[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F283/12
C08L 21/00 C08L 9/00
C08G 77/442 G02B 1/04

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95197183.2

[43]公开日 1998年1月28日

[11] 公开号 CN 1171798A

[22]申请日 95.12.27

[30]优先权

[32]94.12.30[33]CH[31]3967/94-8

[32]94.12.30[33]CH[31]3968/94-0

[86]国际申请 PCT/CH95/00308 95.12.27

[87]国际公布 WO96/20964 德 96.7.11

[85]进入国家阶段日期 97.6.28

[71]申请人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 P·查布里克 D·洛曼

[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 黄泽雄

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含硅氧烷的网

[57]摘要

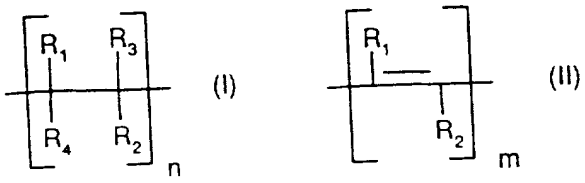
本发明描述了一种交联聚合物，是由一高度不饱和的聚合物（a）和具有末端或悬垂端的氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）的聚合产物构成的，其中仍保留有许多不饱和的碳-碳键，必要时至少一乙烯基的单体接枝在其上；制备交联聚合物的方法；全部或主要由这种交联聚合物组成的模制体，特别是隐形眼镜，生物医学的用品或人造角膜；另外交联聚合物涂层模制体表面的应用。

权 利 要 求 书

1.交联产物，通过不饱和的聚合物（a）和含氢化硅烷基的聚硅氧烷的反应得到。

2.接枝共聚物，通过交联产物与亲水的或疏水的单体的反应得到，其中交联产物是通过不饱和的聚合物（a）与含氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）的反应得到的。

3.按照权利要求1或2的交联聚合物，其中不饱和的聚合物（a）是一含有自身重复的单元的化合物，该单元选自式（I）和（II）的单元，

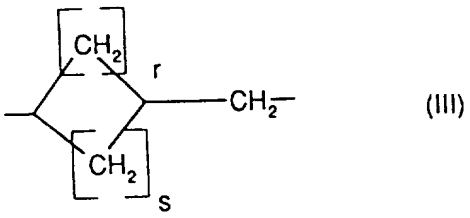


其中 R_1 为氢，烷基或三烷基－甲硅烷基；

R_2 为烷基，它是未取代的或通过烷氧基，烷氧基羰基，羟基，羟基羰基，卤素或芳基取代的；链烯基，它是未取代的或通过烷氧基，烷氧基羰基，羟基羰基，卤素或芳基取代的；或炔基，是未取代的或通过烷氧基，烷氧基羰基，羟基羰基，卤素或芳基取代的；

R_3 和 R_4 相互独立地为氢或烷基；

或 R_2 和 R_3 一起为 $-(CH_2)_q-$，其中 q 为3至5的一个整数，或 R_2 和 R_3 一起为式（III）的二价基，

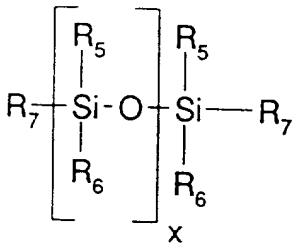


其中 r 和 s 相互独立地为1至3的一个整数；

R_3 和 R_4 一起为 $-(CH_2)_p-$，其中 p 为3至5的一个整数；n 和 m

相互独立地为10至100000的一个整数;并n和m的总和为10至100000的一个整数。

4.按照权利要求1或2的聚合物，其中含氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）为式（IV）化合物，



(IV)

式中下标x为1至1000；和

基R_5，R_6和R_7相互独立地为氢，烷基，烷氧基，苯基或含氟的低级烷基，附加条件是，在式（IV）化合物中基R_5，R_6和R_7至少二个基为氢。

5.按照权利要求3的聚合物，其中不饱和的聚合物（a）含有自身重复的单元，这种单元是选自式（I）和（II）的单元，式中R_1，R_3和R_4为氢和R_2为低级链烯基或通过卤素取代的低级链烯基。

6.按照权利要求3的聚合物，其中不饱和的聚合物（a）含有自身重复的单元，这种单元是选自式（I）和（II）的单元，式中R_1，R_3和R_4为氢和R_2为具有直至4个C－原子的低级链烯基。

7.按照权利要求3的聚合物，其中不饱和的聚合物（a）含有式（I）自身重复的单元，式中R_1，R_3和R_4为氢和R_2为具有直至4个C－原子的低级链烯基。

8.按照权利要求3的聚合物，其中不饱和的聚合物（a）含有式（II）自身重复的单元，式中R_1为三低级烷基甲硅烷基和R_2为低级烷基。

9.按照权利要求3的聚合物，其中不饱和的聚合物（a）含有式（I）和（II）交错地自身重复的单元，式中R_1，R_3和R_4为氢和R_2为具有直至4个C－原子的低级烷基或低级链烯基。

10.按照权利要求3的聚合物，其中不饱和的聚合物（a）是选自间同立构的聚－1，2－丁二烯，聚－1，4－丁二烯和聚异戊二烯。

11.按照权利要求4的聚合物，其中聚硅氧烷（b）为式（IV）化合物和基R_5，R_6和R_7相互独立地为氢，烷基，烷氧基，苯基或含氟的低级烷基，其中基R_5，R_6和R_7最高约20％为氢。

12.按照权利要求4的聚合物，其中聚硅氧烷（b）为式（IV）化合物和基R_5，R_6和R_7相互独立地为氢，烷基，烷氧基，苯基或含氟的低级烷基和其中基R_5，R_6和R_7的正好二个为氢。

13.按照权利要求12的聚合物，其中两个基R_7为氢。

14.按照权利要求4的聚合物，其中聚硅氧烷（b）为式（IV）的化合物，二个硅－氢键是位于末端并基R_5和R_6为烷基，含氟的低级烷基或苯基，特别是低级烷基，如甲基或乙基，或苯基。

15.按照权利要求14的聚合物，其中基R_5和R_6为具有直至8个碳原子的低级烷基和特别是为甲基。

16.按照权利要求4的聚合物，其中聚硅氧烷（b）为式（IV）的化合物，并基R_5，R_6和R_7为氢，含氟的低级烷基，烷基或苯基，特别是氢，低级烷基，如甲基或乙基，或苯基，附加条件是，基R_5，R_6和R_7的至少二个和优选最多20％的R_5，R_6和R_7基为氢。

17.按照权利要求4的聚合物，其中x为1至500，优选为1至200或1至100并特别优选2至85。

18.按照权利要求3的聚合物，其中不饱和的聚合物（a）是选自聚合的共轭的脂族或脂环的共轭二烯烃，它是例如通过卤素或低级烷基取代的；选自炔或二炔聚合物，它是未取代的或通过低级烷基或三甲基甲硅烷基取代的；选自共轭二烯与亲水的或疏水的乙烯基单体的共聚物；另外选自提到化合物的部分氢化的衍生物。

19.按照权利要求2的聚合物，其中疏水的乙烯基单体是选自C_1－C_{18}－烷基－和C_3－C_{18}－环烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，C_3－C_{18}－烷基丙烯酰胺和－甲基丙烯酰胺，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙烯基－C_1－C_{18}－链烷酸酯，C_2－C_{18}－链烯烃，C_2－C_{18}－卤代链烯烃，苯乙烯，低级烷基苯乙烯，低级烷基乙烯基醚，C_2－C_{10}－全氟烷基－丙烯

酸酯和丙烯酸甲酯或相应部分氟化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，C_3－C_{12}－全氟烷基－乙基－硫羰基氨基乙基－丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，丙烯氧基和甲基丙烯氧基烷基硅氧烷，N－乙烯基咔唑，马来酸，富马酸，衣康酸，中康酸等的C_1－C_{12}－烷基酯。

20.按照权利要求2的聚合物，其中亲水的乙烯基单体是选自通过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，通过羟基取代的低级烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，通过羟基取代的低级烷基乙烯基醚，乙烯基磺酸钠，苯乙烯磺酸钠，2－丙烯酰胺基－2－甲基丙烷磺酸，N－乙烯基吡咯，N－乙烯基－2－吡咯烷酮，2－和4－乙烯基吡啶，乙烯基不饱和的具有总共3至5个碳原子的羧酸，氨基低级烷基－（其中“氨基”概念也包括季铵），单低级烷基氨基－低级烷基－和二低级烷基氨基－低级烷基－丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，丙烯醇等。

21.模制体，特别是隐形眼镜，它主要或完全由按照权利要求1的本发明交联产物或按照权利要求2的本发明接枝聚合物所组成。

22.按照权利要求1或2的聚合物在制备模制体，特别是隐形眼镜中的用途。

23.按照权利要求1或2的聚合物用于涂层基质例如玻璃，陶瓷，金属或涂层聚合物基层，例如眼科可用的产品的用途。

24.按照权利要求1或2的聚合物作为角膜植入物或人造角膜的用途。

说　　明　　书

含硅氧烷的网

本发明描述了一种交联的聚合物，它是由高度不饱和的聚合物（a）和末端或悬垂端为氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）的一种聚合产物构成的，其中还保留有很多不饱和的碳－碳键，其上必要时至少接枝一乙烯基单体；制备交联聚合物的方法；全部或主要由这种交联聚合物组成的模制体，特别是隐形眼镜，生物医学物品或人造角膜；另外用于模制体表面涂层的交联聚合物的应用。

聚硅氧烷－（甲基）丙烯酸酯共聚物（例如通过光聚合交联）时常显示出相分离。此外在缓冲的生理盐水溶液中压煮时，这种物质基于其相对高的酯基含量常常是不够稳定的。另外这种物质（例如在植入体中）在生理条件下显示出长期稳定性不足并可特别容易为酶所分解。

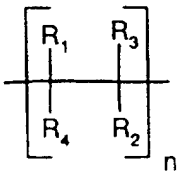
现应解决的任务是：提供一种高渗透氧的物质，它具有突出的机械的和光学的性能，但没有容易分解的键。除已提到的性能外这种物质也应显示出好的贮存稳定性，好的生物相容性及好的在缓冲生理食盐溶液中的可压煮性。

此问题已得到解决，方法是使未饱和的聚合物（a）与聚硅氧烷（b）交联并在任选的第二步骤中根据需要与一乙烯基单体接枝共聚合。

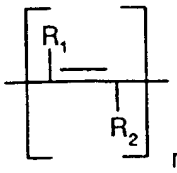
因此本发明的主题是一交联产物，是通过不饱和的聚合物（a）与含氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）的反应得到的。

另外本发明涉及一接枝共聚物，是通过交联产物与一亲水的或疏水的乙烯基单体反应得到的，其中交联产物是通过不饱和聚合物（a）与含有氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）反应得到的。

在本发明的范围内不饱和聚合物（a）优选是含有自身重复单元的化合物，该单元是选自式（I）和（II）单元，



(I)



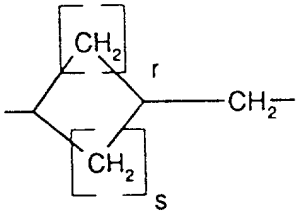
(II)

其中 R_1 是氢，烷基或三烷基－甲硅烷基；

R_2 是烷基，该烷基是未取代的或通过烷氧基，烷氧基羰基，羟基，羟基羰基，卤素或芳基取代的；链烯基，该链烯基是未取代的或通过烷氧基，烷氧基羰基，羟基羰基，卤素或芳基取代的；或炔基，该炔基是未取代的或通过烷氧基，烷氧基羰基，羟基羰基，卤素或芳基取代的；

R_3 和 R_4 相互独立地是氢或烷基；

R_2 和 R_3 一起为 $-(CH_2)_q-$，其中 q 为 3 至 5 的一个整数，或 R_2 和 R_3 一起为式（III）的二价基，



(III)

其中 r 和 s 相互独立地是 1 至 3 的一个整数；

R_3 和 R_4 一起为 $-(CH_2)_p-$，其中 p 为 3 至 5 的一个整数；n 和 m 相互独立地为 10 至 100000 的一个整数；n 和 m 总和同样为 10 至 100000 的一个整数。

不饱和聚合物（a）（它含有自身重复的式（I）和/或（II）的单元）典型地通过 R_1、R_2、R_3 或 R_4 的一个基封端。

在式（I）和/或（II）单元中的基 R_1、R_2、R_3 和 R_4 优选按下述情况选择：所有片段的至少 20 %具有至少各一个不饱和的碳－碳键。

R_1 优选为氢或具有直至 8 个 C－原子的低级烷基，较优选氢或具有直至 4 个 C－原子的低级烷基，更优选氢或具有直至 2 个 C－原子的低级烷基和最优选氢或甲基。另一优选 R_1 含义是三低级烷基甲硅烷基和特别是三甲基甲硅烷基，尤其是当 R_1 是连结在式（II）单元上时。

R_2 优选是具有直至 8 个 C－原子的低链烯基，它是未取代的或通过低级烷氧基，低级烷氧基羰基，羟基羰基，卤素或苯基取代的；更优选具有直至 4 个 C－原子的低链烯基，它是未取代的或通过低级烷氧基，

低级烷氧基羰基，羟基羰基，卤素或苯基取代的；和最优选具有直至 4 个 C－原子的低链烯基，它是未取代的或通过卤素或苯基取代的。

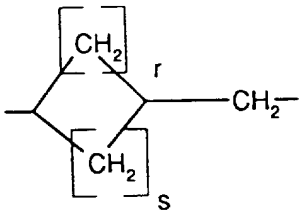
R_2 优选是具有直至 8 个 C－原子的低级烷基，它是未取代的或通过低级烷氧基，羟基，卤素或苯基取代的；更优选具有直至 4 个 C－原子的低级烷基，它是未取代的或通过卤素或苯基取代的。

R_3 优选是氢或具有直至 8 个 C－原子的低级烷基，更优选氢或具有直至 4 个 C－原子的低级烷基，特别优选氢或具有直至 2 个 C－原子的低级烷基和最优选氢或甲基。

R_4 具有与 R_3 无关地相同的含义和优选。

R_2 和 R_3 在优选含义情况一起为 $-(CH_2)_q-$，其中 q 为 3 至 4 的一个整数，R_2 和 R_3 最优选为三亚甲基。

R_2 和 R_3 同样一起优选为式（III）的二价基，



(III)

其中 r 为 1 至 3 的一个整数和 s 为 2。

R_3 和 R_4 在优选含义情况一起为 $-(CH_2)_p-$，其中 p 为 3 至 4 的一个整数。R_3 和 R_4 特别优选为三亚甲基。

优选的 n 和 m 含义相互独立地是 10 至 100000 的一个整数，更优选 20 至 10000 和最优选 25 至 1000。m 和 n 数的总和同样优选为 10 至 100000 的一个整数，更优选为 20 至 10000 和最优选为 25 至 1000。

优选的不饱和的聚合物（a）是一种含自身重复单元的化合物，该单元是选自式（I）和（II）单元，式中 R_1，R_3 和 R_4 为氢和 R_2 为低级链烯基或通过卤素取代的低级链烯基。

优选的不饱和的聚合物（a）是一种含自身重复单元的化合物，该单元是选自式（I）和（II）单元，式中 R_1，R_3 和 R_4 为氢和 R_2 为具有直至 4 个 C－原子的低级链烯基。

优选的不饱和的聚合物（a）是一种含式（I）自身重复单元的化合物，式中 R_1，R_3 和 R_4 为氢和 R_2 为具有直至 4 个 C－原子的低级链烯基。

优选的不饱和的聚合物（a）是一种含式（II）自身重复单元的化合物，式中 R_1 为三低级烷基甲硅烷基和 R_2 为低级烷基。

优选的不饱和的聚合物（a）是一种含有式（I）和（II）交替自身重复单元的化合物，式中 R_1，R_3 和 R_4 为氢和 R_2 为低级烷基或具有直至 4 个 C－原子的低级链烯基。

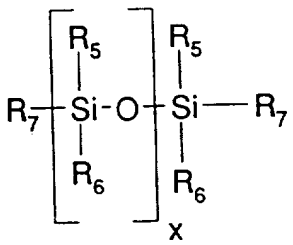
不饱和的聚合物（a）例如是一共轭脂族的或脂环的共轭二烯的聚合物，它例如是通过卤素或低级烷基取代的；炔的或二炔的聚合物，它是未取代的或通过低级烷基或三甲基甲硅烷基取代的；共轭二烯与亲水的或疏水的乙烯基单体的共聚物；此外提到化合物的部分氢化的衍生物。

优选聚合物的共轭二烯的例子是顺式－，反式－，全同或间同立构的聚－1，2－丁二烯，聚－1，4－丁二烯或聚异戊二烯；聚戊烯；聚氯丁二烯；聚戊间二烯；共聚物的例子是丁二烯或异戊二烯与亲水的或疏水的乙烯基单体例如丙烯腈，苯乙烯，丙烯酸或甲基丙烯酸羟乙基酯的共聚物；聚炔的例子是聚－1－三甲基甲硅烷基－丙炔。

更加优选的不饱和聚合物（a）是选自间同立构的聚－1，2－丁二烯，聚－1，4－丁二烯和聚异戊二烯。

更优选的不饱和聚合物（a）是聚－1－三甲基甲硅烷基－丙炔。

在本发明的范围内对含有氢化硅烷基的聚硅氧烷（a）优选理解为式（IV）聚硅氧烷，



(IV)

其中下标 x 为 1 至 1000，优选 1 至 500，特别优选 1 至 200 或 1 至 100 和最优选 2 至 85。

基 R_5，R_6 和 R_7 相互独立地为氢，烷基，烷氧基，苯基和含氟的低级烷基，附加条件是：在式（IV）的化合物中基 R_5，R_6 和 R_7 的至少二个基为氢。

在式（IV）化合物中基 R_5，R_6 和 R_7 优选最多约 20 % 为氢。

与基 R_5，R_6 和 R_7 有关必须满足下述条件：至少它们中的二个，但优选所有 R_5，R_6 和 R_7 的基不多于约 20 % 为氢，特别优选的是：所有的基 R_5，R_6 和 R_7 不多于约 15 % 的基为氢。特定优选的是：基 R_5，R_6 和 R_7 的正好二个基为氢。这优选是两个 R_7 基。

一种优选的含义组合（其中二个硅－氢－键是处于末端）如下：基 R_5 和 R_6 优选为烷基，含氟的低级烷基或苯基，尤其是低级烷基，如甲基或乙基，或苯基。基 R_5 和 R_6 的含义特别优选是具有直到 8 个碳原子的低级烷基，如甲基，基 R_7 为氢。式（IV）化合物（其中基 R_5，R_6 和 R_7 具有这种含义）是α，ω－二氢－聚硅氧烷。

一种其他的优选的含义组合（其中硅－氢－键无必要处于末端）如下：

基 R_5，R_6 和 R_7 为氢，含氟的低级烷基，烷基或苯基，特别是氢，低级烷基，如甲基或乙基，或苯基，附加条件是：基 R_5，R_6 和 R_7 至少二个基和优选基 R_5，R_6 和 R_7 最多 20 % 为氢。

不饱和的聚合物（a）和前面提到的含氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）在溶剂存在或不存在时和在催化剂存在的有益情况下进行反应，这在下面被称之为交联。

有益的是使用一种溶剂，它尽可能地保持惰性，也就是说不参与反应。这里适宜的例子是醚如四氢呋喃（THF），二甲氧基乙烷，二甘醇二甲基醚或二噁烷，卤化烃如氯仿或氯苯，烃如甲苯，己烷，甲基环己烷或多个这种溶剂的混合物。使用的溶剂数量优选处在下述范围内，即产生的溶液其浓度为 1 至 60 %，更优选 20 至 60 % 并最优选 5 至 50 % 重量/体积，其中重量含量以使用的反应物为基。

作为在不饱和的聚合物（a）和含氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）之

间的交联反应（或加聚反应）也就是说氢化甲硅烷基化反应的催化剂，特别适合的是铂和铑络合物或这种金属的盐例如 H_2PtCl_6，$PtCl_4$ 或铂－二乙烯基四甲基二硅氧烷；另外过氧化物例如过氧化二苯甲酰或富能辐射，例如适合波长的紫外光。添加的催化剂数量尤其在液体的情况为0.0001至1体积%的范围内和优选在0.001至0.1体积%的范围内，在固体催化剂时所提到的数量范围是重量%。

反应物，不饱和的聚合物（a）和聚硅氧烷（b），典型地以下述质量比使用，由此得到的交联产物具有聚硅氧烷含量优选为30－80重量%和特别是40－70重量%。

交联的反应温度例如可为－30至150℃。10至100℃的范围是优选温度范围。另一优选温度范围是室温（RT），反应时间在约5分钟直至48小时的范围内，优选约在0.5至12小时范围内。若必要时在氩或氮作保护气下进行操作。

反应终点测定适宜的方式通过红外线吸收 Si－H 波进行测定。在红外光谱中 Si－H 波段一消失，交联（加聚反应）就接近完成。

接枝在交联产物（通过不饱和的聚合物（a）与含氢化硅烷基的聚硅氧烷（b）的反应得到的）上的乙烯基单体可以是亲水的或疏水的。这种反应称为接枝共聚。

典型地在添加自由基引发剂情况下对接枝共聚合进行加热。这样的自由基引发剂例如是偶氮二异丁腈（AIBN），过氧化二硫酸钾，过氧化二苯甲酰，过氧化氢或过碳酸钠。若例如加热提到的组分时，则在均裂情况下形成自由基，该自由基然后典型地引入接枝共聚合反应。添加的自由基引发剂的数量一般在约0.001至5重量%的范围内，以聚合物的总量为基，优选在约0.01至2重量%的范围内和最优选在约0.05至1重量%范围内。

接枝共聚合反应也可用富能量的辐射，例如适宜波长的紫外光引发，特别是在添加适宜的光引发剂情况下例如 Darocure®2959，Darocure®1171 或 Irgacure®184。加入的光引发剂典型地在约0.001至10重量%范围内，以聚合物总量为基，优选在约0.01至5重量%范围内和最优选在约0.05至2重量%范围内。

接枝共聚合可在溶剂存在或不存在下进行。作为溶剂原则上是所有溶解所用单体的溶剂都适合，例如偶极质子惰性的溶剂如二甲基亚砜，乙腈，N－甲基吡咯烷酮（NMP）或二甲基乙酰胺，酮例如甲基乙基酮或环己酮，醚例如四氢呋喃，二甲氧基乙烷或二噁烷，烃例如甲苯或环己烷，还有适合溶剂的混合物，例如四氢呋喃和甲基乙基酮或N－甲基吡咯烷酮和环己酮的混合物。将含用于接枝的乙烯基单体的溶剂以通常的方式调至10至70％并优选在20至60％重量/体积范围内，其中重量含量以使用的单体量为基。若无溶剂存在时，则例如乙烯基单体本身作为溶剂，它理想地也用于接枝共聚合。

交联产物（其上应接枝一乙烯基单体）例如在一含乙烯基单体的溶液中，例如溶胀2至15分钟，从溶液中取出，然后用热或富能量辐射按下述方法进行接枝共聚合。

接枝聚合，以热的方案，优选在温度范围0至150℃和更优选在20至100℃范围内进行。反应时间典型地在约5分钟直至约12小时的范围内，优选在0.5至4小时范围内，若必要时在氩或氮作为保护气的情况下操作。

若在富能量的辐射影响下进行接枝聚合时，典型地用适合波长的紫外光进行辐射，通常在室温和一般约2至10分钟（例如用200瓦紫外高压灯）。若必要时在氩或氮作为保护气的情况下进行操作。

乙烯基单体接枝的程度典型地是一方面取决于交联产物的性能，另一方面取决于乙烯基单体。通常交联产物具有不饱合的碳－碳键愈多，则接枝上的乙烯基单体也就愈多。另一因素例如是基体和乙烯基单体的空间位阻，该空间位阻例如决定：可接枝多少单体。

接枝在交联产物（初级聚合物）上的乙烯基单体是一种次级聚合物，它部分地或全部地渗入交联产物，或形成一接枝层。接枝聚合物的层厚度（典型地可通过接枝共聚合的时间进行控制）一般在1至200μm范围内，优选在1至150μm范围内和最优选在1至100μm范围内。

初级聚合物对次级聚合物的数量比可在宽的界限内变动，优选在10:90至90:10重量％范围内。

若次级聚合物与亲水乙烯基单体接枝时，则亲水乙烯基单体的数量

优选取决于最终产物，接枝共聚物的水分含量，该水分含量例如优选应为小于50重量%并特别优选15－30重量%。

对疏水的乙烯基单体理解为一种单体，该单体一般得到作为均聚物的一种不溶于水的和可吸水少于10重量%的聚合物。

对亲水乙烯基单体类似理解为一种单体，该单体一般得到作为均聚物的一种水溶解的或可吸收水至少10重量%的聚合物。

适宜的疏水乙烯基单体包括，不止于这种列举，C_1－C_{18}烷基和C_3－C_{18}－环烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，C_3－C_{18}－烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙烯基－C_1－C_{18}－链烷酸酯，C_2－C_{18}－链烯烃，C_2－C_{18}－卤代链烯烃，苯乙烯，低级烷基苯乙烯，低级烷基乙烯基醚，C_2－C_{10}－全氟烷基－丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯或相应地部分氟化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，C_3－C_{12}－全氟烷基－乙基－硫代羰基氨基乙基－丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，丙烯氧和甲基丙烯氧－烷基硅氧烷，N－乙烯基咔唑，马来酸，富马酸，衣康酸，中康酸等的C_1－C_{12}－烷基酯。优选的例如是丙烯腈，乙烯基不饱和的具有3至5个碳原子的羧酸的C_1－C_4－烷基酯或具有小于5个碳原子的羧酸的乙烯基酯。

适宜的疏水的乙烯基单体的例子包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙基酯，丙烯酸丙基酯，丙烯酸异丙基酯，丙烯酸环己基酯，丙烯酸2－乙基己基酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丙酯，丙烯酸丁基酯，乙酸乙烯基酯，丙酸乙烯基酯，丁酸乙烯基酯，戊酸乙烯基酯，苯乙烯，氯丁二烯，异戊二烯，氯乙烯，1，1－二氯乙烯，丙烯腈，1－丁烯，丁二烯，甲基丙烯腈，乙烯基甲苯，乙烯基乙基醚，甲基丙烯酸全氟己基乙基硫代羰基氨基乙基酯，甲基丙烯酸异冰片基酯，甲基丙烯酸三氟乙基酯，甲基丙烯酸六氟异丙基酯，甲基丙烯酸六氟丁基酯，甲基丙烯酸三－三甲基甲硅烷基氧－甲硅烷基丙基酯，3－甲基丙烯氧基丙基五甲基二硅氧烷和双（甲基丙烯氧基丙基）－四甲基二硅氧烷。

优选的疏水乙烯基单体的例子是甲基丙烯酸三－三甲基甲硅烷基氧甲硅烷基丙基酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸三氟乙基酯和甲基丙烯酸六氟异丙基酯。

适宜的亲水乙烯基单体包括（不止于这些列举）通过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，通过羟基取代的低级烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，通过羟基取代的低级烷基乙烯基醚，乙烯基磺酸钠，苯乙烯磺酸钠，2－丙烯酰胺基－2－甲基丙烷磺酸，N－乙烯基吡咯，N－乙烯基－2－吡咯烷酮，2－和4－乙烯基吡咯，乙烯基不饱和的具有总共3至5个碳原子的羧酸，氨基低级烷基－（其中“氨基”概念也包括季铵），单低级烷基氨基－低级烷基－和二低级烷基氨基－低级烷基－丙烯酸酯和－甲基丙烯酸酯，烯丙醇等。优选的是例如N－乙烯基－2－吡咯烷酮，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，通过羟基取代的低级烷基（甲基）丙烯酸酯，通过羟基取代的低级烷基丙烯酰胺和－甲基丙烯酰胺和乙烯基不饱和的具有总共3至5碳原子的羧酸。

适宜的亲水乙烯基单体的例子包括甲基丙烯酸羟基乙基酯，丙烯酸羟基乙基酯，丙烯酸羟基丙基酯，甲基丙烯酸氨乙基酯－盐酸盐，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N，N－二甲基丙烯酰胺，N－（甲基）丙烯酰基吗啉，烯丙醇，乙烯基吡啶，甲基丙烯酸甘油酯，N－（1，1－二甲基－3－氧代－丁基）丙烯酰胺，N－乙烯基－2－吡咯烷酮，（甲基）丙烯酸，甲基丙烯酸等。

优选的亲水乙烯基单体是N，N－二甲基丙烯酰胺，N－乙烯基－2－吡咯烷酮，甲基丙烯酸甘油酯，（甲基）丙烯酸和N－（甲基）丙烯酰基吗啉。

对交联的聚合物在前面和后面均理解为交联产物和接枝共聚物，前提是不作其他说明的话。在优选的含义中对交联聚合物理解为接枝共聚物。

烷基具有直至20个碳原子并可以是直链的或支链的。烷基优选为低级烷基，它具有直至8个碳原子和进一步优选直至4和最优选直至2个碳原子。适宜的例子包括十二烷基，辛基，己基，戊基，丁基，丙基，乙基，甲基，2－丙基、2－丁基或3－戊基。

芳基为具有直至20个C－原子的碳环的芳族化合物，它是未取代

的或优选以低级烷基或低级烷氧基取代的。例子是苯基，甲苯基，二甲苯基，甲氧基苯基，叔丁氧基苯基，萘基或菲基。

在本发明范围内“低级”概念是与基和化合物有关，只要它不偏离定义，特别是具有直至 8 个碳原子的基或化合物，优选具有直至 6 和特别优选具有直至 4 个碳原子。

含氟的低级烷基为直链的或支链的具有直至 8 个碳原子的低级烷基，它是部分地或全部地通过氟取代的。这里的例子是三氟甲基，二氟甲基，六氟丙基或 1，1，1－三氟丙基。

链烯基具有 2 至 20 个碳原子并可以是直链的或支链的。链烯基特别是具有 2 至 8 个 C－原子的低链烯基，优选 2 至 6 个 C－原子并最优选 2 至 4 个 C－原子。链烯基的例子是乙烯基，丙烯基，1－丙烯－2－基，1－丁烯－2－或－3－或－4－基，2－丁烯－3－基，戊烯基，己烯基或辛烯基的异构体。

炔基具有 2 至 20 个碳原子并可以是直链的或支链的，炔基特别是具有 2 至 8 个 C－原子的低炔基，优选 2 至 6 个 C－原子和最优选 2 至 4 个 C－原子。炔基的例子是乙炔基，丙炔基，1－丁炔－1－，3－或－4－基，戊炔基，己炔基或辛炔基的异构体。

卤素特别是为氟、氯、溴或碘，优选为氟、氯和溴并特定为氟和氯。

烷氧基具有直至 20 个碳原子并优选为低级烷氧基。低级烷氧基具有直至 8 个碳原子，优选直至 6 个碳原子，并是例如甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基，叔丁氧基或己氧基。

三烷基甲硅烷基为甲硅烷基，它相互独立地有三个烷基配位体。三烷基甲硅烷基优选为三低级烷基甲硅烷基，三低级烷基甲硅烷基的例子是叔丁基二甲基甲硅烷基，己基－二甲基甲硅烷基或三甲基甲硅烷基。

另外本发明涉及制备本发明交联的聚合物的方法。不饱和的聚合物（a），例如聚丁二烯，例如与聚硅氧烷－二氢化物，例如以 1:1 或 2:1 的比例进行混合，其中通常使用一适宜的溶剂；生成的混合物然后优选进行脱除气体，通常掺入适宜的催化剂并优选在保护气体条件下例如倒入模中，例如隐形眼镜模；闭合模型并典型地在 0.5 至 12 小时内加温至 20－100 ℃，直至所有 H－Si 基全部反应完，这可以适宜的方式利用红

外光谱进行测定；最后取出交联的模制体。

这种含（初级的，如前所述的）交联产物的模制体可典型地在第二步骤中进行接枝共聚合，例如如下：

模制体例如浸入溶液中（它含有乙烯基单体以及必要时的接枝共聚合催化剂），和例如溶胀 10 分钟；通常将溶胀的模制体由溶液中取出，并最后通常是在保护气体条件下加温以及，或者或加上，用例如适宜波长的紫外光辐射。

这二种方法步骤也可以变换以相反的顺序进行，即例如如下：

乙烯基单体，通常在前面提到的接枝共聚合条件下，可首先接枝到不饱和的聚合物（ a ）上，并接着在第二步骤，通常是在前述的氢化甲硅烷基化反应的交联条件下，与含氢化硅烷基的聚硅氧烷（ b ）进行交联。

本发明的聚合物可用本身已知的方法加工成模制体，特别是隐形眼镜，例如通过聚合物的交联在一适宜的模中进行的。因此本发明的另一主题是模制体并特别是隐形眼镜，它们主要或全部由本发明的交联产物和特别是接枝共聚物组成。除了隐形眼镜外，本发明的模制体的其他例子是生物医学的产品或特制的眼科的模制体，例如人造角膜，眼球晶状体，眼睛绷带，可用于外科手术的模制体，如心脏瓣膜，人造动脉血管等，此外涂层，薄膜或隔膜，例如控制扩散的隔膜，用于情报存贮的可感光的胶片，或感光物质，例如腐蚀感光层或丝网印刷感光层的膜或模制体，另外粒子，特别是微粒子，胶囊，特别是微胶囊，药物传递系统的膜和熟石膏。

含有本发明交联聚合物的隐形眼镜，特别是软的，具有不寻常的和极好性能的镜片。在这种性能情况下例如必须提到其优越的与人的角膜（必要时在适宜的表面处理后（例如原生质－亲水化））以及与眼泪液体的相容性，这种相容性是以水分含量，透氧性和机械的以及吸收的性能的均衡关系为基础的。关于不同类别的盐，养料，水以及眼泪液体的各种不同的其他组分和气体（ CO_2， O_2）基于其适宜的渗透性能本发明的隐形眼镜损害角膜中的自然代谢作用过程只是次要的或根本不损害。与现有技术中许多含硅氧烷的隐形眼镜相反，含有本发明交联聚合物作

为重要组分的镜片表现出高的不变形性和优越的贮存稳定性。

本发明的另一主题是模制体，特别是隐形眼镜，它主要或全部由本发明的交联产物或本发明的接枝共聚物组成。

另一主题是隐形眼镜，它主要或全部由本发明的接枝共聚物组成。其中水分含量特别在 15 - 30 重量%范围内。

具有优选水分含量在 15 - 30 重量%范围内的本发明隐形眼镜也表现出高的透水性和另外在眼睛上有益的灵活性。

本发明的另一主题是隐形眼镜，它主要由本发明的交联聚合物组成，其中涉及含水少的透气性可变的（RGP）隐形眼镜。

当然所有前面提到的优点不仅适用于隐形眼镜而且也适用于其他的本发明模制体。

本发明的另一主题是本发明的交联聚合物用于涂层基体材料，例如玻璃，陶瓷或金属，以及优选聚合物基质，例如眼科可用的产物如隐形眼镜，眼球晶状体或眼睛绷带，以及医学可用的产物例如在外科或医药系统中，其中后者（眼科的应用）情况亲水的涂层是优选的。

本发明的交联聚合物也适宜用作角膜植入物或人造角膜；另外作为细胞生长基质，作为在体内或体外动物细胞的固定和培育物质，作为医学的植入物例如可植入的半透膜物质，作为美容手术的组织植入物，作为含有排出激素的细胞的植入物，例如胰腺－胰岛细胞，作为胸植入物或作为人造关节等。

因此本发明的另一主题是角膜植入物，它是由前述的交联聚合物制备的，提到的角膜植入物可用如前面制造隐形眼镜描述过的相同方法制备。角膜植入物可用常规的手术方法植入，例如在下面，进入或通过角膜的上皮组织或进入角膜的基质或进入另外的角膜组织层。这样的植入物可改变角膜的光学性能，例如校正视力缺陷和/或改变眼的形象，例如瞳孔着色。角膜植入物可包括视力轴区域，该区域在植入时覆盖瞳孔并调解视力。另外包括环绕视力轴外缘的区域。植入物在整个范围具有相同的视觉性能。

已发现，组织液高分子组分的流动（例如蛋白质或糖蛋白，例如生长因子，肽，激素或蛋白质，它们是负责运送主要的金属离子通过角膜

植入物，特别是在上皮细胞和基质细胞之间并甚至在内皮层以后）对角膜植入物内外的组织存活和组织存活能力都是重要的，因此角膜植入物优选用足以让分子量为>100000 道尔顿的组织液组分透过的孔隙度来制备，其中组织液组分的流动保证了对低分子的营养物组分例如葡萄糖，脂肪或氨基酸或呼吸气在植入物的两侧细胞之间流动的补充。

角膜植入物的孔隙度或是由制备它的聚合物物质本身赋于的。另一方面孔隙可附加构成在本发明的交联聚合物中，即通过多种已知方法的一种，例如这些已在 WO 90/07575， WO 91/07687， US5 244 799，US5 238 613， US4 799 931 或 US5 213 721 中描述的。

用哪一种方法形成所需要的本发明植入物的孔隙度是无关紧要的，植入物优选具有一种孔隙度，它足够让蛋白质和其他的分子量直至或大于 10000 道尔顿的生物大分子透过，例如分子量为 100000 - 1000000 道尔顿，但不能大到使全部的细胞能通过并能进到植入物视力轴的区域。植入物的孔隙度通过孔隙的地方，该视力轴的区域则含有许多孔隙，其数目应是无限的，但它应足以在植入物的里外区域之间能使组织组分自由流动。这种处在视力轴区域的孔隙优选在下述范围内不引起可见光的散射，鉴于视力校正它会成为问题。孔隙概念在前面和后面理解为具有几何的限制并具有规则的和不规则的形态的孔隙。孔隙大小的数值不意味着所有孔隙具有相同的直径。更确切的说这涉及一平均的直径。

在视力轴以外的区域角膜植入物可具有与在视力轴区域内相同的孔隙度。这种植入物的外缘区域环绕着视力轴的区域，也称之谓围裙（ schürze ），但与视力轴区域相反可允许角膜细胞长入，由此在眼球上实现植入物的固定。

在裙中的孔隙度也可以是物质的独立特征，围裙是由这种物质制备的。若围裙由与视力轴物质相同的物质构成的，则一方面在围裙上另一方面在视力轴上可构成具有不同直径的孔隙。另一方面围裙可由其他不同于视力轴的物质来制备，其中如前已述，在围裙中的孔隙度应大于视力轴的孔隙度。围裙优选由透光的聚合物如视力轴的一种构成；但这种围裙也可由不透光物质构成，或它是由多孔的不透光的物质制备的。

本发明的交联聚合物可支持组织细胞例如血管内皮细胞，纤维增生

或在骨中生成的细胞定居下来，其中为刺激细胞附着和细胞生长不需要有特定的表面性能。这是有利的，因为方法费用可以很小。另一方面本发明的交联聚合物可用已知技术在其表面上改性，例如利用射频辉光放电对表面进行等离子体处理，例如在 US4 919 659 或在 WO 89/00220 中描叙的，或通过辐射或用化学处理。

例如为促进组织生长，本发明的交联聚合物可用一种或多种组分在其表面上涂层。这种物质例如是纤连蛋白，硫酸软骨素，骨胶原，昆布氨酸，细胞附着蛋白，球蛋白，软骨粘连蛋白，表皮生长因子，肌纤维蛋白，和/或其衍生物，活性的断片和其混合物。纤连蛋白，表皮生长因子和/或其衍生物，活性的断片和其混合物是特别有用的。若需要时也可在上面所述的表面改性之后作这样的表面涂层。本发明的交联聚合物可有益地集多种提到的性能于一身，例如以好的生物稳定性和贮存稳定性固定在细胞上。

本发明交联聚合物的机械性能是适合用作角膜植入物，其中这种物质优选具有一弹性模量为 0.5 － 10MPa 。提到的弹性模量使角膜植入物有一适宜的柔性，使之能嵌入眼中，例如通过鲍曼氏膜区域。

另外本发明的交联聚合物可用作细胞生长基础，例如作细胞培养仪，例如器皿，瓶，碟等，另外用在生物反应器中例如制备有价值的蛋白和其他的细胞培养组分。

下面的实施例说明本发明的主题，但不使其限制在实施例的范围内，数量的百分数只要不作其他说明是重量百分数。温度是摄氏度。

实施例 1

2.2g 具有平均分子量为 100000g/mol 的聚（1，2－间同立构的）－丁二烯（Polysciences Inc.聚合科学公司）放入三颈瓶中，在氮和搅拌条件下添加 50ml 干的二甲氧基乙烷（DME）并短时间加温到 60 ℃。然后冷却至室温（RT）和慢慢添加 1.1g H －硅氧烷（Goldschmidt AG 的试验产品 1085）在 5ml 干的二甲氧基乙烷中的溶液。加温至 40 ℃，产生均匀的溶液（约 10 分钟）。重新冷却至室温和接着导入氮通过这种混合物 1 小时。然后加温至 40 ℃和在搅拌下添加 2 滴催化剂铂－二乙烯基四甲基－二硅氧烷（PC072，ABCR）。在搅拌 5 分钟后用这种反应

混合物在二玻璃板之间浇成1.0mm厚的膜。此膜在玻璃板之间在氮气下在60℃保持16小时。然后冷却至室温，去掉玻璃板，剩下的高弹性的透光的膜用乙醇提取并接着干燥至恒重。

实施例2

类似实施例1用2.2g聚（1，2－间同立构的）－丁二烯和4.4g H－硅氧烷（试验产品K－3272，Goldschmidt AG）在二甲氧基乙烷中反应。该实施例的膜是相当脆的。

实施例3

1.1g聚（1，2－间同立构的）－丁二烯在加温至40℃在氮气下溶入20ml干的四氢呋喃中。对此加入1.1g H－硅氧烷（Goldschmidt AG的试验产品1085）和在此温度搅拌10分钟。然后冷却至室温并再通过溶液导入氮1小时而脱气。向其添加2滴催化剂铂－二乙烯基四甲基－二硅氧烷（PC072，ABCR）并搅拌5分钟。此后在二玻璃板之间浇成1.0mm厚的膜。此膜在玻璃板之间在氮气下在60℃保持16小时。然后冷却至室温，去掉玻璃板，剩下的膜一次用四氢呋喃和二次用异丙醇提取并接着干燥至恒重。

实施例4

2.2g聚（1，2－间同立构的）－丁二烯在40℃在氮气下溶入30ml甲基环己烷中（MCH）。慢慢添加2g H－硅氧烷（Goldschmidt AG试验产品K3272）在5ml甲基环己烷中的溶液并搅拌5分钟。然后冷却至室温并通过溶液导入氮气30分钟。此后加入3滴催化剂铂－二乙烯基四甲基－二硅氧烷（PC 072 ABCR）在1ml甲基环己烷中。并加温至50℃搅拌3分钟。此后在二玻璃板之间浇成1.5mm厚的膜。此膜在玻璃板之间在氮气下在60℃保持16小时。然后冷却至室温，去掉玻璃板，剩下的膜用四氢呋喃提取并接着干燥至恒重。

实施例5

类似于实施例4，制备的聚合物膜具有下述的组分：3.3g聚（1，2－间同立构的）－丁二烯和2.0g H－硅氧烷（Goldschmidt AG的试验产品K3272）。

实施例6

类似于实施例4制备的聚合物膜具有下述的组分：3.0g聚（1，2－间同立构的）－丁二烯和2.0g H－硅氧烷（Goldschmidt AG的试验产品1085）。

实施例7

7.0g 端羟基的聚丁二烯（聚合科学公司，目录号06508，平均分子量约2800）在氮气和搅拌下溶入9ml甲基环己烷中。使3.5g H－硅氧烷（Goldschmidt AG的试验产品1085）搅入这种溶液。然后通过溶液导入氮气30分钟。向其加入3滴催化剂铂－二乙烯基四甲基－二硅氧烷（PC 072 ABCR）并继续搅拌10分钟。使聚丙烯与这种溶液的一部分灌入直径为21mm中间高为0.5mm的隐形眼镜微模型中并接着用一松的聚丙烯盖封住，此微模在氮气下被加温12小时（60℃）。此后打开微模，取出镜片，用四氢呋喃/丙酮（1:1）提取并干燥至恒重。

实施例8

类似于实施例7，由6g端羟基的聚丁二烯（聚合科学公司，目录号06508）和4.0g H－硅氧烷（Goldschmidt AG的试验产品1085）出发，制备镜片。

实施例聚合物的性能

实施例	聚丁二烯(PB) 平均分子量 MG	H-硅氧烷(HS) 平均分子量 MG	PB/HS 比	肖氏 A 硬度
1	100,000	566	2:1	42
3	100,000	566	1:1	43
4	100,000	2200	1:1	52
5	100,000	2200	3:2	62
6	100,000	566	3:2	46
7	3000	566	2:1	63
8	3000	566	3:2	57

实施例聚合物的性能

实施例	E－模量 (MPa)	O_2DK (Barrer)	断裂伸长 (%)	可提取的份额 (%)
1	1.27	152	370	3.1
3	0.74	105	80	3.5
4	1.13	196	420	2.5
5	1.21	159	430	2.7
6	0.82	129	174	4.5
7	1.24	57	52	2.9
8	0.84	55	67	4.71

实施例 9

类似于实施例 4 制备的聚合物膜，将其 2x 1cm 大的一块浸入一溶液中 10 分钟，该溶液含有 2.6g N－乙烯基吡咯烷酮（NVP），6.4g 甲基乙基酮和 0.2g Irgacure®184（光引发剂，Ciba－Geigy）然后取出溶胀的膜并用甲基乙基酮冲洗和用吸墨纸干燥。这样浸渍的膜用紫外光（2000 瓦）两面各照射 2 分钟。然后用甲基乙基酮提取此膜 12 小时 并接着干燥直至恒重。

接触角	前进角	后退角
NVP 改性前	111	71
NVP 改性后	97	38

实施例 10

类似于实施例 9 由实施例 4 得到的聚合物膜用一种溶液处理，该溶液含有 2.6g 二甲基丙烯酰胺（DMA），4g 甲基乙基酮和 0.2g Irgacure® 184（光引发剂，Ciba -Geigy）。如在实施例 9 中一样浸泡 10 分钟，冲洗并用紫外光照射。

接触角	前进角	后退角
DMA 改性前	111	71
DMA 改性后	92	44