

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08G 59/42

[12] 发明专利申请公开说明书

C08G 59/14 C08G 63/676

G02B 1/04

[21] 申请号 97198997.4

[43]公开日 1999 年 11 月 3 日

[11]公开号 CN 1234044A

[22]申请日 97.10.17 [21]申请号 97198997.4

[30]优先权

[32]96.10.21 [33]EP [31]96810700.3

[86]国际申请 PCT/EP97/05738 97.10.17

[87]国际公布 WO98/17704 英 98.4.30

[85]进入国家阶段日期 99.4.20

[71]申请人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 B·斯泰恩曼

[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

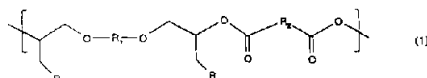
代理人 刘金辉

权利要求书 5 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可交联聚合物

[57]摘要

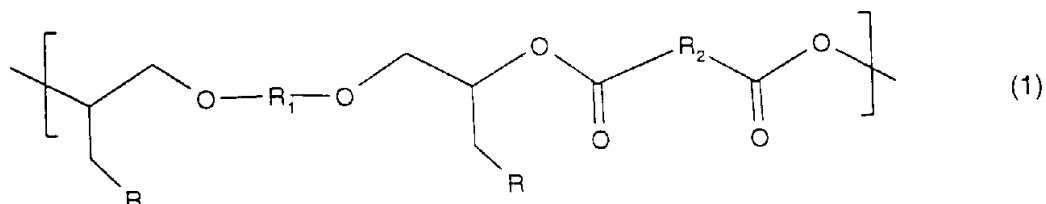
本发明涉及新型可交联的预聚物,其包括下式的结构单元其中变量的定义如权利要求,本发明也涉及交联的聚合物,由那些新型预聚物制备的均聚物或共聚物,由该均或共聚物生产的模塑制品,特别是由那些均或共聚物生产的接触透镜。



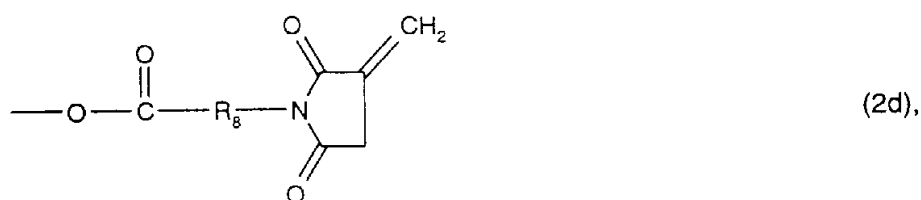
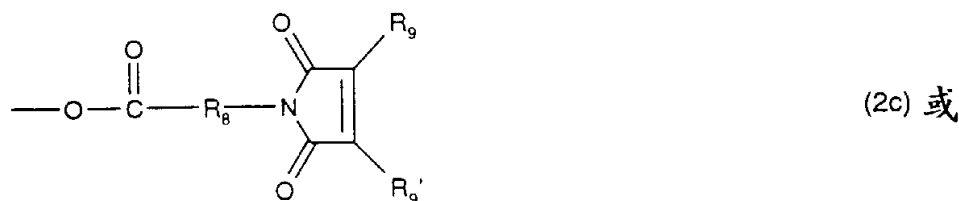
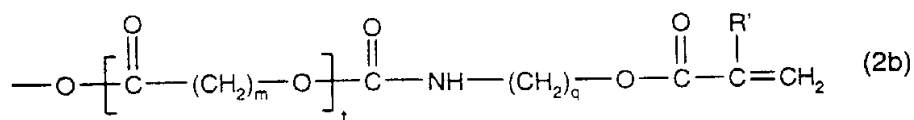
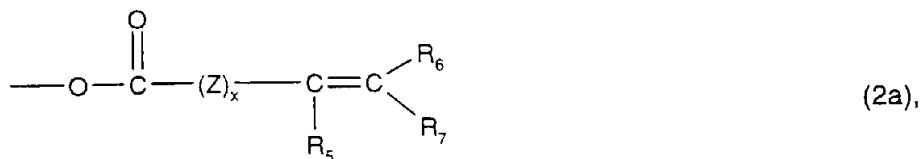
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种含有下式结构单元的预聚物



其中 R 为一种下式基团



Z 为直链或支化的 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 亚烷基或未取代的或 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基取代的亚苯基或 $\text{C}_7\text{--C}_{12}$ 亚芳烷基,

x 和 t 各自独立地为 0 或 1,

R_5 为氢, $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基或卤素,

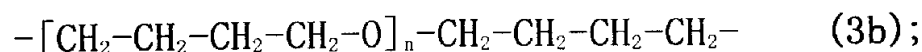
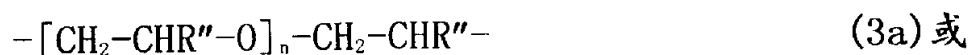
R_6 为氢, $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基, 苯基, 羧基或卤素,

当 R_6 为苯基或羧基时, R_7 为氢, 或当 R_6 为氢, $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基或卤素时, R_7 为氢或羧基,

R_8 为 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 亚烷基, 亚苯基或 $\text{C}_7\text{--C}_{12}$ 亚芳烷基,

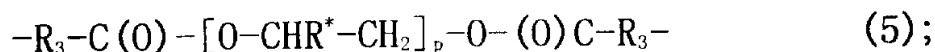
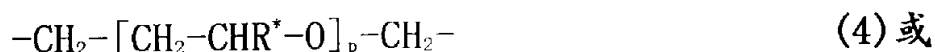
R_9 和 R_9' 各自独立地为氢, C_1-C_4 烷基或卤素,

R_1 为一种下式基团



或具有至多 20 个碳原子的亚烷基, 其可被一个或多个酯, 尿烷或脌基中断, 和/或可被羟基取代; 或具有 6-20 个碳原子的亚环烷基; 或具有 6-20 个碳原子的亚芳基; 或亚芳基亚烷基, 亚烷基亚芳基, 亚烷基亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基,

R_2 为下式基团



或具有至多 20 个碳原子的亚烷基, 其可被一个或多个酯, 尿烷或脌基中断, 和/或可被羟基取代; 或具有 6-20 个碳原子的亚环烷基; 或具有 6-20 个碳原子的亚芳基, 或亚芳基亚烷基, 亚烷基亚芳基, 亚烷基亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基,

R' , R'' 和 R^* 各自独立地为氢或 C_1-C_4 烷基,

R_3 为具有至多 20 个碳原子的亚烷基; 或具有 6-20 个碳原子的亚环烷基; 或具有 6-20 个碳原子的亚芳基, n , m , p 和 q 各自独立地为 1-30 的数,

其条件为, 基团 R_1 和 R_2 中的至少一个为式 (3a), (3b), (4) 或 (5) 的基团。

2、根据权利要求 1 的预聚物, 其中 R 为一种下式基团

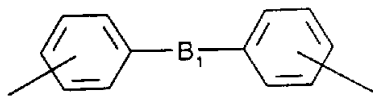


R_5 和 R' 各自独立地为氢或 C_1-C_4 烷基, m 和 q 各自独立地为 1-30 的数。

3、根据权利要求 2 的预聚物, 其中 R 为式 (2a') 的基团, 其中 R_5 为氢或甲基。

4、根据权利要求 1-3 中任一项的预聚物, 其中 R_1 为权利要求 1 中所示式 (3a) 或 (3b) 的基团, C_1-C_{20} 亚烷基, 1, 2-, 1, 3-或 1, 4-亚苯

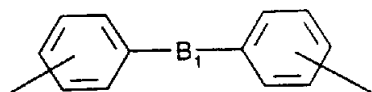
基，或下式基团



其中 B₁ 为直链或支化的 C₁-C₄ 亚烷基。

5、根据权利要求 1-4 中任一项的预聚物，其中 R₁ 为权利要求 1 中所式 (3a) 的基团，或为 C₁-C₂₀ 亚烷基。

6、根据权利要求 1-5 中任一项的预聚物，其中 R₂ 为权利要求 1 中所式 (4) 或 (5) 的基团，C₁-C₂₀ 亚烷基，1, 2-, 1, 3-或 1, 4-亚苯基，或下式基团



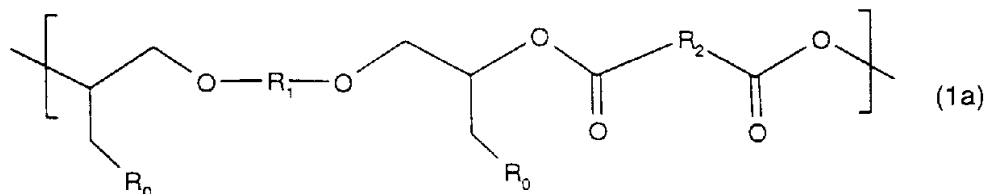
其中 B₁ 为直链或支化的 C₁-C₄ 亚烷基。

7、根据权利要求 1-6 中任一项的预聚物，其中 R₂ 为权利要求 1 中所式 (4) 的基团，或为 C₁-C₂₀ 亚烷基。

8、根据权利要求 1-7 中任一项的预聚物，其中 R₁ 为上述式 (3a) 的基团，R₂ 为 C₁-C₂₀ 亚烷基。

9、根据权利要求 1-7 中任一项的预聚物，其中 R₁ 为 C₁-C₂₀ 亚烷基，R₂ 为上述式 (4) 的基团。

10、根据权利要求 1-9 中任一项的预聚物，除了式 (1) 的结构单元外，其还包括下式的结构单元

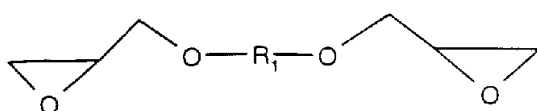


其中 R₀ 为卤素或基团 -O-(O)C-R₄，R₄ 为 C₁-C₂₀ 烷基，C₆-C₂₀ 亚环烷基，C₆-C₂₀ 亚芳基或 C₇-C₁₂ 亚芳烷基。

11、根据权利要求 10 的预聚物，其中 R₀ 为卤素，优选为氯。

12、一种制备根据权利要求 1 的预聚物的方法，其包括

(a) 使下式的化合物

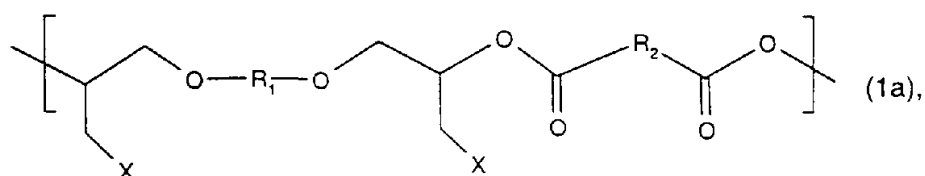


(6)

与下式化合物在催化剂存在下进行聚合，和



(b)使可由(a)获得的、包括下式结构单元的聚合物



在碱存在下与下式化合物进行反应



每个 R_1 和 R_2 的定义如权利要求 1, X 为卤素, 优选氯, R 为权利要求 1 中所示式 (2a), (2c), (2d) 或 (2b) 的基团, 其中 t 为 1。

13、一种在没有或有附加的乙烯基共聚单体存在下可通过交联根据权利要求 1-11 中任一项的预聚物而获得的聚合物。

14、根据权利要求 13 的聚合物, 其可在没有附加的乙烯基共聚单体存在下通过光致交联根据权利要求 1-11 中任一项的预聚物而获得。

15、根据权利要求 13 的聚合物, 其可在 0.5-80 单元附加的乙烯基共聚单体/式 (1) 单元, 优选 1-30 单元乙烯基共聚单体/式 (1) 单元, 更优选 5-20 单元/式 (1) 单元的存在下通过光致交联根据权利要求 1-11 中任一项的预聚物而获得。

16、一种制备根据权利要求 13 的聚合物的方法, 包括在没有或有附加的乙烯基共聚单体存在下, 光致交联根据权利要求 1-11 中任一项的预聚物。

17、根据权利要求 16 的方法, 其中使用基本上纯净的预聚物。

18、一种生产模塑制品的方法, 其包括如下步骤:

a) 将含有式 (1) 结构单元和适当的话, 式 (1a) 结构单元的预聚物引入到模具中, 该预聚物在室温下为液体或容易熔融, 其基本上不含溶剂, 没有或有附加的乙烯基共聚单体和/或光引发剂,

b) 引发光致交联,

c) 打开模具, 以使该模塑制品可从该模具中取出。

19、一种生产模塑制品的方法，其包括如下步骤：

a) 在没有或有附加的乙烯基共聚单体和/或光引发剂存在下，制备含有式(1)结构单元和适当的话，式(1a)结构单元的水溶性预聚物的基本为含水的溶液，

b) 将生成的溶液引入到模具中，

c) 引发交联，

d) 打开模具，以使该模塑制品可从该模具中取出。

20、根据权利要求 18 或 19 的方法，其中该模塑制品为接触透镜。

21、一种模塑制品，特别是一种接触透镜，其可通过根据权利要求 18 或 19 的方法而获得。

22、根据权利要求 21 的接触透镜，其适合于所指定的用途而不用萃取。

说明书

可交联聚合物

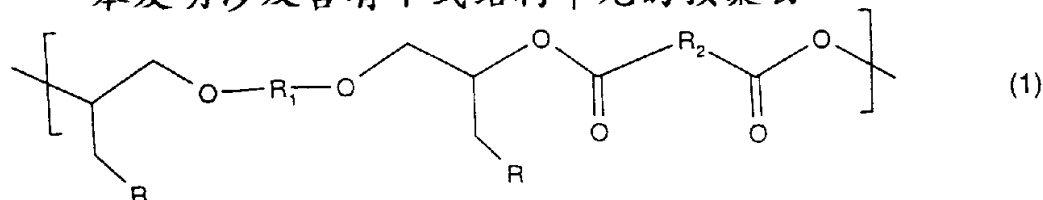
本发明涉及含有聚氧化亚烷基单元和具有可交联侧基的新型水溶性嵌段共聚物，其制备方法及其在生产模塑制品，特别是在生产接触透镜上的应用。

含有聚烯化氧和具有可聚合端基的聚合物及其在生产接触透镜上的应用已公知于如 EP-A-273763 中。

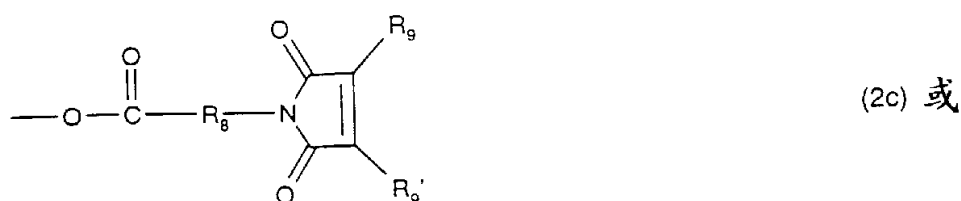
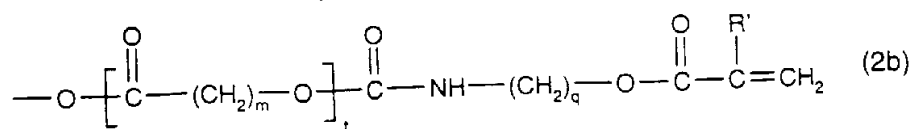
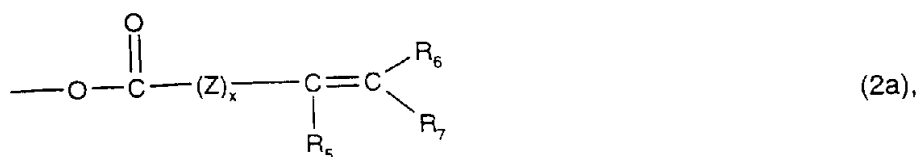
而且，由如 A. Kameyama 等《大分子》25, 2307(1992), H. Itoh 等《大分子》28, 883(1995)或 H. Itoh 等《聚合物科学杂志》，A 辑：聚合物化学 34, 217(1996)中已知具有氯甲基侧基的聚酯，由其衍生的具有含羧基侧基的聚合物，以及具有乙烯基醚侧基的聚酯。

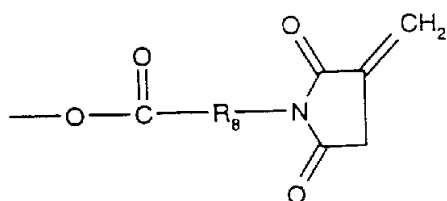
现已惊异地发现新型可交联的聚醚-聚酯共聚物，其特别适用于生产接触透镜。

本发明涉及含有下式结构单元的预聚物



其中 R 为一种下式基团





(2d),

Z 为直链或支化的 C_1-C_{12} 亚烷基或未取代的或 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷基取代的亚苯基或 C_7-C_{12} 亚芳烷基,

x 和 t 各自独立地为 0 或 1,

R_5 为氢, C_1-C_4 烷基或卤素,

R_6 为氢, C_1-C_4 烷基, 苯基, 羧基或卤素,

当 R_6 为苯基或羧基时, R_7 为氢, 或当 R_6 为氢, C_1-C_4 烷基或卤素时, R_7 为氢或羧基,

R_8 为 C_2-C_{12} 亚烷基, 亚苯基或 C_7-C_{12} 亚芳烷基,

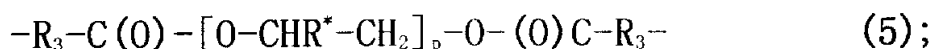
R_9 和 R_9' 各自独立地为氢, C_1-C_4 烷基或卤素,

R_1 为一种下式基团



或具有至多 20 个碳原子的亚烷基, 其可被一个或多个酯, 尿烷或脌基中断, 和/或可被羟基取代; 或具有 6-20 个碳原子的亚环烷基; 或具有 6-20 个碳原子的亚芳基; 或亚芳基亚烷基, 亚烷基亚芳基, 亚烷基亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基,

R_2 为下式基团



或具有至多 20 个碳原子的亚烷基, 其可被一个或多个酯, 尿烷或脌基中断, 和/或可被羟基取代; 或具有 6-20 个碳原子的亚环烷基; 或具有 6-20 个碳原子的亚芳基, 或亚芳基亚烷基, 亚烷基亚芳基, 亚烷基亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基,

R' , R'' 和 R^* 各自独立地为氢或 C_1-C_4 烷基,

R_3 为具有至多 20 个碳原子的亚烷基; 或具有 6-20 个碳原子的亚

环烷基；或具有 6-20 个碳原子的亚芳基， n ， m ， p 和 q 各自独立地为 1-30 的数，

其条件为，基团 R_1 和 R_2 中的至少一个为式 (3a)，(3b)，(4) 或 (5) 的基团。

亚烷基 Z 优选线性或支化的 C_1-C_8 亚烷基，更优选线性 C_1-C_4 亚烷基，特别优选线性 C_1-C_2 亚烷基。在本发明的一个优选实施方案中， Z 为亚甲基。

亚苯基 Z 为如未取代的或甲基或甲氧基取代的 1,2-, 1,3-或 1,4-亚苯基。亚苯基 Z 优选为 1,3-或 1,4-亚苯基。

亚芳烷基 Z 为如未取代的或甲基或甲氧基取代的亚苳基，每种情况的亚甲基键合到胺氮上。亚芳烷基 Z 优选 1,3-或 1,4-亚苳基亚甲基，每种情况下的亚甲基键合到胺氮-NH-上。

Z 优选为未取代的或甲基或甲氧基取代的亚苳基或亚苳基亚甲基或 C_1-C_8 亚烷基，更优选 1,3 或 1,4-亚苳基或 C_1-C_4 亚烷基，特别优选 C_1-C_2 亚烷基，最优选亚甲基。

x 优选为 0。 t 优选为 1。

R_5 优选为氢， C_1-C_4 烷基或氯，更优选氢或 C_1-C_4 烷基，特别优选氢，甲基或乙基，最优选为氢或甲基。

R_6 优选为氢，甲基或苳基，更优选为氢。

R_7 优选为氢。

R_8 优选为 C_2-C_6 亚烷基或 1,3-或 1,4-亚苳基，更优选 C_2-C_3 亚烷基。

R_9 和 R_9' 各自独立地优选为氢，甲基或氯。更优选地， R_9 和 R_9' 各自独立地为氢或甲基。

作为 C_1-C_4 烷基的每个 R' ， R'' 和 R^* 优选为甲基或乙基，更优选甲基。

R' 和 R'' 各自独立地优选为氢，甲基或乙基，更优选氢或甲基。

R^* 优选为氢或甲基，更优选氢。

m 优选为 1-6 的数，更优选为 1-4 的数。 q 为 1-6 的数，优选 2-4 的数，更优选 2。

式 (1) 中的 R 优选为下式的基团



其中，每个所包含的变量均具有上述定义或优选的定义。

在本发明一个特别优选的实施方案中，式(1)中的R为上述式(2a')的基团，其中R₅为氢或甲基。

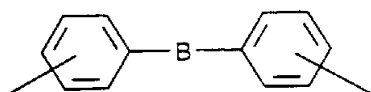
在式(3a)和(3b)中，n为如5-30的数，优选5-25，更优选8-25，特别优选10-25。

当R₁为亚烷基时，为例如直链或支链C₁-C₂₀亚烷基，其未取代或被如羟基取代，和/或除亚甲基外，其可被一个或多个-COO-，-OCO-，-NHCO-O-，-OCONH-或-NHCONH-基团中断。亚烷基R₁优选为未取代的或羟基取代的C₁-C₂₀亚烷基，更优选未取代的C₁-C₁₂亚烷基，特别优选未取代的C₁-C₆亚烷基。特别优选的亚烷基R₁的例子为亚甲基，1,2-亚乙基，1,3-亚丙基和1,4-亚丁基。

亚环烷基R₁为如1,2-，1,3-或1,4-亚环己基，其可被C₁-C₄亚烷基取代，或为下式基团



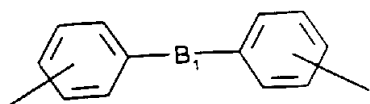
亚芳基R₁为如1,2-，1,3-或1,4-亚苯基，其为未取代或被C₁-C₄烷基，C₁-C₄烷氧基或被卤素取代，或为下式基团



其中B为如基团-O-，-NH-，-OCO-，-CONH-或-NHCONH-。亚芳基R₁优选为1,2-，1,3-或1,4-亚苯基。

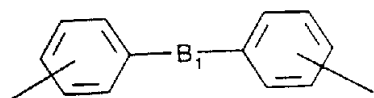
作为亚芳基亚烷基，亚烷基亚芳基或亚烷基亚芳基亚烷基的R₁为如基团-C₆H₅-C₁-C₄亚烷基-，-C₁-C₄亚烷基-C₆H₅-或-C₁-C₄亚烷基-C₆H₅-C₁-C₄亚烷基-，优选基团-C₆H₅-CH₂-，-CH₂-C₆H₅-或-CH₂-C₆H₅-CH₂-。

作为亚芳基亚烷基亚芳基的R₁为如下式基团



其中 B_1 为直链或支化的 C_1-C_6 亚烷基，其未取代或被羟基取代，优选直链或支化的 C_1-C_4 亚烷基。基团 B_1 的合适例子为 $-CH_2-$ ， $-C(CH_3)_2-$ 和 $-CH_2-CH_2-$ 。

R_1 优选上式 (3a) 或 (3b) 的基团，或 C_1-C_{20} 亚烷基，1, 2-, 1, 3- 或 1, 4-亚苯基或下式基团



其中 B_1 为直链或支化的 C_1-C_4 亚烷基。

R_1 优选上式 (3a) 的基团，或 C_1-C_{20} 亚烷基，特别是上式 (3a) 的基团，其中 n 为 5-25 的数， R'' 为氢或甲基，或 C_1-C_{12} 亚烷基，更优选上式 (3a) 的基团，其中 n 为 8-25 的数， R'' 为氢或甲基，或 C_1-C_6 亚烷基。

在式 (4) 和 (5) 中， p 优选为 5-25 的数，更优选 8-25，特别优选 10-25。

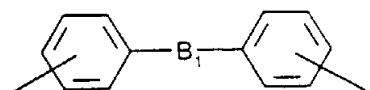
亚烷基 R_3 优选为直链或支化的 C_1-C_{12} 亚烷基，更优选直链或支化的 C_1-C_6 亚烷基，特别优选直链或支化的 C_1-C_4 亚烷基。特别优选的亚烷基 R_4 的例子为亚甲基，1, 2-亚乙基，1, 3-亚丙基和 1, 4-亚丁基。

当 R_3 为亚环烷基或亚芳基时，上述对 R_2 的定义和优选的定义独立地适用于此。

R_3 优选为直链的 C_1-C_4 亚烷基。

当 R_2 为亚烷基，亚环烷基，亚芳基，亚芳基亚烷基，亚烷基亚芳基，亚烷基亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基时，上述对 R_1 的定义和优选的定义独立地适用于此。

R_2 优选为上式 (4) 或 (5) 的基团，或 C_1-C_{20} 亚烷基，1, 2-, 1, 3- 或 1, 4-亚苯基或下式基团



其中 B_1 为直链或支化的 C_1-C_4 亚烷基。

R_2 优选上式 (4) 的基团，或 C_1-C_{20} 亚烷基，特别是上式 (4) 的基团，其中 p 为 5-25 的数， R^* 为氢或甲基，或 C_1-C_{12} 亚烷基，更优选上式 (4)

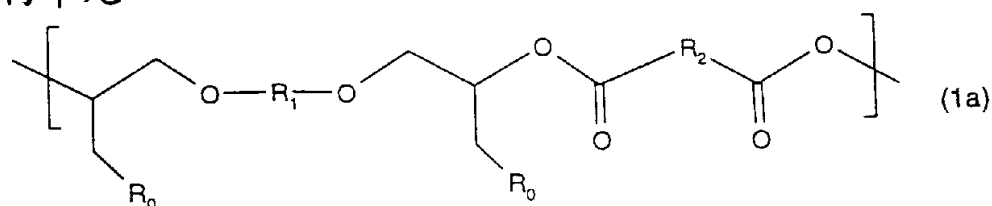
的基团，其中 p 为 8-25 的数， R'' 为氢，或 C_1-C_6 亚烷基。

本发明的一个优选实施方案涉及包括上式 (1) 结构单元的预聚物，其中 R_1 为上式 (3a) 的基团， R_2 为 C_1-C_{20} 亚烷基。特别优选的是这样的聚合物，其中 R_1 为上式 (3a) 的基团，其中 n 为 5-25 的数， R'' 为氢或甲基， R_2 为 C_1-C_6 亚烷基。

本发明的另一个优选实施方案涉及包括上式 (1) 结构单元的预聚物，其中 R_1 为 C_1-C_{20} 亚烷基， R_2 为上式 (4) 的基团。特别优选的是这样的聚合物，其中 R_1 为 C_1-C_6 亚烷基， R_2 为上式 (4) 的基团，其中 p 为 5-25 的数， R^* 为氢。

本发明的另一个优选实施方案涉及包括上式 (1) 结构单元的预聚物，其中上述定义和优选的定义同样适用于每个 R_1 和 R_2 ， R 为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团 $-O-(O)C-CH=CH_2$ 或 $-O-(O)C-C(CH_3)=CH_2$ 。

除了上述式 (1) 的结构单元外，本发明的预聚物可包括如下式的结构单元



其中 R_0 为卤素或基团 $-O-(O)C-R_4$ ， R_4 为 C_1-C_{20} 烷基， C_6-C_{20} 亚环烷基， C_6-C_{20} 亚芳基或 C_7-C_{12} 亚芳烷基。

当 R_0 为卤素时，其可以为如氟，溴，碘或优选为氯。

作为烷基的 R_4 为如直链或支化的 C_1-C_{20} 烷基，其为未取代或被羟基取代，优选为直链或支化的 C_1-C_{12} 烷基，尤其是直链或支化的 C_1-C_6 烷基。例子为甲基，乙基，正或异丙基，正、异、仲或叔丁基或直链或支化的戊基或己基，尤其是甲基或乙基。

作为环烷基的 R_4 为如未取代或 C_1-C_4 烷基取代的环己基，优选未取代或被 1-3 个甲基取代的环己基，尤其是未取代的环己基。

作为芳基的 R_4 为如未取代或被卤素，羟基，羧基， C_1-C_4 烷基取代或被 C_1-C_4 烷氧基取代的苯基，优选未取代或被氯，甲基，甲氧基取代或被羧基取代的苯基，尤其为未取代的苯基。

作为芳烷基的 R_1 为如苯基甲基或苯基乙基。

R_1 优选为 C_1-C_{12} 烷基，未取代或被 1-3 个甲基取代的环己基，未取代或被氯，甲基，甲氧基取代或被羧基取代的苯基，或苯基甲基或苯基乙基。

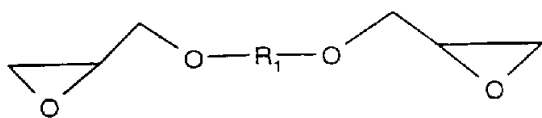
R_1 尤其为 C_1-C_6 烷基，环己基或苯基。

本发明预聚物的优选成分为式 (1a) 的那些单元，其中 R_0 为氯或基团 $-O-(O)C-R_1$ ， R_1 为 C_1-C_6 烷基，环己基或苯基。

本发明可交联的预聚物包括如 100-60mol% 的式 (1) 单元和 0-40mol% 的式 (1a) 单元。优选包括 100-80mol% 的式 (1) 单元和 0-20mol% 的式 (1a) 单元的此类聚合物。

本发明可交联的预聚物可通过如下进行制备，

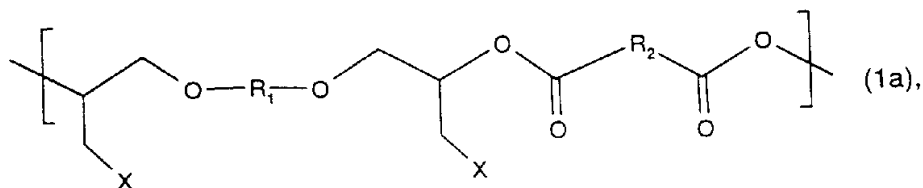
(a) 使下式的化合物



与下式化合物在催化剂存在下进行聚合，和



(b) 使可由 (a) 获得的、包括下式结构单元的聚合物



在碱存在下与下式化合物进行反应



R_1 和 R_2 各自的定义如上， X 为卤素，优选氯， R 为上式 (2a)，(2c)，(2d) 或 (2b) 的基团，其中 t 为 1。

其中 R 为式 (2b) 的基团且 t 为 0 的式 (1) 化合物可这样获得，如将上述方式制备的式 (1a) 聚合物转化成其中 X 为羟基的相应聚合物，然后使后者与式 $O=C=N-(CH_2)_q-O-(O)C-CH(R')=CH_2$ 的异氰酸酯反应，其中 R' 和 q 的定义如上。

步骤 (a) 的二酰基二卤与二缩水甘油基化合物反应以形成聚酯是

公知的，其可由公知的方法进行。二酰基二卤与二缩水甘油基化合物的反应通常在惰性溶剂中进行，如高沸点烷烃或烷烃混合物如石油醚，二甲苯混合物或甲苯，反应温度为高温如 30-120℃，优选 40-100℃，更优选 60-100℃，反应在碱性催化剂存在下进行。

合适的催化剂为如冠醚配合物，吡啶，季磷盐，叔胺，或优选季铵盐。合适的催化剂的例子为吡啶，三 C₁-C₄ 烷基胺，优选三丁基胺，四 C₁-C₄ 烷基卤化铵，优选四丁基卤化铵，如四丁基氯化铵，四丁基碘化铵或优选四丁基溴化铵。

在每种情况下，基于二酰基二卤，在聚合反应中使用的催化剂摩尔比为 1:10-1:50，优选 1:15-1:30，更优选约 1:20。二缩水甘油基化合物对二酰基二卤的摩尔比可为 0.5:1-2:1，优选约 1:1。

可由 (a) 获得的含卤化物基团的聚酯与式 (8) 羧酸的反应优选在高温下进行，例如温度为 30-100℃，优选 40-100℃，特别优选 60-90℃，反应在非质子传递的偶极溶剂如 DMSO 中，在碱存在下进行，1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7 烯 (DBU) 证明为特别优选。基于含卤化物基团的聚合物，该酸的摩尔用量为过量，基于式 (8) 的酸，碱的存在量优选约为等摩尔量。

取决于所选择的化学计量比和反应条件，在以常规方式分离之后得到的本发明预聚物主要由上式 (1) 结构单元组成，或除式 (1) 结构单元之外，还包括上式 (1a) 的结构单元，其中 R₀ 为卤素。如果使用上式 (8) 的酸和下式酸的混合物进行步骤 (b)，



其中 R₄ 如上述定义，那么该预聚物包括式 (1) 结构单元，其中 R₀ 为基团 -O-(O)C-R₄ 的式 (1a) 结构单元和适当的话，其中 R₀ 为卤素的式 (1a) 结构单元的混合物。

本发明的预聚物是可交联的，但为未交联的或至少为基本上未交联的；而且，它们是稳定的，也就是说，不通过均聚而发生自发交联。

本发明的预聚物优选为液体或容易熔融或水溶性的；其平均分子量可在宽范围内变化。如对于本发明的预聚物，平均分子量为 1000 -

20000 已证明为优选。

而且，含有式(1)结构单元和适当的话，式(1a)结构单元的预聚物可用公知的方式进行提纯，如用丙酮进行沉淀，透析或超滤，其中超滤为特别优选。通过使用该提纯方法，可获得极纯的本发明预聚物，如无溶剂液体或熔体形式，或没有或至少基本上没有反应产物如盐和起始物或其它非聚合组分的浓缩水溶液形式。

提纯本发明预聚物的优选方法超滤可以公知的方式进行。可重复地进行超滤，如二至十次。或者，超滤可连续地进行，直到获得所期望的纯度。原则上，纯度可高至所希望的程度，优选经调节使预聚物中不期望组分的含量 $\leq 0.001\%$ ，特别是 $\leq 0.0001\%$ (1ppm)。取决于其合成，该预聚物还可含有从生理角度上可接受的组分，如氯化钠，此类组分有益的量 $\leq 1\%$ ，优选 $\leq 0.1\%$ ，更优选 $\leq 0.01\%$ 。

如以上所提到的，含有式(1)结构单元和适当的话，式(1a)结构单元的本发明预聚物可以极有效和特殊的方式进行交联，特别是借助于光致交联。

相应地，本发明也涉及一种聚合物，其可在不存在或存在附加乙烯基共聚单体下，通过光致交联含有式(1)单元和适当的话，式(1a)单元的预聚物而得。那些交联的聚合物不溶于水。

在光致交联时，适当加入能够引发自由基交联的光引发剂。其例子为本领域技术人员所公知，作为合适的光引发剂可特别提及苯偶姻甲醚，1-羟基环己基苯基酮，Darocure 1173 或 Irgacure 类。然后，可通过光化辐照如紫外线，或离子辐射如 γ 辐射或 X 射线引发交联。

当预聚物为液体或容易熔融时，光聚合可在不加入溶剂下进行，或可在适当的溶剂中进行。原则上，合适的溶剂为能溶解本发明聚合物和可附加使用的乙烯基共聚单体的任何溶剂，例如水，醇如低级链烷醇，如乙醇或甲醇，也可为羧酸酰胺如二甲基甲酰胺，或二甲亚砜，以及合适溶剂的混合物，如水与醇的混合物如水/乙醇或水/甲醇的混合物。

光致交联优选在适当地加入附加的乙烯基共聚单体之后，在没有

溶剂或基本上没有溶剂下或直接由本发明的预聚物水溶液(该溶液可由优选的提纯步骤超滤获得)进行。例如,可进行约 15-90%水溶液的光致交联。

制备本发明交联聚合物的方法包括如光致交联含有式(1)单元和适当的话,式(1a)单元的、尤其基本上纯净的预聚物,即在超滤一次或几次之后,在没有或基本没有溶剂情况下,或在溶液,特别是水溶液中,在没有或有附加乙烯基共聚单体存在下进行。

按照本发明,可在光致交联中附加使用的乙烯基共聚单体可为亲水性乙烯基单体,疏水性乙烯基单体或疏水性乙烯基单体与亲水性乙烯基单体的混合物。合适的乙烯基单体具体包括通常用于制备接触透镜的那些单体。亲水性乙烯基单体应理解为这样一种单体,作为一种均聚物,其典型地产生一种水溶性或可吸收至少 10wt%水的聚合物。以此类推,疏水性乙烯基单体应理解为这样一种单体,作为一种均聚物,其典型地产生一种不溶于水和可吸收少于 10wt%水的聚合物。

通常地,每单元式(1)和视情况而定,式(1a),有约 0.01-80 单元典型的乙烯基共聚单体反应。

所使用的乙烯基共聚单体的比例优选为 0.5-80 单元/式(1)单元,更优选 1-30 单元乙烯基共聚单体/式(1)单元,特别优选 5-20 单元/式(1)单元。

进一步优选使用疏水性乙烯基共聚单体或疏水性乙烯基共聚单体与亲水性乙烯基共聚单体的混合物,该混合物含有至少 50wt%的疏水性乙烯基共聚单体。在这种方式中,可提高聚合物的机械性能,而水含量基本不降低。然而,原则上,常规疏水性乙烯基共聚单体和常规亲水性乙烯基共聚单体均适于与含有式(1)基团的预聚物共聚。

合适的疏水性乙烯基共聚单体包括如下单体,但这些并不是穷举:丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_{18} 烷基酯, 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, C_1-C_{18} 链烷酸乙烯基酯, C_2-C_{18} 链烯烃, C_2-C_{18} 卤代链烯烃,苯乙烯, C_1-C_6 烷基苯乙烯,其中烷基部分具有 1-6 个碳原子的乙烯基烷基醚,丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_2-C_{10} 全氟

烷基酯，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-硫代羰基氨基乙基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基-烷基硅氧烷，N-乙烯基吡啶，马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸等的 C_1-C_{12} 烷基酯。优选如具有 3-5 个碳原子的烯属不饱和和羧酸的 C_1-C_4 烷基酯，或具有至多 5 个碳原子的羧酸的乙烯基酯。

合适的疏水性乙烯基共聚单体的例子包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙酯，丙烯酸异丙酯，丙烯酸环己酯，丙烯酸 2-乙基己酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丙酯，乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，戊酸乙烯酯，苯乙烯，氯丁二烯，氯乙烯，偏二氯乙烯，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，甲基丙烯酸三氟乙酯，甲基丙烯酸六氟异丙基酯，甲基丙烯酸六氟丁酯，甲基丙烯酸三-三甲基甲硅烷氧基甲硅烷基丙酯，3-甲基丙烯酰氧丙基五甲基二硅氧烷和双(甲基丙烯酰氧丙基)四甲基二硅氧烷。

合适的亲水性乙烯基共聚单体包括如下单体，但这并不是穷举：羟基取代的丙烯酸和甲基丙烯酸的低级烷基酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，低级烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，乙氧基化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，羟基取代的低级烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，羟基取代的低级烷基乙烯基醚，乙烯磺酸钠，苯乙烯磺酸钠，2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸，N-乙烯基吡咯，N-乙烯基琥珀酰亚胺，N-乙烯基吡咯烷酮，2-或 4-乙烯基吡啶，丙烯酸，甲基丙烯酸，氨基-(术语“氨基”也包括季铵)，单低级烷基氨基-或二低级烷基氨基-低级烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，烯丙醇等。优选如羟基取代的(甲基)丙烯酸 C_2-C_4 烷基酯，5-7 元 N-乙烯基内酰胺，N,N-二- C_1-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺和总共具有 3-5 个碳原子的烯属不饱和羧酸。

合适的亲水性乙烯基共聚单体的例子包括甲基丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟乙酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，二甲基丙烯酰胺，烯丙醇，乙烯基吡啶，乙烯基吡咯烷酮，甲基丙烯酸甘油酯，N-(1,1-二甲基-

3-氧代丁基)丙烯酸酰胺等。

优选的疏水性乙烯基共聚单体为甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯。

优选的亲水性乙烯基共聚单体为甲基丙烯酸 2-羟乙酯, N-乙烯基吡咯烷酮和丙烯酰胺。

本发明的预聚物可以公知的方式进行加工以形成模塑制品, 特别是接触透镜, 例如在合适的接触透镜模具中对本发明的预聚物进行光致交联。相应地, 本发明也涉及主要由本发明预聚物组成的模塑制品。除了接触透镜之外, 其它模塑制品的例子为生物医学模塑制品, 特别是眼用模塑制品如眼内透镜, 眼用绷带, 用于外科手术的模塑制品如心脏瓣膜, 人造动脉等, 以及薄膜和隔膜, 如用于控制扩散的隔膜, 用于信息存储的光构化箔, 或光刻胶材料, 例如用于抗刻蚀(etching resist)或抗丝网印刷(screen printing resist)的隔膜或模塑制品。

制备模塑制品的优选方法包括如下步骤:

a) 将含有式(1)结构单元和适当的话, 式(1a)结构单元的预聚物引入到模具中, 该预聚物在室温下为液体或容易熔融, 其基本上不含溶剂, 没有或有附加的乙烯基共聚单体和/或光引发剂,

b) 引发光致交联,

c) 打开模具, 以使该模塑制品可从该模具中取出。

制备模塑制品的另一优选方法包括如下步骤:

a) 在没有或有附加的乙烯基共聚单体和/或光引发剂存在下, 制备含有式(1)结构单元和适当的话, 式(1a)结构单元的水溶性预聚物的基本为含水的溶液,

b) 将生成的溶液引入到模具中,

c) 引发光致交联,

d) 打开模具, 以使该模塑制品可从该模具中取出。

在上述优选的方法中, 对于每种情况, 特别优选的是在没有附加的乙烯基共聚单体存在下和在光引发剂存在下, 将预聚物引入到模具中。

对于将本发明的预聚物引入到模具中, 可使用公知的方法, 如特

别是常规的计量加入，例如通过滴加引入的方法。如果存在乙烯基共聚单体，已提及量的上述共聚单体是合适的。可存在的乙烯基共聚单体有利的是首先与本发明的预聚物混合，然后引入到模具中。

合适的模具由如聚丙烯制备。重复使用的模具的合适材料为如石英，蓝宝石玻璃或金属。

当要制备的模塑制品为接触透镜时，它们可以公知的方法制备，如在常规的“旋转流延模具”中进行制备，其描述在如 US-A-3408429 中，或在静态模具中通过所谓的全模具(full-mold)方法进行，其描述在如 US-A-4347198 中。

例如，通过光化辐射如紫外线，或离子辐射如 γ 辐射或 X 射线，可在模具中引发光致交联。

如上所述，光致交联有利的是在能够引发自由基交联的光引发剂存在下进行。光引发剂宜于在引入到模具中之前加入到本发明的预聚物中，优选通过混合聚合物和光引发剂。光引发剂可有较宽的用量范围，至多 0.05g/g 聚合物，特别是至多 0.003g/g 聚合物的用量证明是有益的。

所要强调的是，按照本发明，该交联可在非常短的时间内进行，如 ≤ 60 分钟，有利的是 ≤ 20 分钟，优选 ≤ 10 分钟，更优选 ≤ 5 分钟，特别优选 ≤ 1 分钟，最优选 ≤ 30 秒。

可以公知方式打开该模具，以使模塑制品从模具中取出。

当本发明制备的模塑制品为接触透镜时和当后者在没有溶剂情况下，由预先提纯的本发明预聚物制备时，取出模塑制品之后的后续提纯步骤如萃取通常是不需要的。这是因为所使用的预聚物不含任何不期望的低分子量成分；因此，交联的产物也不含或基本不含此类成分，不需要后续的萃取。相应地，接触透镜可以常规方式，通过水合直接转化为即时可用的接触透镜。合适的水合形式是本领域技术人员所公知的，通过水合可获得具有不同水含量的即时可用接触透镜。该接触透镜溶胀于如水中，盐水溶液中，特别是具有约 200-450milliosmol/1000 毫升(单位: mOsm/l)的等渗容摩(osmolariy)的

盐水溶液中，优选约 250-350 mOsm/l，更优选约 300 mOsm/l，或于水或盐水溶液与生理上可接受的极性有机溶剂如甘油的混合物中。预聚物在水中或在盐水溶液中的溶胀为优选。

用于水合的盐水溶液有利的是生理上可忍受的盐的溶液，该盐为如通常用于接触透镜护理领域的缓冲盐如磷酸盐，或通常用于接触透镜护理领域的形成等渗性的试剂，特别是如碱金属卤化物如氯化钠，或其混合物的溶液。特别合适的盐溶液的例子为合成的，优选缓冲的泪液，对于 pH 值和等渗容摩，其适应于天然泪液，例如未缓冲的氯化钠溶液，优选缓冲的氯化钠溶液，如用磷酸盐缓冲剂进行缓冲，其等渗容摩和 pH 值相应于人泪液的等渗容摩和 pH 值。

上述水合液体优选为纯净的，也就是说不含或基本不含不期望的成分。特别优选的是纯水或如上述合成泪液。

当本发明制备的模塑制品为接触透镜时和当后者由预先提纯的本发明预聚物的水溶液制备时，该交联的产物也不含任何引起麻烦的杂质。因此，不需要后续的萃取。由于交联是在基本为含水的溶液中进行，后续的水合也是不需要的。因此，按照有益的实施方案，基于它们适合于其所指定用途而不需萃取的事实，可区分出可由该方法获得的接触透镜。对此，对于所指定的用途，特别明确的是，该接触透镜可插入到人眼睛中。

可由本发明获得的接触透镜具有许多与众不同和极有益的性质。在这些性质中，可提及的是如人角膜极好的忍耐性，其基于水含量，透氧性和机械性质之间的平衡。而且，本发明的接触透镜展示出高度的尺寸稳定性。即使在如约 120℃ 下高压灭菌之后，也看不出形变。

还可强调的是，本发明的接触透镜，即特别是那些含有预聚物的交联聚合物的接触透镜，其中该预聚物含有式 (1) 单元和适当的话，式 (1a) 单元，与现有技术相比，其可以非常简单和有效的方式制备。这涉及几方面的因素。首先，获得或制备起始物的费用不是昂贵的。其次，其优点在于，该预聚物惊人地稳定，因此它们可进行高度的纯化。相应地，对于交联可以使用事实上不要求后续纯化的聚合物，该纯化

特别如对未聚合的成分进行复杂的萃取。而且，该交联可在没有溶剂的情况下或在水溶液中进行，因此，不需要后续溶剂交换或水合步骤。最后，光聚合在短时间内发生，因而从该角度看，本发明的制备接触透镜的方法也是非常经济的。

上述所有优点不仅应用于接触透镜，而且也应用于本发明的其它模塑制品。在制备本发明模塑制品中的各种有益方面的总和使本发明的制品特别适合作为大量生产的制品，该制品如短时间佩戴、然后换新的接触透镜。

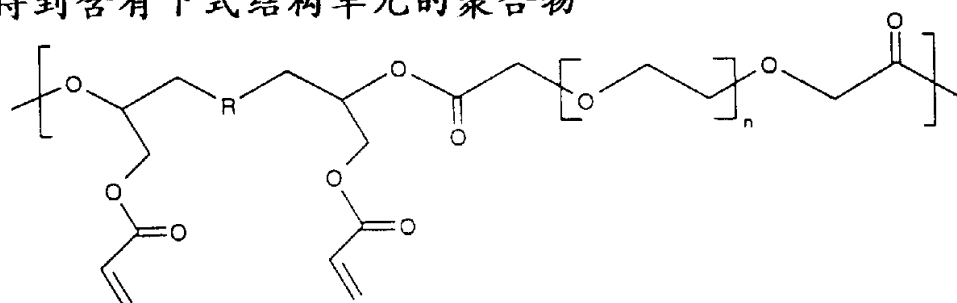
在下面的实施例中，除非另有相反说明，量均为重量，温度均为摄氏温度。除非另有说明，分子量 Mn 由凝胶渗透色谱 (GPC) [尺寸排斥色谱 (SEC)] 测定，使用 DMF 作为溶剂，用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 标样进行校正。

制备实施例

实施例 1:

(a) 63.7g 聚乙二醇 600 二酰基二氯 (由聚乙二醇 600 二酸与亚硫酸氯反应制得) 溶解在 500ml 甲苯中。在搅拌下，1.6g 四丁基溴化铵 (TBAB) 和 20.2g 丁烷-1,4-二醇的二缩水甘油醚加入其中，将该混合物加热至 90℃。当环氧基团完全反应时 (约进行 2 小时)，黄色油状的反应产物从叔丁基甲醚中沉淀出来。

(b) 25.2g 由 (a) 制备的产物溶解在 200ml 的 DMSO 中。在搅拌下，19.5g 丙烯酸和 41.1g 1,8-二氯杂二环 [5.4.0] 十一碳-7 烯 (DBU) 加入其中，将该混合物加热至 70℃。在此温度下 24 小时后，将 300ml 水加入到该透明棕色反应混合物中。该产物用氯仿进行萃取，该有机相首先用 0.1N 盐酸洗涤，然后用 5%NaHCO₃ 溶液洗涤。除去溶剂之后，得到含有下式结构单元的聚合物

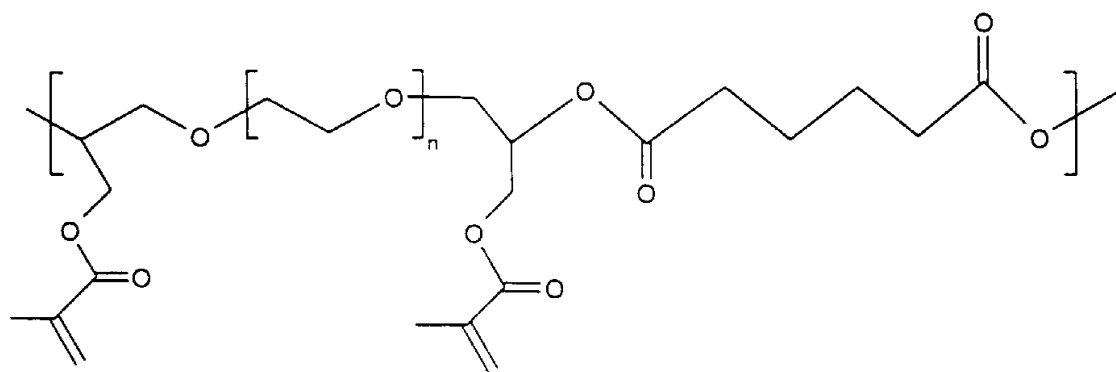


其中 R 为基团 $-O-(CH_2)_4-O-$, $n \approx 14$, 该聚合物呈粘稠黄色油状 ($M_n = 3000$, $M_w = 4000$)。

实施例 2:

(a) 120g 聚乙二醇 600 的二缩水甘油醚溶解在 100ml 甲苯中。在搅拌下, 3.2g TBAB 和 36.6g 己二酰二氯加入其中, 将该混合物加热至 90°C 。当环氧基团完全反应时(约进行 1 小时), 黄色油状的反应产物从叔丁基甲醚中沉淀出来。

(b) 23.5g 由 (a) 制备的产物溶解在 200ml 的 DMSO 中。在搅拌下, 25.8g 甲基丙烯酸和 41.1g DBU 加入其中, 将该混合物加热至 90°C 。在此温度下 24 小时后, 该反应混合物用 300ml 水进行稀释, 然后用氯仿进行萃取。该有机相首先用 0.1N 盐酸洗涤, 然后用 5% NaHCO_3 溶液洗涤。除去溶剂之后, 得到含有下式结构单元的聚合物



($n \approx 14$)

该聚合物呈粘稠黄色油状 ($M_n = 3800$, $M_w = 4900$)。

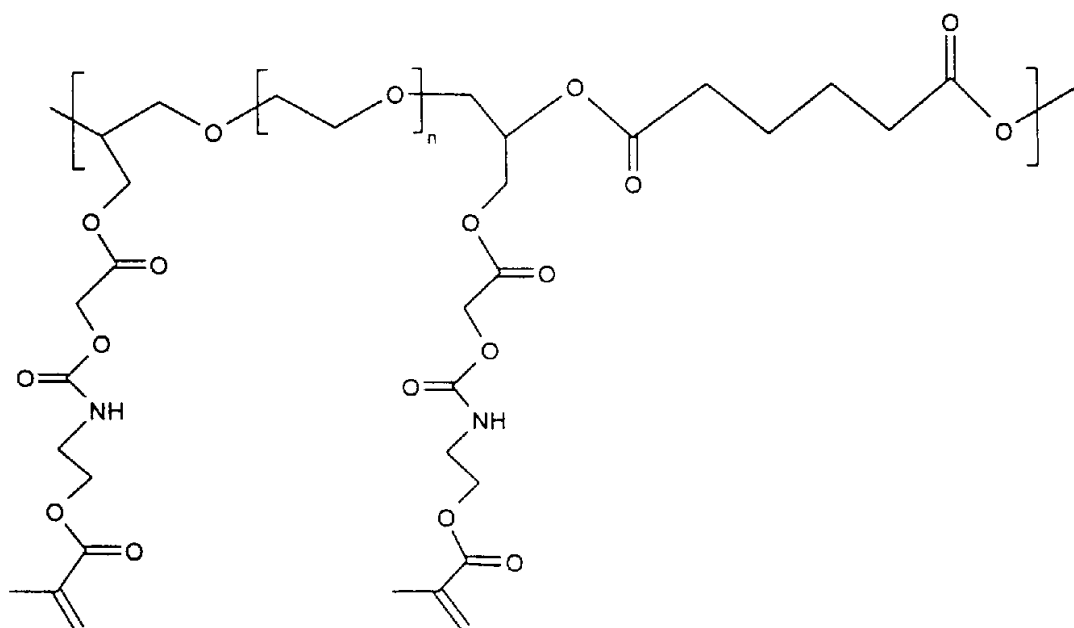
实施例 3:

70g 聚乙二醇 1000 的二缩水甘油醚与 12.8g 己二酰二氯按照实施例 2(a) 方法进行反应, 其中加入 1.1g TBAB, 然后, 26.5g 生成的产物与 17.4g 甲基丙烯酸按照实施例 2(b) 进行反应, 其中加入 30.7g DBU, 由此生成一种聚合物油, 其含有实施例 2 中给出的结构单元, 其中 $n \approx 23$ ($M_n = 3300$, $M_w = 4200$)。

实施例 4:

23.5g 由实施例 2(a) 制备的产物溶解在 200ml 的 DMSO 中。在搅

23.9g 如此制备的产物溶解在 170ml 的二噁烷中，在引入空气的同时将 0.18g N,N-二甲基环己基胺加入其中。滴加 43g 溶解在 40ml 二噁烷中的甲基丙烯酸异氰酸基乙酯，然后在 80℃ 下将该混合物加热 5 小时。在 5 小时结束后，该产物从叔丁基甲醚中沉淀出来，生成含有下式结构单元的聚合物



应用实施例

1.5mg 的 Irgacure®2959 溶解在 0.5g 由实施例 1 获得的聚合物中。由具有间隔物的两块玻璃板之间的透明粘稠溶液制备 0.1mm 厚的薄膜。该薄膜用 Hönle 灯照射 1.5 分钟。获得一种透明，柔韧的薄膜，其溶胀于水中，形成具有水含量 40% 的透明水凝胶。

3mg 的 Irgacure[®]2959 溶解在 1g 由实施例 2 获得的聚合物中。由具有间隔物的两块玻璃板之间的透明粘稠溶液制备 0.1mm 厚的薄膜。该薄膜用 Hönle 灯照射 1.5 分钟。获得一种透明，柔韧的薄膜，其溶

胀于水中，形成具有水含量 40%的透明水凝胶。

实施例 7:

3mg 的 Irgacure[®]2959 溶解在 1g 由实施例 3 获得的聚合物中。由具有间隔物的两块玻璃板之间的透明粘稠溶液制备 0.1mm 厚的薄膜。该薄膜用 Hönle 灯照射 30 秒。获得一种透明的固态薄膜。