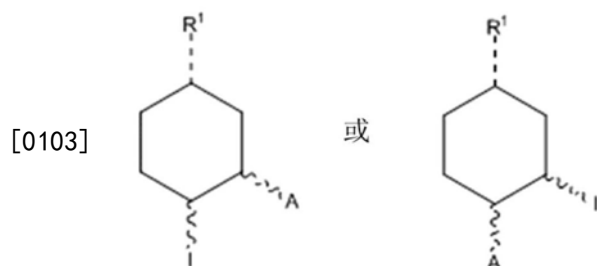
(11)

[0099] 其中n是选自0-200的整数,且 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、F、A、G和I为如本文所述的。在一个实施方案中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基,包括但不限于甲基,乙基,丙基,丁基等。

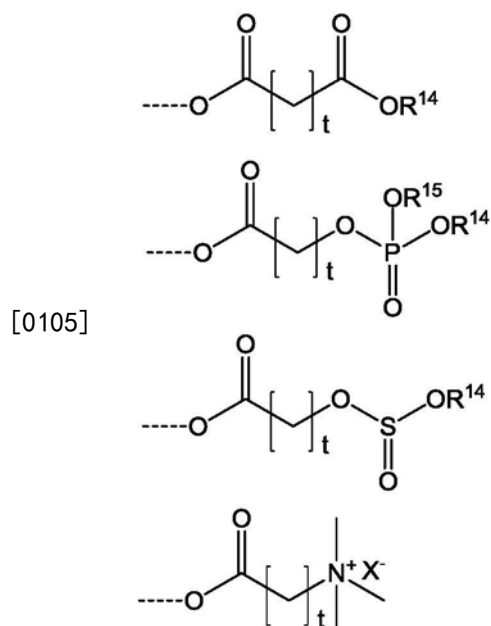
[0100] 在又一个实施方案中,单体结构通过下式例示:



[0102]  $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、F、A、G和I为如本文所述的。在一个实施方案中， $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 独立地选自线性或支化的烷基或芳烷基，包括但不限于甲基，乙基，丙基，丁基等。 $R^{16}$ 为具有1-40个碳原子、线性或支化的、任选地含有杂原子和羟基的一价烃基。G具有如下结构：



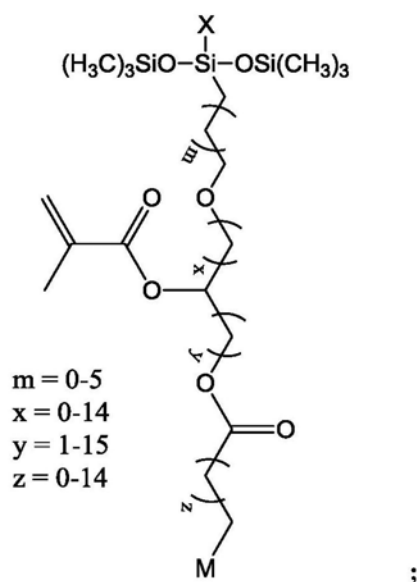
[0104] I独立地选自：



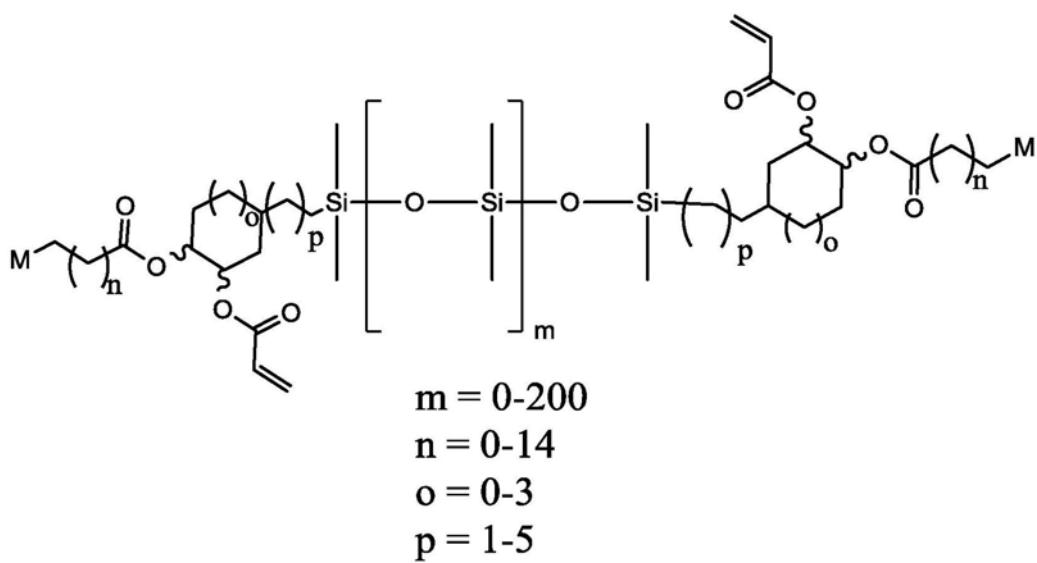
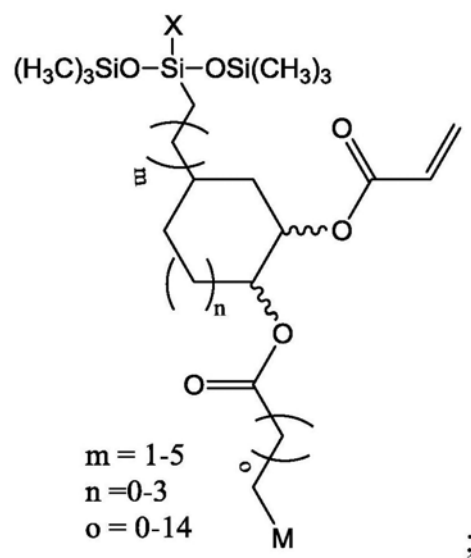
[0106] 其中 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 独立地选自氢，具有1-20个碳原子的烷基、芳烷基或芳族线性或支化的单元，或碱金属或碱土金属阴离子或过渡金属配合物； $X^-$ 独立地选自卤化物，羧酸盐，甲苯磺酸盐，磺酸盐，磷酸盐，邻苯二甲酸盐，酚盐，醇盐等，且 $t$ 是选自1-16的整数。在一个实施方案中，F是键且A是直接连接到羰基上。

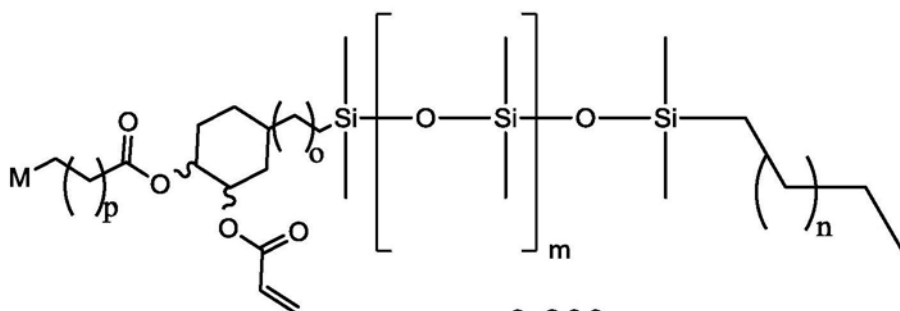
[0107] 合适的 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和有机硅化合物的实例包括但不限于，





[0108]





$$m = 0-200$$

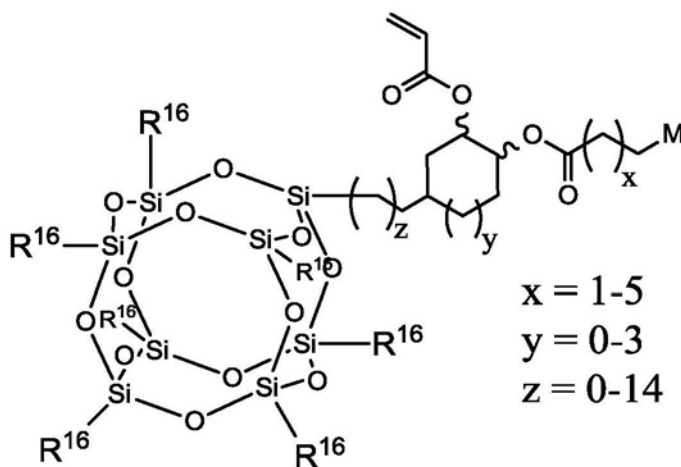
$$n = 0-13$$

$$o = 1-5$$

$$p = 0-14$$

;

[0109]

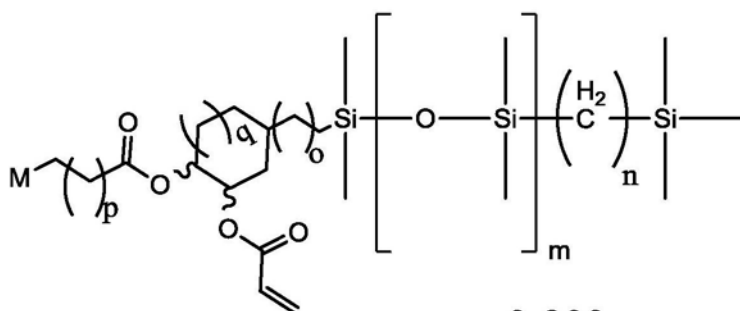


$$x = 1-5$$

$$y = 0-3$$

$$z = 0-14$$

;



$$m = 0-200$$

$$n = 1-4$$

$$o = 1-5$$

$$p = 0-14$$

$$q = 0-5$$

。

[0110] 其中M是独立地选自 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OR})_2$ 、 $-\text{OPo}(\text{OR})_2$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 和 $-\text{OH}$ 的离子基团，且R选自氢或具有1至10个碳原子的烷基； $\text{R}^{16}$ 是线性或支化的一价烷基，任选地含有一个或多个杂原子；X独立地选自含有1-16个碳原子的线性或支化的烷基，烷氧基，三甲氧基甲硅烷基，三甲基甲硅烷氧基，或 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_q\text{O}-$ ，其中q是选自0-100的整数。

[0111] 本主题还提供包含可形成水凝胶的本主题的 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和有机硅化合物的水凝胶

组合物。在一个实施方案中,水凝胶还可以包括可自由基聚合的有机单体、引发剂和任选的交联剂。在一个实施方案中,水凝胶组合物可进一步包含以约5重量%至约50重量%的水凝胶组合物的量存在的亲水性有机硅大分子单体。在另一个实施方案中,亲水性有机硅大分子单体与可自由基聚合的有机单体的比例为约1:100至约100:1,约1:50至约50:1,约1:10至约10:1,或约1:1。

[0112] 由式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物得到的有机硅水凝胶膜显示出高的氧渗透性,归因于相对于含硅基团 $\alpha,\beta$ -不饱和羰氧基或 $\alpha,\beta$ -不饱和羰基硫醇盐在环己基连接基团上的取代。虽然不被任何理论持有,环己基的反式1,3-取代被认为向含有本主题的单体的聚合物引入更多的随机性(熵),从而引入大的自由体积和更好的氧渗透性。本主题的化合物的离子官能团连同亲水性单体使得有机硅水凝胶膜具有足够量的水和足够小区域的含有机硅单元以提供不引起眼睛刺激、发红和其他角膜并发症的膜,这些症状可能起因于眼睛与高有机硅含量区域的直接接触,并因此限制镜片的使用至有限的佩戴期。

[0113] 具有式(1)的本主题的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物可以用来获得水吸收后具有所希望的物理强度和抗撕裂性的固化弹性体。式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物在生物医学设备,特别是在隐形眼镜中的使用,在以下部分中进一步描述。

[0114] 本主题还提供包含式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物和至少一种常规有机单体(也称为共聚单体)的有机硅-水凝胶组合物。该新型共聚物包含一种或多种式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物,其与2-链烯酸烷基酯、2-链烯酸环烷基酯、含乙烯基的芳基化合物、含乙烯基的芳烷基化合物和相对少的量的交联单体的一种或多种共聚合。通常,可制备含有20-80重量份的式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物和80-20重量份的具有合适性质的宽频谱的2-链烯酸酯、含乙烯基的芳基、含乙烯基的芳烷基单体的新型共聚物。在本主题的一个实施方案中,新型共聚物含有与70-45重量份的甲基丙烯酸 $C_1$ - $C_4$ 烷基酯和/或丙烯酸 $C_1$ - $C_4$ 烷基酯,和/或甲基丙烯酸环己酯和/或丙烯酸环己酯,优选地与少量的交联剂单体共聚合的30至55重量份的式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物。

[0115] 代表性和非限制性的共聚单体包括甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸2-乙基己酯,甲基丙烯酸环己酯,丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸2-羟基乙酯(HEMA),N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),甲基丙烯酸(MA),和二甲基丙烯酰胺(DMA),苯乙烯(乙烯基苯), $\alpha$ -甲基苯乙烯,N-乙烯基-己内酰胺,N-乙烯基-乙酰胺,N-乙烯基-甲酰胺,N-乙烯基-异丙基酰胺,乙烯基萘,乙烯基吡啶,乙烯基醇,含乙烯基有机硅,甲基丙烯酸3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙酯;甲基-二(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基甘油甲基丙烯酸酯;3-(三甲基甲硅烷基)丙基乙烯基碳酸酯;3-(乙烯基氧基羰基硫代)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]丙基乙烯基氨基甲酸酯;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]丙基乙烯基碳酸酯和它们的混合物。

[0116] 交联剂可以以基于总的单体至多5重量%或更高的量,期望为0.1-3重量%,并且优选至多2重量%的量存在。交联剂,包括它们的混合物,可以是含有至少两个可聚合的烯键的任何常规烯键式不饱和化合物。因此,可以使用丙烯酸、甲基丙烯酸或巴豆酸的亚烷基二醇和聚亚烷基二醇酯,和二乙烯基苯。交联剂的代表性和非限制性实例包括二丙烯酸乙二醇酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,丙二醇二丙烯酸酯,丙二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-丁二醇

二甲基丙烯酸酯,乙二醇二巴豆酸酯,二乙二醇二甲基丙烯酸酯,二乙二醇二丙烯酸酯,二丙二醇二甲基丙烯酸酯,二丙二醇二丙烯酸酯,三亚甲基二醇二丙烯酸酯,三乙二醇二甲基丙烯酸酯,三乙二醇二巴豆酸酯,四乙二醇二甲基丙烯酸酯,六乙二醇二甲基丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯,三丙二醇二甲基丙烯酸酯,四丙二醇二甲基丙烯酸酯,三丁二醇二甲基丙烯酸酯,四丁二醇二甲基丙烯酸酯,六亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯,八亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯,和十亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯。其他合适的交联剂包括甲基丙烯酸烯丙酯,二乙烯基苯,邻苯二甲酸二烯丙酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,酒石酸二烯丙酯,马来酸二烯丙酯,三烯丙基三聚氰胺,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,二乙烯基柠檬酸酯,富马酸二烯丙酯,二乙烯基砜,亚磷酸三烯丙酯,苯膦酸二烯丙酯,六氢化-1,3,5-三丙烯酰基三嗪,二乙烯基醚,和柠檬酸三烯丙酯。另外,作为交联剂有用的是含聚硅氧烷基的聚烯键式不饱和化合物如聚硅氧烷基双(烷基甘油丙烯酸酯)和聚硅氧烷基双(烷基甘油甲基丙烯酸酯)。

[0117] 具有式(1)的本主题的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物期望地与亲水性共聚单体在不需要任何均质溶剂下是易混合的,从而提供在贯穿单体-共聚单体组合物的整个范围内是透明的有机硅水凝胶。

[0118] 所述新型共聚物的高氧渗透性也是由于其硅氧烷含量。当当前主题描述的有机硅单体与本领域已知的硅氧烷和聚硅氧烷类似物一起使用时,水凝胶膜的氧渗透性可以扩大到170Dk单元。然而,新型共聚物中硅氧烷键的数目越大,在聚合物中不希望的斥水特性发展的倾向越大。在这种可能性事件中,可能希望在聚合混合物中包括亲水性单体诸如2-甲基丙烯酸羟乙酯,2-丙烯酸羟乙酯,N-乙烯基吡咯烷酮,N,N-二甲基丙烯酰胺连同其他共聚单体。

[0119] 在本主题的另一个实施方案中,聚合物可通过本领域中已知的方法形成有机硅-水凝胶膜。本主题的有机硅-水凝胶膜是柔软的、弹性的和高度透明的。由本发明的单体制成的有机硅-水凝胶膜相比于使用具有连接甲基丙烯酸酯化的有机硅聚醚链的线性烷基的单体制成的膜表现出更好的表面润湿性和足够的氧可渗透性。发现本发明的有机硅水凝胶膜与水具有100°-25°范围的动态前进接触角,60°-15°范围的后退接触角,其可以根据聚醚或硅氧烷的分子量而变化。接触角也可以在限定的范围通过添加润湿剂如聚(乙烯基吡咯烷酮),聚(乙烯醇)和羟烷基纤维素等而变化。

[0120] 聚合可以在常规条件下进行。因此,例如,聚合可以特别在20°C-80°C并且更特别地在25°C-45°C下进行。聚合可以使用基于可聚合单体的总重量计0.05%至1%浓度范围的催化地显著量的自由基催化剂的进行。代表性的和非限制性的自由基催化剂包括过辛酸叔丁酯,过氧化苯甲酰,过碳酸异丙酯,过氧化2,4-二氯苯甲酰,过氧化甲乙酮,氢过氧化异丙苯和过氧化二枯基。可以使用的另外的自由基聚合引发剂包括但不限于,双(叔丁基环己基)-过氧二碳酸酯、偶氮二异丁腈和偶氮双二甲基戊腈。照射紫外光、 $\gamma$ 射线以及高能辐射如用钴60辐射可用于聚合单体。

[0121] 本主题的共聚物是吸收10重量%至60重量%的水的澄清聚合物(没有来自差混溶性的雾度),显示出优异的表面润湿性和有效的氧渗透性,所有这些时佩戴镜片时对于更好的舒适性和人类角膜的良好健康是必要的。本主题还提供了由要求保护的主题的有机硅-水凝胶膜制得的隐形眼镜。由本发明主题的有机硅-水凝胶膜制备的隐形眼镜不需要任何昂贵的二次处理,如等离子体氧化或等离子体涂覆,或内部润湿剂以提高润湿性。即,不需

要二次处理的由本发明主题的有机硅-水凝胶膜制备的隐形眼镜是柔软的,弹性的,并且固有力地可湿的并呈现高的氧渗透性。

[0122] 本主题还涉及通过式(1)的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物与其它活化的含碳-碳双键的单体和交联剂反应形成的共聚物。这些共聚物是由一种或多种式(1)的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物和至少一种其他适用于在有机硅水凝胶中使用的亲水性不饱和有机单体制得。这些亲水性不饱和有机单体包括代表性和非限制性的实例N,N-二甲基丙烯酰胺、2-羟基-乙基-甲基丙烯酸酯(HEMA)、N-乙基吡咯烷酮和甲基丙烯酸。在这样的共聚物中,式(1)的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物与其它活化的含碳-碳双键的单体的共聚比(copolymer ratio)是1:100至100:1,优选1:20至20:1,更优为1:2至2:1。

[0123] 在一个具体的实施方案中,共聚物由基于式(1)的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物、二甲基丙烯酰胺、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-乙基吡咯烷酮和乙二醇二甲基丙烯酸酯的总重量,40至60重量%式(1)的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物,20至30重量%的二甲基丙烯酰胺,15至25重量%的2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯,1至10重量%的N-乙基吡咯烷酮(pyroline)和0.1至3重量%的乙二醇二甲基丙烯酸酯制备。

[0124] 为了使用本主题的单体形成共聚物,混合所期望的单体,并通过已知的热或UV固化技术,使用过氧化物或光引发剂在交联剂存在下将所得混合物进行聚合和固化,以形成透明膜。当羟甲基苯丙酮和二酰基氧化膦被用作光引发剂且紫外线辐射具有365nm的波长时,水凝胶膜在紫外线辐射的20-60秒内固化。在形成共聚物的聚合前添加至单体混合物以产生名为制剂或配方的混合物的单体可以是单体或预聚物。“预聚物”是具有可聚合基团的中等分子量的反应中间体聚合物。

[0125] 本主题的共聚物形成澄清、透明的均质单一相溶液,其可直接固化而不使用任何额外的均化溶剂。式(1)的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物与亲水性水凝胶单体是易混溶的。对于本发明的单体,根据Fedors法(Robert F.Fedors, Polymer Engineering and Science, Feb.1974, vol.14, No.2)计算的溶解度参值范围为从约16.5至约19(J/mol)<sup>1/2</sup>,它比有机硅单体例如TRIS更接近常规水凝胶单体(如HEMA、NVP和DMA)的溶解度参数值。如果本发明的单体和亲水性共聚单体之间的溶解度参数之差小于约7.3(J/mol)<sup>1/2</sup>则实现可混溶性。

[0126] 在本主题的另一个实施方案中,聚合物可通过本领域中已知的方法形成有机硅-水凝胶膜。本主题的有机硅-水凝胶膜是柔软的、弹性的和高度透明的。发现本发明的有机硅水凝胶膜与水具有80°至30°范围的动态前进接触角,吸收约10至60重量%的水,这可根据在制备有机硅-水凝胶膜中使用的其他亲水性不饱和有机单体而变化。还发现制备的有机硅水凝胶具有对于隐形眼镜应用所需的良好机械性能(如低模量和高撕裂强度)。

[0127] 常规的有机硅-水凝胶膜通常通过在约10至40重量%的溶剂存在下固化疏水性有机硅单体和亲水性水凝胶单体的混合物制备,因为它们相互不相容。然而,在当前的主题中,式(1)的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物一般与常规亲水性水凝胶单体(如HEMA, NVP和DMA)混溶,并且可以形成适于不使用任何溶剂制备有机硅-水凝胶膜的均匀溶液。更具体地,本主题的接近100%的硅氧烷单体单独可以用于使用适当的模具制备稳定的水凝胶膜,这对于使用连接三硅氧烷聚醚甲基丙烯酸酯的线性烷基是不可能的。

[0128] 在本主题中,所得的聚合物组合物可以通过本领域中已知的方法形成有机硅-水凝胶膜。因此,本主题还涉及由本主题的均聚或共聚物制备的隐形眼镜。本主题的单体/聚

合物可通过旋转浇铸 (spincasting) 工艺,如在美国专利号3,408,429和3,496,254中公开的,铸塑工艺,如在美国专利号4,084,459和4,197,266中公开的,它们的组合,或者用于制造隐形眼镜的任何其他已知方法制成隐形眼镜。

[0129] 聚合可以在纺丝模具中进行,或在对应于所需的隐形眼镜形状的固定模具中进行。镜片根据情况的要求可以进一步进行机械精加工。聚合也可以在适当的模具或容器中进行以形成纽扣、盘或棒状,其然后可以被处理(例如,通过车床或激光的切割或抛光),以得到具有所需形状的隐形眼镜。

[0130] 由本主题所得聚合物制造的隐形眼镜的相对柔软度或硬度可以变化。通常,随着式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物相对于在制备聚合物中使用的其他单体的比例增加,材料的柔软度增加。

[0131] 本主题的共聚物也可以含有添加剂或共聚单体形式的紫外线吸收剂、颜料和着色剂。

[0132] 本主题的有机硅-水凝胶表现出高的氧输送与表面可润湿性能。根据本主题所用的单体和预聚物易于聚合形成三维网络,其允许氧气的输送以及改善的润湿性与所需机械性能和光学透明度。当配制不同硅氧烷体系的组合时,本发明的水凝胶膜的氧渗透性可以进一步扩大到300Dk单元。

[0133] 所述膜的具体用途包括眼内隐形眼镜,人工角膜和软的一次性长戴隐形眼镜或作为生物医学设备的涂层,或它们的任何部分。其他用途可包括在纺织、造纸、皮革、个人护理、健康护理、家庭护理、涂料、油漆或种子处理剂中的成膜添加剂。

[0134] 在本主题的一个方面,聚合物可以是均聚物或共聚物。均聚物和共聚物可以制备为乳液、水性分散体、溶液、胶乳粒子或100%活性组分。乳液可以通过在水和乳化剂存在下的自由基聚合制备。这些由本主题的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物制得的均聚物、共聚物、水性分散液、溶液、乳液和胶乳粒子可以用作个人护理制剂,包括皮肤护理、头发护理和指甲护理,如口红、睫毛膏、基础物(foundations)、洗液、面霜、洗发剂、调节剂和指甲油中的成分,以提高它们的知觉(ware)、触觉特性和应用的舒适性。由本主题的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物制得的均聚物、共聚物、乳液、水性分散体、溶液和胶乳粒子可用在纺织品和纤维处理应用中以赋予天然和合成纤维光滑、柔软感和润湿性。最后,所述均聚物、共聚物、乳液、水性分散体、溶液和胶乳粒子可掺入用于金属、塑料、木材和纸的涂料制剂,如清漆、乳胶漆和屋面组合物。

[0135] 在本主题的另一个实施方案中,式(1)的 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物和由其制得的共聚物的其他具体应用是作为添加剂或树脂用于涂料和粘合剂。含本主题的添加剂或共聚物的涂料可表现出许多优越的性能,包括低表面能,滑、柔软手感、流动和流平性、耐水性和脱模性质。这些特能在用于图形、纺织品、塑料、木材、建筑、汽车、金属和压敏粘合剂应用的涂料中是特别感兴趣的。含有可聚合 $\alpha,\beta$ -不饱和酰胺基的含硅单体的单官能度防止聚合物合成过程中过度的粘度增加。含有本主题的式(1)的新型 $\alpha,\beta$ -不饱和有机硅化合物和由其制得的共聚物的涂料可以包括粉末涂料、转化涂料、钝化涂料、底漆、高固体涂料、水性涂料、溶剂型涂料、电泳涂料(e-coatings)、硬涂料等。以下实施例仅是说明性的并且不应被解释为限制本主题。所有的份数和百分数均以重量计,所有的温度均为摄氏度,除非另有明确说明。

## 实施例

[0136] 使用下面方法评估有机硅-水凝胶膜的镜片性能。

[0137] 平衡水含量:

[0138] 将膜浸入pH值为6.5-8.5的缓冲液(基于离子类型选择)中48小时。然后使用棉薄纸(lintless tissue paper)轻轻擦去表面水。精确称量含水膜重量,然后在固含量分析仪中,在150℃下干燥15分钟,并再次称重干重。使用下列公式基于重量变化计算水含量。

含水镜片的重量 - 干镜片的重量

[0139]  $\% \text{ 水含量} = \frac{\text{含水镜片的重量} - \text{干镜片的重量}}{\text{干镜片的重量}} \times 100\%$

含水镜片的重量

[0140] 水润湿性:

[0141] 根据如下方法测量水润湿性:Neumann AW,Godd RJ,测量接触角的技术,在Good RJ,Stromberg RR,Editors.Surface and Colloid science—Experimental methods, vol.11.New York:Plenum Publishing;(1979),pp.31-61中。

[0142] 膜表面的水润湿性是通过使用Tracker TECLIS测角仪测量接触角评估。在静态接触角的方法中,湿膜首先用棉薄纸加压,然后在表面上放一滴水。使用测角仪测量接触角。较小的接触角值表示膜较大程度的亲水性或更好的表面润湿性。

[0143] 氧渗透性(Dk):

[0144] 这些样品的氧渗透性(DK)使用极谱法技术按照ISO 9913标准方法进行测量。将膜夹入渗透池中,供体室充满氧饱和的PBS(磷酸盐缓冲盐水)。监测氧在受体池的浓度,并绘制为时间的函数曲线,渗透性由曲线的初始斜率确定。

[0145] 氧渗透性,也称为Dk值,其可以用Barrer来表示,其中1Barrer= $10^{-11}(\text{cm}^3\text{O}_2)\text{cm cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{mmHg}^{-1}$ ,其中( $\text{cm}^3\text{O}_2$ )是在标准温度和压力下氧的量,其中cm表示材料的厚度和 $\text{cm}^{-2}$ 是材料的表面积的倒数或 $3.348 \times 10^{-19}\text{kmol m}/(\text{m}^2\text{s Pa})$ 。水的Dk是80Barrer。

[0146] 模量:

[0147] 含水膜的杨氏模量使用Instron拉伸试验机进行测量。将湿样品切成6cm x 0.8cm的长条,用50N的负载传感器(load cell)和10毫米/分钟的十字头速度测量机械性能。由应力-应变曲线的初始斜率确定模量。模量直接与材料的柔软度相关。模量越低,材料越软。

[0148] 折射率:

[0149] 根据ASTM D1218,烃液体的折射率和折射分散度的标准测试方法,在20℃下测量折射率。

[0150] 密度:

[0151] 根据ASTM D891-09,液体化工原料的比重、外观方法,在20℃下测量密度。

[0152] 实施例1-7:

[0153] 实施例1:4-(2-(丙烯酰氧基)-4-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)环己基)氧-4-氧杂丁酸的合成。

[0154] 向装备有搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的圆底烧瓶中加入乙烯基环己基环氧基官能化的三硅氧烷100g和甲苯,将反应混合物加热到70-75℃。此时加入催化量的异丙氧基

钛和2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基,将反应混合物进一步加热到90℃。将21g丙烯酸逐渐加入到反应混合物中。完成后,使反应混合物经过Dowex-WBA树脂以除去未反应的丙烯酸。将产物用活性炭脱色并通过C盐(celite)床过滤。将滤液真空汽提,得到浅黄色产物,5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)-2-羟基环己基丙烯酸酯。

[0155] 将50g 5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)-2-羟基环己基丙烯酸酯和18g甲苯和琥珀酸酐进一步加入到装备有搅拌棒、回流冷凝器和氮气入口的圆底烧瓶中。向其加入三乙胺和氢醌分别作为催化剂和自由基清除剂,并将反应混合物加热至60-65℃。完成后,将产物真空汽提,再溶解于氯仿中,并用盐水溶液洗涤。使有机相经过Tulsion T66-MP树脂以除去痕量三乙胺并用活性炭脱色。除去炭后浓缩有机层,得到浅黄色粘性产物。

[0156] 实施例2: 4-(((2-(丙烯酰氧基)-5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)环己基)氧)-4-氧代丁-2-烯酸的合成。

[0157] 将50g 5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)-2-羟基环己基丙烯酸酯和18g甲苯和马来酸酐进一步加入到装备有搅拌棒、回流冷凝器和氮气入口的圆底烧瓶中。向其加入三乙胺和氢醌分别作为催化剂和自由基清除剂,并将反应混合物加热至60-65℃。完成后,将产物真空汽提,再溶解于氯仿中,并用盐水溶液洗涤。使有机相经过Tulsion T66-MP树脂以除去痕量三乙胺并用活性炭脱色。除去炭后浓缩有机层,得到浅黄色粘性产物。

[0158] 实施例3: 3-(((2-(丙烯酰氧基)-5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)环己基)氧)羰基)丁-3-烯酸的合成。

[0159] 将50g 5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)-2-羟基环己基丙烯酸酯和甲苯加入到装备有搅拌棒、回流冷凝器和氮气入口的圆底烧瓶中。向其加入三乙胺和氢醌分别作为催化剂和自由基清除剂,并将反应混合物加热至60-65℃。向其逐步加入20g衣康酸酐。完成后,将产物真空汽提,再溶解于氯仿中,并用盐水溶液洗涤。使有机相经过Tulsion T66-MP树脂以除去痕量三乙胺并用活性炭脱色。除去炭后浓缩有机层,得到浅黄色粘性产物。

[0160] 实施例4: 4-((5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)-2-(2-甲基丙烯酰胺基乙酸基)环己基)氧)-4-氧代丁酸的合成。

[0161] 向装备有搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的圆底烧瓶中加入25g乙烯基环己基环氧基官能化的三硅氧烷、甲乙酮和TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基),将反应混合物加热到75-80℃。此时加入少许甘氨酸甲基丙烯酸酯和催化量的异丙氧基钛,将反应混合物进一步加热到80℃。将10g甘氨酸甲基丙烯酸酯逐渐加入到反应混合物中。完成后,将产物分离,再溶解于乙酸乙酯中,用盐水洗涤有机层。浓缩有机层,得到浅黄色产物,4-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)-羟基环己基2-甲基丙烯酰胺基乙酸酯。

[0162] 将15g 4-(2-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷-3-基)乙基)-2-羟基环己基2-甲基丙烯酰胺基乙酸酯和4.6g甲苯和琥珀酸酐进一步加入到装备有搅拌棒、回流冷凝器和氮气入口的圆底烧瓶中。向其加入三乙胺和氢醌分别作为催化剂和自由基清除剂,并将反应混合物加热至60-65℃。完成后,将产物真空汽提,再溶解于氯仿中,并用盐水溶液洗涤。使有机相经过Tulsion T66-MP树脂以除去痕量三乙胺并用活性炭脱色。除去炭后浓缩有机



层,得到浅黄色粘性产物。

[0163] 实施例5:双(4-((2-(丙烯酰氧基)-4-乙基环己基)氧)-4-氧代丁酸)官能化的聚二甲基硅氧烷的合成

[0164] 向装备有搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的圆底烧瓶中加入15g 4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物,并加热至70-75℃。此时加入催化量的二甲苯中的铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷多元溶液,Pt~2%,将反应混合物进一步加热至90℃。将100g双氢化物官能化的聚二甲基硅氧烷逐滴加入到反应混合物中。反应完成后,将反应混合物冷却至70-75℃,并加入100mL甲苯和催化量的异丙氧基钛和TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基),并将反应混合物进一步加热到90-95℃。向该反应混合物,历时两小时逐滴加入9.5g的丙烯酸。使用<sup>1</sup>H-NMR光谱监测反应。反应完成后,将反应混合物冷却至75℃并加入13g琥珀酸酐、14g三乙胺和300ppm氢醌。使用<sup>1</sup>H-NMR光谱监测反应。完成后,将产物真空汽提,再溶解于二氯甲烷中,并用盐水溶液洗涤。使有机相经过Tulsion T66-MP树脂以除去痕量三乙胺并用活性炭脱色。经过C盐柱过滤有机层以除去炭,然后连同Dowex WBA树脂一起被搅拌以除去痕量丙烯酸。再过滤有机相并将其浓缩,得到浅黄色粘性产物。

[0165] 实施例6:4-((2-(丙烯酰氧基)-4-乙基环己基)氧)-4-氧代丁酸)官能化的聚二甲基硅氧烷的合成

[0166] 向装备有搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的圆底烧瓶中加入1.6g 4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物,并加热至70-75℃。此时加入催化量的二甲苯中的铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷多元溶液(Pt约2%),将反应混合物进一步加热至90℃。将10g单氢化物官能化的聚二甲基硅氧烷逐滴加入到反应混合物中。反应完成后,将反应混合物冷却至70-75℃,并加入20mL甲苯和催化量的异丙氧基钛和TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基),并将反应混合物进一步加热到90-95℃。向该反应混合物,历时两小时逐滴加入1.7g的丙烯酸。使用<sup>1</sup>H-NMR光谱监测反应。反应完成后,再次将反应混合物冷却至75℃并加入2.5g琥珀酸酐、2.5g三乙胺和300ppm氢醌。使用<sup>1</sup>H-NMR光谱监测反应。完成后,将产物真空汽提,再溶解于二氯甲烷中,并用热盐水溶液洗涤。使有机相经过Tulsion T66-MP树脂以除去痕量三乙胺并用活性炭脱色。经过C盐柱过滤有机层以除去炭,然后连同Dowex WBA树脂一起被搅拌以除去痕量丙烯酸。进一步过滤有机相并浓缩,得到浅黄色粘性产物。

[0167] 实施例7:4-((2-(丙烯酰氧基)-4-乙基环己基)氧)-4-氧代丁酸)官能化的聚倍半硅氧烷(POSS)的合成

[0168] 向装备有搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的圆底烧瓶中加入20g环氧环己基异丁基POSS和40g甲苯。将反应混合物加热至70-75℃并加入催化量的异丙氧基钛和TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基)。将反应混合物进一步加热到90-95℃,并逐滴加入3.4g的丙烯酸。使用<sup>1</sup>H-NMR光谱监测反应。反应完成后,将反应混合物冷却至70-75℃并加入2.7g琥珀酸酐、2.6g三乙胺和300ppm氢醌。

[0169] 使用<sup>1</sup>H-NMR光谱监测反应。完成后,将最终产物真空汽提,再溶解于二氯甲烷中,并用热盐水溶液洗涤。使有机相经过Tulsion T66-MP树脂以除去痕量三乙胺并用活性炭脱色。经过C盐柱过滤有机层以除去炭,然后连同Dowex WBA树脂一起被搅拌以除去痕量丙烯酸。进一步过滤有机相并浓缩,得到浅黄色粘性产物。

[0170] 水凝胶膜的实施例

[0171] 使用在实施例1~7中所述的按配方配制的单体以及其他有机单体例如2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)、N-乙烯基吡咯烷酮和交联剂例如二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)或先前描述的ABA型硅氧烷(含有约45-52个二甲基甲硅烷氧基单元)聚醚(总共约22个EO单元)二甲基丙烯酸酯大分子单体(参考W02013/142062)制备所选水凝胶膜。在制剂中使用的其他添加剂是聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。该膜使用2-羟基-2-甲基苯丙酮作为自由基引发剂(0.5重量%)固化。将所得澄清、均匀溶液倒入PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)中至1mm的测量间隙。该制剂通过暴露于105mW/cm<sup>2</sup>的紫外线照射20-60秒固化。对膜的平衡水含量,水润湿性,氧渗透性和模量进行评价,如表1所列。

[0172] 表1:水凝胶制剂和表征数据

[0173]

成分(Wt.%)	膜 1	膜 2	膜 3	膜 4	膜 5	膜 6	膜 7	膜 8	膜 9	膜 10
实施例 1	49.5	49.5	69	69	49.8		49.8		37.1	
实施例 5						49.8	19.9	19.9		
实施例 6								49.8	37.1	
实施例 7										24.6
NVP	4.95	24.8								
DMA	19.8	24.8	29.5	26.6	29.8	49.8	29.8	29.8	24.8	49.2
HEMA	24.8									
PVP				2.9						
ABA-D45 硅氧烷 大分子单体					19.9					

[0174]

EGDMA	0.49	0.49	0.98	0.98					0.49	0.98
UV 引发剂	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
2-丙醇										24.6
光学外观	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清
模量(MPa)	0.4	0.9	0.9	0.6	0.7	1.8	1.6	1.3	1.2	2.0
水含量(wt.%)	25	66	65	62	56	56	54	45	56	78
接触角(度)	45	15	20	30	20	58	54	50	35	40

[0175] 这些 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和有机硅化合物可用于制备聚合物和含有所述聚合物的吸水性的、氧可渗透的有机硅-水凝胶膜,其可被制造成生物医学设备,尤其是延长佩戴的软隐形眼镜。

[0176] 虽然以上描述包含许多细节,然而这些细节不应被解释为对本主题的范围的限制,而仅仅是作为其优选实施方案的示例。本领域的技术人员将预想在所附权利要求限定的本主题的范围和精神内的许多其他可能的变体。