

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F283/06

G02B 7/04

G02B 1/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94104312.6

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1065545C

[22] 申请日 1994.3.9 [24] 颁证日 2001.1.13

[21] 申请号 94104312.6

[30] 优先权

[32] 1993.3.10 [33] US [31] 29220

[32] 1993.11.22 [33] US [31] 156,135

[73] 专利权人 庄臣及庄臣视力产品有限公司

地址 美国佛罗里达州

[72] 发明人 F·F·莫洛克 I·M·能尼兹

J·D·福特

[56] 参考文献

US4929692 1990.5.29 C08F16/24

US5115056 1992.5.19 C08F12/30

审查员 徐 键

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 7 页 说明书 73 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 由不饱和聚氧化亚乙基单体制取的聚合物及眼科接触镜

[57] 摘要

本发明公开了一种软性接触镜,所述接触镜从由一种单体混合物的反应产物构成的一种交联聚合物获得的,该单体混合物包括:

(A) 一种一不饱和聚氧乙烯单体;

(B) 一种具有较高分子量的二不饱和聚氧乙烯单体;

(C) 一种具有较低分子量的二不饱和聚氧乙烯单体;以及

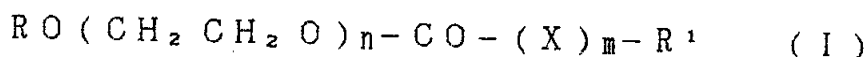
(D) 一种亲水单体,选自以下一组物质这组物质包括:异丁烯酸羟乙基酯、异丁烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺,N-乙烯基吡咯烷酮,甘油-异丁烯酸酯,衣糠酸和它们的混合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种由一种单体混合物的反应产物构成的交联聚合物, 这种单体混合物包括:

(A) 一种单不饱和聚氧化亚乙基单体, 用以下结构式表示:



其中:

R 表示一个具有 1 至 20 个碳原子的烷基;

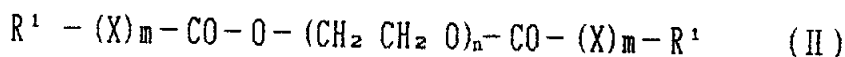
n 表示一个具有一定值的数, 使得该单不饱和聚氧化亚乙基单体的分子量为从 500 至 5500;

X 表示亚氨基 (—NH—);

m 是 0 或 1; 以及

当 $m = 1$ 时, R^1 表示一个有机单异氰酸酯去除异氰酸基后的剩余部分, 该剩余部分含有一个可聚合的烯型基, 而当 $m = 0$ 时, R^1 表示一个有机单羧酸去除羧基后的剩余部分, 该剩余部分含有一个可聚合的烯型基;

(B) 一种二不饱和聚氧化亚乙基单体, 用以下结构式表示:



其中:

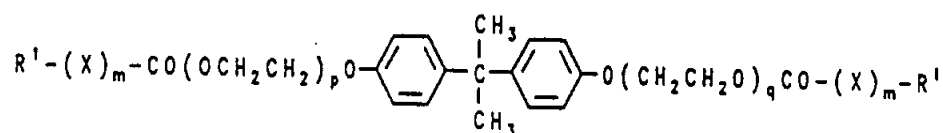
n 表示一个具有一定值的数, 使得该二不饱和聚氧化亚乙基单体

的分子量在 2000 至 11,000 的范围内，而 X、m 和 R¹ 如以上关于所述单不饱和聚氧化亚乙基单体所定义的那样；

(C) 一种选自以下一组物质的二不饱和聚氧化亚乙基单体，这组物质包括：

(i) 一种用式 (II) 表示的单体，其中 n 是一个具有一定值的数，使得该二不饱和聚氧化亚乙基单体的分子量在 300 至 1700 的范围内，而 X、m 和 R¹ 如以上关于单不饱和聚氧化亚乙基单体所定义的那样；

(ii) 一种用以下结构式所表示的单体：



(III)

其中 R¹、m 和 X 如以上所定义的那样，而 p + q 的要选择得使结构式 (III) 表示的单体的分子量在 500 至 1900 的范围内；

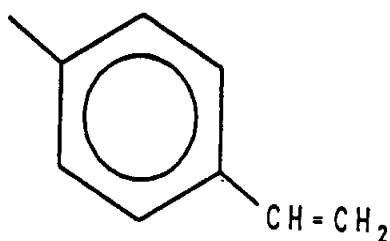
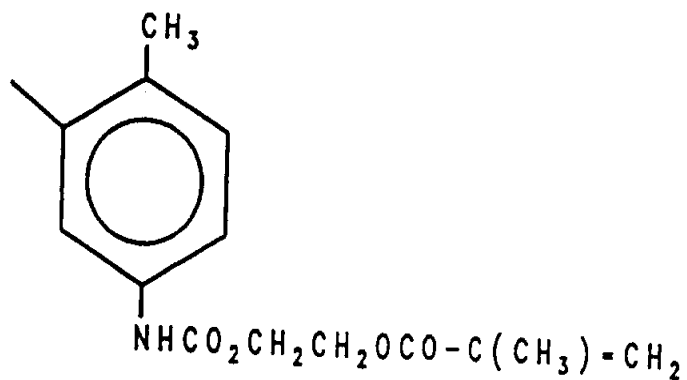
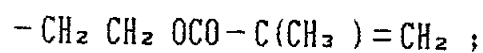
以及

(iii) 式 (II) 和 (III) 所表示的单体的一些混合物，它们具有 (C) 部分所定义的分子量；以及

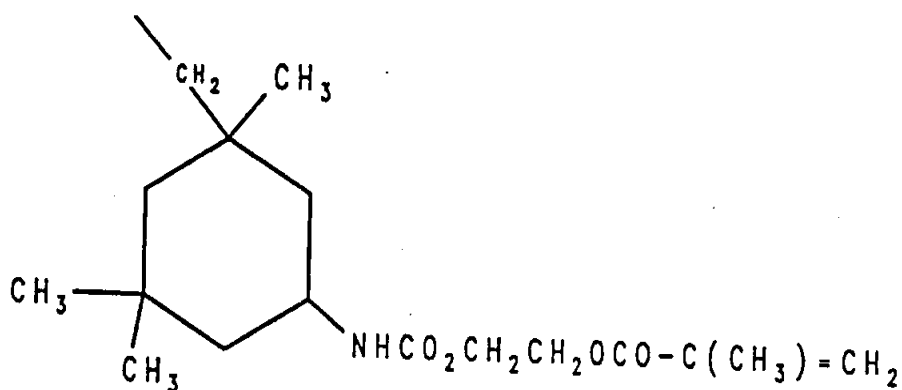
(D) 选自以下一组物质的一种亲水单体，这组物质包括：异丁烯酸羧乙基酯、异丁烯酸、N，N-二甲基丙烯酰胺，N-乙烯基吡咯烷酮，甘油-单异丁烯酸酯、衣糠酸和它们的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于所述的 R¹ 是选自以下一组一价基的一个基团，这些一价基用以下结构式表示：

09 08 02



以及



3. 根据权利要求1所述的聚合物, 其特征在于在式(I)中R表示 C_{1-6} 烷基。

4. 根据权利要求2所述的聚合物, 其特征在于在式(I)中R表示 C_{1-6} 烷基。

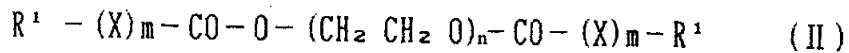
5. 根据权利要求3所述的聚合物, 其特征在于在式(I)、

(II)、(III)中 R^1 表示以结构式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 表示的一个基。

6. 根据权利要求 4 所述的聚合物, 其特征在于在式 (I)、(II)、(III) 中 R^1 表示以结构式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 表示的一个基。

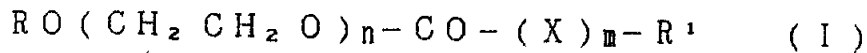
7. 根据权利要求 2 所述的聚合物, 其特征在于所述单体混合物包括:

(1) 从 2% 至 40 重量 % 的结构式 (II) 表示的一种二不饱和聚氧化亚乙基单体:



其中 n 是一个具有一定值的数, 使得该二不饱和聚氧化亚乙基单体的分子量在 2000 至 11,000 之间, $m=1$, 而 X 和 R^1 如以上所定义;

(2) 从 2% 至 40 重量 % 的结构式 (I) 表示的一种单不饱和聚氧化亚乙基单体:

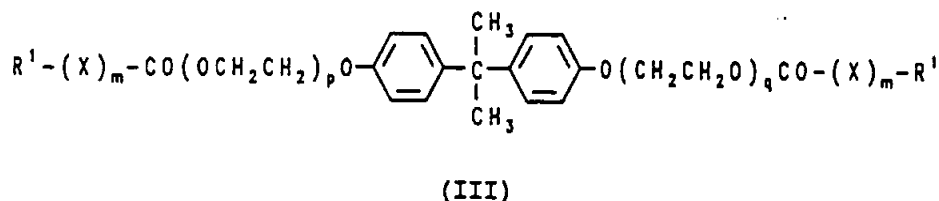


其中 $R = \text{C}_{1-4}$ 烷基, $m=1$, n 的值选择得要使用式 (1) 表示的单体的分子量在 500 至 5500 之间, 而 X 和 R^1 如以上所定义的那样;

(3) 从 0.5% 至 20 重量 % 的用以下结构式之一表示的

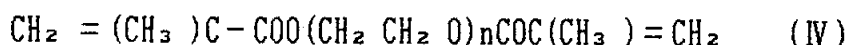
一种二不饱和聚氧化亚乙基单体：

(i) 结构式 (III)：



其中 R^1 和 X 如以上所定义的那样， $m = 1$ ，而 $p + q$ 的值选择得使该单体的分子量 500 至 1900 之间；或

(ii) 结构式 (IV)：

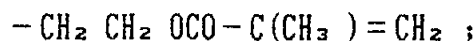


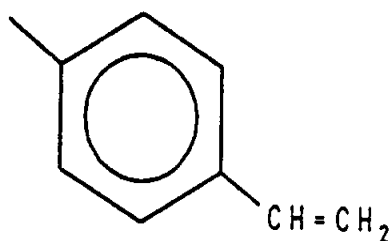
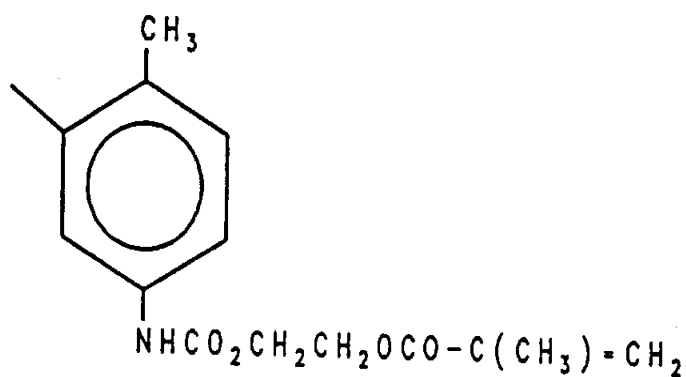
其中 n 的值选择得要使用结构式 (IV) 表示的单体的分子量在 300 至 1700 之间；或

(iii) (i) 和 (ii) 的混合物；以及

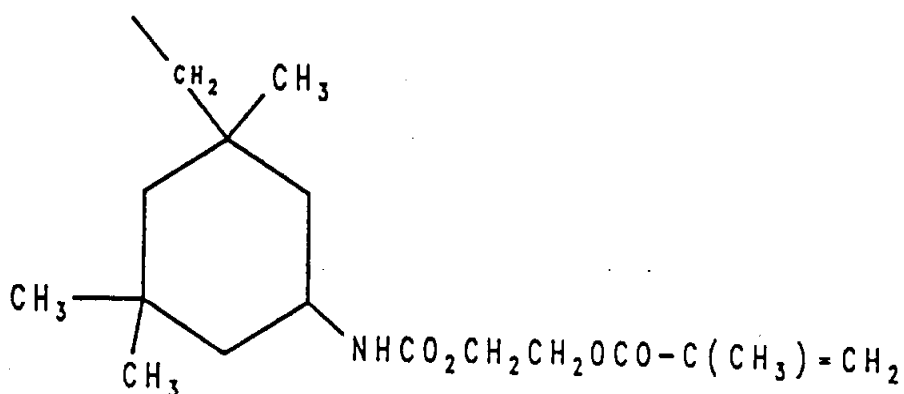
(4) 从 10% 至 50 重量% 的选自以下一组物质的一种亲水单体，这组物质包括异丁烯酸羟乙基酯，异丁烯酸， N, N -二甲基丙烯酰胺， N -乙烯基吡咯烷酮，甘油单异丁烯酸酯，衣糠酸以及它们的混合物。

8. 根据权利要求 7 所述的聚合物，其特征在于 R^1 是从以下一组一价基中选择一个基，这些一价基用以下结构式表示：





和



9. 根据权利要求7所述的聚合物, 其特征在于R是 C_{1-6} 烷基, 而 R^1 是一个用结构式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 表示的基。

10. 根据权利要求8所述的聚合物, 其特征在于R表示 C_{1-6} 烷基, 而 R^1 是一个用结构式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 表示的基。

11. 根据权利要求9所述的聚合物, 其特征在于R是甲基。

99 08 00

1 2 . 根据权利要求 1 0 所述的聚合物，其特征在于 R 是甲基。

1 3 . 一种软性接触镜，由权利要求 1 - 12 之一的聚合物构成。

说明书

由不饱和聚氧化亚乙基单体
制取的聚合物及眼科接触镜

本申请是本人的序号为 No. 08/029220、申请日为 1993 年 3 月 10 日的共同待决申请的部分的后续申请。

本发明涉及由不饱和的聚氧乙烯单体的聚合而产生的交联聚合物，并涉及由所述的聚合物制造软性接触镜。

软性水凝胶接触镜是目前为广大佩戴者所选择的接触镜结构。这些接触镜是由亲水单体 [例如异丁烯酸羟乙基酯 (HEMA)] 的聚合而得到的。

由 HEMA 的聚合反应产物 (聚 HEMA) 构成的接触镜在水中会发生溶胀，形成水凝胶。对于传统的高含水量水凝胶来说，水凝胶接触镜的水含量是使患者感到舒适的一个重要因素，因为氧气透过接触镜的渗透率对于使佩戴者感到舒适满意和使角膜保持健康来说是重要的因素。

虽然聚 HEMA 接触镜可以遇水溶胀，形成具有可接受的最低的水含量和氧气渗透率的水凝胶。但是，由聚 HEMA 单独构成的接触镜并不具有适合于常规操作和养护的机械性能。因此，商业上可提供的接触镜不仅仅含有 HEMA，而且也含有交联的单体。以便提高接触镜成品的机械性能。通常使用的交联单体是乙二醇二异丁烯酸酯 (EGDMA)。虽然交联单体改进了接触镜成品的机械性能，并由此提高了接触镜的操作性能，但它也有副作用。传统的交联剂降低了接触镜成品中的水含量，并增加了它们的易碎性。水含量的降低使穿过接触镜的氧气渗

透率降低，这同样也会使患者在长期佩戴时感到不舒服。接触镜易碎性的增加使得该接触镜更加容易损坏，并因此更易于撕裂。

因为无论单独使用聚 HEMA 还是使用 HEMA 与一种交联剂的反应产物都不能提供一种柔软的接触镜所具有的最佳性能，所以市售的接触镜一般都掺有可从中得到这种接触镜的另外的单体成分。例如，加入阴离子单体如异丁烯酸 (MAA) 以增加接触镜的水含量，加入亲水单体如丙烯酸烷基酯 (异丁烯酸烷基酯) 以增强该接触镜的机械性能。不过，柔软的亲水的接触镜的性能仍然存在改进的余地。

在尝试由独特的聚合物系统制作水凝胶接触镜的文献中发现了许多公开的文件。以下是这些公开文件中一些有代表性的文件的目录：

US 专利 No. 3, 988, 274

US 专利 No. 5, 034, 461

US 专利 No. 4, 780, 487

US 专利 No. 4, 780, 488

欧州专利申请 321, 403

US 专利 No. 4, 921, 956

US 专利 No. 5, 196, 458

欧州专利申请 394, 496

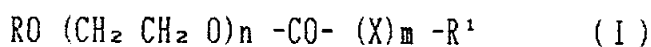
欧州专利申请 493, 320

尽管为了优化柔软接触镜的这些性能人们已经作了大量的尝试，但这些尝试都没有实现制造下述这样的接触镜的目标，所述的接触镜不仅具有适合于病人长期佩戴感到舒适的性能，而且还具有良好的机

械性能。所需要的是下述这样一种聚合物，这种聚合物在被制成柔软的水凝胶接触镜时具有为达到使病人佩戴感到最舒适而又对其机械性能没有明显的损害所必不可少的性能。

本发明提供了一种由这样一种单体混合物的反应产物构成的交联聚合物，所述的单体混合物包括：

(A) 一种一不饱和聚氧乙烯单体，结构式为



其中：

R 表示具有 1 - 20 个碳原子的烷基；

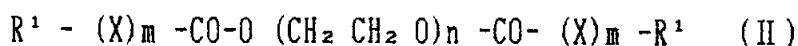
n 表示一个具有一定值的数，使得该一不饱和聚氧乙烯单体具有约 500 至 5000 的分子量；

X 表示亚氨基 (-NH-)；

m 是 0 或 1；且

当 $m = 1$ 时， R^1 表示一个有机单异氰酸酯去除异氰酸基后的剩余部分，该剩余部含有一个可聚合的烯型基，而当 $m = 0$ 时， R^1 表示一个有机单羧酸去除羧基后的剩余部分，该剩余部分含有一个可聚合的烯型基；

(B) 一种二不饱和聚氧乙烯单体，结构式为：



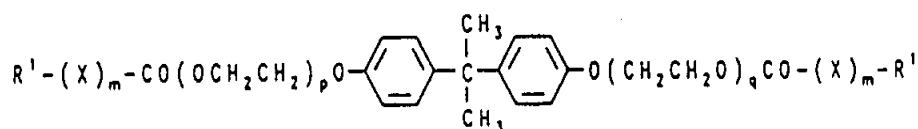
其中：

n 是一个具有一定值的数，使得该二不饱和聚氧乙烯单体的分子量是在约 2000 至约 11000 之间，X，m 和 R¹ 如以上就一不饱和聚氧乙烯单体所定义的那样。

(C) 一种选自以下一组物质的二不饱和聚氧乙烯单体，所述的这组物质包括：

(i) 结构式 (II) 表示的一种单体，在其中 n 是一个具有一定值的数，使得该二不饱和聚氧乙烯单体具有分布在约 300 至约 1700 之间的分子量，而 X，m 和 R¹ 如上面就一不饱和聚氧乙烯单体所定义的那样；

(ii) 一种单体，结构式为：



(III)

其中 R¹、m 和 X 如上所定义的那样，p + q 选择得要使由结构式

(III) 所示的单体的分子量是分布在约 500 到约 1900 范围内；

(iii) 结构式 (II) 和 (III) 的单体混合物，它们具有在 (C) 这部分中所定义的分子量；和

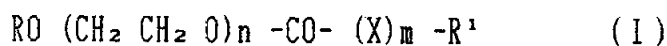
(D) 从下列一组物质中选取的亲水的单体，这组物质包括：异丁烯酸羟乙基酯，异丁烯酸，N，N-二甲基丙烯酰胺，N-乙烯基吡咯烷酮，甘油单异丁烯酸酯，衣康酸和它们的混合物。

本发明还提供了由上述聚合物构成的软性接触镜。

一不饱和聚氧乙烯单体可以由一种具有自由基活性的单羧酸（或着它的等效物，如酰基氯或酸酐）或一种单异氰酸酯与一个单烷氧基

聚氧乙烯成分 [如一种聚乙二醇 ("PEG") 的 C_{1-20} 烷基醚] 的反应产物衍生出来。聚氧亚乙基二醇的 C_{1-20} 烷基醚是可以市场上买到的材料, 这种材料一般是通过使环氧乙烷与 C_{1-20} 链烷醇反应制备的。具有自由基活性的单异氰酸酯可以是任意一种具有可聚合的烯型官能度的单异氰酸酯。这些异氰酸酯的例子包括异丁烯酸异氰酸基乙基酯 (IEM)、苯乙烯异氰酸酯以及 HEMA 同异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 或甲苯二异氰酸酯的反应产物。

在本发明中所使用的一不饱和聚氧乙烯单体可以由结构式 (I) 表示:



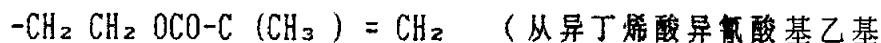
其中: R 表示具有 1 - 20 个碳原子 (最好是 1 - 6 个碳原子,) 的烷基, 且最好是甲基;

n 表示一个具有一定值的数, 使得该一不饱和聚氧乙烯单体具有从约 500 至约 5500 的分子量。

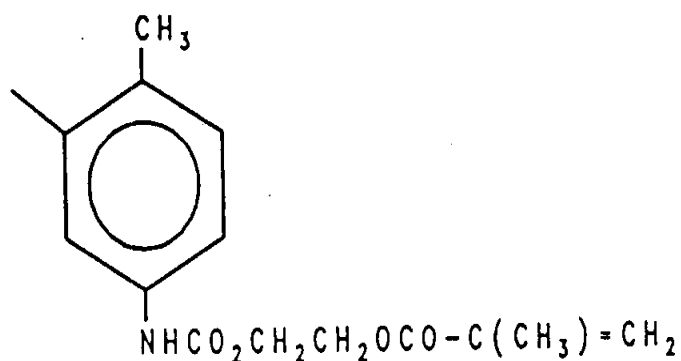
X 表示亚氨基 (-NH-);

m 是 0 或 1; 且

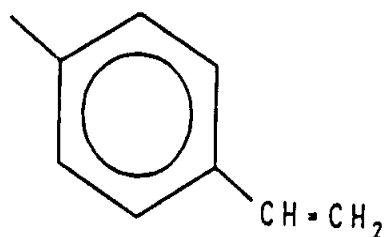
当 $m = 1$ 时, R^1 表示去除有机单异氰酸酯的异氰酸基后的剩余部分, 所说的剩余部分含可聚合的烯属基团; 当 $m = 0$ 时, R^1 表示去除有机的单羧酸的羧基后的剩余部分, 所说的剩余部分含可聚合的烯属基团。例如, 当 $m = 1$, R^1 可以从下列结构式所表达的单价基中选取的基团:



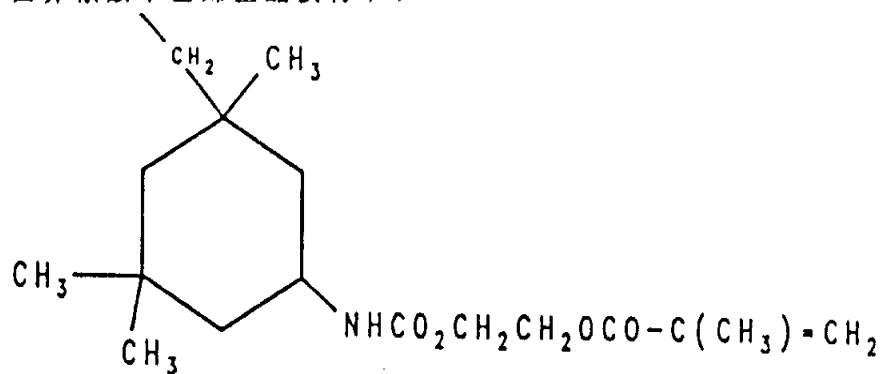
酯获得



[由2, 4-亚甲基苯基二异氰酸酯和异丁烯酸羟乙基酯按1:1摩尔比进行反应所得的产物衍生得来的];



(由异氰酸苯乙基酯获得);



[由异佛尔酮二异氰酸酯和异丁烯酸羟乙基酯按1:1摩尔比进行反应所得的产物衍生得来的]; 以及

$-C(CH_3)=CH_2$ (由异丁烯酰异氰酸酯衍生而来的);

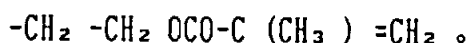
当结构式(1)中的 $m=0$ 时, R^1 可以是由以下结构式所表达的那些一价基中选择一个基:

$-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (由异丁烯酸衍生而来的);

$-\text{CH} = \text{CH}_2$ (由丙烯酸衍生而来的);

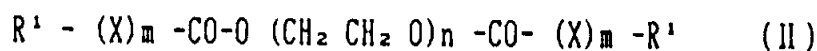
$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (由3-丁烯酸衍生而来的)。

优选的一不饱和聚氧乙烯单体是用结构式(1)表示的,此时R是 C_{1-6} 烷基, $m = 1$; 而 R' 是用以下结构式表示的一个基:



最可取的一不饱和聚氧乙烯单体是IEM和甲氧基PEG的反应产物[R在式(1)中是甲基, R' 是 $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$, 而 $m = 1$]。可以按照类似于为制备一不饱和聚氧乙烯单体所描述的方法的方式制备本发明使用的二不饱和的聚氧亚乙基单体, 不过该聚氧乙烯单体至少有两个羟基同具有游离基活性的单异氰酸酯或单羧酸(或它有等效物)反应。

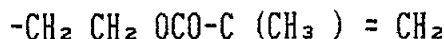
在本发明中所使用的二不饱和聚氧乙烯单体用结构式(II)表示:



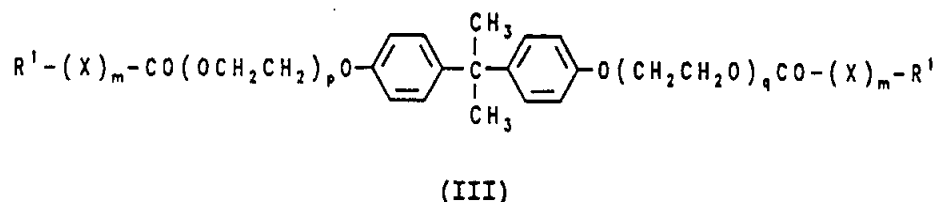
其中n是一个具有一定值的数, 使得该二不饱和聚氧乙烯单体具有分布在约300至约11,000之间的分子量; 以及

X、m和 R' 如前面关于一不饱和聚氧乙烯单体所定义的那样。

在单体混合物中用作成分(B)的优选的二不饱和聚氧乙烯单体用结构式(II)表示, 此时n的值要选择得使该二不饱和聚氧乙烯的分子量约为1800至约5000, 而 R' 是一个用下式表示的基:



在本发明中使用的另一种二不饱和聚氧乙烯单体用下式表示：



其中 R^1 、 m 和 X 如以上所定义的那样， $p+q$ 的值要选择得使用式 (III) 表示的单体的分子量在约 500 至 1900 之间。用式 (III) 表示的单体是通过使 (a) 含可聚合的烯属基团的有机单异氰酸酯或 (b) 含可聚合的烯属基团的有机单羧酸与商业上可供的乙氧化双酚 A 反应来制备的。优选的用式 (III) 表示的单体是异丁烯酸异氰酸基乙基酯和乙氧化双酚 A 反应的产物。

在该反应混合物中一不饱和聚氧乙烯单体与所有二不饱和聚氧乙烯单体的重量比在约 0.01 到约 3.0 之间较为理想，最好是在约 0.02 到约 1.0 之间。如果一不饱和和二不饱和聚氧乙烯单体的比值大于约 3.0，那么接触镜的模数会降低而不合要求，使得接触镜加工性能下降。

加入亲水性单体用作一不饱和聚氧乙烯单体和二不饱和聚氧乙烯单体的共反应物，而交联的聚合物由这两种聚氧乙烯单体和该亲水单体的反应产物构成。本发明所使用的亲水单体是选自以下一组物质，这组物质包括异丁烯酸羟乙基酯、异丁烯酸、N，N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、甘油一异丁烯酸酯、衣糠酸以及它们的混

合物。

在另一个实施例中，加入氟化单体在反应混合物中作为共反应物。优选的氟代单体类可以从自由基活性单异氰酸酯与氟化醇的反应产物中衍生得到。氟化醇最好是一种一元醇，最好是脂族醇。较为可取的一元脂肪醇是 C_{6-30} 醇。最可取的氟化醇是全氟辛醇 $(CF_3(CF_2)_6CH_2OH)$ 。关于自由基活性单异氰酸酯，它可以是如前所述的任何单异氰酸酯。然而，在这些当中最为可取的是 I E M，因此，最可取的氟化单体是 I E M 与全氟辛醇的反应产物。

在使用时，加入反应的单体混合物中的氟化单体量是在反应成分的重量约 2 % 至约 9 % 之间，最好是在约 5 % 到约 7 % 之间。为了制造眼科接触镜，掺入氟化单体可能是必要的，因为氟化单体降低了成品接触镜的表面能，改善了它的抗眼泪成分（例如类脂物和蛋白质）沉积性能。如果加到该反应混合物中氟化单体的量少于约 2 %，那么降低成品眼科接触镜的表面能的目的就不可能实现。反过来，如氟化单体的加入量大于约 9 %，那么成品接触镜的光学特性就可能被削弱，并且水含量也可能下降。

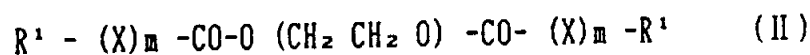
使这些活性成分与一单体反应混合物中的共聚单体发生共聚、以便对化学的和物理的性能作一些特殊的改进可能是有利的，这取决于所希望的具体应用。例如，如果使用 M A A（异丁烯酸）作为共聚单体，可以增加眼科接触镜的平衡水含量。同样地，也可以加入其它的成分用于特定的目的，例如，赋予成品接触镜 UV- 吸收性能。

在另一个实施例中，较为理想的是将以上所述的氟化的亲水单体类似物、其他的氟化单体以及有机硅氧烷单体加到该反应混合物中，以便进一步增强某些性能。在美国专利 5034461 中给出了这些单体的例

子。

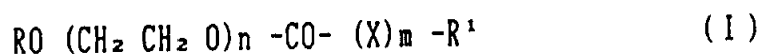
以下的表述是对一个优选的单体混合物的一种说明：

(1) 约 2% - 40% (重量) 的以结构式 (II) 表示的一种二不饱和聚氧乙烯单体：



其中 n 是一个具有一定值的数，使得该二不饱和聚氧乙烯单体的分子量是处于约 2000 到约 11,000 的范围内， $m = 1$ ，而 X 和 R^1 如以上所定义的那样；

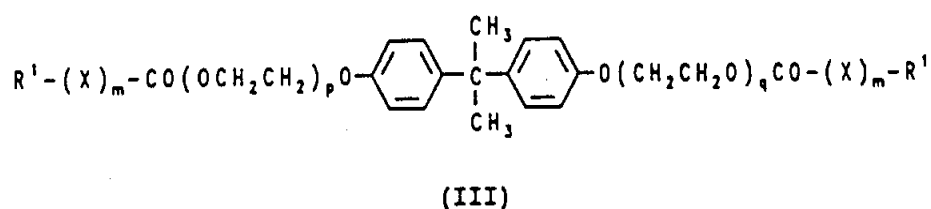
(2) 约 2% 到 40% (重量) 的结构式 (I) 表示的一种一不饱和聚氧乙烯单体：



其中： $R = C_{1-4}$ 烷基， $m = 1$ ， n 的值选择得要使用式 (I) 表示的单体的分子量是从约 500 到约 5500， X 和 R^1 如前所定义的；

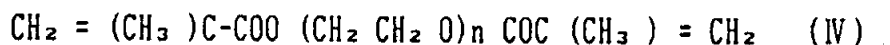
(3) 约 0.5% 到约 20% (重量) 的按下面任一结构式表示的二不饱和聚氧乙烯单体：

(i) 结构式 (III)：



其中：R¹ 和 X 如前所定义的，m = 1，p + q 的值选择得要使该单体的分子量是分布在约 500 到约 1900 的范围之内；或

(ii) 结构式 (IV)



其中 n 的值选择得要使用结构式 (IV) 表示的单体的分子量是从约 300 到约 1700；以及

(iii) 是 (i) 和 (ii) 的混合物；和

(4) 约 10% 到约 50% (重量) 的亲水性单体，如 HEMA, MAA, DMA (N, N-二甲基丙烯酰胺)，甘油单异丁烯酸酯 (GMM)，或它们的混合物。

单体反应混合物还包括一种引发剂，通常为约 0.05% 到约 1% 的被热活化的自由基引发剂。这些引发剂的典型的例子包括月桂酰过氧化物、苯甲酰过氧化物、过碳酸异丙酯、偶氮二异丁腈和已知的氧化还原系，如过硫酸铵-焦亚硫酸钠组合物以及类似的化合物。用紫外光或其他光化辐射线照射也可以用来引发这种聚合反应，视情况可随意同时加入一种聚合引发剂（例如苯偶姻和它的醚）以及电荷转移引发剂（例如本专业已知的二苯甲酮/胺系）。

形成交联聚合物的活性单体混合物的聚合最好是存在惰性稀释剂的情况下进行。适合于这里所述的活性单体聚合的稀释剂在美国专利 US-4889664 中已经公开，优选的稀释剂是二元醇的硼酸酯，最为可取的硼酸酯是聚乙二醇的硼酸酯，特别是聚乙二醇 400 的硼酸酯。聚乙二醇的硼酸酯的优选的含量是该活性成分重量的约 25% 到

约 65% 之间，最优选的含量是约 35% 到约 50% 之间。可以使用的其他的稀释剂是 Ivan M. Nunez 等人在 1993 年 7 月 22 日提出的、转让给与本申请相同的受让人的申请号为 08/096, 145 的共同待决的美国专利申请中所公开的那些稀释剂。Nunez 等人所公开的内容在这加以引用供参考。简言之，这些稀释剂如下：

- (i) 乙氧基化烷基葡萄糖苷；
- (ii) 乙氧基化双酚 A；
- (iii) 聚乙二醇；
- (iv) 丙氧基化烷基葡萄糖苷和乙氧基化烷基葡萄糖苷的混合物；
- (v) 乙氧基化烷基葡萄糖苷或丙氧基化烷基葡萄糖苷与 C₂₋₁₂ 二元醇的单相混合物；
- (vi) γ -己内酯和 C₂₋₆ 链烷二醇和三醇的加合物；
- (vii) 乙氧基化 C₃₋₆ 链烷烃三醇；和
- (viii) (i) 到 (vii) 的一个或多个的混合物。

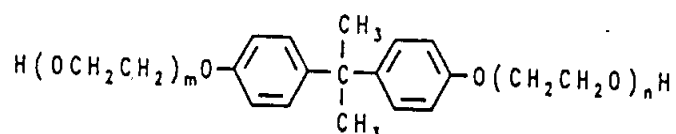
当制造这种接触镜的聚合反应彻底完成时，该接触镜可以被水合达到它的平衡水含量。接触镜的水含量分布在约 35% 到 80% (重量) 范围内比较可取，更为可取是从 55% 到约 70% (重量)。

下面这些例子显示了一些。本发明的说明性的实施例。

在例子中所使用的那些材料中的一些被确定如下：

乙氧基化双酚 A [乙氧基化 2, 2-双(4-羟苯基)丙烷]

— "Photonol 7025" [在下式中 m + n 总计为 8]：



4-甲氧基苯酚 [对苯二酚一甲基醚] - "MEHQ"; 异丁烯酸异氰酸
基乙基酯 - "IEM";

N, N-二甲基丙烯酰胺 - "DMA";

聚乙二醇 - "PEGnnnn", 其中 "nnnn" 为分子量;

聚乙二醇 1000 二异丁烯酸酯 - "PEG 100 OXL";

乙氧基化甲基葡萄糖苷 - "GLUCAM E-10 和 E-20" - ["E-10" 意指总
共10个环氧乙烷单位加到甲基葡萄糖苷中, 等等];

异佛尔酮二异氰酸酯 [5-异氰酸基-1-(异氰酸基甲基)-
1, 3, 3, -三甲基环己烷] - "IPDI";

聚乙二醇 nnn 硼酸酯 - "PEGnnn BAE", 其中 nnn 为 P E G 的分
子量;

异丁烯酸羟乙基酯 - "HEMA";

甘油单异丁烯酸酯 - "GMM";

异丁烯酸 - "MAA";

乙二醇二异丁烯酸酯 - "EGDMA";

三羟甲基丙烷三异丁烯酸酯 - "TMPTMA";

2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮-1 "DAROCURE 1173";

试验方法

试验方法 1

氧渗透率 (D K)

通过接触镜的氧渗透率以 D K 值乘以 10^{-11} 表示, 单位为 Cm^2
 $\text{ml O}_2 / \text{s ml mm. Hg}$, 这是用由 4mm 直径的金的阴极和银-氯化银
环形阳极构成的极谱氧传感器测量的。

试验方法 2

抗拉特性 (模数, 延伸率和强度)

待测试的接触镜切成所要求试样的大小的形状测量截面积。然后将试样装到配有负载传感器的恒速十字头运动型试验机的上夹头上, 将十字头降到初始标准度量长度, 并将样品装到固定夹头上, 然后以恒定的拉伸速率拉伸样品, 并记录应力-变形曲线。拉伸率的百分比表示, 张力模数和强度以 pis (磅/吋²) 表示。

试验方法 3

重量水含量 (均衡水含量 - EWC)

制作一批光滑的圆盘, 其重量约 0.05-0.10 克。这些圆盘在 DI H₂O 中水合 (至均衡), 然后脱水, 获得干的聚合物重量, 然后圆盘在生理食盐水中水合 (至均衡), 并求得重量。均衡水含量以百分比差异表示。

$$\frac{(\text{干的聚合物} + \text{盐水}) - (\text{干的聚合物})}{(\text{干的聚合物} + \text{盐水})} \times 100$$

例 1 [合成二不饱和聚乙二醇 (PEG) 4000 或 PEG 4000XL]

将 200 克 (0.050 mol) 干的 PEG 4000 放入装有机械搅拌器和气体引入管的 1 升规格的 3 颈烧瓶内。该系统先用干燥的 N₂, 然后用干燥的 O₂ 吹扫, 将 375 克干燥的乙腈加到 PEG 4000 中, 将它们混合, 直到 PEG 4000 完全溶解。然后加入 2 滴辛酸亚锡和 500ppm MEHQ。再通过滴液漏斗加入 15.52 克 (0.100 摩尔) 的 IEM。反应在室温下持

续 2 4 - 2 8 小时。反应的过程进行到在红外光谱上 2270cm^{-1} 处的 NCO 吸收谱线消失。然后在减压的条件下去除乙腈，所得到的白色蜡状二不饱和的 PEG 照原样使用。

例 2 （合成惰性稀释剂 / PEG 4000 BAE）

将总数为 4 0 0 克（1 摩尔）的聚乙二醇 400（PEG 400）置入 2 升的旋转式蒸发烧瓶，再向烧瓶内加入 108.2 克（1.75 摩尔）硼酸，将烧瓶置于旋转式蒸发干燥器上，并缓慢地降低压力（ $<0.05\text{-}1\text{mm Hg}$ ）。当达到足够的真空之后，使浴的温度缓慢地上升到 92°C ，当硼酸酯形成时，将水从反应物中分离出来，所得到的透明的粘滞的液体照原样使用。

例 3

制备含 58.86% 的异丁烯酸羟乙基酯（HEMA），0.90% 例 1 的二不饱和 PEG 4000，0.24% 和 Darocur 1173 和 4 0 % 的 PEG 400 BAE 的混合料。上述混合料在减压条件下（ $<10\text{ mm Hg}$ ），在 40°C 混合 3 0 分钟，然后倒入接触镜模具内。浇注的模具在约 60°C 的下用 UV 光照射 2 0 分钟（波长 = $300\text{-}380\text{nm}$ ；剂量 = $1.2\text{-}1.6$ 焦耳 / cm^2 ）。然后分离接触镜模具并将分离出的模制品在 50°C 的蒸馏水中放置 3 - 4 小时。在初始水合期之后，使透镜在生理食盐水中均衡，按试验方法 1，2，3 测试接触镜，其结果如表 1 所示。

例 4

用含 56.76% 的 HEMA，3.00% 的二不饱和 PEG 4000，0.24% 的

Darocur 1173 引发剂,和40%的PEG 400 BAE 混合料制成接触镜, 这种混合料按例 3 中的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果列在表 1 中。

例 5

用含 53.76% 的 HEMA, 6.00% 的二不饱和 PEG 4000, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400. BAE 混合料制成接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果列在表 1 中。

例 6

用含 50.76% 的 HEMA, 9.00% 的二不饱和 PEG 4000, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400. BAE 混合料制成接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 1。

例 7

用含 47.76% 的 HEMA, 12.00% 的二不饱和 PEG 4000, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 混合料制成接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 1。

例 8

用含 48.76% 的 HEMA, 15.00% 的二不饱和 PEG 4000, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 1。

例 9

用含 41.76% 的 HEMA, 18.00% 的二不饱和 PEG 4000, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 1。

例 10

用含 48.76% 的 HEMA, 21.00% 的二不饱和 PEG 4000, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 1。

表 1 . 软性水凝胶接触镜的性能

例 #	%DCPEG ¹	%EWC	模数 psi	延伸率%	张力 psi	DK
例 3	1.5	45	46	322	76	13
例 4	5	47	49	308	80	14
例 5	10	49	62	270	86	17
例 6	15	51	68	321	110	20
例 7	20	55	71	216	85	22
例 8	25	58	73	203	87	25
例 9	30	60	73	160	77	27
例 10	35	63	78	139	73	31

¹ DCPEG 是二不饱和 PEG 4000。

从表 1 中可以看出, 当二不饱和 PEG 4000 增加时, 接触镜的水

含量，模数和 O_2 渗透率增加。人们应注意到，上述这些例子对单体配方中的稀释剂有影响，在这些配方中那些表格示出了存在于该聚合物中单体和交联剂的百分比。

例 1 1 [合成一不饱和聚乙二醇 (PEG) 3350 或 PEG 3350 MC]

将 200 克 (0.060 摩尔) 的干燥的 PEG 3350 放入装有机械搅拌器和气体引入管的 1 升的三颈烧瓶内，该系统用干燥的 N_2 和 O_2 吹扫。把 600 克干燥的乙腈加到 PEG 3350 内，并将它们混合，直到 PEG 3350 已全部溶解。然后加入 2 滴辛酸亚锡和 500 ppm MEHQ，再通过滴液漏斗加入 8.69 克 (0.056 摩尔) IEM。反应在室温下持续 24 - 48 小时，反应过程进行到在红外光谱中在 2270cm^{-1} 处的 NCO 吸收线消失。然后在减压的条件下去除乙腈，所得到的白色蜡状一不饱和 PEG 3350 照原样加以使用。

例 1 2

制备含 56.76% 的羟乙基异丁烯酸酯 (HEMA)，3.0% 的例 1 1 的一不饱和 PEG 3350，0.24% Darocur 1173，40% 的 PEG 4000 BAE 的混合料，上述混合料在降低压力的条件下 ($<10\text{mm Hg}$)，在 40°C 的温度下混合 30 分钟，然后倒入接触镜模具内，浇注的模具在大约 60°C 用 UV 光下照射 20 分钟 (波长 = $300-380\text{nm}$ ，剂量 = $1.2-1.6$ 焦耳 / cm^2)，而后将接触镜模具打开并将分离出的模制品在 50°C 的蒸馏水内放置 3 - 4 小时。在初次水合期后，使接触镜在生理食盐水中均衡，再按方法 1，2，3 测试接触镜，其结果示于表 2。

例 1 3

用含 53.16% 的 HEMA, 6.60% 的一不饱和 PEG 3350, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 2。

例 1 4

用含 49.56% 的 HEMA, 10.20% 的一不饱和 PEG 3350, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 2。

例 1 5

用含 42.96% 的 HEMA, 16.80% 的一不饱和 PEG 3350, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理, 并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 2。

表 2 . 软性水凝胶接触镜特性

例 #	%MCPEG ¹	%EWC	模数 psi	延伸率%	张力 psi	DK
例 12	5	47	42	276	52	11
例 13	11	52	35	315	50	18
例 14	17	58	34	240	44	19
例 15	28	67	34	215	46	29

¹ MCPEG 是一不饱和和PEG 3350。

从表 2 中可以看出, 当一不饱和 PEG 3350 增加时, 水含量和氧渗透率增加, 而模量降低。

例 1 6

制备含 53.76% HEMA, 3.0% 的例 1 1 的一不饱和 PEG 3350, 3.0% 的例 3 的二不饱和 PEG 4000, 0.24% 的 Darocur 1173, 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料。上述混合料在减压 (<10mm Hg) 的条件下, 在 40 °C 的温度下混合 30 分钟, 并倒入接触镜模具内, 浇注的模具在约 60 °C 的 UV 光 (波长 = 300-380 nm, 剂量 = 1.2-1.6 焦

耳/ cm^2)下暴露20分钟,然后将接触镜模具分离并将分离出的模制品在50℃的蒸馏水放置中3-4小时。初次水合期后,使接触镜在生理食盐水中均衡。按方法1,2,3测试接触镜,结果示于表3。

例 1 7

用含50.16%的HEMA,6.6%的一不饱和PEG 3350,3.00%的二不饱和PEG 4000,0.24%的Darocur 1173和40%的PEG 400 BAE混合料制造接触镜。这种混合料按例3的教导处理并由方法1,2,3测试,结果示于表3。

例 1 8

用含46.80%的HEMA,10.2%的一不饱和PEG 3350,3.00%的二不饱和PEG 4000,0.24%的Darocur 1173和40%的PEG 400 BAE混合料制造接触镜。这种混合料按例3的教导处理并按方法1,2,3测试,结果示于表3。

例 1 9

用含40.80%的HEMA,16.8%的一不饱和PEG 3350,3.00%的二不饱和PEG 4000,0.24%的Darocur 1173和40%的PEG 400 BAE混合料制造接触镜。这种混合料按例3的教导处理并按方法1,2,3测试,结果示于表3。

表 3 . 软性水凝胶接触镜特性

例 #	%MCPEG	%EWC	模数 psi	延伸率%	张力 psi	DK
例 16	5	54	38	184	41	15
例 17	11	57	37	193	45	19
例 18	17	62	37	254	54	23
例 19	28	70	38	238	53	31

从表 3 可以看出，如果在单体混合中二不饱和 PEG 4000 的含量保持 5 % 不变而一不饱和 PEG 3350 增加，那么水含量和聚合物的 DK 值可能增加而模量不会增加。

例 2.0 . 合成二不饱和乙氧基化双酚 A (BPA 890)

将 7 2 8 克 (1.255 摩尔) 的干燥的 Photonol 7025 (分子量 = 580 克/摩尔)，1.5 升干燥的乙腈，1.0 克的 MEHQ 和 0.5 克的辛酸亚锡 (相对于二元醇约 0.1 摩尔 %) 加到 5 升的三颈圆底烧瓶中。在这些成分加入后，所得到的溶液用干燥的 O₂ 吹洗约 3 0 - 4 5 分钟 (用气体扩散器)。O₂ 吹洗完成之后，把 365 克 (2.35

摩尔) 的 IEM 和 730 克乙腈装到 1 升的添加漏斗中 (该操作最好在供 N_2 的条件下进行)。

然后将添加漏斗中的物料 (即 IEM 溶液) 在强烈搅拌条件下逐滴加到 5 升的圆底烧瓶中, 完成这一添加操作要花费 2 - 3 小时。IEM 添加完成之后, 添加漏斗用 50-100ml 的乙腈洗涤。反应过程通过观察红外光谱上在 2270cm^{-1} 处的 NCO 吸收谱线消失来监测。在减压的情况下除去乙腈, 所得到的粘滞液体的二不饱和双酚 A 890 照制备时的原样使用。

例 2 1

制备含 59.16% 的 HEMA, 0.3% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料。该混合料在减压的条件下 ($<10\text{mm Hg}$) 在 40°C 的温度下混合 30 分钟。然后倒入接触镜模具中, 浇注的模具在约 60°C 的温度下在 UV 光 (波长 = $300-380\text{ nm}$, 剂量 = $1.2-1.6\text{ 焦耳}/\text{cm}^2$) 下暴露 20 分钟, 然后打开接触镜模具并将分离出的模制品在 50°C 的蒸馏水中放置 3 - 4 小时。在初次水合期后, 使接触镜在生理食盐水中均衡。用方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4 中。

例 2 2

用含 59.46% 的 HEMA, 0.6% 的按例 2 0 制备的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并用方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 2 3

用含 58.5% 的 HEMA, 1.26% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 2 4

用含 57.66% 的 HEMA, 2.10% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 2 5

用含 57.06% 的 HEMA, 2.70% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 2 6

用含 56.34% 的 HEMA, 3.40% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 2 7

用含 56.16% 的 HEMA, 3.60% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 2 8

用含 55.86% 的 HEMA, 3.90% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 2 9

用含 55.56% 的 HEMA, 4.80% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

例 3 0

用含 54.96% 的 HEMA, 4.80% 的例 2 0 的二不饱和 BPA 890, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 4。

表 4 . 软性水凝胶接触镜的特性

例 #	%BPA890	%EWC	模数 psi	延伸率%	张力 psi	DK
例 21	0.5	40	60	543	130	11
例 22	1.0	39	58	368	80	10
例 23	2.1	38	66	214	93	10
例 24	3.5	37	67	180	88	8
例 25	4.5	36	73	163	97	7
例 26	5.7	36	79	152	101	7
例 27	6.0	35	83	133	94	6
例 28	6.5	35	79	132	100	6
例 29	7.0	35	87	118	104	6
例 30	8.0	35	83	124	101	6

从表 4 中可以看出, BPA 890 含量的增加将使水含量和 D K 值降低少量, 而使所得到的聚合物的模数显著地增加。

例 3 1 (合成氟代单体 (F M))

将 2 0 0 克 (0.050 摩尔) 干燥的全氟 - 1 - 辛醇置入装有机机械搅拌器和气体输入管的 1 升三颈烧瓶, 该系统先用干燥的氮气然后用干燥的氧气吹扫, 再将 3 7 5 克干燥的乙腈加到氟化醇内并混合 1 5 分钟。接着将 2 滴辛酸亚锡加入乙腈 / 全氟 - 1 - 辛醇混合物内, 再通过滴液漏斗加入 15.52 克 (0.100 摩尔) IEM, 反应在室温下持续 2 4 - 2 8 小时, 反应过程进行到在红外线光谱中在 2270cm^{-1} 处 NCO 的吸收谱线消失。然后在减压的条件下去掉乙腈, 所产生的白色蜡状氟代单体照原样使用。

例 3 2

制备含 42.36% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 5.4% 的例 3 1 的全氟代单体, 0.24% Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料。上述混合料在减压的情况下 ($<10\text{mm Hg}$) 在 40°C 的温度混合 3 0 分钟。然后倒入接触镜模具内, 充填的模具在约 60°C 的温度下在 UV 光 (波长 = $300\text{-}380\text{ nm}$, 剂量 = $1.2\text{-}1.6\text{ 焦耳}/\text{cm}^2$) 中暴露 2 0 分钟, 然后将接触镜模具分开并将分离出的模制品在 50°C 的蒸馏水中放置 3 - 4 小时, 在初步水合期后, 使接触镜在生理食盐水中均衡。接触镜按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 5。

例 3 3

用含 39.96% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 7.8% 的例 3 1 的全氟代单体, 0.24% 的 Darocur 1173, 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 2 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 5。

例 3 4

用含 36.96% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 10.8% 的例 3 1 的全氟代单体, 0.24% 的 Darocur 1173, 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 2 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 5。

例 3 5

制备含 38.28% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 3.6% 的例 1 的二不飽和 PEG 4000, 3.0% 的例 1 1 的一不飽和 PEG 3350, 1.08% 的例 2 0 的二不飽和 BPA, 1.8% 的例 3 1 的全氟代单体, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料。上述混合料在减压的条件下 ($<10\text{mm Hg}$) 在 40°C 的温度混合 45 分钟。然后倒入接触镜模具内, 充填的模具在约 60°C 的温度下在 UV 光 (波长 = $300\text{-}380\text{ nm}$, 剂量 = $1.2\text{-}1.6\text{ 焦耳}/\text{cm}^2$) 下暴露 20 分钟, 然后将接触镜模具打开并将分离出的模制品在 50°C 的蒸馏水中放置 3-4 小时, 在初始水合期后, 使接触镜在生理食盐水中均衡。用方法 1, 2, 3 测试接触镜, 结果示于表 5。

例 3 6

用含 34.68% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 5.4% 的例 3 1 的氟代单体, 3.6% 的例 1 的二不饱和 PEG 4000, 3.0% 的例 1 1 的一不饱和 PEG 3350, 1.08% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 5 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 5。

例 3 7

用含 31.68% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 8.4% 的例 3 1 的氟代单体, 3.6% 的例 1 的二不饱和 PEG 4000, 3.0% 的例 1 1 的一不饱和 PEG 3350, 1.08% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 5 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 5。

例 3 8

用含 27.48% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 12.6% 的例 3 1 的氟代单体, 3.6% 的例 1 的二不饱和 PEG 4000, 3.0% 的例 1 1 的一不饱和 PEG 3350, 1.08% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 5 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 5。

表 5 . 软性水凝胶接触镜特性

例 #	% FM ¹	%EWC	模数 psi	延伸率%	张力 psi	DK
例 32	9	54	42	421	65	19
例 33	13	53	49	495	104	18
例 34	18	49	65	493	122	17
例 35	3	63	41	288	87	25
例 36	9	60	59	253	103	24
例 37	14	59	62	257	114	22
例 38	21	53	75	218	112	21

从表 5 中可以看出, 氟代单体使水含量降低并通过亲水性相互作用而与它自身相互联系起来, 结果产生了一些类似的 (又不是真的) 交联键, 使得该材料所受到的影响就好象存在多功能交联剂一样。

例 3 9

制备含 26.64% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 9.0% 的例 1 的二不饱和和 PEG 4000, 4.2% 的例 1 1 的一不饱和 PEG 3350, 3.72% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 4.2% 的例 3 1 的氟代单体, 0.24% Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BA 混合料。上述混合料在减压的条件下 ($<10\text{mm Hg}$) 在 55°C 的温度混合 45 分钟。然后倒入接触镜模具内, 浇注的模具在约 65°C 的温度下在 UV 光 (波长 = $300\text{--}380\text{ nm}$, 剂量 = $1.2\text{--}1.6\text{ 焦耳}/\text{cm}^2$) 下暴露 35 分钟。然后打开接触镜模具并将分离出的模制品在 50°C 的蒸馏水中放置 3 - 4 小时, 初始水合期后, 使接触镜在生理食盐水中均衡。用方法 1, 2, 3 测试接触镜, 结果示于表 6。

例 4 0

用含 21.48% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 9.0% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 9.0% 的一不饱和 PEG 3350 (例 1 1), 3.72% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。上述混合料按例 3 9 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 6。

例 4 1

用含 16.44% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 9.0% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 14.4% 的一不饱和 PEG 3350 (例 1 1), 3.72% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 3 9 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 6。

例 4 2

用含 9.2% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 31), 9.0% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 21.6% 的一不饱和 PEG 3350 (例 11), 3.72% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 39 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 6。

例 4 3

用含 22.44% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 31), 13.2% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 4.2% 的例 11 的一不饱和 PEG 3350, 3.72% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 39 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 6。

例 4 4

用含 17.64% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 31), 13.2% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 9.0% 的例 11 的一不饱和 PEG 3350, 3.72% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 39 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 6。

例 4 5

用含 12.24% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 31), 13.2% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 14.4% 的例 11 一不

饱和 PEG 3350, 3.72% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 39 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 6。

例 46

用含 5.04% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 31), 13.2% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 21.6% 的例 11 的一不饱和 PEG 3350, 3.72% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 39 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 6。

表 6 . 软性水凝胶接触镜特性

例 #	%EWC	模数 psi	延伸率%	张力 psi	DK
例 39	59	85	194	108	31
例 40	63	83	183	106	34
例 41	68	80	161	95	42
例 42	73	77	146	89	52
例 43	63	80	163	98	35
例 44	67	79	178	113	44
例 45	71	79	152	96	48
例 46	76	71	176	80	59

从表 6 中所示可以看出，含二不饱和 PEG 4000，一不饱和 PEG 3350，BPA 890，DMA 和氟化单体的那些单体能够使接触镜甚至在高

水含量的情况下也具有优良的模数。

例 4 7 [合成一不饱和一甲氧基聚乙二醇 (mPEG) 2000]

将 200 克 (0.10 摩尔) 的干燥的 mPEG 2000 置放装有机机械搅拌器和气体进入管的 1 升的三颈烧瓶内该系统用干燥的 N_2 然后用干燥的 O_2 吹洗。将 600 克干燥的乙腈加到 mPEG 2000 中, 并加以混合, 直到 mPEG 2000 全部溶解。加入 2 滴辛酸亚锡, 然后加入 500 ppm MEHQ, 再通过滴漏斗加入 15.51 克 (0.10 摩尔) 的 IEM; 反应在室温下持续 24 - 28 小时。反应过程进行到在红外光谱中在 2270cm^{-1} 处的 NCO 吸收谱线消失。在减压的条件下去掉乙腈, 所得到的白色蜡状物一不饱和 mPEG 2000 照原样使用。

例 4 8 [合成单未饱和单甲氧基聚乙二醇 (mPEG) 5000]

将 200 克 (0.04 摩尔) 干燥的 mPEG 5000 置入装有机机械搅拌器和进气管的 1 升三颈烧瓶内。该系统用干燥的 N_2 然后用干燥的 O_2 吹洗, 将 600 克乙腈加到 mPEG 5000 中, 使它们混合, 直到 mPEG 5000 全部溶解。加入 2 滴辛酸亚锡, 之后加入 500 ppm MEHQ。通过滴液漏斗加入 6.20 克 (0.10 摩尔) 的 IEM。反应在室温下持续 24 - 28 小时。反应过程进行到在红外光谱中在 2270cm^{-1} 处的 NCO 吸收谱线消失。然后在减压的条件下去掉乙腈, 白色蜡状一不饱和 mPEG 5000 照原样使用。

例 4 9 [合成二不饱和聚乙二醇 (PEG) 4500]

将 200 克 (0.0440 摩尔) 干燥的 PEG 4500。置入装有机械搅拌器和进气管的 1 升三颈烧瓶内。该系统用干燥的 N_2 然后用干燥的 O_2 吹扫, 将 375 克干燥的乙腈加入 PEG 4500 中。将它们混合直到 PEG 4500 完全溶解。加入 2 滴辛酸亚锡, 之后再加 500 ppm NEHQ。通过滴液漏斗加入 13.65 克 (0.0880 摩尔) 的 IEM。反应在室温下持续 24 - 28 小时。反应过程进行到在红外光谱中在 2270 cm^{-1} 处的 NCO 的吸收谱线消失。在减压的条件下去掉乙腈, 所得到的白色蜡状二不饱和 PEG 4500 照原样使用。

例 5 0

用含 22.86% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 10.2% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 1.5% 的一不饱和 mPEG 2000 (例 4 7), 9.0% 的二不饱和 BPA (例 2 0), 4.2% 氟化单体 (例 3 1), 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制备混合料。上述混合料在减压的条件下 ($<5\text{ mm Hg}$), 在 65°C 的温度下混合 45 分钟, 然后倒入接触镜模具内, 浇注的模具在约 65°C 的温度下在 UV 线 (波长 = $300\text{--}380\text{ nm}$, 剂量 = $1.2\text{--}1.6\text{ 焦耳}/\text{cm}^2$) 下暴露 40 分钟, 然后打开接触镜模具并将分离出的模制品在 50°C 的蒸馏水中放置 3 - 4 小时, 在初始水合期后使接触镜在生理食盐水中均衡。按方法 1, 2, 3 测试接触镜, 结果列于表 7。

例 5 1

用含 20.76% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 10.2% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 3.6% 的一不饱和

mPEG 2000 (例 4 7)，9.0% 的例 2 0 的二不饱和 BPA，0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1，2，3 测试，结果示于表 7。

例 5 2

用含 15.96% 的 HEMA，12.0% 的 DMA，4.2% 的氟代单体 (例 3 1)，10.2% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9)，8.4% 的例 47 的单未饱和 mPEG 2000，9.0% 的例 2 0 的二不饱和 BPA，0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1，2，3 测试，结果示于表 7。

例 5 3

用含 7.56% 的 HEMA，12.0% 的 DMA，4.2% 的氟代单体 (例 3 1)，10.2% 的例 4 9 的二未饱和 PEG 4500，16.8% 的例 4 7 的单未饱和 mPEG 2000，9.0% 的例 2 0 的二未饱和 BPA，0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1，2，3 测试，结果示于表 7。

例 5 4

用含 12.06% 的 HEMA，12.0% 的 DMA，4.2% 的氟代单体 (例 3 1)，21.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9)，1.5% 的例 4 7 的一不饱和 mPEG 2000，9.0% 的例 2 0 的二不饱和 BPA，0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1，2，3 测试，结果示于表 7。

例 5 5

用含 9.96% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 21.0% 的例 4 9 的二不饱和 PEG 4500, 3.6% 的例 4 7 的一不饱和 mPEG2000, 9.0% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 5 6

用含 5.16% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 21.0% 的例 4 9 的二不饱和 PEG 4500, 8.4% 的例 4 7 的一不饱和 mPEG 2000, 9.0% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 5 7

用含 11.38% 的 DMA, 3.96% 的氟代单体 (例 3 1), 19.92% 的例 4 9 的二不饱和 PEG 4500, 15.94% 的例 4 7 的一不饱和 mPEG 2000, 8.54% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 5 8

用含 22.86% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 10.2% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 1.5% 的例 4 8

的一不饱和 η PEG 5000, 9.0% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 50 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 59

用含 20.76% 的 HEMA, 12% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体(例 31), 10.2% 的二不饱和 PEG 4500 (例 49), 3.6% 的例 48 的一不饱和 η PEG 5000, 9% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 50 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 60

用含 15.96% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体(例 31), 10.2% 的二不饱和 PEG 4500 (例 49), 8.4% 的例 48 的一不饱和 η PEG 5000, 9.0% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 50 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 61

用含 7.56% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体(例 31), 10.2% 的例 49 的二不饱和 PEG 4500, 16.8% 的例 48 的一不饱和 η PEG 5000, 9% 的例 20 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种

混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 6 2

用含 12.06% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 21.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 1.5% 的例 4 8 的一不饱和 η PEG 5000, 9.0% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 6 3

用含 9.96% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 21.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 3.6% 的例 4 8 的一不饱和 η PEG 5000, 9.0% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。上述混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 6 4

用含 5.1% 的 HEMA, 12.0% 的 DMA, 4.2% 的氟代单体 (例 3 1), 21.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 8.4% 的例 4 8 的一不饱和 η PEG 5000, 9.0% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

例 6 5

用含 11.38% 的 DMA, 3.98% 的氟代单体 (例 3 1), 19.92% 的例 4 9 的二不饱和 PEG 4500, 15.94% 的例 4 8 的一不饱和 mPEG 5000, 8.53% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.24% 的 Darocur 1173 和 40% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 7。

表 7 . 软性水凝胶接触镜特性

例#	%MPEG 2000	%MPEG 5000	%DCPEG 4500	%EWC	模数 psi	延伸率%	张力 psi	DK
例50	2.5		17	53	108	79	104	22
例51	6		17	55	104	126	196	25
例52	14		17	60	101	108	146	30
例53	28		17	66	99	89	125	37
例54	2.5		35	63	109	129	216	31
例55	6		35	64	96	99	155	34
例56	14		35	67	83	89	119	37
例57	26.6		33.2	74	104	82	128	44
例58		2.5	17	52	114	102	140	23
例59		6	17	54	107	118	157	23
例60		14	17	58	99	97	126	28
例61		28	17	66	83	126	135	37
例62		2.5	35	62	98	90	136	34
例63		6	35	63	96	112	161	35
例64		14	35	66	84	109	147	38
例65		26.6	33.2	75	61	105	104	49

从表 7 可以看出, 当 mPEG 2000 或 mPEG 5000 增加时, 水含量和 D K 值随模数的降低而增加。此外, 在比较表 7 中的 E W C 时可以看到二不饱和 PEG 4500 的增加导致水含量和 D K 值的增加。应该注意, 在例 57 和 65 中, 减少 DMA、BPA 890、氟代单体和二不饱和 PEG 4500 要考虑到在这些配方中 mPEG 的上限。

例 6 6

用含 13.83% 的 HEMA, 10.0% 的 DMA, 4.5% 的氟代单体 (例 3 1), 10.0% 的二不饱和 PEG 4000 (例 1), 7.0% 的例 1 1 的一不饱和 PEG 3350, 4.5% 的例 2 0 的二不饱和 BPA, 0.17% 的 Darocur 1173, 和 50% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 8。

例 6 7

用含 4.83% 的 HEMA, 10.0% 的 DMA, 2.5% 的氟代单体 (例 3 1), 25.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 7.5% 的二不饱和 BPA (例 2 0), 0.17% 的 Darocur 1173, 和 50% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 5 0 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 8。

例 6 8

用含 9.83% 的 HEMA, 10.0% 的 DMA, 1.25% 的氟代单体 (例 3 1), 25.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 4 9), 2.5% 一不饱和 PEG (例 1 1), 1.25% 二不饱和 BPA (例 2 0), 0.17% 的 Darocur 1173,

和 50% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 50 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 8。

例 69

用含 9.66% 的 HEMA, 15.0% 的 DMA, 25.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 49), 5.0% 的二不饱和 BPA (例 20), 0.17% 的 Darocur 1173 和 50% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。这种混合料按例 50 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 8。

例 70

用含 1.33% 的 HEMA, 15.0% 的 DMA, 24.0% 的二不饱和 PEG 4500 (例 49), 3.5% 的氟代单体 (例 31), 6.0% 的二不饱和 BPA (例 20), 0.17% 的 Darocur 1173, 和 50% 的 PEG 400 BAE 的混合料制造接触镜。上述混合料按例 50 的教导处理并按方法 1, 2, 3 测试, 结果示于表 8。

表 8 软性水凝胶接触镜特性

例 #	% EWC	模 数 psi	延伸率%	张 力 psi	DK
例 66	66	69	145	80	35
例 67	70	134	189	252	50
例 68	78	117	144	116	64
例 69	77	97	140	124	62
例 70	70	103	154	231	65

从表 8 中可以看出，从上面公开的不同的单体和交联剂的组合所获得的接触镜材料具有最好的氧渗透率和机械性能。

例 7 1 - 1 0 7

在这些例子中，不同的稀释剂和稀释剂混合物和 HEMA, DMA, PEG 4000 XL (例 1)，二不饱和双酚 A 交联剂 (例 20), PEG 3350 MC (例 11) 和 Darocur 1173 的活性单体混合物一起使用。

以下是一个制备过程的实例：

制备一种由 64.7% (按重量计, 以下同) 的 HEMA、20% 的 DMA、7.0% 的二不饱和 PEG 4000 交联剂 (例 1)、2.0% 的例 20 的乙氧基双酚 A 交联剂、6.0% 的例 11 的一不饱和 PEG 3350 和 0.34% 的 Darocur 1173 组成的反应单体混合料。将 40% 的 PEG 1000 作为一种惰性的可排代的 (displaceable) 稀释剂加到 60% (按重量计) 的这种单体混合料中。上述混合料在 60℃ 温度下被充分混合后, 混合物在减压的情况下 (40mm Hg) 搅拌 30 分钟 (在 60℃ 的温度下)。然后倒入接触镜模具内, 浇注的模具在 60℃ 的温度下在 UV 光 (波长 = 300-380nm, 剂量 = 1.2-1.6 焦耳/cm²) 下暴露 20 分钟。然后打开模具并将分离出的模制品在 70℃ 的生理食盐水中放置 3 个小时, 以便去掉惰性稀释剂和剩余的未反应的单体。在初始的水合期之后, 使接触镜在新鲜的生理食盐水槽池内均衡至室温, 然后用方法 1、2、3 测试接触镜。

下列表格示出单体的比例和按照测试方法 1、2、3 对例 71-107 所做的测试结果。

	例 71	例 72	例 73 (模数不明确)
单体 (%) :			
HEMA	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7
PEG 3350MC	6	6	6
BPA890XL	2	2	2
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%)	PEG 1000	PEG 750	PEG 600
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
性能 :			
模数 (psi)	25	22	19
延伸率 %	191	200	191
抗拉强度 (psi)	27	21	24
水含量 (%)	63.0	61.7	61.3
水凝胶	透 明	透 明	透 明
动态参数 :			
T _{max} (分)	3.50	3.90	4.00
在 T _{max} 下 的转换率 (%)	59.0	58.0	61.0

	例 74 (模量临界线)	例 75
单体(%) :		
HEMA	64.7	64.7
DMA	20	20
PEG 4000XL	7	7
PEG 3350MC	6	6
BPA890XL	2	2
Darocur 1173	0.34	0.34
稀释剂(%)	PEG 400	PEG 400BAE
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40
特性 :		
模数 (psi)	18	51
延伸率%	189	122
抗拉强度 (psi)	26	46
水含量 (%)	62.1	61.3
水凝胶	透 明	透 明
动态参数 :		
T _{max} (分)	4.30	0.34
在 T _{max} 下 的转换率 (%)	63.0	39.0

	例 76	例 77	例 78
单体 (%) :			
HEMA	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7
PEG 3350MC	6	6	6
BPA890XL	2	2	2
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%)	GLUCAM E10	GLUCAM E20	Phot 7025
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :			
模数 (psi)	53	51	50
延伸率 %	135	133	165
抗拉强度 (psi)	47	44	49
水含量 (%)	60.8	60.5	61.1
水凝胶	透 明	透 明	透 明
动态参数:			
Tmax (分)	1.10	0.90	1.10
在 Tmax 下的 转换率 (%)	42.0	44.0	39.0

	例 79	例 80	例 81	例 82
单体 (%) :				
HEMA	64.7	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7	7
BPA890	2	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%)				
PEG 400	90	75	60	50
Photonol 7025	10	25	40	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :				
模数 (psi)	27	31	30	39
延伸率%	200	210	190	186
抗拉强度 (psi)	28	31	29	35
水含量 (%)	62.1	61.9	62.0	61.2
水凝胶	透 明	透 明	透 明	透 明
动态参数 :				
T _{max} (分)	4.2	4.0	3.9	3.4
在 T _{max} 下的 转换率 (%)	59.0	56.0	52	53

	例 83	例 84	例 85
单体 (%) :			
HEMA	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7
BPA890	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%)			
PEG 400	35	25	15
Photonol 7025	65	75	85
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :			
模数 (psi)	42	51	52
延伸率%	175	185	160
抗拉强度 (psi)	40	40	43
水含量 (%)	61.1	60.9	60.7
水凝胶	透 明	透 明	透 明
动态参数 :			
T _{max} (分)	2.1	1.6	1.2
在 T _{max} 下 的转换率 (%)	51.0	48.0	41.0

	例 86	例 87	例 88	例 89
单体 (%) :				
HEMA	64.7	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7	7
BPA890	2	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%) :				
PEG 400	90	75	60	50
GLUCAM E-20	10	25	40	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :				
模数 (psi)	24	29	30	37
延伸率 %	185	190	188	178
抗拉强度 (psi)	25	29	31	34
水含量 (%)	61.8	61.7	61.2	61.0
水凝胶	透 明	透 明	透 明	透 明
动态参数 :				
Tmax (分)	4.1	3.7	3.2	2.1
在 Tmax 下的 转换率 (%)	59.0	50.0	49.0	46.0

	例 90	例 91	例 92
单体(%) :			
HEMA	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7
BPA890	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34
稀释剂(%) :			
PEG 400	90	75	60
GLUCAM E20	10	25	40
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :			
模数 (psi)	44	48	52
延伸率%	150	150	141
抗拉强度 (psi)	41	39	45
水含量 (%)	60.8	60.7	60.5
水凝胶	透 明	透 明	透 明
动态参数 :			
T _{max} (分)	1.4	1.0	0.9
在 T _{max} 下 的转换率 (%)	48.0	44.0	47.0

	例 93	例 94 (模式临 界线)	例 95	例 96
单体 (%) :				
HEMA	64.7	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7	7
BPA890	2	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%) :				
PEG 1000	100	90	75	60
GLUCAM E20	0	10	25	40
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :				
模数 (psi)	25	21	28	33
延伸率 %	191	190	175	184
抗拉强度 (psi)	27	30	37	31
水含量 (%)	63.0	62.3	62.0	61.6
水凝胶	透 明	透 明	透 明	透 明
动态参数 :				
Tmax (分)	3.5	3.3	2.9	2.6
在 Tmax 下 的转换率 (%)	59.0	55.0	53.0	54.0

	例 97	例 98	例 99	例 100
单体 (%) :				
HEMA	64.7	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7	7
BPA890	2	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%) :				
PEG 1000	50	35	25	15
GLUCAM E20	50	65	75	85
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :				
模数 (psi)	34	33	47	49
延伸率%	141	132	122	111
抗拉强度 (psi)	42	41	49	41
水含量 (%)	61.0	61.3	60.8	61.0
水凝胶	透 明	透 明	透 明	透 明
动态参数 :				
T _{max} (分)	2.1	1.4	1.1	1.1
在 T _{max} 下的转换率 (%)	49.0	47.0	46.0	41.0

	例 101 (模量临 界线)	例 102	例 103	例 104
单体 (%) :				
HEMA	64.7	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7	7
BPA890	2	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%) :				
PEG 1000	90	75	60	50
Photonol 7025	10	25	40	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :				
模数 (psi)	19	27	32	35
延伸率 %	183	175	181	177
抗拉强度 (psi)	36	28	31	33
水含量 (%)	61.1	62.8	62.5	62.1
水凝胶	透 明	透 明	透 明	透 明
动态参数 :				
T _{max} (分)	3.6	3.4	3.1	2.7
在 T _{max} 下 的转换率 (%)	49.0	51.0	45.0	39.0

	例 105	例 106	例 107
单体 (%) :			
HEMA	64.7	64.7	64.7
DMA	20	20	20
PEG 4000XL	7	7	7
BPA890	2	2	2
PEG 3350MC	6	6	6
Darocur 1173	0.34	0.34	0.34
稀释剂 (%) :			
PEG 1000	90	75	60
Photonol 7025	10	25	40
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :			
模数 (psi)	39	45	46
延伸率%	131	125	130
抗拉强度 (psi)	41	41	47
水含量 (%)	61.5	60.7	60.8
水凝胶	透 明	透 明	透 明
动态参数 :			
Tmax (分)	1.4	1.1	1.1
在 Tmax 下 的转换率 (%)	41.0	42.0	44.0

例 1 0 8 - 1 1 9

制备含有不同量的 HEMA, 20.0% DMA, 16.0 的在例 4 9 中所描述的二不饱和 PEG 4500 交联剂 (PEG 4500XL), 8 % 或 1 5 % 的在例 2 0 中描述的乙氧基双酚 A 交联剂 (BPA890), 不同量的例 4 7 中描述的一不饱和的一甲氧基 PEG 2000 (MC mPEG 2000) 和 0.4% 的 Darocur 1173 的反应单体混合料。将 45% 或 55% (按重量计, 下同) 的一种惰性的可排代的由 5 0 % 的 GLUCAME-20 和 50% 的 Photoinitiator 7025 组成的稀释剂加到 55% 的这种单体混合料中。上述混合料在 60℃ 下经过充分混合之后, 在减压的条件下 (40mm Hg) 将该混合物搅拌 3 0 分钟 (在 6 0℃ 温度下), 之后将它倒入接触镜模具内。被浇注的模具在约 6 0℃ 的温度下在 UV 光 (波长 = 300-380nm, 剂量 = 1.2-1.6 焦耳/cm²) 下暴露 2 0 分钟, 然后将模具打开并将分离出的模制品在 7 0℃ 的生理食盐水放置 3.0 小时, 以便去除惰性稀释剂和任何剩余的未反应的单体。在初始水合期后使接触镜在新鲜的生理食盐水槽内均衡至室温。然后按测试方法 1、2、3 测试接触镜。

按照例 1 0 8 - 1 1 9 的反应单体混合物配方和所制备的接触镜的试验结果列于下表:

	例 108	例 109	例 110
单体 (%) :			
HEMA	43.6	34.6	20.6
DMA	20	20	20
PEG 4500XL	16	16	16
BPA890	8	8	8
MC mPEG 2000	12	21	35
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂 (%) :			
Photonol 7025	50	50	50
GLUCAM E-20	50	50	50
单体/稀释剂比	55 : 45	55 : 45	55 : 45
特性 :			
模数 (psi)	76	77	75
延伸率%	148	113	117
DK	37	42	50
水含量 (%)	70.5	73.8	78.1
水凝胶	透 明	透 明	透 明

	例 111	例 112	例 113
单体(%) :			
HEMA	43.6	34.6	20.6
DMA	20	20	20
PEG 4500XL	16	16	16
BPA890	8	8	8
MC mPEG 2000	12	21	35
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂(%) :			
Photonol 7025	50	50	50
GLUCAM E-20	50	50	50
单体/稀释剂比	45 : 55	45 : 55	45 : 55
特性 :			
模数(psi)	51	44	47
延伸率%	142	119	128
DK	40	47	55
水含量(%)	72.9	76.6	80.3
水凝胶	透 明	透 明	透 明

	例 114	例 115	例 116
单体 (%) :			
HEMA	36.6	27.6	13.6
DMA	20	20	20
PEG 4500XL	16	16	16
BPA890	15	15	15
MC mPEG 2000	12	21	35
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂 (%) :			
Photonol 7025	50	50	50
GLUCAM E-20	50	50	50
单体/稀释剂比	55 : 45	55 : 45	55 : 45
特性 :			
模数 (psi)	130	126	125
延伸率%	96	81	68
DK	29	33	50
水含量 (%)	64.7	68.2	78.1
水凝胶	透 明	透 明	透 明

	例 117	例 118	例 119
单体(%) :			
HEMA	36.6	27.6	13.6
DMA	20	20	20
PEG 4500XL	16	16	16
BPA890	15	15	15
HC mPEG 2000	12	21	35
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂(%) :			
Photonol 7025	50	50	50
GLUCAM E-20	50	50	50
单体/稀释剂比	45 : 55	45 : 55	45 : 55
特性 :			
模数 (psi)	87	90	85
延伸率%	122	90	78
DK	40	47	55
水含量(%)	72.9	76.6	80.3
水凝胶	透 明	透 明	透 明

例 120 合成一不饱和一甲氧基聚乙二醇 (mPEG)350 或 MC mPEG 350

将 100 克 (0.2912 摩尔) 的干燥的 mPEG 350 (分子量=343.4 克/摩尔), 300 克干燥的乙酸异丙酯, 0.1497 克 (1000ppm) 二-t-丁基-4-羟基-茴香醚 (DTBHA) 和 0.10 克的辛酸亚锡加到 1 升的三颈烧瓶内, 在这些成份加入后, 用干燥的 O_2 吹洗所得溶液 20 分钟 (为此目的使用了一种气体扩散器)。在完成 O_2 吹洗后, 将 47.7 克 (1.1 摩尔) 异丁烯酸异氰酸基乙基酯 (IEM) 和 100 克乙酸异丙酯送入 250ml 补加漏斗中 (该操作最好在有氮气的条件下进行)。

而后, 将加液漏斗中的物料 (即 IEM 溶液) 在强烈搅拌的条件下以逐滴加入的方式加到 1 升圆底烧瓶中。完成上述滴加操作大约要用 4 个小时。在 IEM 滴加完成之后, 该加液漏斗用大约 50ml 的乙酸异丙酯冲洗。反应的过程通过观察红外光谱上在 2270cm^{-1} 处 NCO 吸收谱线的消失来进行监测。在减压条件下除去乙酸异丙酯, 所得到的液体的一不饱和 mPEG 350 照制备时的原样使用。

制备含有不同量的 HEMA, 25.0% 按例 49 描述的二未饱和 PEG 4500 交联剂 (PEG 4500 XL), 不同量的聚乙二醇 1000 二异丁烯酯 (PEG 1000 XL) 和 0.4% 的 Darocur 1173 反应单体混合物。将 40.0% (按重量计, 以下同) 的一种惰性的, 可排代的由 50% 的 GLUCAME-20 和 50% 的 Photonol 7025 组成的稀释剂加到 60% 的这种单体混合料中。上述混合料在 60°C 充分混合之后, 在减压的条件下 (40mm Hg) 搅拌 30 分钟 (在 60°C 下), 之后倒入接触镜模具内。浇注的模具在约 60°C 的温度下在 UV 光 (波长 = 300-380nm, 剂量 = 1.2-1.6 焦耳/ cm^2) 下暴露 20 分钟, 然后

将模具打开并将分离出的模制品在 70°C 的去离子水中放置 3 - 4 小时，以便去除惰性稀释剂和任何剩余的未反应的单体。在初始水合期后，使接触镜在新鲜的生理食盐水槽内均衡至室温。然后按测试方法 1、2、3 测试。从水含量对氧渗透率的理论曲线推出 DK 的给定值 $(DK = (1.33) (1.53) e^{(0.041)(\%H_2O)})$ 。

根据例 1 2 1 - 1 2 6 的反应单体混合物的配方和对所制备的接触镜的测试结果示于下列表格中：

	例 121	例 122	例 123
单体(%)：			
HEMA	72.6	69.6	67.6
PEG 4500 XL	25.0	25.0	25.0
PEG 1000 XL	2.0	5.0	7.0
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂(%)：			
GLUCAM E-20	50	50	50
Photonol 7025	50	50	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性：			
模数(psi)	91	105	148
延伸率%	208	170	141
水含量(%)	59.4	59.4	59.0
DK	23	23	23
水凝胶	透 明	透 明	透 明

	例 124	例 125	例 126
单体(%) :			
HEMA	62.6	53.6	44.6
PEG 4500 XL	25.0	25.0	25.0
PEG 1000 XL	12.0	21.0	30.0
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂(%) :			
GLUCAM E-20	50	50	50
Photonol 7025	50	50	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :			
模数(psi)	210	290	298
延伸率%	103	62	84
水含量(%)	60.0	61.3	60.1
DK	24	25	24
水凝胶	透 明	透 明	透 明

例 1 2 7 - 1 3 1

制备含不同量的 HEMA, 1 5 % 的按例 4 9 描述的二不饱和 PEG 4500 交联剂 (PEG 4500 XL), 1 0 % 的聚乙二醇 1000 二异丁烯酸酯 (PEG 1000 XL), 不同量的按例 1 2 0 所描述的一不饱和的单甲氧基 PEG 350 (MC mPEG 350) 和 0.4% 的 Darocur 1173 的反应单体混合料。将 4 0 % (按重量计) 的一种惰性的, 可排代的, 由 5 0 % 的 GLUCAME-20 和 5 0 % 的 Photomol 7025 构成的稀释剂加到 6 0 % 的这种单体混合料中。在 6 0 °C 温度下将上述混合料加以充分混合之后, 再在减压条件下 (40 mmHg) 将该混合料搅拌 3 0 分钟 (6 0 °C 下), 然后倒入接触镜模具内。浇注的模具在约 6 0 °C 的温度下在 UV 光 (波长 = 300 - 380 nm, 剂量 = 1.2 - 1.6 焦耳 / cm²) 下暴露 2 0 分钟。然后将模具打开并将分离出的模制品在 7 0 °C 的脱离子水中放置 3 - 4 小时, 以便去除惰性稀释剂和任何剩余的未起反应的单体。在初始水合期后, 使接触镜在新鲜的生理食盐水槽内均衡到室温。然后按测试方法 1、2、3 测试。从水含量对氧渗透率的理论曲线推出 DK 的给定值 ($DK = (1.33) (1.53) e^{(0.041)(\%H_2O)}$)。

根据例 1 2 7 - 1 3 1 的反应单体混合物的配方和对所制备的接触镜的测试结果列于下表:

	例 127	例 128	例 129
单体(%)：			
HEMA	69.6	62.6	54.6
PEG 4500 XL	15.0	15.0	15.0
PEG 1000 XL	10.0	10.0	10.0
MC mPEG 350	5.0	12.0	20.0
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂(%)：			
GLUCAM E-20	50	50	50
Photonol 7025	50	50	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性：			
模数(psi)	100	100	112
延伸率%	109	123	99
水含量(%)	56.5	59.2	62.7
DK	21	23	27
水凝胶	透 明	透 明	透 明

	例 130	例 131
单体 (%) :		
HEMA	49.6	43.6
PEG 4500 XL	15.0	15.0
PEG 1000 XL	10.0	10.0
MC mPEG 350	25.0	31.0
Darocur 1173	0.4	0.4
稀释剂 (%) :		
GLUCAM E-20	50	50
Photonol 7025	50	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40
特性 :		
模数 (psi)	119	127
延伸率 %	125	112
水含量 (%)	64.3	65.9
DK	28	30
水凝胶	透 明	透 明

例 1 3 2 - 1 3 6

制备含不同量的 HEMA, 15% 的按例 4 9 描述的二不饱和 PEG 4500 交联剂 (PEG 4500 XL), 10% 按例 2 0 所述的二不饱和双酚 A 交联剂 (BPA 890), 不同量的按例 1 2 0 所述的一不饱和的单甲氧 PEG350 (MC mPEG 350) 和 0.4% 的 Darocur 1173 的反应单体混合料。将 40% (按重量计, 以下同) 的一种惰性的, 可排代的, 由 50% 的 GLUCAME-20 和 50% 的 Photoinit 7025 构成的稀释剂加到 60% 的这种单体混合料中。在 60°C 温度下将上述混合料加以充分混合后, 在减压条件下 (40mm Hg) 将该混合料搅拌 30 分钟 (在 60°C 下), 然后倒入接触镜模具内, 浇注的模具在约 60°C 的温度下在 UV 光 (波长 = 300-380nm, 剂量 = 1.2-1.6 焦耳/cm²) 下暴露 20 分钟。然后将模具打开并将分离出的模制品在 70°C 的脱离子水中放置 3-4 个小时, 以便去除惰性稀释剂和任何剩余的未起反应的单体。在初始水合期后, 使接触镜在新鲜的生理食盐水槽内均衡到室温。然后按照测试方法 1、2、3 测试。从水含量和氧渗透率的理论曲线推出 DK 的给定值 ($DK = (1.33) (1.53) e^{(0.041)(\%H_2O)}$)。

根据例 1 3 2 - 1 3 6 的反应单体混合物的配方和对所制备的接触镜的测试结果列于下表:

	例 132	例 133	例 134
单体 (%) :			
HEMA	69.6	62.6	54.6
PEG 4500 XL	15.0	15.0	15.0
BPA 890	10.0	10.0	10.0
MC mPEG 350	5.0	12.0	20.0
Darocur 1173	0.4	0.4	0.4
稀释剂 (%) :			
GLUCAM E-20	50	50	50
Photonol 7025	50	50	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40	60 : 40
特性 :			
模数 (psi)	158	152	146
延伸率 %	137	138	108
水含量 (%)	47.0	50.1	53.6
DK	14	16	18
水凝胶	透 明	透 明	透 明

	例 135	例 136
单体 (%) :		
HEMA	49.6	43.6
PEG 4500 XL	15.0	15.0
BPA 890	10.0	10.0
MC mPEG 350	25.0	31.0
Darocur 1173	0.4	0.4
稀释剂 (%) :		
GLUCAN E-20	50	50
Photonol 7025	50	50
单体/稀释剂比	60 : 40	60 : 40
特性 :		
模数 (psi)	138	136
延伸率%	112	114
水含量 (%)	55.7	58.0
DK	20	22
水凝胶	透 明	透 明