



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101820928 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 21

(21) 申请号 200880110463. 6

G02B 1/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/977, 994 2007. 10. 05 US

WO 2006/138188 A1, 2006. 12. 28,

WO 2006/138213 A1, 2006. 12. 28,

US 2004/0131849 A1, 2004. 07. 08,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 04. 06

CN 1246070 A, 2000. 03. 01,

CN 1371394 A, 2002. 09. 25,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/078643 2008. 10. 03

审查员 王晶晶

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/046232 EN 2009. 04. 09

(73) 专利权人 爱尔康公司

地址 瑞士哈楠波格

(72) 发明人 D·C·施吕特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

A61L 27/16 (2006. 01)

A61L 27/18 (2006. 01)

A61L 27/50 (2006. 01)

A61F 2/16 (2006. 01)

权利要求书7页 说明书19页

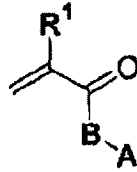
(54) 发明名称

眼科和耳鼻喉科装置材料

(57) 摘要

本发明公开了软质高折射率丙烯酸系装置材料。该材料包含含有亲水侧链的二嵌段或三嵌段大分子单体, 该材料具有改善的防反光性。

1. 一种聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,所述聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料含有:
a) 65-95% (w/w) 式 [1] 的单官能单体:



[1]

其中:

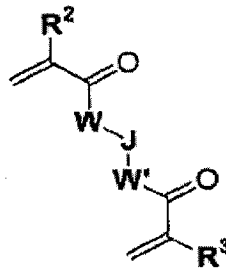
B = $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_n-$ 或 $-\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_n-$;

R¹ = $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$;

n = 0-12;

A = $-\text{C}_6\text{H}_5$ 或 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_5$, 其中 C_6H_5 基团任选被 $-(\text{CH}_2)_n\text{H}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{O}$ 、 C_6H_5 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 或 $-\text{I}$ 取代; 和 m = 0-18;

- b) 式 [2] 的双官能交联单体:



[2]

其中:

R²、R³ 独立为 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$;

W、W' 独立为 $-\text{O}(\text{CH}_2)_d-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_d-$ 、 $-\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_d-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_d\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d\text{CH}_2-$ 或不存在;

J 为 $-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b-$ 、 $-\text{O}-$ 或不存在, 条件是如果 W 和 W' 不存在, 则 J 不能不存在;

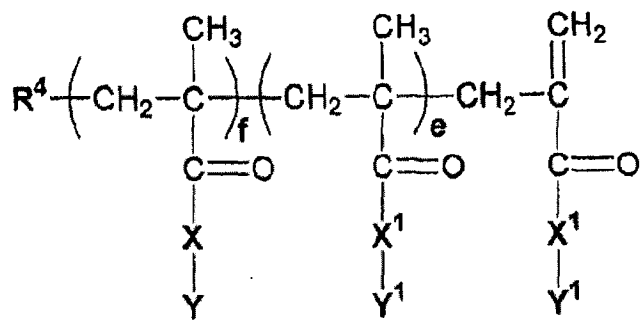
d = 0-12;

a = 1-12; 和

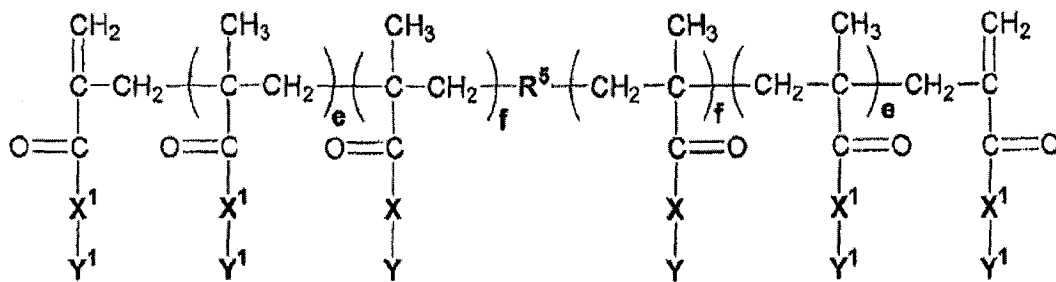
b = 1-24;

和

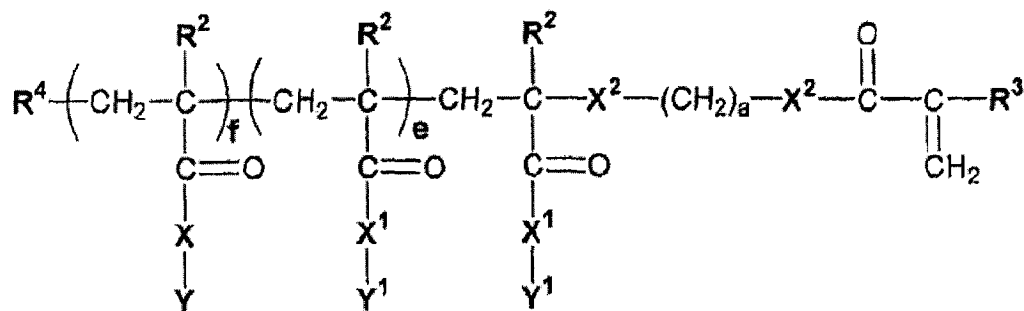
- c) 5-35% (w/w) 式 [3a]、[3b]、[3c]、[3d] 或 [3e] 的亲水侧链大分子单体:



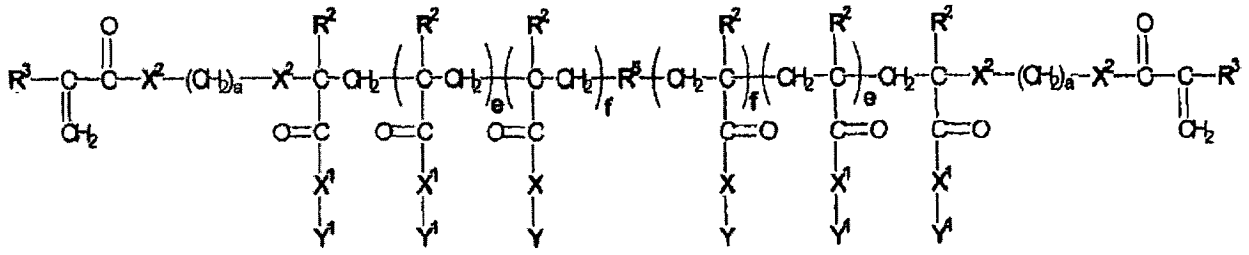
[3a]



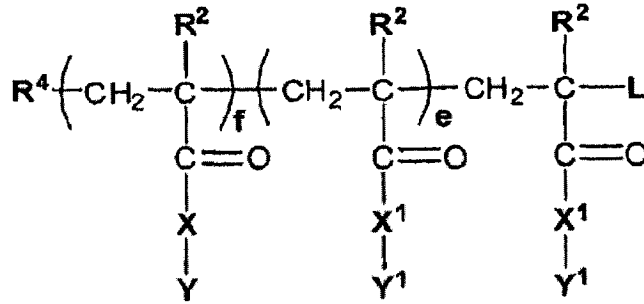
[3b]



[3c]



[3d]



[3e]

其中对式 [3a]、[3b]、[3c]、[3d] 和 [3e] 而言：

e、f 独立为 1-100；

X、X¹、X² 独立为 -O-、-NH-、-N(CH₃)-、-N(CH₂CH₃)- 或 -N(C₆H₅)-；

Y、Y¹ 独立为 -H、-(CH₂)_pH、-(CH₂)_pOH、-CHC(CH₃)₂、-CH₂CH₂N(CH₃)₂、-CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂、-CH₂CH₂N(C₆H₅)₂、-CH₂CH(OH)CH₂OH、-CH₂CH(OH)CH₂OC₆H₅、-(CH₂CH₂O)_qCH₃、-(CH₂CH(CH₃)O)_qCH₃、-(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_qCH₃、-(CH₂CH₂O)_qH、-(CH₂CH(CH₃)O)_qH、-(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_qH、-(CH₂CH₂O)_qC₆H₅、-(CH₂)_tC₆H₅、-(CH₂)_tOC₆H₅ 或 -CH₂CH₂N(-C(O)CH₂CH₂CH₂-)；

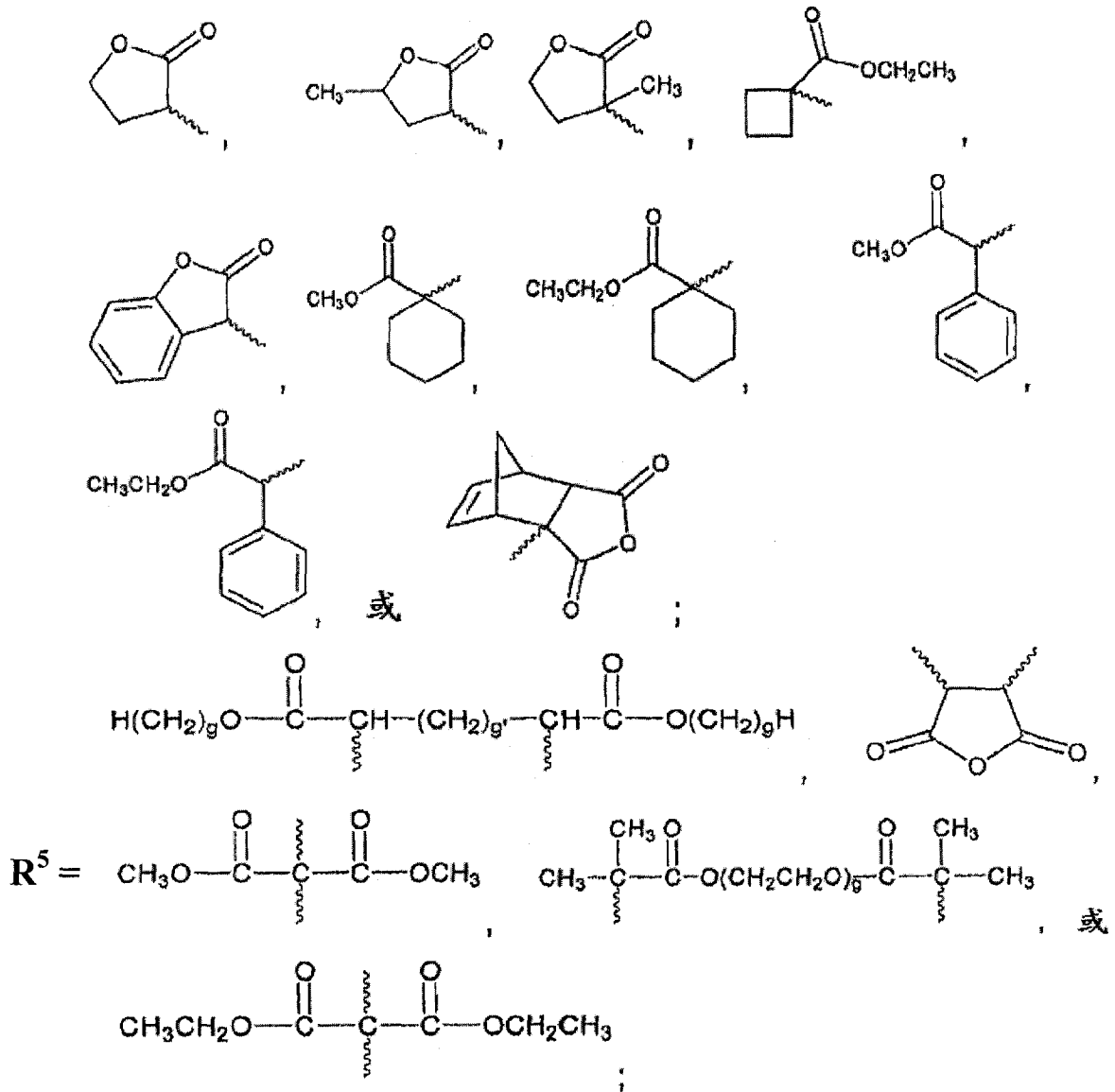
条件是 Y ≠ Y¹，

且进一步的条件是 Y 和 Y¹ 中的至少一个为 -CH₂CH₂N(CH₃)₂、-CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂、-CH₂CH₂N(C₆H₅)₂、-CH₂CH(OH)CH₂OH、-CH₂CH(OH)CH₂OC₆H₅、-(CH₂CH₂O)_qCH₃、-(CH₂CH₂O)_qH、-(CH₂CH₂O)_qC₆H₅ 或 -CH₂CH₂N(-C(O)CH₂CH₂CH₂-)；其它 Y 和 Y¹ 为 -H、-(CH₂)_pH、-CHC(CH₃)₂、-(CH₂CH₂O)_qC₆H₅、-(CH₂)_tC₆H₅ 或 -(CH₂)_tOC₆H₅；p=1-18；

q=1-230；

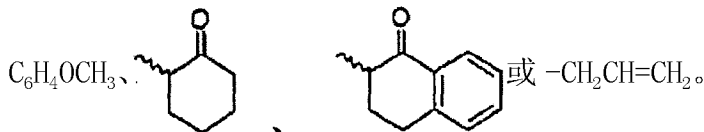
t=0-6；

R⁴=CH₃OC(O)CH(CH₃)-、CH₃OC(O)C(CH₃)₂-、HOCH₂CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₂=C(R³)CO₂CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₃CH₂OC(O)CH(CH₃)-、CH₃CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₃OC(O)CH(CH₂CH₃)-、CH₃CH₂OC(O)CH(CH₂CH₃)-、CH₂=CHCH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₃CH₂OC(O)CH(CH₂CH₂CH₃)-、CH₃OC(O)CH(CH₂CH₂CH₂CH₃)-、[CH₃OC(O)]₂CH-、[CH₃CH₂OC(O)]₂CH-、[CH₃CH₂OC(O)]₂C(CH₃)-、CH₃CH₂OC(O)CH(CH₂CH₂CH₂CH₃)-、(CH₃)₃COC(O)C(CH₃)₂-、CH₃CH₂OC(O)CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₃)-、CH₃CH₂OC(O)CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-、



g, g' 独立为 1-12 ; 和

$L = -H, -Cl, -Br, -CH_2C(O)CH_3, -CH_2C(O)C(CH_3)_3, -CH_2C(O)C_6H_5, -CH_2C(O)C_6H_4OH, -CH_2C(O)$



2. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料, 其中对式 [1] 的单体而言 :

$B = -O(CH_2)_n-$ 或 $-(OCH_2CH_2)_n-$;

$R^1 = -H$ 或 $-CH_3$;

$n = 1-5$;

$A = -C_6H_5$ 或 $-O(CH_2)_mC_6H_5$; 和

$m = 0-4$ 。

3. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料, 其中对式 [2] 的单体而言 :

R^2, R^3 独立为 H 或 CH_3 ;

W, W' 独立为 $-O(CH_2)_d-$ 、 $-O(CH_2)_dC_6H_4-$ 或不存在 ;

J 为 $-O(CH_2CH_2O)_b-$ 或不存在, 条件是如果 W 和 W' 不存在, 则 J 不能不存在 ;

d=0-6 ;和

b=1-10。

4. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,其中对式 [3a]、[3b]、[3c]、[3d] 和 [3e] 的大分子单体而言:

e、f 独立为 5-75 ;

X、X¹、X² 独立为 -O- 或 -N(CH₃)- ;

Y、Y¹ 独立为 -(CH₂)_pH、-(CH₂CH₂O)_qCH₃、-(CH₂CH₂O)_qH、-(CH₂CH₂O)_q C₆H₅、-(CH₂)_tC₆H₅ 或 -(CH₂)_tOC₆H₅ ;

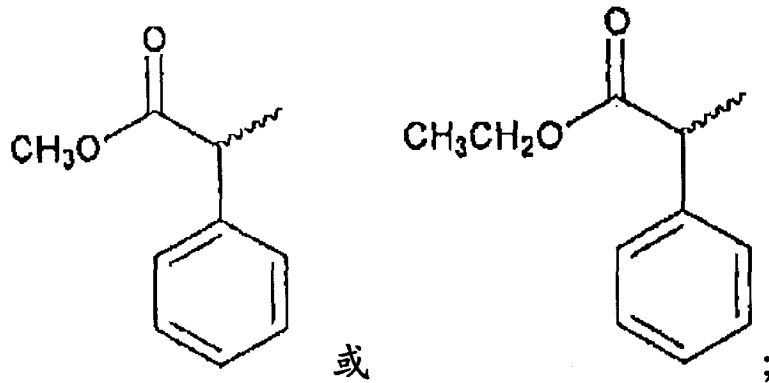
且进一步的条件是 Y 和 Y¹ 中的至少一个为 -(CH₂CH₂O)_qCH₃、-(CH₂CH₂O)_qH 或 -(CH₂CH₂O)_qC₆H₅, 其它 Y 和 Y¹ 为 -(CH₂)_pH、-(CH₂CH₂O)_qC₆H₅、-(CH₂)_tC₆H₅ 或 -(CH₂)_tOC₆H₅,

p=1-12 ;

q=2-60 ;

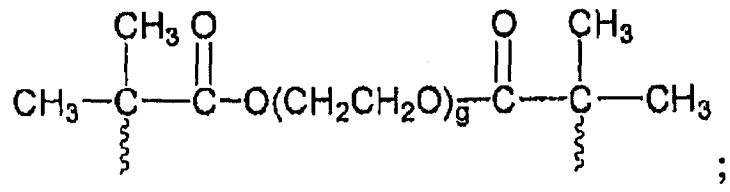
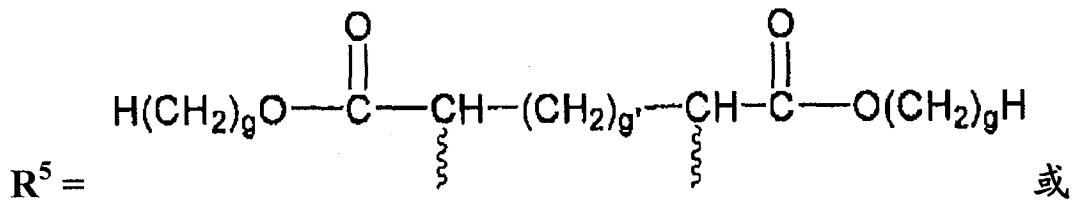
t=1-5 ;

R⁴=CH₃OC(O)CH(CH₃)-、CH₃OC(O)C(CH₃)₂-、HOCH₂CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₂=C(R³)CO₂CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₃CH₂OC(O)CH(CH₃)-、CH₃CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₃OC(O)CH(CH₂CH₃)-、CH₃CH₂OC(O)CH(CH₂CH₃)-、(CH₃)₃COC(O)C(CH₃)₂-、



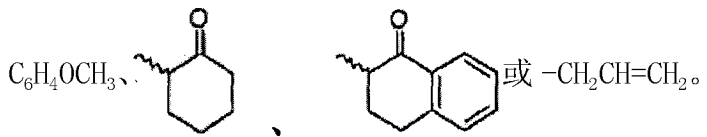
或

;



g、g' 独立为 1-12 ;和

L=-H、-Cl、-Br、-CH₂C(O)CH₃、-CH₂C(O)C(CH₃)₃、-CH₂C(O)C₆H₅、-CH₂C(O)C₆H₄OH、-CH₂C(O)



5. 权利要求 4 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,其中对式 [3a]、[3b]、[3c]、[3d] 和

[3e] 的大分子单体而言：

e、f 独立为 5-60；

X、X¹、X² 独立为 -O-；

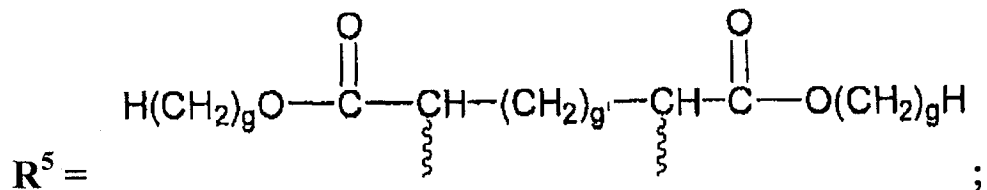
Y、Y¹ 独立为 -(CH₂CH₂O)_qCH₃、-(CH₂CH₂O)_qC₆H₅、-(CH₂)_tC₆H₅ 或 -(CH₂)_tOC₆H₅；

且进一步的条件是 Y 和 Y¹ 中的至少一个为 -(CH₂CH₂O)_qCH₃ 或 -(CH₂CH₂O)_qC₆H₅，其它 Y 和 Y¹ 为 -(CH₂CH₂O)_qC₆H₅、-(CH₂)_tC₆H₅ 或 -(CH₂)_tOC₆H₅，

q=2-40；

t=1-2；

R⁴=CH₃OC(O)CH(CH₃)-、CH₃OC(O)C(CH₃)₂-、HOCH₂CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、CH₂=C(R³)CO₂CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)₂- 或 CH₃OC(O)CH(CH₂CH₃)-；



g、g' 独立为 1-6；和

L=-H、-CH₂C(O)C₆H₅、-CH₂C(O)C₆H₄OH、-CH₂C(O)C₆H₄OCH₃ 或 -CH₂CH=CH₂。

6. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料，其中式 [1] 的单体选自甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸 2- 苄基乙基酯、甲基丙烯酸 3- 苄基丙基酯、甲基丙烯酸 4- 苄基丁基酯、甲基丙烯酸 5- 苄基戊基酯、甲基丙烯酸 2- 苄氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2- 苄氧基乙氧基) 乙基酯、甲基丙烯酸 2- 苄氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(苄氧基) 乙氧基) 乙基酯、甲基丙烯酸 3- 苄氧基丙基酯、丙烯酸苄基酯、丙烯酸 2- 苄基乙基酯、丙烯酸 3- 苄基丙基酯、丙烯酸 4- 苄基丁基酯、丙烯酸 5- 苄基戊基酯、丙烯酸 2- 苄氧基乙基酯、丙烯酸 2-(2- 苄氧基乙氧基) 乙基酯、丙烯酸 2- 苄氧基乙基酯、丙烯酸 2-(2-(苄氧基) 乙氧基) 乙基酯和丙烯酸 3- 苄氧基丙基酯。

7. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料，其中式 [2] 的单体选自二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸 1,6- 己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4- 丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4- 苯二甲醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸 三甘醇酯、二丙烯酸 1,6- 己二醇酯、二丙烯酸 1,4- 丁二醇酯和二丙烯酸 1,4- 苯二甲醇酯。

8. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料，其中单体 [1] 的量为 70-90% (w/w)。

9. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料，其中单体 [2] 的量为 0.5-3% (w/w) 并且所述聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料中各组分的重量百分数之和为 100%。

10. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料，其中亲水侧链大分子单体的量为 10-30% (w/w)。

11. 权利要求 10 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料，其中亲水侧链大分子单体的量为 10-20% (w/w)。

12. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料，其中亲水侧链大分子单体为式 [3a] 的大分子单体。

13. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,其中亲水侧链大分子单体为式 [3b] 的大分子单体。

14. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,其中亲水侧链大分子单体为式 [3c] 的大分子单体。

15. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,其中亲水侧链大分子单体为式 [3d] 的大分子单体。

16. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,其中亲水侧链大分子单体为式 [3e] 的大分子单体。

17. 权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,所述聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料还含有选自可聚合 UV 吸收剂和可聚合着色剂的成分。

18. 权利要求 17 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,所述聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料含有 0.1-5% (w/w) 的可聚合 UV 吸收剂和 0.01-0.5% (w/w) 的可聚合着色剂并且所述聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料中各组分的重量百分数之和为 100%。

19. 一种眼科或耳鼻喉科装置,所述眼科或耳鼻喉科装置含有权利要求 1 的聚合物眼科或耳鼻喉科装置材料,其中所述眼科或耳鼻喉科装置选自眼内透镜、隐形眼镜、人工角膜、角膜嵌体或环、耳科通气管和鼻科植入体。

20. 权利要求 19 的眼科或耳鼻喉科装置,其中所述眼科或耳鼻喉科装置为眼内透镜。

眼科和耳鼻喉科装置材料

发明领域

[0001] 本发明涉及改善的眼科和耳鼻喉科装置材料。特别地,本发明涉及具有改善的防反光性和机械性能的软质高折射率丙烯酸系装置材料。

[0002] 发明背景

[0003] 随着小切口白内障外科手术的最新进展,更多的重点已放在开发适用于人造透镜的软质可折叠材料上。一般而言,这些材料分为三类:水凝胶、聚硅氧烷和丙烯酸系树脂。

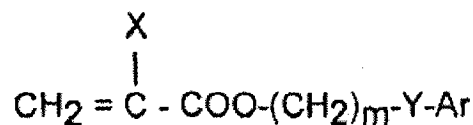
[0004] 一般而言,水凝胶材料具有相对低的折射率,这使得它们与其它材料相比不太理想,因为达到给定折射能力需要更厚的透镜镜片。常规聚硅氧烷材料通常比水凝胶具有更高的折射率,但是在以折叠状态放入眼内后倾向于急速打开。急速打开可潜在地损伤角膜内皮和/或破坏天然晶状体囊。丙烯酸系材料是理想的,因为它们通常具有高折射率,且与常规聚硅氧烷材料相比更缓慢或可控地打开。

[0005] 美国专利号 5,290,892 公开了适用作眼内透镜(“IOL”)材料的高折射率丙烯酸系材料。这些丙烯酸系材料含有两种芳基丙烯酸系单体作为主要组分。可卷绕或折叠由这些丙烯酸系材料制成的 IOL 以通过小切口插入。

[0006] 美国专利号 5,331,073 还公开了软质丙烯酸系 IOL 材料。这些材料含有两种由其相应均聚物的性能定义的丙烯酸系单体作为主要组分。将第一种单体定义为其中其均聚物的折射率为至少约 1.50 的单体。将第二种单体定义为其中其均聚物的玻璃化转变温度小于约 22°C 的单体。这些 IOL 材料还含有交联组分。此外,这些材料可任选含有不同于先前三组分的第四种组分,其衍生自亲水单体。这些材料优选具有总计小于约 15 重量%的亲水组分。

[0007] 美国专利号 5,693,095 公开了可折叠的高折射率眼科透镜材料,其含有至少约 90 重量%的仅两种主要组分:一种芳基丙烯酸系疏水单体和一种亲水单体。所述芳基丙烯酸系疏水单体具有下式:

[0008]



[0009] 其中:X 是 H 或 CH₃;

[0010] m 是 0-6;

[0011] Y 为不存在、O、S 或 NR,其中 R 是 H、CH₃、C_nH_{2n+1} (n = 1-10)、异 OC₃H₇、C₆H₅ 或 CH₂C₆H₅;
和

[0012] Ar 是任何芳环,其可以是未取代的或被 CH₃、C₂H₅、正 C₃H₇、异 C₃H₇、OCH₃、C₆H₁₁、Cl、Br、C₆H₅ 或 CH₂C₆H₅ 取代。

[0013] '095 专利中描述的透镜材料的玻璃化转变温度(“T_g”)优选为约 -20°C 至 +25°C。

[0014] 挠性眼内透镜可折叠并通过小切口插入。一般而言,更软的材料可变形至更大程度,从而使其可通过越来越小的切口插入。软质丙烯酸系或甲基丙烯酸系材料通常不具有

强度、挠性和不发粘的表面性能的合适组合,以允许通过与聚硅氧烷 IOL 所需切口一样小的切口将 IOL 插入。

[0015] 已知聚乙二醇 (PEG) 二甲基丙烯酸酯改善疏水丙烯酸系配制剂的防反光性。见例如美国专利号 5,693,095 ;6,528,602 ;6,653,422 和 6,353,069。PEG 二甲基丙烯酸酯的浓度和分子量均对反光性能有影响。通常,与较低分子量的 PEG 二甲基丙烯酸酯 (< 1000MW) 相比,使用较高分子量的 PEG 二甲基丙烯酸酯 (1000MW) 以低 PEG 浓度 (10-15 重量%) 获得了具有改善反光性能的共聚物。然而,需要低 PEG 二甲基丙烯酸酯浓度以维持高折射率共聚物。加入 PEG 二甲基丙烯酸酯还倾向于降低所得共聚物的模量和拉伸强度。此外,较高分子量的 PEG 二甲基丙烯酸酯通常不可与疏水丙烯酸系单体混溶。

[0016] 发明概述

[0017] 已发现改善的软质可折叠的丙烯酸系装置材料,其特别适于用作 IOL,但其还可用作其它眼科或耳鼻喉科装置,例如隐形眼镜、人工角膜、角膜环或嵌体、耳科通气管和鼻科植入体。这些聚合材料含有具有亲水侧链的二嵌段或三嵌段大分子单体。

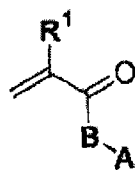
[0018] 主题大分子单体允许合成防反光、低平衡含水量、高折射率的 IOL。使用含有亲水侧链的二嵌段或三嵌段大分子单体允许将高分子量亲水成分结合到疏水共聚物配制剂中。与相当重量分数的低分子量亲水聚合物相比,高分子量亲水成分是更有效的防反光成分。该所得亲水成分浓度降低导致了降低的平衡含水量、更高的折射率和可通过更小切口插入的更小质量眼内透镜。

[0019] 发明详述

[0020] 除非另外说明,否则所有组分的量都基于% (w/w) (“重量%”) 给出。

[0021] 本发明的装置材料是含有以下单体的共聚物:a) 单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体 [1], b) 双官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联剂 [2], 和 c) 二嵌段或三嵌段大分子单体 [3] (其可为式 [3a]、[3b]、[3c]、[3d] 或 [3e] 的大分子单体)。该装置材料可含有一种以上的单体 [1]、一种以上的单体 [2] 和一种以上的单体 [3]。除非另外说明,否则提及的各成分意欲涵盖相同式的多个单体或大分子单体,且提及的量意欲指各式的所有单体的总量。

[0022]



[1]

[0023] 其中:

[0024] $B = -O(CH_2)_n-, -(OCH_2CH_2)_n-, -NH(CH_2)_n-$ 或 $-NCH_3(CH_2)_n-$;

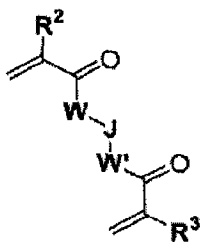
[0025] $R^1 = H, CH_3, CH_2CH_3$ 或 CH_2OH ;

[0026] $n = 0-12$;

[0027] $A = C_6H_5$ 或 $O(CH_2)_mC_6H_5$, 其中 C_6H_5 基团任选被 $-(CH_2)_nH, -O(CH_2)_nH, -CH(CH_3)_2, -C_6H_5, -OC_6H_5, -CH_2C_6H_5, F, Cl, Br$ 或 I 取代; 和

[0028] $m = 0-18$;

[0029]



[2]

[0030] 其中：

[0031] R^2, R^3 独立为 H、 CH_3 、 CH_2CH_3 或 CH_2OH ；

[0032] W、W' 独立为 $O(CH_2)_d$ 、 $NH(CH_2)_d$ 、 $NCH_3(CH_2)_d$ 、 $O(CH_2)_dC_6H_4$ 、 $O(CH_2CH_2O)_dCH_2$ 、 $O(CH_2CH_2CH_2O)_dCH_2$ 、 $O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_dCH_2$ 或不存在；

[0033] J 为 $(CH_2)_a$ 、 $O(CH_2CH_2O)_b$ 、O 或不存在，条件是如果 W 和 W' 不存在，

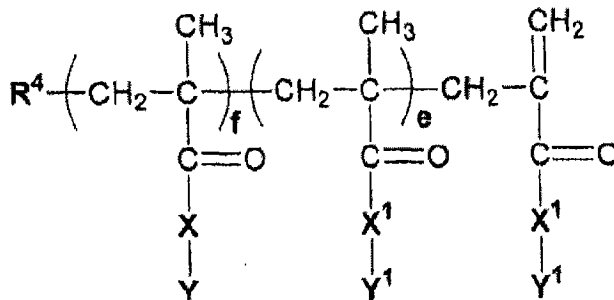
[0034] 则 J 不能不存在；

[0035] $d = 0-12$ ；

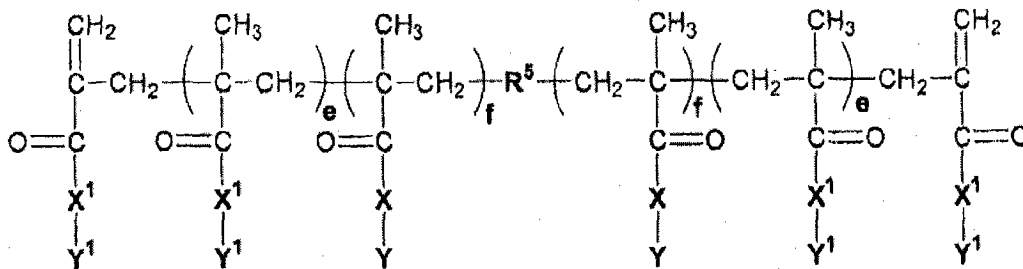
[0036] $a = 1-12$ ；

[0037] $b = 1-24$ ；

[0038]

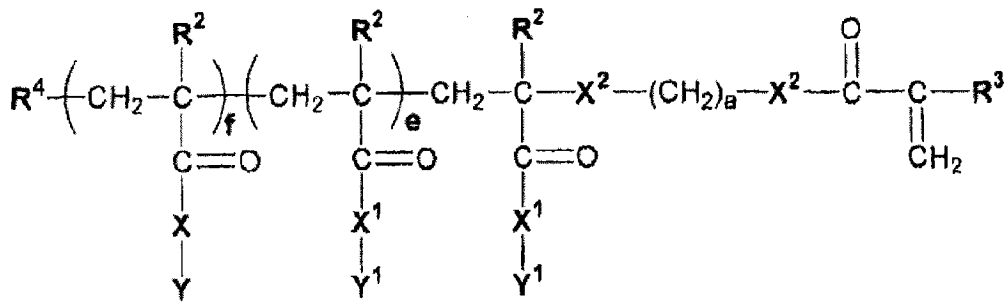


[3a]

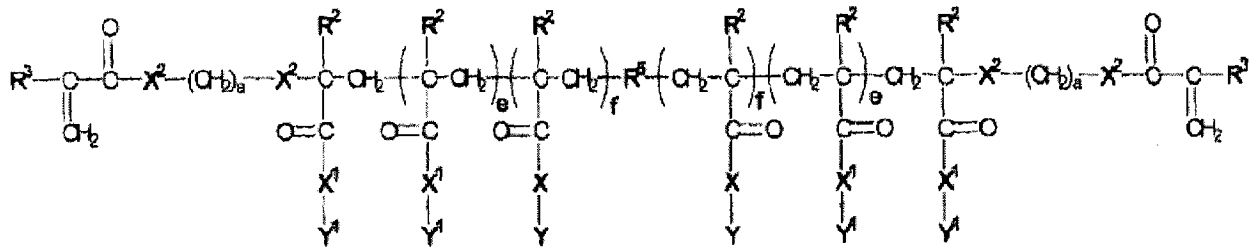


[3b]

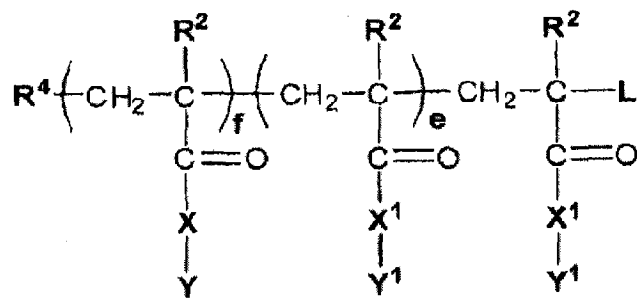
[0039]



[3c]



[3d]



[3e]

[0040] 其中对式 [3a]、[3b]、[3c]、[3d] 和 [3e] (统称为“式 [3]”) 而言：

[0041] e、f 独立为 1-100；

[0042] X、X¹、X² 独立为 O、NH-、N(CH₃)-、N(CH₂CH₃)- 或 N(C₆H₅)-；

[0043] Y、Y¹ 独立为 -H、-(CH₂)_pH、-(CH₂)_pOH、-CHC(CH₃)₂、-CH₂CH₂N(CH₃)₂、-CH₂CH₂N(CH₂C H₃)₂、CH₂CH₂N(C₆H₅)₂、-CH₂CH(OH)CH₂OH、CH₂CH(OH)CH₂OC₆H₅、(CH₂CH₂O)_qCH₃、(CH₂CH(CH₃)O)_qCH₃、(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_qCH₃、(CH₂CH₂O)_qH、(CH₂CH(CH₃)O)_qH、(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_qH、(CH₂CH₂O)_qC₆H₅、(CH₂)_tC₆H₅、(CH₂)_tOC₆H₅ 或 CH₂CH₂N(-C(O)CH₂CH₂CH₂-)；

[0044] 条件是 Y ≠ Y¹，

[0045] 且进一步的条件是 Y 和 Y¹ 中的至少一个为 CH₂CH₂N(CH₃)₂、-CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂、CH₂CH₂N(C₆H₅)₂、-CH₂CH(OH)CH₂OH、CH₂CH(OH)CH₂OC₆H₅、(CH₂CH₂O)_qCH₃、(CH₂CH₂O)_qH、(CH₂CH₂O)_qC₆H₅ 或 CH₂CH₂N(-C(O)CH₂CH₂CH₂-)；其它 Y 和 Y¹ 为 -H、-(CH₂)_pH、-CHC(CH₃)₂、(CH₂CH₂O)_qC₆H₅、(CH₂)_tC₆H₅ 或 (CH₂)_tOC₆H₅；

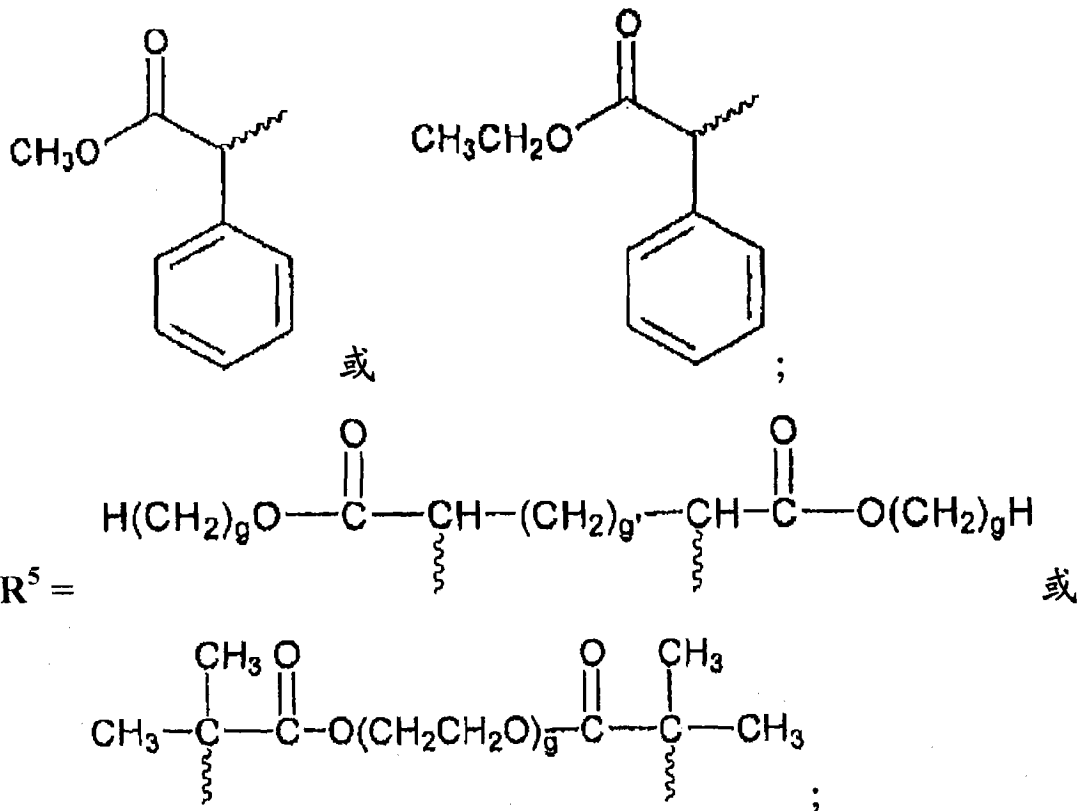
[0046] p = 1-18；

[0047] q = 1-230；

[0048] t = 0-6；

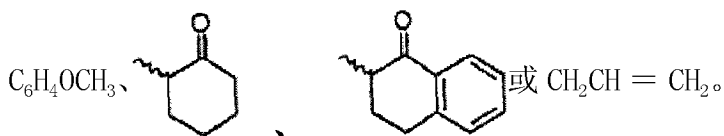
[0049] R⁴ = CH₃OC(O)CH(CH₃)-、CH₃OC(O)C(CH₃)₂-、HOCH₂CH₂OC(O)C(CH₃)₂-、(CH₂=C(R³))

- [0055] $B = -O(CH_2)_n-$ 或 $-(OCH_2CH_2)_n-$;
- [0056] $R^1 = -H$ 或 $-CH_3$;
- [0057] $n = 1-5$;
- [0058] $A = -C_6H_5$ 、 $O(CH_2)_mC_6H_5$;和
- [0059] $m = 0-4$ 。
- [0060] 优选的式 [2] 单体是如下那些,其中 :
- [0061] R^2 、 R^3 独立为 H 或 CH_3 ;
- [0062] W 、 W' 独立为 $O(CH_2)_d$ 、 $O(CH_2)_dC_6H_4$ 或不存在 ;
- [0063] J 为 $O(CH_2CH_2O)_b$ 或不存在,条件是如果 W 和 W' 不存在,则 J 不能不存在 ;
- [0064] $d = 0-6$;和
- [0065] $b = 1-10$ 。
- [0066] 优选的式 [3] 大分子单体是如下那些,其中 :
- [0067] e 、 f 独立为 $5-75$;
- [0068] X 、 X^1 、 X^2 独立为 O 或 $N(CH_3)-$;
- [0069] Y 、 Y^1 独立为 $-(CH_2)_pH$ 、 $(CH_2CH_2O)_qCH_3$ 、 $(CH_2CH_2O)_qH$ 、 $(CH_2CH_2O)_qC_6H_5$ 、 $(CH_2)_tC_6H_5$ 或 $(CH_2)_tOC_6H_5$;
- [0070] $p = 1-12$;
- [0071] $q = 2-60$;
- [0072] $t = 1-5$;
- [0073] $R^4 = CH_3OC(O)CH(CH_3)-$ 、 $CH_3OC(O)C(CH_3)_2-$ 、 $HOCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)_2-$ 、 $(CH_2=C(R^3)CO_2CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)_2-$ 、 $CH_3CH_2OC(O)CH(CH_3)-$ 、 $CH_3CH_2OC(O)C(CH_3)_2-$ 、 $CH_3OC(O)CH(CH_2CH_3)-$ 、 $CH_3CH_2OC(O)CH(CH_2CH_3)-$ 、 $(CH_3)_3COC(O)C(CH_3)_2-$ 、
- [0074]



[0075] g、g' 独立为 1-12 ;和

[0076] L = H、Cl、Br、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$



[0077] 最优选的式 [3] 大分子单体是如下那些, 其中 :

[0078] e、f 独立为 5-60 ;

[0079] X、X¹、X² = 0 ;

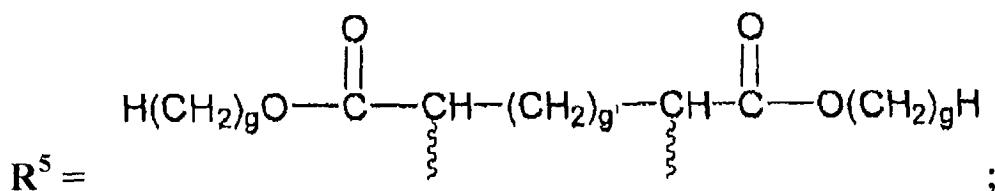
[0080] Y、Y¹ 独立为 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_2)_t\text{C}_6\text{H}_5$ 或 $(\text{CH}_2)_t\text{OC}_6\text{H}_5$;

[0081] q = 2-40 ;

[0082] t = 1-2 ;

[0083] R⁴ = $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3))$
 $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$;

[0084]



[0085] g、g' 独立为 1-6 ;和

[0086] L = H、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0087] 式 (1) 单体是已知的并可通过已知方法制备。见例如美国专利号 5, 331, 073 和

5, 290, 892。许多式 (1) 单体可从各种渠道商购。优选的式 [1] 单体包括甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸 2- 苄基乙基酯、甲基丙烯酸 3- 苄基丙基酯、甲基丙烯酸 4- 苄基丁基酯、甲基丙烯酸 5- 苄基戊基酯、甲基丙烯酸 2- 苄氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2- 苄氧基乙氧基) 乙基酯、甲基丙烯酸 2- 苄氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(苄氧基) 乙氧基) 乙基酯和甲基丙烯酸 3- 苄氧基丙基酯及其相应的丙烯酸酯。

[0088] 式 [2] 单体是已知的并可通过已知方法制备。许多可商购。优选的式 [2] 单体包括二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸 1,6- 己二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4- 丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1,4- 苯二甲醇酯及其相应的丙烯酸酯。最优选为二丙烯酸 1,4- 丁二醇酯。

[0089] 式 [3] 的大分子单体可通过包括控制的自由基聚合方法在内的已知方法制备。例如, 结构 [3a] 和 [3b] 的大分子单体可以通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 制备。将甲基丙烯酸酯单体与卤化铜 (I)、胺配体和溶剂合并并用活化烷基卤引发而聚合。一旦达到所需转化率, 加入第二甲基丙烯酸酯单体并继续聚合直到获得所需分子量。或者, 通过暴露于空气中使第一单体的聚合停止, 并将聚合物混合物纯化以除去残留单体。然后将该聚合物与卤化铜 (I)、胺配体和溶剂再合并, 并加入第二甲基丙烯酸酯单体。在这两种情形中, 一旦获得目标共聚物分子量, 加入自由基清除剂或催化链转移试剂以产生具有不饱和端基的甲基丙烯酸类聚合物。见例如 Norman, J. 等, *Macromolecules* 2002, 35, 8954-8961 或 Bon, S. A. F. 等, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000, 38, 2678。。

[0090] 结构 [3c] 和 [3d] 的大分子单体也可通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 制备。此时, 一旦达到所需共聚物分子量, 将聚合物纯化并使其与羟基官能伯胺反应以产生例如羟基封端的丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物。然后使该产物与例如甲基丙烯酰氯或异氰酸乙酯基甲基丙烯酸酯反应以产生适于与其它丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体共聚的不饱和聚合物链端。一般见美国专利号 5, 852, 129、5, 763, 548 和 5, 789, 487, 以及 Neugebauer 等, “通过 ATRP 的浓密接枝和双接枝的 PEO 刷。获得软弹性体的路线” *Macromolecules* 2003, 36, 6746-6755; Ishizu 等 “AB 型刷 - 嵌段 - 刷两性共聚物在含水介质中的聚集特性” *Journal of Materials Science* 2004, 39, 4295-4300; Kurjata 等 “聚 [二甲基硅氧烷 - 嵌段 - 低聚 (乙二醇) 甲基醚甲基丙烯酸酯] 的合成 : 具有梳状嵌段的两性共聚物” *Polymer* 2004, 45, 6111-6121; 和 Wang 等 “甲氧基封端的低聚 (乙二醇) 甲基丙烯酸酯在含水介质中和环境温度下的温和原子转移自由基聚合” *Macromolecules* 2000, 33, 6640-6647。

[0091] 结构 [3e] 的大分子单体也可通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 制备。将甲基丙烯酸酯单体与卤化铜 (I)、胺配体和溶剂合并并用活化烷基卤引发聚合。一旦实现所需转化率, 加入第二甲基丙烯酸酯单体并继续聚合直到获得所需分子量。或者, 通过暴露于空气中使第一单体的聚合停止并将聚合物混合物纯化以除去残留单体。然后将该聚合物与卤化铜 (I)、胺配体和溶剂再合并, 并加入第二甲基丙烯酸酯单体。在这两种情形中, 一旦获得目标共聚物分子量, 可加入封端剂以产生具有所需端基官能的甲基丙烯酸类聚合物。

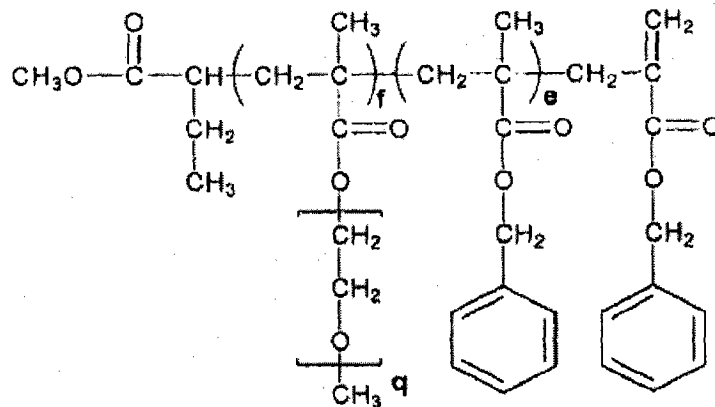
[0092] 同样地, 使用一种以上单体可将这些方法用于制备大分子单体 [3] 以产生嵌段和梯度大分子单体。例如, 如本领域所认识, 已知梯度聚合法在其中第二嵌段单体聚合期间存在第一嵌段的单体的情形中产生一些混杂。出于方便, [3] 的结构如所示绘制, 但包括通过梯度法或二嵌段法制备的 [3] 的大分子单体。

[0093] 通常以单釜法制备梯度或递变嵌段共聚物,其中使第一嵌段的单体聚合至所选转化率,此刻加入具有相同可聚合官能的第二单体而不从聚合混合物中除去过量的第一单体。继续共聚直到获得目标分子量,或者如果需要,可加入另外部分的第二单体以促进递变共聚物结构。此外,向聚合混合物控制地加入第二单体如通过使用可编程的注射泵将产生具有指定梯度(或递变)共聚物结构的产物。

[0094] 相反,通过在所需分子量停止第一单体的聚合来制备二嵌段共聚物。然后以保持反应性链端官能的方式将该聚合物分离和纯化以除去所有未反应的单体。然后将其用于引发第二单体的聚合,其在猝灭后产生具有两种不相连单体嵌段的共聚物。

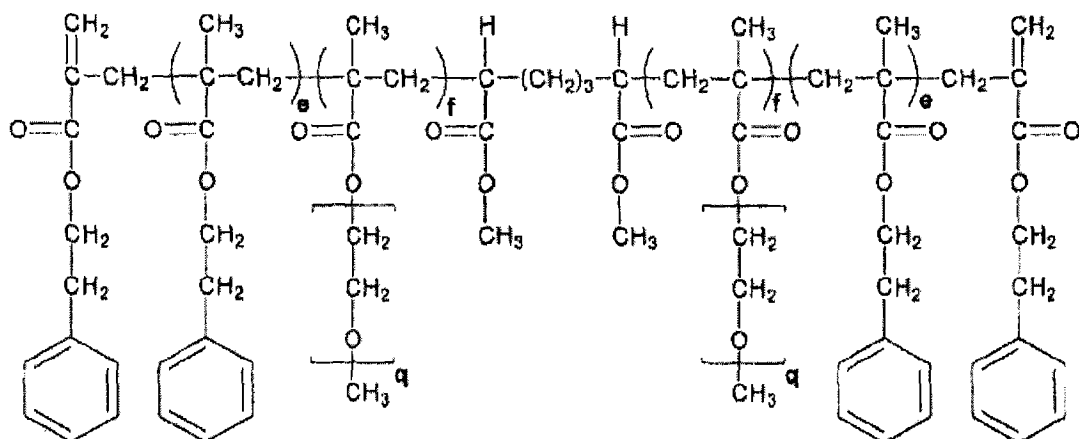
[0095] 例如,优选的大分子单体 [3] (如下所示) 由聚(乙二醇)200 单甲基醚单甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸苄基酯 ($X, X_1 = 0, Y = (CH_2CH_2)_qOCH_3, Y_1 = CH_2C_6H_5$), f 为 $\sim 15, e$ 为 ~ 45) 制备。将其少量 (< 30 重量%) 与芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体 [1] 和交联剂 [2] 合并以产生高折射率疏水可折叠的眼内透镜,该眼内透镜对温度诱导的反光点形成具有抗性。

[0096]



[0097] 另一种优选的大分子单体 [3] 由聚(乙二醇)200 单甲基醚单甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸 2-苯基乙基酯 ($X, X_1 = 0, Y = (CH_2CH_2)_qOCH_3, Y_1 = CH_2CH_2C_6H_5$, f 为 $\sim 8, e$ 为 ~ 23) 制得。将其少量 (< 30 重量%) 与芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体 [1] 和交联剂 [2] 合并以产生高折射率疏水可折叠的眼内透镜,该眼内透镜对温度诱导的反光点形成具有抗性。

[0098]



[0099] 本发明共聚物材料含有总量为 65-95%, 优选 70-90% 量的单体 [1]。双官能交联

剂 [2] 浓度可为总浓度的 0.5-3%，优选 1-2% 的数量级。

[0100] 本发明材料具有至少一种 [3] 的大分子单体。大分子单体 [3] 的总量取决于装置材料的所需物理性能。本发明共聚物材料含有总计至少 5 重量% 并可含有多达 35% 的大分子单体 [3]。优选地，共聚物装置材料含有 10-30 重量% 的大分子单体 [3]。最优选地，该共聚物装置材料含有 10-20 重量% 的大分子单体 [3]。

[0101] 本发明的共聚物装置材料任选含有一种或多种选自可聚合 UV 吸收剂和可聚合着色剂的成分。优选地，本发明的装置材料不含除式 [1] 和 [2] 的单体、单体 [3] 以及任选的可聚合 UV 吸收剂和着色剂之外的其它成分。

[0102] 反应性 UV 吸收剂是已知的。合适的反应性 UV 吸收剂为从 Polysciences, Inc., Warrington, Pennsylvania 以 o-甲基烯丙基 TinuvinP (“oMTP”) 商购的 2-(2'-羟基-3'-甲基烯丙基-5'-甲基苯基) 苯并三唑。UV 吸收剂通常以约 0.1-5% 的量存在。合适的反应性吸收蓝光的化合物包括美国专利号 5,470,932 中描述的那些。蓝光吸收剂通常以约 0.01-0.5% 的量存在。当用于制备 IOL 时，本发明的装置材料优选同时含有反应性 UV 吸收剂和反应性着色剂。

[0103] 为了形成本发明的装置材料，将所选成分 [1]、[2] 和 [3] 与任何任选的成分一起合并并且使用自由基引发剂通过热或辐射作用引发聚合而将其聚合。该装置材料优选在氮气下和脱气聚丙烯模具中或者在玻璃模具中聚合。

[0104] 合适的聚合引发剂包括热引发剂和光引发剂。优选的热引发剂包括过氧自由基引发剂，例如 (过氧-2-乙基) 己酸叔丁酯和过氧二碳酸二(叔丁基环己基) 酯 (可从 Akzo Chemicals Inc., Chicago, Illinois 以 Perkadox® 16 商购)。特别是在其中本发明的材料不含吸收蓝光的生色团的情况下，优选的光引发剂包括苯甲酰基氧化膦引发剂，例如可从 BASF Corporation (Charlotte, North Carolina) 以 Lucirin® TPO 商购的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。引发剂通常以等于总配制剂重量的约 5% 或更小，更优选小于总配制剂的 2% 的量存在。作为为了计算组分量的惯例，引发剂重量不包括在配制剂重量% 的计算内。

[0105] 上述成分的具体结合以及任何其它组分的特性和量由最终装置材料的所需性能来确定。在优选的实施方案中，使用本发明的装置材料制备镜片直径为 5.5 或 6mm 的 IOL，该 IOL 设计成被压缩或拉伸并通过 2mm 或更小的外科切口大小插入。例如，将大分子单体 [3] 与单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体 [1]、多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联剂 [2]、反应性 UV 吸收剂和反应性着色剂合并，并且在合适的透镜模具中使用自由基引发剂将其共聚。

[0106] 如通过阿贝折光仪在 589nm (Na 光源) 和 25°C 下所测，该装置材料在水合状态下优选具有至少约 1.50，更优选至少约 1.53 的折射率。由折射率低于 1.50 的材料制成的镜片必然比由折射率较高的材料制成的具有相同能力的镜片厚。因而，由具有相当机械性能且折射率低于约 1.50 的材料制成的 IOL 镜片通常需要用于 IOL 植入的较大切口。

[0107] 应对包含在本发明共聚物中的单体和大分子单体的比例进行选择，从而使该共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 不大于约 37°C，这是正常的人体温度。玻璃化转变温度高于 37°C 的共聚物不适用于可折叠的 IOL 中，该类透镜只能在高于 37°C 的温度下卷绕或折叠且不能在正常的体温下展开或打开。优选使用玻璃化转变温度稍低于正常体温且不大于正常室温

如约 20–25℃ 的共聚物,以使由该共聚物制成的 IOL 可以在室温下方便地卷绕或折叠。 T_g 通过差示扫描量热法在 10℃ / 分钟下测量且在热流曲线的转变中点处确定。

[0108] 对 IOL 和其他应用而言,本发明的材料必须具有足够的强度以使得由它们制成的装置可以折叠或操作而不发生破裂。因此,本发明的共聚物具有至少 80%, 优选至少 100%, 最优选大于 110% 的伸长率。该性能表明由该类材料制成的透镜在折叠时通常不会龟裂、撕裂或开裂。聚合物样品的伸长率在哑铃形拉伸测试样品上进行测定,该测试样品的总长度为 20 毫米,夹持区的长度为 4.88 毫米,总宽度为 2.49 毫米,窄部分的宽度为 0.833 毫米,圆角半径为 8.83 毫米且厚度为 0.9 毫米。在环境条件下使用 Instron 材料测试仪(型号为 4442 或对等物)对样品进行测试,该测试仪带有 50 牛顿的载荷传感器。将夹具距离设定为 14 毫米,并且将十字头速度设定为 500 毫米 / 分钟,将样品拉伸直至发生破坏。将伸长率(应变)作为发生破坏时的位移相对于原始夹具距离的分数报导。由于待测试的材料基本上是软质弹性体,将它们载入 Instron 机器中趋向于使它们变形。为了除去材料样品中的松弛,将预载荷置于样品上。这有助于降低松弛并且提供更为一致的读数。一旦使样品预荷载达到所需值(通常为 0.03–0.05N),将应变设定为 0 并开始测试。模量以在 0% 应变(“杨氏模量”)、25% 应变(“25% 模量”)和 100% 应变(“100% 模量”)下的应力-应变曲线的瞬时斜率进行计算。

[0109] 由本发明的眼科装置材料制成的 IOL 比其它材料更加防反光。反光点根据以下测试进行测量。反光点的存在通过将透镜或圆片样品放入小瓶或密封玻璃室中并加入去离子水或平衡盐溶液而进行测量。然后将小瓶或玻璃室放入预热至 45℃ 的水浴中。将样品在水浴中维持最少 16 小时,优选 24±2 小时。然后将小瓶或玻璃室冷却至环境温度,并在该温度下保持最少 60 分钟,优选 90±30 分钟。以各种入射角度(on angle)和离去角度(off angle)的光目视检查该样品以评估透明度。在环境温度下利用光学显微法使用 50–200x 的放大倍数进行反光点的目测。如果在 50–200x 的放大倍数下,存在对照样品中所观测到的反光点的约 50–100%,则判定样品具有许多反光点,其中所述对照样品基于 65 重量% 丙烯酸 2- 苯基乙基酯、30 重量% 甲基丙烯酸 2- 苯基乙基酯、3.2 重量% BDDA 和 1.8 重量% OMP。类似地,如果相对于对照样品中所观察到的数量存在约 10% 或更多的反光点,则判定样品具有少量反光点。如果相对于对照样品存在约 1% 或更多的反光点,则判定样品具有非常少的反光点。如果在目镜中检测到的反光点数目为零,则判定该样品没有反光点。如果在 50–200x 的放大倍数下,在目镜中检测到的反光点数目小于约 2 个 /mm³,则判定该样品基本上没有反光点。通常非常难以检测反光点,特别是在其中形成较多缺陷和碎片的表面和边缘处,因此遍及透镜的整个体积用光栅扫描(raster)样品,同时改变放大倍率(50–200x)、孔径可变光圈和视场条件(使用明视场和暗视场条件)以试图检测出反光点的存在。

[0110] 本发明的共聚物最优选具有 0.5–3% 的平衡含水量(EWC)。EWC 可通过比较干和水合样品重量而重量分析测定。首先获得干样品重量,然后将样品置于合适的容器中,并在规定温度下在去离子 H₂O 中平衡至少 24 小时。然后从去离子 H₂O 中取出样品,去除过量的表明水,并将所述样品称重。EWC 通过下式确定: $EWC\% = [(重量_{水合} - 重量_{干}) / 重量_{水合}] \times 100$

[0111] 由本发明的装置材料构成的 IOL 可以是任何设计,其能够被拉伸或压缩成可通过 2mm 切口安装的小截面。例如,IOL 可为所称的一片或多片设计,并且含有光学和触觉部件。所述光学部件是用作透镜的那部分,所述触觉部件连接到该光学部件并像手臂一样在眼中

将该光学部件保持在其合适位置。该光学部件和触觉部件可以是相同或不同的材料。之所以称作多片透镜是因为分别制备光学部件和触觉部件并然后将触觉部件连接到该光学部件。在单片透镜中,所述光学部件和触觉部件由一片材料形成。取决于材料,然后从该材料中切割或车削出触觉部件以制备 IOL。

[0112] 除 IOL 之外,本发明的材料还适用作其它眼科或耳鼻喉科装置如隐形眼镜、人工角膜、角膜嵌体或环、耳科通气管和鼻科植入体。

[0113] 通过以下实施例进一步阐述本发明,所述实施例是示例性而非限定性的。

实施例

[0114] 所有单体、交联剂和引发剂均购自商业来源。使用前使聚乙二醇 (200) 单甲基醚单甲基丙烯酸酯 (PEG200-MA)、甲基丙烯酸 2- 苯基乙基酯 (PEMA) 和甲基丙烯酸苄基酯 (BzMA) 各自通过碱性氧化铝并用 N_2 脱气。使用前通过柱层析将丙烯酸 2- 苯基乙基酯 (PEA)、丙烯酸苄基酯 (BzA) 和二丙烯酸 1,4- 丁二醇酯 (BDDA) 纯化。使用前将 N, N, N', N', N'' - 五甲基二乙烯三胺 (PMDTA) 用氯化钙干燥并真空蒸馏。将丙酮和甲苯各自用 N_2 鼓泡并贮存在手套箱内。通过在吡啶存在下乙二醇与 2- 溴异丁酰溴的酯化来合成 2- 溴 -2- 甲基丙酸 2-(2- 溴 -2- 甲基丙酰氧基) 乙基酯。所有其它化学品为可得到的最高纯度并以收到状态使用。所有反应操作均在填充 N_2 的手套箱内进行。使用前将 2,2- 偶氮二异丁腈 (AIBN) 从甲醇中重结晶。

[0115] 使用前在 90°C 下将聚丙烯模具真空脱气。脱气后立即将所述模具置于氮气气氛手套箱中。将如表 1 所示的单体、大分子单体、交联剂和引发剂合并,然后置于低真空中以去除任何俘获的气泡,用氮气回洗,并立即置于手套箱中。利用装有 0.2 μ m PTFE 过滤器的注射器将单体配制剂分散在真空脱气的聚丙烯模具中。将所述填充的模具置于对流烘箱中,在 70°C 下 1 小时,然后在 110°C 下 2 小时。将所得聚合物样品从模具中取出,在回流的丙酮中提取 6 小时,漂洗,空气干燥,然后在真空和 70°C 下放置至少 15 小时。根据上述方法测定拉伸性能、 T_g 、EWC 和防反光性。结果列于表 2 中。

[0116] 表 1. 配制剂组分详情

[0117]

ID	PEA (重量%)	BzA (重量%)	PEMA (重量%)	BzMA (重量%)	交联剂 (重量%)	PEG200- MA(重量%)	实施例1 (重量%)	实施例2 (重量%)	实施例3 (重量%)	实施例4 (重量%)
0	65.0	30.0	-	3.2	1.8	-	-	-	-	-
1	58.98	-	16.58	20.02	BDDA (1.02)	3.40	-	-	-	-
2	86.97	-	-	-	BDDA (1.02)	-	10.01	-	-	-
3	79.00	-	-	-	BDDA (1.00)	-	20.00	-	-	-
4	76.70	-	-	-	1,3-BDMDA(1.33)	-	19.98	-	-	-
5	78.76	-	-	-	1,4-BDMDA (1.24)	-	20.00	-	-	-
6	68.95	-	-	19.99	BDDA (1.02)	-	10.04	-	-	-
7	68.98	-	-	10.00	BDDA (1.00)	-	20.02	-	-	-
8	58.98	-	-	19.99	BDDA (1.01)	-	20.03	-	-	-
9	58.47	-	-	19.99	BDDA (1.52)	-	20.02	-	-	-
10	78.97	-	-	-	BDDA (1.01)	-	-	20.01	-	-
11	58.48	-	-	19.99	BDDA (1.50)	-	-	10.03	-	-
12	58.47	-	-	20.00	BDDA (1.50)	-	-	20.02	-	-
13	-	88.47	-	-	BDDA (1.50)	-	-	10.03	-	-
14	-	87.98	-	-	BDDA (2.02)	-	-	10.01	-	-
15	-	83.46	-	5.04	BDDA (1.51)	-	-	9.99	-	-
16	-	78.97	-	-	BDDA (1.02)	-	-	-	20.01	-
17	-	88.49	-	-	BDDA (1.50)	-	-	-	10.01	-
18	-	78.48	-	-	BDDA (1.50)	-	-	-	20.02	-
19	-	93.49	-	-	BDDA (1.51)	-	-	-	-	5.00
20	-	88.48	-	-	BDDA (1.50)	-	-	-	-	10.02
21	-	78.50	-	-	BDDA (1.51)	-	-	-	-	20.00
22	-	87.48	-	1.00	BDDA (1.50)	-	-	10.02	-	-
23	-	86.98	-	1.50	BDDA (1.50)	-	-	10.02	-	-
24	-	86.49	-	2.01	BDDA (1.50)	-	-	10.00	-	-
25	-	88.49	-	-	BDDA (1.51)	-	-	10.00	-	-

[0118] 表 2. 拉伸和热性能、EWC%、RI 和 ΔT 微泡 (Microvacuole) 测试结果

[0119]

ID	断裂应力 (MPa)	断裂应变 (MPa)	杨氏模量 (MPa)	100%割线模量 (MPa)	T _g (中点, °C)	T _g (终点, °C)	反光点	EWC (%)	RI (水合, 22 °C)
0	8.12	104	57.30	7.51	-	-	许多	0.30	-
1	8.67	202	58.91	3.63	-	-	许多	0.42	-
2	2.95	185	3.20	0.79	-	-	无	0.56	-
3	3.28	184	4.05	0.89	-	-	无	0.91	-
4	3.74	181	4.65	0.99	-	-	无	0.86	-
5	3.89	174	4.55	1.08	-	-	无	0.90	-
6	7.42	211	34.16	2.44	-	-	非常少	0.54	-
7	5.38	198	11.96	1.39	-	-	无	0.81	-
8	8.06	206	45.19	3.04	-	-	无	0.84	-
9	9.22	166	58.27	4.36	-	-	无	1.01	-
10	2.90	176	3.85	0.90	-2.1	1.6	无	2.06	-
11	7.28	167	28.98	2.86	7.7	12.7	无	1.16	-
12	8.33	165	39.48	3.56	8.3	14.3	无	1.91	-
13	6.01	178	14.40	1.76	7.9	12.2	无	1.28	-
14	6.70	154	18.37	2.41	-	-	无	1.23	-
15	11.29	179	97.32	5.07	-	-	无	1.06	-
16	3.92	193	5.39	0.95	-	-	无	1.62	-
17	9.62	188	64.88	3.80	-	-	无	1.09	-
18	9.91	184	62.34	4.07	-	-	无	1.99	-
19	9.68	189	64.11	3.71	-	-	非常少	0.58	1.5633
20	10.23	186	72.68	4.31	-	-	无	1.13	1.5610
21	10.48	164	83.97	5.69	-	-	无	1.75	1.5557
22	9.69	184	64.69	3.74	-	-	无	1.32	-
23	10.03	186	70.50	3.88	-	-	无	1.41	-
24	9.81	181	77.82	4.05	-	-	无	1.29	-
25	9.20	189	42.11	2.83	-	-	无	1.29	-

[0120] 实施例 1. PEMA-PEG200MA-PEMA 三嵌段共聚物

[0121] 用 0.5819g (5.88mmol) CuCl、1.4923g (8.42mmol) PMDETA 和 11.9253g (41.69mmol) PEG200-MA 装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。加入丙酮 (25mL), 搅拌该混合物以使固体分散。将 2-溴-2-甲基丙酸 2-(2-溴-2-甲基丙酰氧基) 乙基酯 (1.0336g, 2.87mmol) 溶解在丙酮中并加入到所述反应混合物中。在环境温度下搅拌该反应 30 分钟。将 PEMA (25.3413g, 133.21mmol) 与另外的 25mL 丙酮一起加入到聚合中。在环境温度下搅拌该反应 2.5 小时。在小瓶中称取 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基 (TEMPO) (0.9127g, 5.84mmol), 将其溶解在 2mL 丙酮中并加入到反应混合物中。将烧瓶浸入油浴中并在 50°C 下加热 14 小时, 然后冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并用空气鼓泡 30 分钟。通过使其通过在 CH₂Cl₂ 中制备的碱性氧化铝柱的短柱将产物纯化。用 CH₂Cl₂ 洗脱产物, 将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到正丙醇中来收集产物。用新鲜正丙醇漂洗所得聚合物, 然后在室温下真空干燥过夜。无色胶状固体的收率为 16.37g (44%)。GPC (THF, 聚苯乙烯标准) M_n 16,565, M_w/M_n 1.29。

[0122] 实施例 2. PEMA-PEG200MA-PEMA 三嵌段共聚物

[0123] 用 0.6041g (6.10mmol) CuCl、1.5638g (8.82mmol) PMDETA 和 12.9677g (45.33mmol)

PEG200-MA 装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。加入丙酮 (25mL), 搅拌该混合物以使固体分散。加入二甲基 -2,6- 二溴庚二酸酯 (DMDBH) (1.0182g, 2.94mmol) 并在环境温度下搅拌该反应 1.75 小时。将 PEMA (24.7718g, 130.21mmol) 与 50mL 丙酮一起加入到聚合中。在环境温度下搅拌该反应 4.25 小时。在小瓶中称取 2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基氧自由基 (TEMPO) (0.9515g, 6.09mmol), 将其溶解在 2mL 丙酮中并加入到反应混合物中。将烧瓶浸入油浴中并在 50℃ 下加热 15.5 小时, 然后冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并用空气鼓泡 30 分钟。通过使其通过在 CH_2Cl_2 中制备的碱性氧化铝柱的短柱将产物纯化。用 CH_2Cl_2 洗脱产物, 将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 5℃ 的正丙醇中来收集产物。用新鲜正丙醇漂洗所得聚合物, 然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 11.97g (32%)。GPC(THF, 聚苯乙烯标准) M_n 15,618, M_w/M_n 1.34。

[0124] 实施例 3. PEG200MA-PEMA 二嵌段共聚物

[0125] 用 0.3173g (3.21mmol) CuCl 、0.7866g (4.44mmol) PMDETA 和 12.6677g PEG200-MA 装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。加入丙酮 (25mL), 搅拌该混合物以使固体分散。加入 2- 溴丙酸甲基酯 (0.5507g, 3.30mmol) 并在环境温度下搅拌该反应 2 小时。将 PEMA (25.0914g, 131.89mmol) 与 50mL 丙酮一起加入到聚合中。在环境温度下搅拌该反应过夜。在小瓶中称取 2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基氧自由基 (TEMPO) (0.4978g, 3.19mmol), 将其溶解在 2mL 丙酮中并加入到反应混合物中。将烧瓶浸入油浴中, 加热至 50℃, 并在该温度下保持 6 小时, 然后冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并用空气鼓泡 30 分钟。通过使其通过在 CH_2Cl_2 中制备的碱性氧化铝柱的短柱将产物纯化。用 CH_2Cl_2 洗脱产物, 将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 5℃ 的异丙醇中来收集产物。用新鲜 IPA 漂洗所得聚合物, 然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 21.41g (64%)。GPC(THF, 聚苯乙烯标准) M_n 22,490, M_w/M_n 1.28。

[0126] 实施例 4. PEG200MA-BzMA 二嵌段共聚物

[0127] 用 0.3195g (3.23mmol) CuCl 、0.5928g (3.34mmol) PMDETA 和 12.8104g (44.78mmol) PEG200-MA 装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。加入丙酮 (25mL), 并将该反应混合物浸入 60℃ 的油浴中。一旦固体已分散, 加入 2- 溴丁酸甲基酯 (0.4697g, 2.59mmol)。在 60℃ 下搅拌该反应 1 小时, 接着加入 22.8213g (129.51mmol) BzMA 和 45mL 甲苯。另外反应 6.5 小时后, 将 TEMPO (0.5231g, 3.35mmol) 溶解于甲苯中并将其加入。继续加热 16 小时, 然后使反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并用空气鼓泡 30 分钟。通过使其通过在 CH_2Cl_2 中制备的碱性氧化铝柱的短柱将产物纯化。用 CH_2Cl_2 洗脱产物, 将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 0℃ 的异丙醇中来收集产物。用新鲜 IPA 漂洗所得聚合物, 然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 8.93g (25%)。GPC(THF, 聚苯乙烯标准) M_n 23,337, M_w/M_n 1.19。

[0128] 实施例 5. PEG200MA-POEMA 三嵌段共聚物

[0129] 用 0.6018g (6.08mmol) CuCl 、1.5726g (8.87mmol) PMDETA、12.5997g (44.05mmol) PEG200-MA 和 25mL 丙酮装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。一旦固体已分散, 加入 0.9157g (2.65mmol) 二甲基 -2,6- 二溴庚二酸酯。在环境温度 (22℃) 下搅拌该反应 1 小时 40 分钟, 然后加入 37.4515g (181.59mmol) 甲基丙烯酸苯氧基乙基酯 (POEMA) 和 25mL 丙酮。在 3.5 小时的另外反应时间后, 将 0.9841g (6.29mmol) TEMPO 溶解于丙酮中并加入到

反应混合物中。将反应烧瓶浸入 50℃ 的油浴中 15.5 小时,然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并用空气鼓泡 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH_2Cl_2 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 -5℃ 的正丙醇中来收集产物。用新鲜正丙醇漂洗所得聚合物,然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 14.18g。GPC(THF,聚苯乙烯标准) M_n 41,833, M_w/M_n 2.06。

[0130] 实施例 6. PEG200MA-PEMA 三嵌段共聚物

[0131] 用 0.6078g(6.14mmol) CuCl 、1.5574g(8.78mmol) PMDETA、12.3783g(43.27mmol) PEG200-MA 和 25mL 丙酮 (25mL) 装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。一旦固体已分散,加入 0.9257g(2.68mmol) 二甲基 -2,6- 二溴庚二酸酯。在环境温度 (22℃) 下搅拌该反应 1 小时,然后加入 34.6909g(182.35mmol) PEMA 和 25mL 丙酮。在 4 小时的另外反应时间后,将 0.9702g(6.21mmol) TEMPO 溶解于丙酮中并加入到反应混合物中。将反应烧瓶浸入 50℃ 的油浴中 2.5 小时,然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并用空气鼓泡 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH_2Cl_2 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 -5℃ 的正丙醇和 -5℃ 的己烷中将产物进一步纯化。用新鲜己烷漂洗所得聚合物,然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 22.92g。GPC(THF,聚苯乙烯标准) M_n 27,186, M_w/M_n 1.35。

[0132] 实施例 7. PEG200MA-PEMA 二嵌段共聚物

[0133] 用 0.3146g(3.18mmol) CuCl 、0.8080g(4.56mmol) PMDETA、12.8199g(44.82mmol) PEG200-MA 和 25mL 甲苯装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。一旦固体已分散,加入 0.5620g(2.88mmol) 2- 溴异丁酸乙基酯。在环境温度 (22℃) 下搅拌该反应 2 小时 10 分钟,然后加入 25.5059g(134.07mmol) PEMA 和 50mL 甲苯。在 3 小时的另外反应时间后,将 0.5045g(3.23mmol) TEMPO 溶解于甲苯中并加入到反应混合物中。将反应烧瓶浸入 50℃ 的油浴中 15 小时,然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并暴露于空气中 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH_2Cl_2 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 0℃ 的异丙醇中来收集产物。用新鲜异丙醇漂洗所得聚合物,然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 12.14g。GPC(THF,聚苯乙烯标准) M_n 17,536, M_w/M_n 1.29。

[0134] 实施例 8. PEG200MA-PEMA 二嵌段共聚物

[0135] 用 0.4039g(4.08mmol) CuCl 、0.7344g(4.14mmol) PMDETA、12.7295g(44.50mmol) PEG200-MA 和 25mL 甲苯装填 200mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。在室温下搅拌该烧瓶直到固体分散,然后将其浸入 60℃ 的油浴中并加入 0.7330g(3.76mmol) 2- 溴异丁酸乙基酯。在 60℃ 下搅拌该反应 2 小时 20 分钟,然后加入 33.9764g(178.60mmol) PEMA 和 50mL 甲苯。在 5.5 小时的另外反应时间后,将 0.6390g(4.09mmol) TEMPO 溶解于甲苯中并加入到反应混合物中。将反应烧瓶在 60℃ 的油浴中加热另外 16 小时,然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并暴露于空气中 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH_2Cl_2 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 0℃ 的异丙醇中来收集产物。将所得聚合物溶解于 CH_2Cl_2 中并沉淀到 0℃ 的己烷中,用新鲜己烷漂洗,然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 16.74g。GPC(THF,聚苯乙烯标准) M_n 21,039, M_w/M_n 1.19。

[0136] 实施例 9. DEGMA-BzMA 二嵌段共聚物

[0137] 用 0.4654g (4.70 mmol) CuCl、0.8505g (4.80 mmol) PMDETA、12.3379g (65.55 mmol) 二甘醇单甲基醚甲基丙烯酸酯 (DEGMA) 和 25 mL 丙酮装填 200 mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。在室温下搅拌该烧瓶直到固体分散并加入 0.7222g (3.99 mmol) 2-溴丁酸甲基酯。在环境温度 (22°C) 下搅拌该反应 1 小时, 然后加入 18.9499g (107.54 mmol) BzMA 和 40 mL 丙酮。另外反应 4 小时后, 将 0.7345g (4.70 mmol) TEMPO 溶解于丙酮中并加入到反应混合物中。将反应烧瓶浸入 50°C 的油浴中 14 小时, 然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并暴露于空气中 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH₂Cl₂ 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并通过沉淀到 0°C 的异丙醇中来收集产物, 用新鲜异丙醇漂洗, 然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 4.38g。GPC (THF, 聚苯乙烯标准) M_n 13,807, M_w/M_n 1.33。

[0138] 实施例 10. BzMA-PEG200MA 二嵌段共聚物 (反向加入)

[0139] 用 0.3169g (3.20 mmol) CuCl、0.6001g (3.38 mmol) PMDETA、23.0942g (131.06 mmol) 甲基丙烯酸苄基酯 (BzMA) 和 45 mL 丙酮装填 200 mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。在室温下搅拌该烧瓶直到固体分散并加入 0.4769g (2.63 mmol) 2-溴丁酸甲基酯。在环境温度 (22°C) 下搅拌该反应 2.5 小时, 然后加入 12.8530g (44.93 mmol) PEG200-MA 和 25 mL 丙酮。在 3.5 小时的另外反应时间后, 将 0.4855g (3.11 mmol) TEMPO 溶解于丙酮中并加入到反应混合物中。将反应烧瓶浸入 50°C 的油浴中 15 小时, 然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并暴露于空气中 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH₂Cl₂ 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并将该产物两次沉淀到冷 (15°C) 异丙醇中, 用新鲜异丙醇漂洗, 然后在室温下真空干燥过夜。无色固体的收率为 9.29g。GPC (THF, 聚苯乙烯标准) M_n 10,646, M_w/M_n 1.63。

[0140] 实施例 11. BzMA-PEG400MA 二嵌段共聚物

[0141] 用 0.3200g (3.23 mmol) CuCl、0.5787g (3.26 mmol) PMDETA、12.7206g (25.39 mmol) PEG400-MA 和 25 mL 丙酮装填 200 mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。在室温下搅拌该烧瓶直到固体分散并加入 0.4907g (2.71 mmol) 2-溴丁酸甲基酯。在环境温度 (22°C) 下搅拌该反应 1.25 小时, 然后加入 23.8229g (135.20 mmol) BzMA 和 45 mL 丙酮。在 5.5 小时的另外反应时间后, 将 0.4915g (3.15 mmol) TEMPO 溶解于丙酮中并加入到反应混合物中。将反应烧瓶浸入 50°C 的油浴中 15 小时, 然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶从手套箱中取出并暴露于空气中 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH₂Cl₂ 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并将该产物沉淀到 15°C 的异丙醇中, 用新鲜异丙醇漂洗, 然后在室温下真空干燥过夜。无色固体的收率为 9.17g。GPC (THF, 聚苯乙烯标准) M_n 27,641, M_w/M_n 1.26。

[0142] 实施例 12. DEGMA-BzMA 二嵌段共聚物

[0143] 用 0.4916g (4.97 mmol) CuCl、0.8818g (4.97 mmol) PMDETA、25.2357g (134.08 mmol) 二甘醇单甲基醚甲基丙烯酸酯 (DEGMA) 和 50 mL 丙酮装填 200 mL 含有 PTFE 涂覆的搅拌子的圆底烧瓶。在室温下搅拌该烧瓶直到固体分散并加入 0.7535g (4.16 mmol) 2-溴丁酸甲基酯。在环境温度 (22°C) 下搅拌该反应 2 小时, 然后加入 24.6653g (139.98 mmol) BzMA 和 50 mL 丙酮。另外反应 4.5 小时后, 将 0.7546g (4.83 mmol) TEMPO 溶解于丙酮中并加入到反应混合物中。将反应烧瓶浸入 50°C 的油浴中 15 小时, 然后使该反应冷却至室温。将反应烧瓶

从手套箱中取出并暴露于空气中 30 分钟。通过使其通过碱性氧化铝的短柱将产物纯化并用 CH_2Cl_2 洗脱产物。将溶剂旋转蒸发并将该产物沉淀到 5°C 的异丙醇中,用新鲜异丙醇漂洗,然后在室温下真空干燥过夜。无色玻璃状固体的收率为 7.89g。GPC(THF, 聚苯乙烯标准) M_n 19,672, M_w/M_n 1.17。

[0144] 表 3. 配制剂组分详情

[0145]

ID	PEA (重量%)	BzA (重量%)	PEMA (重量%)	BzMA (重量%)	BDDA (重量%)	实施例5 (重量%)	实施例6 (重量%)	实施例7 (重量%)	实施例8 (重量%)
26	88.99	-	-	-	1.02	10.00	-	-	-
27	78.99	-	-	-	1.00	20.01	-	-	-
28	68.98	-	-	-	1.00	30.01	-	-	-
29	78.99	-	-	-	1.01	-	20.00	-	-
30	68.97	-	-	-	1.01	-	30.03	-	-
31	-	78.98	-	-	1.00	-	-	20.04	-
32	-	88.45	-	-	1.53	-	-	-	10.01
33	-	78.47	-	-	1.53	-	-	-	20.00
34	-	68.49	-	-	1.51	-	-	-	30.00

[0146] 表 4. 拉伸和热性能、EWC%、RI 和 ΔT 微泡测试结果

[0147]

ID	断裂 应力 (MPa)	断裂 应变 (MPa)	杨氏 模量 (MPa)	100% 割线 模量 (MPa)	反光点	EWC (%)
26	4.22	189	4.30	1.16	非常少	0.83
27	5.16	175	8.82	2.06	非常少	1.49
28	6.56	166	18.67	3.36	非常少	2.14
29	4.22	196	8.24	1.06	非常少	1.37
30	4.80	194	8.92	1.33	非常少	1.85
31	3.19	185	4.11	0.87	无	2.44
32	11.26	186	62.20	3.93	无	0.97
33	10.55	175	69.76	4.35	无	1.64
34	10.08	156	85.35	5.47	非常少	2.08

[0148] 表 5. 配制剂组分详情

[0149]

ID	PEA (重量%)	BzA (重量%)	PEMA (重量%)	BzMA (重量%)	BDDA (重量%)	实施例9 (重量%)	实施例10 (重量%)	实施例11 (重量%)	实施例12 (重量%)
35	78.97	-	-	-	1.00	20.03	-	-	-
36	68.98	-	-	-	1.00	30.02	-	-	-
37	-	88.49	-	-	1.51	-	10.00	-	-
38	-	88.45	-	-	1.51	-	-	10.04	-
39	-	78.50	-	-	1.50	-	-	-	20.00
40	78.97	-	-	-	1.01	-	-	-	20.01
41	-	68.96	-	-	1.01	-	-	-	30.03
42	68.96	-	-	-	1.01	-	-	-	30.03

[0150] 表 6. 拉伸和热性能、EWC%、RI 和 ΔT 微泡测试结果

ID	断裂 应力 (MPa)	断裂 应变 (MPa)	杨氏 模量 (MPa)	100% 割线 模量 (MPa)	反光点	EWC (%)
35	5.10	186	11.46	1.75	许多	0.69
36	6.70	175	25.80	3.13	许多	0.60
37	-	-	-	-	许多	0.52
38	-	-	-	-	非常少	1.38
39	-	-	-	-	非常少	0.59
40	-	-	-	-	非常少	0.71
41	-	-	-	-	非常少	0.82
42	-	-	-	-	非常少	0.89

[0152] 已通过参考某些优选的实施方案描述了本发明；然而，应当理解的是在不脱离其具体或基本特征的情况下，本发明可包括在其它具体形式或其变化形式中。因此认为上述实施方案在所有方面均是示例性而非限定性的，其中本发明范围由所附权利要求而非前述描述说明。