[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1092439A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94101115.1

[51]Int.Cl[5]

C08L 33/04

[43]公开日 1994 年 9 月 21 日

[22]申请日 94.1.28

[30]优先权

[32]93.1.28 [33]US[31]010,183

[32]94.1.5 [33]US[31]177,451

[71]申请人 皮尔金顿巴尼斯欣迪有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 S·H·艾斯卡尔 H·H·奈德林格 K·甘德海

[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 侯天军

G02B 1/04 G02B 7/04

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 用于制造聚合物制品的材料

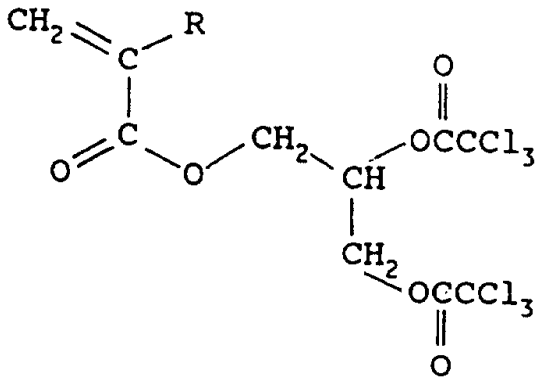
[57]摘要

本发明公开了至少部分由水合程度为约 45%—56%重量的水凝胶材料制成的聚合物制品，该水凝胶从共聚物物系的干凝胶制成，干凝胶可溶剂分解和水合，此间其线膨胀为约-7%—约+7%。该聚合物制品由包括丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的二（三氯乙酸）酯与一种或多种没有这些可溶剂分解基团的可相容烯属不饱和单体的共聚物物系组成。

权 利 要 求 书

1. 一种干凝胶共聚物组合物，它包括：

（*a*）约 90%—97%重量式 *I* 所示的丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯：



I

式中 *R* 为氢、甲基或乙基；及

（*b*）约 0.5%—10%重量至少一种没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体，

其中，溶剂分解和水合时，该干凝胶组合物含水量为约 45%—约 56%重量，且其线膨胀为约—7%—+7%，另外，每个组分的重量百分比以该组合物的总重计。

2. 权利要求 1 的干凝胶聚合物组合物，它进一步包括约 0.1%—约 5%重量的交联剂。

3. 权利要求 2 的干凝胶聚合物组合物，其中，所述交联剂选

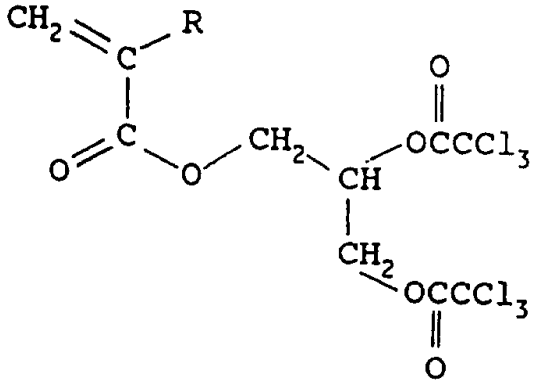
自二甲基丙烯酸 1，4—环己二醇酯、乙氧化的双酚 A 的二丙烯酸酯、二丙烯酸双酚 A 酯、四聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯。

4. 权利要求 2 的干凝胶聚合物组合物，其中，所述没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸 2′，2′，2′—三氟乙酯、丙烯酸 2′，2′，2′—三氟乙酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯。

5. 权利要求 2 的干凝胶聚合物组合物，其中 R 为甲基。

6. 含水量为约 45%—56%重量的水凝胶共聚物组合物，该水凝胶从可溶剂分解和水合、溶剂分解和水合时线膨胀为约—7%—+7%的共聚物物系之干凝胶制备，其中所述组合物在溶剂分解和水合以前包括：

(a)约 90%—97%重量式 I 所示的丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯：



I

式中 R 选自氢、甲基或乙基；及

(*b*)约0.5%—10%重量至少一种没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体，其中，这些组分的重量百分比以该组合物总重计。

7. 权利要求6的水凝胶聚合物组合物，其中，所述组合物进一步包括约0.1%—约5%重量的交联剂。

8. 权利要求7的水凝胶聚合物组合物，其中，所述交联剂选自二甲基丙烯酸1，4—环己二醇酯、乙氧化的双酚*A*的二丙烯酸酯、二丙烯酸双酚*A*酯、四聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯。

9. 权利要求7的水凝胶聚合物组合物，其中，所述没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸2′，2′，2′—三氟乙酯、丙烯酸2′，2′，2′—三氟乙酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯。

10. 权利要求7的水凝胶聚合物组合物，其中*R*为甲基。

11. 权利要求7的水凝胶聚合物组合物，其中，隐形眼镜全部或部分由所述聚合物制成。

12. 权利要求11的隐形眼镜，其中，所述隐形眼镜包括由刚性可透气材料制成的中心部分和所述水凝胶聚合物组合物的周边。

13. 权利要求11的隐形眼镜，其中，该隐形眼镜由两种折射率不同的材料粘接制成。

14. 权利要求 11 的隐形眼镜，其中，该眼镜完全由所述水凝胶材料制成。

15. 控制干凝胶材料溶剂分解和水合时的线膨胀在约－7%与＋7%之间的方法，干凝胶溶剂分解和水合后将含有约 45%－56%重量水，该方法包括：

(*a*)选择一种聚合物组合物，它包括：

(*i*)约 90%－97%重量上式 *I* 所示的丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的三氟乙酸酯；及

(*ii*)约 0.5%－10%重量至少一种没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体；和

(*b*)使上述(*a*)选择的聚合物溶剂分解和水合。

16. 权利要求 15 的方法，其中，所述聚合物组合物进一步包括约 0.1%－约 5%重量的交联剂。

17. 权利要求 16 的方法，其中，所述交联剂选自二甲基丙烯酸 1,4－环己二醇酯、乙氧化的双酚 *A* 的二丙烯酸酯、二丙烯酸双酚 *A* 酯、四聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯。

18. 权利要求 16 的方法，其中，所述没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸 2′,2′,2′－三氟乙酯、丙烯酸 2′, 2′,2′－三氟乙酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯。

19. 权利要求 15 的方法，其中 R 为甲基。

说　　明　　书

用于制造聚合物制品的材料

本发明涉及用于眼科制品的水凝胶聚合物材料的制备及呈干凝胶态和水凝胶态的该聚合物材料。

水凝胶材料通常用于制备所谓的软性隐形眼镜。水凝胶材料是功能化学的特殊领域，该材料具有一些独特的性能。水凝胶材料一般为由干凝胶形成的共聚物物系，干凝胶态时是硬性交联材料。干凝胶在水存在下，经过水合变成水凝胶态。经过水合，所得聚合物组合物含有水，并因而变得比水合前的聚合物组合物柔软和揉曲。

但应注意到，在水合干凝胶时，该材料(聚合物)将发生一些物理变化。更具体地说，干凝胶材料水合时，聚合物发生明显的膨胀/溶胀(即，发生体积增大)，具体的膨胀量决定于几个因素，如聚合物的性质、亲水性、交联度等。

大部分用于隐形眼镜的已知水凝胶材料是交联结构的，包括基于甲基丙烯酸羟乙酯—用于隐形眼镜的水凝胶组合物的通用组分—的水凝胶材料。因此，除非机械加工(如车旋、切削等)，这些材料聚合后不能重新成型。另外，这些聚合物材料在干凝胶态时为铸塑品，一旦水合变软和揉曲，便难于机械加工。因此，该聚合物制品优选在干凝胶态时，即溶剂分解和水合以前，就形成其最终形状和其它物理

性能。

如上所述，水合使聚合物的尺寸变化。因此，这些材料用于隐形眼镜和其 它眼科制品—此时水解后的产品的适当形状对其性能至关重要—时，在制备/成型干凝胶态的聚合物材料时，就必须考虑它在水合时的体积变化。随着水合时体积变化的增长，精确制备/成型干凝胶态的聚合物材料以使水合后最终水凝胶组合物的尺寸适宜的难度愈大。

除了上述要考虑体积变化，需要能够精确预测水凝胶态的产品的尺寸之困难之外，还有另外一个问题，即实际中某些隐形眼镜的设计不能承受由于水合引起的明显体积变化。例如，所谓的 ***SATURN***^{R} 眼镜具有刚性可透气(***Rigid Gas Permeable***，***RGP***)中心和同心的水凝胶周边。该眼镜用呈干凝胶态的同心周边制成，并在制成后将其水合成水凝胶态。但是，水合时周边的膨胀/溶胀除了使水凝胶周边变形外，还在周边与 ***RGP*** 中心的交界处产生应力。这是因为 ***RGP*** 材料的尺寸稳定，它在水合时膨胀很少(如果有)，而周边材料却膨胀。因此，两种材料的膨胀程度不同，也正因为这些，引起上述的周边与 ***RGP*** 中心的交界处产生应力并使其变形。

本领域已认识到需要补偿水合引起的聚合物材料溶胀。例如，美国专利 ***No.*** 4,093,361 公开了水合时没有净体积变化的水凝胶材料的制备。在该方法中，单体在惰性水溶性中性填料存在下进行聚合。聚合完全后，用溶剂洗去中性填料，以提供聚合物水合时的溶

胀空间，使水凝胶最终尺寸与呈干凝胶态时一样。但是，用这种方法制备的聚合物的缺点是，它性能变差，如硬度不太好，水合得到的聚合物的机械性能（如模量、撕裂强度、最大伸长）不再最适宜。

此外，欧洲专利申请公开 No. 0 495 603 A1 公开了解决上述问题的方法。更具体地说，在这个方法中，水凝胶共聚物物系由第一组的两种或更多种单体与第二组的一种或多种单体制成。第一组的单体每个都有一个或多个可取代的大离去基团，它们通过溶剂分解除去而露出可水合残基（如羟基），而第二组的单体没有。

聚合物形成以后，离去基团在弱碱如氢氧化铵存在下，很易于除去，通过控制共聚单体单元的组成和离去基团的大小，在随后的干凝胶水合过程中，控制体积变化在约20%收缩至40%膨胀之间。即，通过选择离去基团的相对大小、两种或多种单体之间的相对量、第二组单体相对于第一组单体总量的相对量，使用至少两种具有可溶剂分解的离去基团的不同单体，可一定程度地控制水合时的体积变化。

为此，该专利公开，组合使用作为第一组单体的比例为 3：1 的甲基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯和甲基丙烯酸甘油酯的三氟乙酸酯与作为第二组单体的甲基丙烯酸甲酯，使溶剂分解和水合时基本上没有体积变化。

虽然该方法有可控制水合时体积变化的优点，但是，从操作上考虑，使用第一组的至少两种具有可溶剂分解离去基团的不同单体不总是有利的，并且它要求第一组的每个单体都相容，它们与第二组

的单体也要相容。

因而，希望提供由只有一种具有可溶剂分解离去基团的单体与一种或多种不含离去基团的单体形成的一种聚合物组合物。

也希望提供一种聚合物组合物，它通过溶剂分解和水合去掉离去基团形成水凝胶时，只有很少或几乎没有体积变化，以使该材料以及特别是含有这种材料的复合制品水合时产生应力与变形的程度最小。

此外，需要这种聚合物组合物具有高的含水量（即，含约45%—56%重量），以使所得聚合物是柔软和揉曲的，因而特别适用于眼科制品如隐形眼镜。

一方面，本发明为了发明一种适用于眼科制品的聚合物制品，眼科制品至少部分是由该聚合物制品水合后含水量为约45%—56%重量的水凝胶材料制成的，且水凝胶材料是由溶剂分解和水合时膨胀/收缩程度极小的干凝胶制成的。特别地，本文公开的干凝胶材料溶剂分解和水合时，其膨胀/收缩程度控制在线收缩不超过约7%，线膨胀不超过约7%。

本发明主要是在本文公开的共聚物组合物中使用单一的特定可溶剂分解和水合单体。具体地说，发现使用丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯、乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯在水合程度为约45%—56%重量的共聚物组合物中用作单一的可溶剂分解和水合单体，而共聚物组合物中其它单体不含可溶剂分解组分，可使干凝胶组合

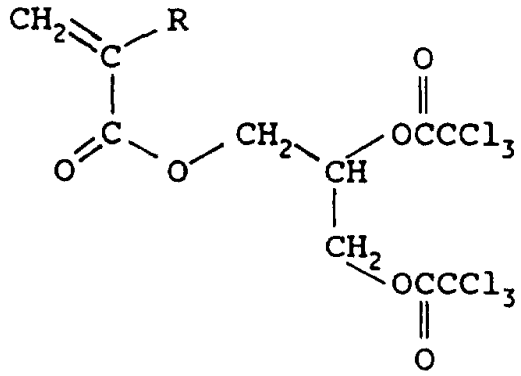
物溶剂分解和水合时，如线膨胀变化所显示那样，只有极小的体积变化。

出人意料地发现，在该聚合物材料中，以很相近的可溶剂分解和水合单体代替丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯，不能提供同样的线膨胀极小变化。例如，使用甲基丙烯酸甘油酯的三氟乙酸酯时，与使用甲基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯相比，线膨胀程度增加约 6 倍。

本文使用线膨胀作为体积膨胀的量度，这是因为线膨胀易于测量，并且溶剂分解和水合时，在各个方向的膨胀应基本相同。因此，本文所说的具有有限的线膨胀的聚合物即是溶剂分解和水合时体积变化可接受的组合物。

综上所述，本发明组合物一方面涉及干凝胶共聚物组合物，它包括：

（*a*）约 90%—97%重量式 *I* 所示的丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯：



I

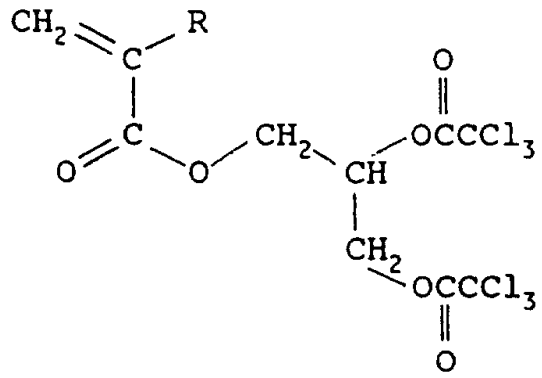
式中 R 为氢、甲基或乙基；及

（b）约 0.5%—10%重量至少一种没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体，

其中，溶剂分解和水合时，该干凝胶组合物含水量为约 45%—约 56%重量，且其线膨胀为约—7%—+7%。另外，每个组分的重量百分比以该组合物的总重计。

本 发明组合物另一方面涉及含水量为约 45%—56%重量的水凝胶共聚物组合物，该水凝胶从可溶剂分解和水合、溶剂分解和水合时线膨胀为约—7%—+7%的共聚物物系之干凝胶制备，其中所述组合物在溶剂分解和水合以前包括：

（a）约 90%—97%重量式 I 所示的丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯：



I

式中 R 选自氢、甲基或乙基；及

（b）约 0.5%—10%重量至少一种没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体，其中，这些组分的重量百分比以该组合物

的总重计。

本发明方法涉及干凝胶材料溶剂分解和水合时控制其线膨胀在约－7%与约＋7%之间的方法，干凝胶溶剂分解和水合后将含有约45%－56%重量水，该方法包括：

(*a*)选择一种聚合物组合物，它包括：

(*i*)约90%－97%重量上式*I*所示的丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯、乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯；及

(*ii*)约0.5%－10%重量至少一种没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体；和

(*b*)使上述(*a*)选择的聚合物溶剂分解和水合。

在一优选实施方案中，上述组合物还包括占组合物总重约0.1%－5%重量的交联剂。

在另一优选实施方案中，本发明水凝胶组合物有约45%－约55%重量的水。

图1，2和3图解或全部或部分使用本发明水凝胶聚合物材料制成的三种不同隐形眼镜。

本发明涉及用于眼科制品的新颖水凝胶聚合物材料，该材料由干凝胶材料溶剂分解和水合成水凝胶时，只有有限的线膨胀，即极小的体积变化。

但是，在进一步描述本发明以前，首先定义下列术语：

“水凝胶聚合物组合物”意指聚合物制成后，用水处理时可水合

的聚合物组合物，因而它不需要溶于水中，即可将水掺入聚合物网络中。特别地，通过将聚合物组合物浸于水溶液中计足够的时间，进行水的掺合，以使掺入聚合物组合物中的水的量占聚合物组合物总重的约45%—约56%重量、优选 约48%—53%重量。

“干聚合物组合物”意指没有外加水形成的组合物，其中聚合物组合物中的所有水通常是由用于制备该聚合物组合物的一种或多种反应试剂中的痕量水分带入的，且它在聚合物组合物中的总量通常低于该聚合物组合物总重的1%重量、优选低于0.1%重量。这种组合物也称作“干凝胶聚合物组合物”。

“可溶剂分解”或“可溶剂分解离去基团”是指在亲核试剂存在下、可分解成含羧基化合物和醇的基团，亲核试剂例如是水中的氢氧根离子、弱碱如氨、有机胺或C_1—C_4醇。可溶剂分解基团优选可在 温 和溶剂分解条件下分解，例如在*PH* 为约7—约12的水溶液中、温度低于约60℃。这些可溶剂分解离去基团在本领域是已知的，例如，欧洲专利申请公开*No.* 0 495 603 *A*1、美国专利*No.* 4 638 040(两个专利通过引用，都并入本文中)公开了许多这样的基团。

“没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体”意指这些单体不含可溶剂分解离去基团，可与上式*I* 所示丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酸或乙基丙烯甘油酯的三氟乙酸酯一起形成聚合物，并使制得的聚合物组合物溶剂分解和水合后适用于眼科制品(即该水凝胶聚合物是透明的，以透过可 见光)。

用于本发明聚合物组合物的具体的没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体无关紧要，例如包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸三氟甲酯、丙烯酸三氟甲酯、甲基丙烯酸2′，2′，2′—三氟乙酯、丙烯酸2′，2′，2′—三氟乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯等。这些原料在本领域是熟知的，或是工业品或可用已知方法制备。

“交联剂”意指含有至少两个可与用于制备本发明聚合物组合物的至少一种单体上的活性基团形成共价键的活性基团的单体。适宜的活性基团例如包括可参与聚合反应的乙烯基。该活性基团通常是位于适宜主链如聚氧亚烷基主链（包括其卤化衍生物）、聚亚烷基主链、乙二醇主链、丙三醇主链、聚酯主链、聚酰胺主链、聚氨酯主链、聚碳酸酯主链等上的取代基。

用于本发明优选组合物的交联剂在本领域是熟知的，具体使用哪种交联剂无关紧要。但是，优选活性乙烯基通过酯键连于交联剂的主链上，如丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的衍生物，象尿烷的二丙烯酸酯（*urethane diacrylate*）、尿烷的二甲基丙烯酸酯（*urethane dimethacrylate*）、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚环氧乙烷二丙烯酸酯、聚环氧乙烷二甲基丙烯酸酯等。但其它适宜的乙烯基化合物例如还有二聚和多聚乙烯基碳酸酯、二聚和多聚乙烯基酰胺（如 $CH_2=CH-C(O)-NHCH_2CH_2NH-C(O)-CH=CH_2$）等。

优选的交联剂例如包括：二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯、二聚乙二醇的二丙烯酸酯、三聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯、三聚乙二醇的二丙烯酸酯、十四聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯、十四聚乙二醇的二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷的三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、二甲基丙烯酸1,3—丁二醇酯、二丙烯酸1,3—丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,4—丁二醇酯、二丙烯酸1,4—丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,6—己二醇酯、二丙烯酸1,6—己二醇酯、二甲基丙烯酸1，9—壬二醇酯、二丙烯酸1,9—壬二醇酯、二甲基丙烯酸1,10—癸二醇酯、二丙烯酸1,10—癸二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、2,2′—双〔对—(γ—异丁烯酰基—β—羟丙氧基)苯基〕丙烷、三丙烯酸季戊四醇酯、三甲基丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸1,4—环己二醇酯、二甲基丙烯酸1,4—环己二醇酯、乙氧化的双酚 *A* 的二丙烯酸酯、乙氧化的双酚 *A* 的二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸双酚 *A* 酯、二丙烯酸双酚 *A* 酯、*N*,*N*′—亚甲基二丙烯酰胺等等。这些原料在本领域是熟知的，或是工业品，或可用已知方法制备。

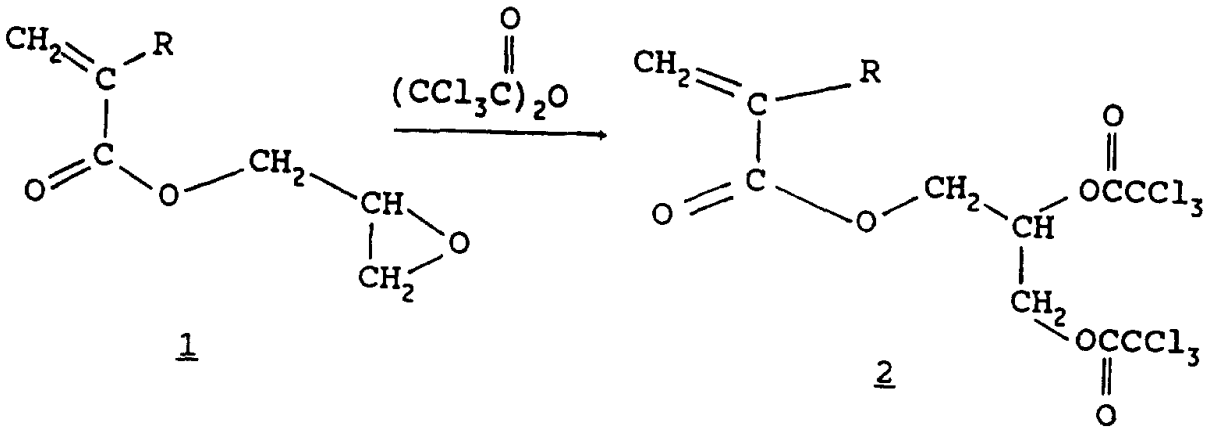
交联剂优选具有至少2个、更优选具有2—约6个乙烯官能基，并且其数均分子量优选为约100—约2，500。乙烯官能基更优选是连于聚氧亚烷基主链(包括其卤化衍生物)、聚亚烷基主链、乙二醇主链、丙三醇主链、聚酯主链或聚碳酸酯主链上的丙烯酸酯或甲基丙

烯酸酯。

配方

本发明聚合物组合物通过首先制备含有必要组分的适宜配方、然后聚合该配方制备。更具体地说，该配方含有没有可溶剂分解离去基团的可相容烯属不饱和单体或这些单体的混合物。这些可相容烯属不饱和单体的用量占该配方总重的约0.5%—约10%重量、更优选约5%—10%重量。

该配方还含有占配方总重90%—97%重量、优选90%—95%重量的丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸甘油酯或乙基丙烯酸甘油酯的三氯乙酸酯。这些原料在本领域是已知的(例如参见美国专利No. 4,638,040)，并可按下列方法从丙烯酸缩水甘油酯制备：



1　　2

式中R定义同上。将至少等摩尔量的三氯乙酸酸酐与纯净的或在惰性稀释剂中的丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或乙基丙烯酸缩水甘油酯(即1)混合，进行反应。适宜的稀释剂例如包括二氯甲烷、氯仿、甲苯、乙酸乙酯等。具体使用哪种稀释剂无关紧要。

本发明组合物优选是交联的，因此，优选配方的一个组分是交联剂。使用时，交联剂用量应足以得到交联产物，但优选用量占配方总重的约0.1%—约5%重量、更优选约0.35%—3.20%重量。

反应条件应足以使环氧化物1转化为二(三氟乙酸)酯2。反应温度优选约0℃—约50℃，反应时间优选约6—约50小时。在更优选的实施方案中，反应在惰气如氩气、氮气等中，基本无水，约0℃—约30℃的条件下进行。

反应完全后，用不导致酯基水解的传统方法回收产物。适宜的方法例如包括提取(*stripping*)等。

该配方可非限定性含有一种或多种本领域常用的添加组分，如引发剂、着色剂等。

这些配方及用于制备这些配方的试剂优选在防止一种或多种试剂预聚的容器中贮存和配制。例如，使用琥珀色瓶贮存试剂可防止光引发聚合。

方法

用传统方法如热引发、*UV*引发、γ射线引发或电子束引发聚合，很容易使上述配方聚合成聚合物组合物。例如，在惰气(如氩)下，向单体混合物中加入适宜的聚合引发剂，并将混合物保持在约20℃—约75℃的一个升高的温度下计约1—约48小时，可进行热引发聚合。

在惰气(如氩)中，向单体混合物中加入适宜的聚合引发剂，并将

混合物保持在适宜的*UV*光源下，可进行紫外线(*UV*)引发聚合。*UV*引发聚合优选在室温下进行约5分钟—约24小时。

适宜的聚合引发剂在本领域是熟知的，它们包括：热引发剂如过氧新戊酸叔丁酯(*TBPP*)、过氧新癸酸叔丁酯(*TBPN*)、过氧化苯甲酰、甲乙酮过氧化物、过氧碳酸二异丙酯等和*UV*引发剂如二苯酮、*Darocur*1173(*Ciba Geigy*, *Ardsley*, *New York*, *USA*的产品)、偶氮二异丁腈等。

具体使用哪种热引发剂或*UV*引发剂无关紧要，只要有足够的引发剂催化聚合反应。引发剂用量优选至多为该组合物总重的约1%重量。

电子束或γ射线引发聚合不需要使用引发剂，只要用传统方法用电子束或γ射线辐射待聚合的配方即可。

通常用便于最终制成隐形眼镜的方式进行聚合。例如，在对应于隐形眼镜结构的模具中进行聚合。另外，也可以聚合成聚合物棒，它可以经过机械加工(车、旋)制成适当尺寸的隐形眼镜。在后一实施方案中，聚合是在甲硅烷基化的玻璃试管中进行，聚合后打碎试管，得到聚合物棒。呈干凝胶态的该样可以机械加工，如车旋、切削、研磨，因此，可通过从该棒上切下小圆筒或钮扣状片，然后车旋，制成隐形眼镜。

如上所述，在图1所示的一个实施方案中，根据本发明，上述干凝胶聚合物材料用于制备第一种隐形眼镜1。隐形眼镜1包括下面

实施例列举的组合物之固体部分。

在图 2 所示的另一实施方案中，本发明干凝胶聚合物材料用于制备第二种隐形眼镜 2，其中该眼镜包括由标准刚性可透气材料如 *Fluorperm*®（可从 *Paragon Vision Science Phoenix, Arizona, USA* 得到，该公司是 *Pilkington Barnes Hind, Sunnyvale, California, USA* 的一个分部）制成的中心部分，该中心外围是水凝胶材料 4 制成的周边。

上述复合产品很容易用传统方法制备，例如包括，在本发明干凝胶材料的聚合物棒的中心钻孔，向该孔中加入可形成刚性可透气聚合物材料的单体前体，使单体聚合，然后用传统方法加工所得到的棒。另外，也可以先制成刚性可透气材料的中心蕊，然后使干凝胶材料聚合在中心蕊的周围。

在图 3 所示的另一实施方案中，本发明干凝胶聚合物材料用于制备第三种隐形眼镜，其中将两种柔软水凝胶材料连在一起，制成柔软一柔软（*Soft—soft*）型隐形眼镜。该眼镜是由两种不同的干凝胶材料 5 和 6 按照传统方法制成的，其中两种材料的折光率不同。

在一优选实施方案中，可在材料 5 与 6 之间使用粘附层，以提高这些材料间的粘附力，在一实施方案中，通过向材料 5 的边界面处加上可聚合单体，形成粘附层，该单体是可与聚合物材料 5 混溶的，并至少可渗入材料 5 的表面。这种适宜的单体包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯等。然后加上可形成聚合物材料 6 的单体并聚合。可

混溶单体渗入聚合物材料5中及随后聚合使聚合物材料5与6之间的粘附很牢固。

在另一实施方案中，使用双反应活性的取代基使材料5与6之间用共价键连接。更具体地说，这种双官能基试剂含有一个可与聚合物材料5上的取代基反应的活泼取代基和另一个可与聚合物材料6反应的活泼取代基。

在另一实施方案中，还可使用美国专利申请 *No.* 07/944,891 (*Thakrar* 等)公开的方法，以提高图2与图3所示的复合眼镜的稳定性。该申请的公开内容通过引用，并入本文中。

在所有情况下，聚合反应之后，可以非限定性地进行后固化程序，以完成聚合工艺，该后固化步骤通常可提高聚合物的硬度。后固化程序可 包括将聚合物加热到约60℃—120℃保持约2—约24小时。另外，后固化也可使用约0.1—约5兆拉德的γ辐射。还可同时使用这两种方法。

然 后使上述聚合物组合物—优选以上述隐形眼镜的形式—进行溶剂分解和水解。进行溶剂分解是为了水解三氟乙酸酯的酯键，以形成羧酸残基和醇残基。优选在亲核试剂存在下将隐形眼镜悬浮于水溶液中进 行溶剂分解，亲核试剂例如为水中的氢氧根离子、弱碱如氨、有机胺或 C_1—C_4 醇。可溶剂分解基团优选可在温和条件—如在 *PH* 为7—约12的水溶液中、约10℃—约60℃的温度—下溶剂分解。

在这些条件下，该聚合物材料还可发生水合。但如需要，也可使用另外的水合步骤。水合直至聚合物组合物完全水合，在本发明中，即指水凝胶的含水量达到约45%—56%重量。

用途

本发明干凝胶聚合物组合物适用于医学和非医学应用，如许多应用中的吸水材料。掺入水以后，本发明聚合物组合物特别适用于眼科制品，如隐形眼镜，它具有必要的含水量、高强度、耐久性好、暴露于空气中时水合水的释放较慢、好的光学性能（包括透光率）等优点。

制成隐形眼镜时，镜片的厚度通常为约0.02—约0.15毫米，优选为约0.05—约0.10毫米。

本发明水凝胶组合物与现有产品相比，具有明显的优点，它在溶剂分解和水合时，表现很小或基本没有线膨胀，因而，水合至含水量为约45%—56%重量（如50%重量水）时，只有很小或基本没有体积变化。这样，用它制成的制品基本没有应力和变形。

因此，上述现有水凝胶的尺寸变化的困难在很大程度得以解决，并且制品、特别是隐形眼镜及其它需要精确制备和从干凝胶态转变成水凝胶态的制品也变得易于制造。

本发明将通过不限定发明范围的实施例进一步详细说明。

实施例

在下列实施例中，使用了下列缩写：

cm：厘米

EGDMA：二甲基丙烯酸乙二醇酯

EWC：平衡含水量

Esperox 33®：过氧新癸酸叔丁酯

g：克

LE：线膨胀

mm：毫米

MMA：甲基丙烯酸甲酯

在下列实施例中，用平衡含水量和线膨胀表征聚合物。除非另外说明，这些数值按下列方法测定：

平衡含水量的测量

将聚合物样品在磷酸盐缓冲的生理盐水溶液中过夜浸泡，取出样品，轻轻用薄纸吸干，然后称重。水合样品然后放在60℃的真空烘箱中过夜。第二天后重新称量。平衡含水量按下式计算：

$$EWC = \frac{X - Y}{X} \times 100\%$$

式中 X 为水合聚合物的重量，Y 是去水合以后聚合物的重量。本文有时将 *EWC* 计作“%水”。

线膨胀百分率的测量

通过使用 *Nikon Profile Projector V*—12(*Nippon Kogaku K.*

K., *Tokyo*, *Japan* 产品)测量干聚合物样品的直径,测量线膨胀。在 NH_4OH 中水解该样品,然后在磷酸盐缓冲的生理盐水溶液中过夜浸泡。然后重新测量在磷酸盐缓冲的生理盐水溶液中的直径。用下列等式计算线膨胀百分率。

$$LE = \frac{X}{Y} \times 100$$

其中 X 为水合聚合物的直径,Y 为起始(干)聚合物的直径。

实施例 1

制备 91.58g 甲基丙烯酸甘油酯的二(三氯乙酸)酯(化合物 2)、7.97g 甲基丙烯酸三氟乙酯与用作交联剂的 0.35g 二甲基丙烯酸乙二醇酯的混合物,并将该混合物搅拌 30 分钟。用氩气排除混合物中的空气计 30 秒,然后加入 0.10g *Esperox* 23®引发剂(*Lucidol*, *Crosby*, *Texas*, *USA* 的产品)。将混合物转移至甲硅烷基化的玻璃试管中,并在 35℃的水浴中聚合 24 小时。然后把试管放入 70℃的烘箱中,使部分聚合的材料固化 48 小时,使聚合物在烘箱中慢慢冷却至室温。打碎玻璃试管,聚出无色透明聚合物。将该材料切成圆片(0.2—0.5*mm* 厚),并在氨水溶液中水解 24 小时。平衡后,圆片在生理盐水中再泡 24 小时,测其线膨胀。发现圆片的直径平均膨胀 2%,水合的百分率为 48%(见表 1)。

实施例 2—7

如表 1 所示，用不同单体与交联剂的比率，按照实施例 1 的方法，进行实验。水合的百分率为 47%—56%，线膨胀为 0%—6%。

实施例 8—11

在与实施例 1 完全相同的反应条件下进行这些实验，如表 1 所示，只是改变了单体比率和交联剂。水合的百分率为 52%—53%，线膨胀为 1%—3%。

实施例 12

在与实施例 1 完全相同的反应条件下重复实验，只是本实施例的水合百分率限于 45%、线膨胀为—4.1%(即，共聚物物系水合时收缩)。

表 1

实施例序号	单体A	单体B	交联剂	引发剂	EWC	%LE
1.	91.58	7.97	0.35	0.10	48	2
2.	92.44	6.95	0.50	0.10	49	3
3.	95.42	3.98	0.50	0.10	56	6
4.	94.50	3.94	1.50	0.10	54	6
5.	96.42	0.97	2.50	0.10	54	4
6.	93.50	3.90	2.50	0.10	47	0
7.	94.47	3.94	1.50	0.10	50	3
8.	94.08	3.92	1.90	0.10	52	1
9.	92.83	3.87	3.20	0.10	52	3
10.	93.73	3.90	2.26	0.10	52	3
11.	95.03	3.95	0.91	0.10	53	2
12.	94.15	3.84	1.82	0.10	45	-4

单体A：甲基丙烯酸甘油酯的 （三氯乙酸）酯

单体B：甲基丙烯酸三氟乙酯

交联剂：二甲基丙烯酸乙二醇酯

实施例8中为二甲基丙烯酸1，4－环已二醇酯

实施例9与10中为乙氧化双酚A的二丙烯酸酯

实施例11与12中为二甲基丙烯酸双酚A酯

引发剂：Esperox 33®

表1中表示单体A、单体B、引发剂和交联剂量的数值是其占该组合物总重的重量百分率。

实施例13—15

按照与上述相同的反应条件进行本反应。但是，本实验中，甲基丙烯酸甘油酯的二(三氯乙酸)酯与甲基丙烯酸甲酯在甲硅烷基化的玻璃试管中在35℃共聚、在70℃固化48小时。打碎玻璃试管后，得到无应力、无色、透明、无气泡的聚合物棒，并切成圆片。这些0.2—0.5*mm*厚的圆片在5%NH_4OH溶液中水解24小时。然后将它们转移至生理盐水溶液中平衡24—48小时。测量它们水合时的膨胀。发现圆片的直径的线膨胀平均为2%—7%，水合的百分率为48%—53%(表2)

表 2

实施例序号	单体A	单体B	交联剂	引发剂	EWC	%LE
13	89.98	9.57	0.35	0.10	48	2
14	90.74	8.80	0.35	0.10	51	4
15	91.39	8.16	0.35	0.10	53	7

单体A：甲基丙烯酸甘油酯的二（三氯乙酸）酯

单体B：甲基丙烯酸甲酯

交联剂：二甲基丙烯酸乙二醇酯

引发剂：Esperox33®

表 2 中表示单体 *A*，单体 *B*、引发剂、交联剂量的数值是其占该组合物总重的重量百分率。

上述结果表明，本发明水凝胶聚合物达到约 45%—56%水的高含水量，同时干凝胶水合成该水合聚合物时，只有极小的线膨胀，即最大线膨胀为约±7%。

实施例 16 与比较实施例 *A*

本实验是为了说明甲基丙烯酸甘油酯的二(三氟乙酸)酯用作可溶剂分解和水合单体时，与甲基丙烯酸甘油酯的二(三氟乙酸)酯相比，不能足够地控制水合时的体积变化。

具体地说，按照与上述实施 1 相同的反应条件进行本反应。但是，本实验中，甲基丙烯酸甘油酯的二(三氟乙酸)酯或二(三氟乙酸)酯与甲基丙烯酸甲酯在甲硅烷基化的玻璃试管中在 35℃共聚、在 70℃固化 48 小时。打碎玻璃试管，得到无应力、无色、透明、无气泡的聚合物棒，并切成圆片。这些 0.2—0.5*mm* 厚的圆片在 5% NH_4OH 溶液中水解 24 小时。然后将它们转移至生理盐水溶液中平衡 24—48 小时。测量它们水合时的膨胀。发现用甲基丙烯酸甘油酯的二(三氟乙酸)酯制成的圆片的线膨胀约为 2%，而用甲基丙烯酸甘油酯的二(三氟乙酸)酯制成的圆片的线膨胀约为 12%。如下表 3 所示，每种情况下的水合百分率约为 51%。

上述数据表明，其它条件相同，以甲基丙烯酸甘油酯的二(三氟

乙酸)酯代替甲基丙烯酸甘油酯的二(三氯乙酸)酯,使溶剂分解和水合时线膨胀约增加6倍。

表 3

实施例序号	单体A	单体B	交联剂	引发剂	EWC	%LE
16	0.125	2.34	1.35	0.10	51	2
比较例A	0.125	2.34	1.35	0.10	51	12

单体A：实施例16中为甲基丙烯酸甘油酯的二(三氯乙酸)酯

比较实施例A中为甲基丙烯酸甘油酯的二(三氟乙酸)酯

单体A的用量单位为摩尔

单体B：甲基丙烯酸2',2',2'-三氟乙酯

交联剂：Esperox33®

单体B，交联剂与引发剂的用量数据为其占该组合物总重的重量百分率。

说　明　书　附　图

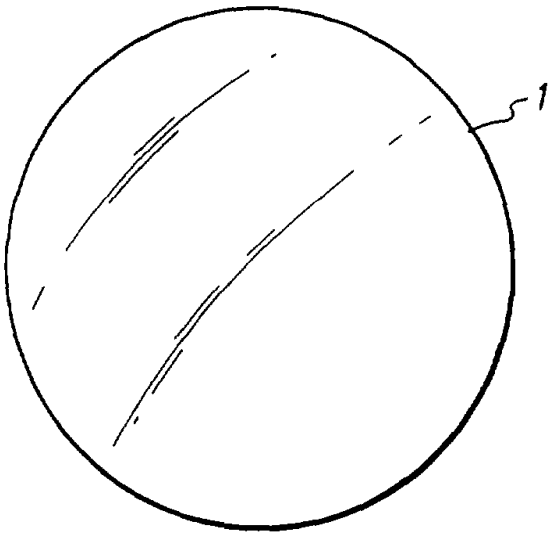


图1

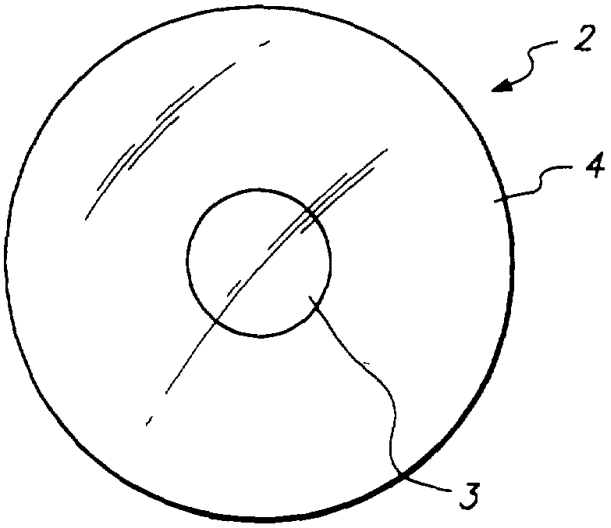


图2

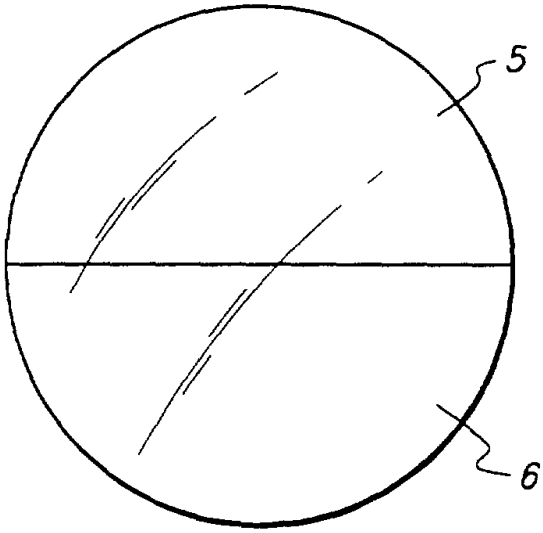


图3