



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104781704 B

(45) 授权公告日 2021.01.01

(21) 申请号 201380059460.5

(22) 申请日 2013.09.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104781704 A

(43) 申请公布日 2015.07.15

(30) 优先权数据

1216444.8 2012.09.14 GB

1308001.5 2013.05.03 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/000379 2013.09.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/041323 EN 2014.03.20

(73) 专利权人 奥库泰克有限公司

地址 英国贝尔斯希尔

(72) 发明人 A·拉希德 J·弗雷泽

G·哈尼曼 M·穆罕默德

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51) Int.CI.

G02B 1/04 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

审查员 胡欢

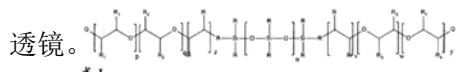
权利要求书4页 说明书58页

(54) 发明名称

用于接触透镜的聚合物

(57) 摘要

本发明提供了由混合物制备的聚氨酯干凝胶，所述混合物包含：(a) 至少一种异氰酸酯，(b) 至少一种式J的包含硅氧烷的化合物：其中至少一个基团表示烃基基团并且p表示1至40的整数，或至少一个R<sub>2</sub>基团表示烃基基团并且q表示1至40的整数；和至少一个R<sub>3</sub>基团表示烃基基团并且w表示1至40的整数，或至少一个R<sub>4</sub>基团表示烃基基团并且y表示1至40的整数；(c) 任选地一种或多种另外的组分；其中，使所述异氰酸酯和包含硅氧烷的化合物在基本上无水的条件下反应。本发明还提供了由所述聚氨酯干凝胶制成的接触透镜。



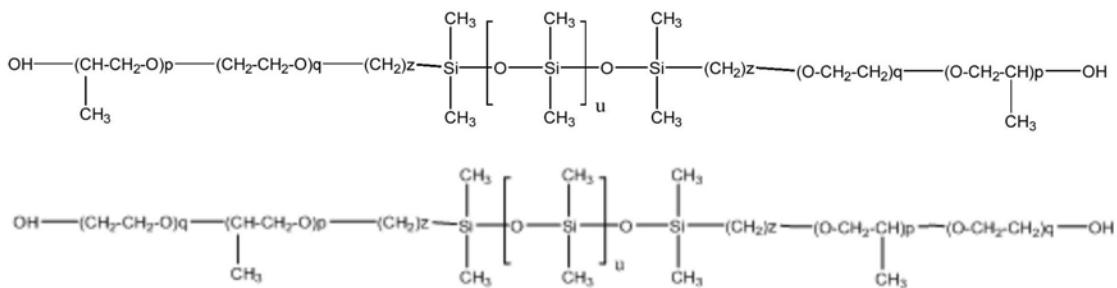
B

CN 104781704

1. 一种由反应物的混合物制备的聚氨酯干凝胶,所述反应物的混合物包含:

(a) 至少一种异氰酸酯;

(b) 至少一种以下化学式的包含硅氧烷的化合物:



p代表1至40的整数;

q代表0至40的整数;

z代表1至50的整数;

u代表1至100的整数;

(c) 任选地至少一种扩链剂,其包含COOH、OH、SH和NH<sub>2</sub>端基中的一种或多种;

(d) 任选地一种或多种聚乙二醇化合物;

其中使所述反应物在基本上无水的条件下反应,

其中所述混合物中至少95wt.%的反应物的平均官能度为2或更小,

其中所述聚氨酯干凝胶的硅氧烷含量超过25wt.%。

2. 如权利要求1所述的干凝胶,其包含平均官能度大于2的多官能化合物,其包括COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR和/或NCO官能团,其中NHR中的R表示烷基基团。

3. 如权利要求1所述的干凝胶,其中

q代表1至10的整数;

z代表1至10的整数;并且

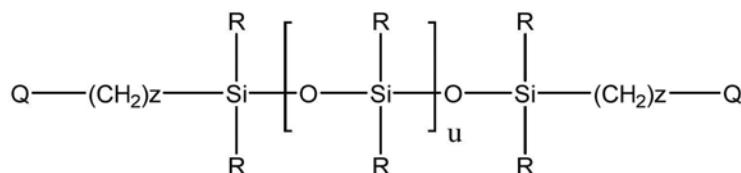
u代表10至40的整数。

4. 如权利要求1所述的干凝胶,其中

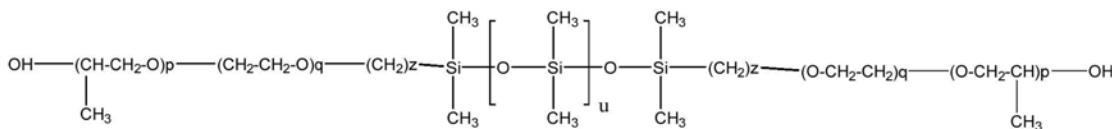
z代表1至3的整数;并且

u代表1至10的整数。

5. 如权利要求2所述的干凝胶,其包含一种式C的包含硅氧烷的化合物,和一种至三种式B的包含硅氧烷的化合物:



式 C



式 B

其中,每个R基团独立地表示烃基基团或H;

z为1至50的整数;

u为1至100的整数;

每个Q基团独立地表示COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR或NCO基团,其中NHR中的R表示烷基基团。

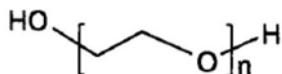
6. 如权利要求1所述的干凝胶,其中所述包含硅氧烷的化合物或包含硅氧烷的化合物中的每一种的数均分子量小于3000。

7. 如权利要求1所述的干凝胶,其中所述混合物中至少99wt.%的反应物的平均官能度为2或更小。

8. 权利要求1所述的干凝胶,其包含聚乙二醇化合物。

9. 权利要求8所述的干凝胶,其中所述聚乙二醇化合物的分子量为1500至3500。

10. 权利要求1所述的干凝胶,其中所述扩链剂具有式D,



式 D

其中n是1至25的整数。

11. 权利要求10所述的干凝胶,其中所述扩链剂为三乙二醇或四乙二醇。

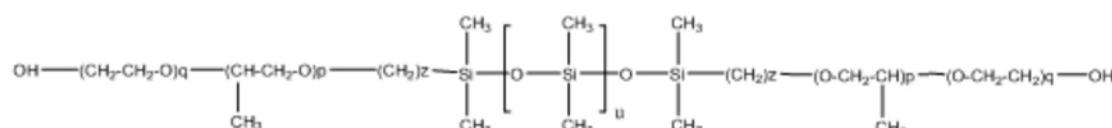
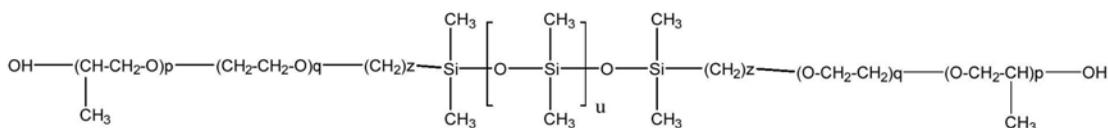
12. 一种聚氨酯水凝胶,其包含水合形式的权利要求1所述的聚氨酯干凝胶。

13. 一种用于制备聚氨酯干凝胶的方法,所述方法包括:

(i) 制备反应物的混合物,所述反应物的混合物包含:

(a) 至少一种异氰酸酯;

(b) 至少一种以下化学式的包含硅氧烷的化合物:



p代表1至40的整数;

q代表0至40的整数；

z代表1至50的整数；

u代表1至100的整数；以及

(c) 任选的至少一种扩链剂，其包含COOH、OH、SH和NH<sub>2</sub>端基中的一种或多种；

(d) 任选的一种或多种聚乙二醇化合物；

其中所述混合物中至少95wt.%的反应物的平均官能度为2或更小，

(ii) 使在步骤(i)中形成的混合物在基本上无水的条件下反应以形成聚氨酯干凝胶；

其中所述聚氨酯干凝胶的硅氧烷含量超过25wt.%。

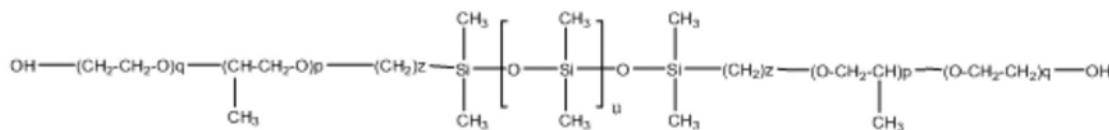
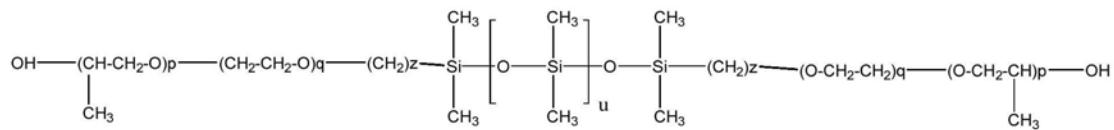
14. 一种用于制备聚氨酯水凝胶的方法，所述方法包括根据权利要求13制备聚氨酯干凝胶，和使用水介质使所述聚氨酯干凝胶水合以形成聚氨酯水凝胶。

15. 一种用于制备模制制品形式的聚氨酯干凝胶的方法，所述方法包括以下步骤：

(i) 制备反应物的混合物，所述反应物的混合物包含：

(a) 至少一种异氰酸酯；

(b) 至少一种以下化学式的包含硅氧烷的化合物：



p为1至40的整数；

q为0至40的整数；

z为1至50的整数；

u为1至100的整数；以及

(c) 任选的至少一种扩链剂，其包含COOH、OH、SH和NH<sub>2</sub>端基中的一种或多种；

(d) 任选的一种或多种聚乙二醇化合物；

其中所述混合物中至少95wt.%的反应物的平均官能度为2或更小，

(ii) 使在步骤(i)中形成的反应混合物在基本上无水的条件下反应以形成聚氨酯干凝胶，其中所述聚氨酯干凝胶的硅氧烷含量超过25wt.%；和

(iii) 加工所述聚氨酯干凝胶以形成模制制品。

16. 一种用于制备模制制品形式的聚氨酯水凝胶的方法，所述方法包括根据权利要求15制备模制制品形式的聚氨酯干凝胶，和使用水介质使所述模制制品水合以形成聚氨酯水凝胶。

17. 根据权利要求15和16中的一项所述的方法，其中所述模制制品为眼科装置的形式。

18. 根据权利要求17所述的方法，其中所述模制制品为接触透镜的形式。

19. 一种制造的制品，其包含根据权利要求1至11中任一项所述的聚氨酯干凝胶，或根据权利要求12所述的聚氨酯水凝胶。

20. 根据权利要求19所述的制造的制品，其为眼科装置的形式。

21. 根据权利要求20所述的制造的制品，其为接触透镜的形式。

22. 根据权利要求1至11中任一项所述的聚氨酯干凝胶，或根据权利要求12所述的聚氨酯水凝胶在制备接触透镜中的用途。

## 用于接触透镜的聚合物

[0001] 本发明涉及在接触透镜技术领域中具有应用的热塑性聚氨酯基聚合物。特别地，本发明涉及包含硅氧烷的聚氨酯基聚合物。本发明还涉及制备这样的材料的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 软性接触透镜为矫正视力缺陷，如近视、远视和散光的眼镜提供了可行的替代物。自Wichterle和Lim的开创工作以来，水凝胶软性接触透镜已经变成眼镜的可行的替代物，用于近视、远视和散光的屈光矫正。构成大多数世界范围内销售的透镜的水凝胶聚合物是基于甲基丙烯酸2羟乙酯(HEMA)的共聚物。尽管这些透镜提供了一些舒适性，但它们没有提供足够的透氧性，以预防与角膜缺氧相关的问题。解决该问题的尝试包括使HEMA与亲水性单体，如甲基丙烯酸丙烯酰胺、聚(乙烯醇)和n乙烯基内酰胺，如N-乙烯基吡咯烷酮共聚。尽管这些聚合物提高了透氧性的水平，但这些共聚单体的引入也导致了如蛋白和脂质沉积、角膜干燥、染色和透镜脱水的问题。

[0004] 最近，已经开发了新一代的聚合物用于进一步提高氧的水平。这些材料是基于硅氧烷甲基丙烯酸酯与亲水性共聚单体的共聚合作用。尽管在进一步增加透氧性方面是成功的，但这些新材料仍旧受到限制，如脂质结合和干燥，所有这些限制降低了透镜在眼睛上的舒适性。

[0005] 使用包含硅氧烷的聚合物已经导致接触透镜呈现出高得多的透氧性。然而，硅氧烷的引入会导致其他不良性能特点，如表面润湿性和不透明度的问题。

[0006] 适于接触透镜技术的包含硅氧烷的材料描述于US6,312,706中，其公开了水凝胶材料，所述水凝胶材料为共聚单体混合物的聚合产物，所述共聚单体混合物包含：(a)使用可聚合的烯键不饱和的有机基封端的、包含聚硅氧烷的聚氨酯预聚物，(b)三-(三甲基硅氧烷基)甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯和(c)亲水性共聚单体。

[0007] US4,136,250教导了由单烯烃单体与大量的分子量为约400至约800的二烯烃或三烯烃聚硅氧烷基大分子单体交联形成的聚合物。

[0008] US4,962,178公开了适合于用作可透氧膜或眼科装置的硅氧烷-聚氨酯聚合物，所述硅氧烷-聚氨酯聚合物基于总的聚氨酯基团具有50-80%的-C-NH-COO-C-基团和50-20%的-C-NH-COO-Si-基团，所述聚合物基本上由(a)80-95重量%的聚异氰酸酯封端的、直链或支化的聚硅氧烷预聚物与(b)按重量计20-50%具有端部硅氧烷醇(siloxanol)基团的、直链的聚二烷基或聚二苯基-硅氧烷二硅烷醇的聚合产物组成。

[0009] US4,983,702公开了眼科装置形式的、交联的硅氧烷-聚氨酯聚合物，所述聚合物基本上由(a)二羟烷基或多羟烷基取代的烷基聚硅氧烷与(b)脂肪族的、脂环族的或芳香族的二异氰酸酯或三异氰酸酯的反应产物组成，其中组分(a)中羟基的总数在化学计量学上相当于组分(b)中的异氰酸酯基团的总数，并且条件是存在有效交联量的(a)或(b)并且具有大于二的官能度。

[0010] US4,711,943公开了具有改进的透氧性和稳定性的非纤维性聚合物接触透镜材料，所述材料包含具有用于增加润湿性的第一部分和用于增加透氧性的第二部分的单体，所述第一部分是亲水性的并且包括选自-CO-N-或-O-CO-N- (如丙烯酰胺)的侧链官能度，所

述第二部分包括硅氧烷。

[0011] 对于新的接触透镜材料保持相当大的希望的一类聚合物是PEG基聚氨酯，并且包含硅氧烷的PEG基聚氨酯在接触透镜的制备中的用途是已知的。特别地，W02011/055108公开了包含硅氧烷的化合物在制备在接触透镜制造中有用的聚氨酯聚合物的用途。公开了包含硅氧烷的化合物用于增加所生成的聚氨酯聚合物的透氧性的用途。然而，已经发现如果在聚氨酯聚合物的制造中使用太多包含硅氧烷的化合物，那么聚合物变得不透明或半透明，使得聚合物不适于接触透镜领域。

[0012] 本发明试图提供新的适合用于接触透镜产业的包含硅氧烷的聚氨酯基材料。本发明的包含硅氧烷的聚氨酯基材料是热塑性共聚物，其特别在透氧性和透光率方面展现出示例性的物理性能。有利地，本文所述的热塑性材料适合用于常规注射成型装置，从而使得接触透镜的高产量生产成为可能。

[0013] 问题

[0014] 当前，接触透镜通过铸塑成形热固性树脂(主要是丙烯酸基的)来制备。这是昂贵、耗时的多步骤过程。因此，希望形成这样的热塑性水凝胶材料，其可以被热加工成具有类似于(优选好于)铸塑成形的透镜的物理性能的接触透镜。

[0015] 一直以来，认为具有高的相关透氧性或DK的接触透镜限制了角膜缺氧，这对于眼睛健康是重要的。因此，具有高DK，理想地为50巴(Barrer)以上的透镜材料是所期望的特性。

[0016] 已知文献中报道的乙二醇基丙烯酸聚合物水凝胶具有低的DK。这些材料的DK取决于氧通过凝胶水相的扩散。使DK增加至40以上通常通过增加含水量来实现。然而，已知这对凝胶性能，如模量和强度有负面影响，使得它们不适合用于接触透镜的制造。为了克服该问题，已经将硅氧烷基化合物结合到这些聚合物中。

[0017] 然而，已知的是将疏水性硅氧烷单元结合到亲水性聚合物，如PEG基聚氨酯聚合物中，产生相分离的材料，形成大结构域(macrodomain)，产生透明度差的材料。因此，所得的材料不适合用于接触透镜的制造。

[0018] 也难以由这样的PEG基包含硅氧烷的材料形成具有良好清晰度的接触透镜。

[0019] 已经发现，已知的包含硅氧烷的聚氨酯材料展现出高的加工温度，熔融的组合物被证实是非常粘的，除非经历高的加工温度。这增加了加工的成本和复杂性。

[0020] 已经发现，已知的包含硅氧烷的聚氨酯材料具有差的润湿性，意味着由这样的材料形成的医疗装置与穿戴者的不适感增加和感染风险的增加相关，特别是在长时间穿戴之后。

[0021] 聚合物组合物的成型引入了应力，特别是在通过注射成型工艺使聚合物组合物成型的情况下。特别地，在已知的PEG基聚氨酯聚合物发生水合作用时，通常出现应力破裂。由已知的PEG基聚氨酯聚合物形成的制造制品的结构稳定性可以是低的，特别是在聚氨酯聚合物由包含硅氧烷的化合物形成的情况下。

[0022] 目前的、由已知的包含硅氧烷的聚氨酯材料形成的接触透镜通常与低的生物相容性相关。这样的透镜引发了外来物响应，其中生物分子，如蛋白质、脂质、免疫球蛋白和补体蛋白结合在透镜的表面。这降低了泪液膜的稳定性，其是不希望的，因为其与引起眼睛感觉干涩有关，并且对于接触透镜，在长时间佩戴之后感觉不舒服。接触透镜表面越疏水，泪液

组分被吸附的可能性越大，并且因此，干斑形成的机会越高。这还增加了不适和感染的风险。此外，接触角越大，并且与接触透镜表面相关的摩擦性能越高，透镜越不舒服并且相关的眼睛感染的风险越大。

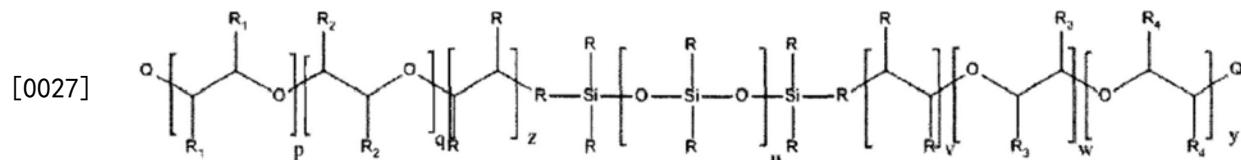
[0023] 出人意料地，尽管引入了高水平的硅氧烷，但通过适当选择反应物，我们可以形成具有高透明度和高的相关DK的透明材料。

## 发明内容

[0024] 本发明的第一方面涉及由混合物制备的聚氨酯干凝胶，所述混合物包含：

[0025] (a) 至少一种异氰酸酯，一般是二异氰酸酯(其可以是封端的二异氰酸酯的形式)；

[0026] (b) 至少一种式J的包含硅氧烷的化合物



[0028] 其中每个R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立地表示烃基基团(一般是小的烷基基团)或H；

[0029] p为0至40的整数，适合地为1至10的整数；

[0030] q为0至40的整数，适合地为1至10的整数；

[0031] z为1至50的整数，一般为1至10的整数，适合地为1至3的整数；

[0032] u为1至100的整数，适合地为10-40至20的整数，甚至更适合地为1-10的整数；

[0033] 每个Q基团独立地表示COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR或NCO基团，通常每个Q表示OH；和

[0034] 其中至少一个R<sub>1</sub>基团表示烃基基团并且p表示1至40的整数，或至少一个R<sub>2</sub>基团表示烃基基团并且q表示1至40的整数；并且

[0035] 至少一个R<sub>3</sub>基团表示烃基基团并且w表示1至40的整数，或至少一个R<sub>4</sub>基团表示烃基基团并且y表示1至40的整数；

[0036] 其中，使所述异氰酸酯和包含硅氧烷的化合物在基本上无水的条件下反应。

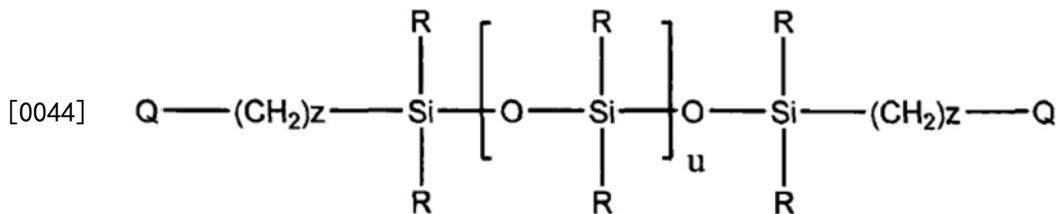
[0037] 式J的包含硅氧烷的化合物包括一些文化，因为R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>中的至少两个表示烃基基团。虽然申请人不希望受到理论的束缚，但认为这种文化降低了聚合物链之间的分子间相互作用，降低了在聚合物链的硬段之间的聚集(结构域)的形成和尺寸，并且因此减少了所得的聚合物中的相分离。因此，文化的包含硅氧烷的化合物的引入提高了由所得的聚合物形成的制造制品的透明度。

[0038] 一般地，将会避免使用文化的包含硅氧烷的化合物，因为它们与由于聚合物链之间的分子间相互作用的降低而导致的所得的聚合物的拉伸性能降低相关。然而，出人意料的是，由于仔细选择反应物，本发明的聚合物具有使得它们适合于制造医疗装置的性能，所述医疗装置包括眼科装置，如接触透镜。

[0039] 一般地，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>中的至少两个表示烃基基团，特别是小的烷基基团如甲基。在这样的实施方案中，包含硅氧烷的化合物包含至少两个官能反应基团。

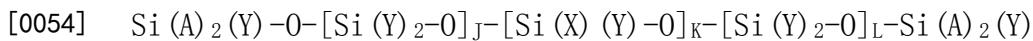
[0040] 供选择地，反应物混合物可以包含式J的包含硅氧烷的化合物，其中p和q二者均表示0。在这样的实施方案中，包含硅氧烷的化合物不包含PEG部分，而反应物混合物一般包含分开的PEG化合物。

- [0041] 根据这样的实施方案,提供了由混合物制备的聚氨酯干凝胶,所述混合物包含:  
 [0042] (a) 至少一种异氰酸酯,一般是二异氰酸酯(其可以是封端的二异氰酸酯的形式);  
 [0043] (b) 至少一种式C的包含硅氧烷的化合物:



- [0045] 其中,每个R基团独立地表示烃基基团(一般是小的烷基基团)或H;  
 [0046] z为1至50的整数,一般为1至10的整数,适合地为1至3的整数;  
 [0047] u为1至100的整数,适合地为10-40至20的整数,甚至更适合地为1-10的整数;  
 [0048] 每个Q基团独立地表示COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR或NCO基团,通常每个Q表示OH;和  
 [0049] (c) 一般地,PEG化合物;  
 [0050] 其中,使异氰酸酯、包含硅氧烷的化合物和通常的PEG化合物在基本上无水的条件下反应。  
 [0051] 一般地,包含硅氧烷的化合物包含PEG部分(通常,PEG部分为包含硅氧烷的化合物的10wt%或更多)和/或所述混合物包含PEG化合物。  
 [0052] 一般地,包含硅氧烷的化合物包含至少一种环氧乙烷单元和至少一种环氧丙烷单元。

[0053] 根据本发明的另一方面,提供了聚氨酯干凝胶,其包含式I的化合物,和/或其由包含式I的包含硅氧烷的化合物的混合物制备:



[0055] 式I

- [0056] 其中,每个A基团独立地表示任选取代的烃基基团,通常为小的任选取代的烷基、芳基或烷氧基基团,一般为小的烷基基团(即,甲基、乙基、丙基、丁基等);  
 [0057] X表示包含醚的烃基基团,  
 [0058] 每个Y基团独立地表示X基团(如上所定义的),或A基团(如上所定义的),  
 [0059] J表示0至100的整数,一般为0至50的整数,  
 [0060] K表示1至100的整数,一般为1至50的整数,  
 [0061] L表示0至100的整数,一般为0至50的整数。

- [0062] 可在聚氨酯干凝胶固化之前和/之后,添加包含硅氧烷的化合物。  
 [0063] 式I的包含硅氧烷的化合物可以充当增塑剂,以降低所得的组合物的模量,在加工中提供便利和/或改性由所得的组合物形成的制品的表面以降低相关的润湿角。  
 [0064] 出人意料地,在聚氨酯干凝胶固化之前引入式I的包含硅氧烷的化合物降低了所得的组合物的加工温度并使RCM加工更容易。组合物的粘度降低至能够在更低温度下加工的适当水平。这种加工温度的降低降低了加工的成本和复杂性,例如,通过反应铸塑成形或注射成型技术。当使用注射成型技术加工时,也可以将包含硅氧烷的化合物与聚合(固化)之后提供的热塑性材料共混。

[0065] 一般地,本发明的聚氨酯组合物具有130-200°C的相关加工温度。式I的化合物的

添加一般降低了反应物混合物的粘性,得到可以更容易加工的材料。

[0066] 此外,式I的包含硅氧烷的化合物的引入用于改变所得的聚合物组合物的表面的性能。特别地,所述引入降低了与所得的聚合物组合物相关的接触角,增加了生物相容性以及在人体或动物体上和在人体或动物体内的舒适性。降低的接触角还与感染风险的减小有关。任何外来物的响应的风险和程度将会被大大降低。式I的包含硅氧烷的化合物的引入增加了所得的聚合物的表面的亲水性,并降低了它们的相关摩擦性能。当聚合物材料为接触透镜形式时,接触角的减小与更好的泪液膜稳定性相关,该泪液膜稳定性使使用者获得更大的舒适性。

[0067] 通常,本发明的聚氨酯聚合物的接触角为30至70°,一般为30至50°。

[0068] 一般地,聚氨酯干凝胶由混合物制备,所述混合物包含:

[0069] (a) 至少一种聚乙二醇;

[0070] (b) 至少一种异氰酸酯,其可以为封端的异氰酸酯的形式;

[0071] (c) 至少一种包含硅氧烷的单体,其通常包含PEG部分(一般为以上式J的包含硅氧烷的单体);

[0072] (d) 至少一种式I的包含硅氧烷的化合物,

[0073] (d) 任选地,多官能性化合物,其平均官能度大于2,包含COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR和/或NCO官能团,其中R表示烷基基团,

[0074] (e) 任选地,扩链剂,

[0075] 其中,使聚乙二醇、异氰酸酯、包含硅氧烷的化合物和任选地多官能化合物和/或扩链剂在基本上无水的条件下反应至完成反应,

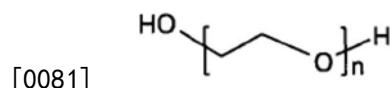
[0076] 其中,可在固化之前和/或在固化之后(一般在固化之前)添加式I的包含硅氧烷的化合物。

[0077] 根据一个实施方案,所述聚氨酯干凝胶是热塑性的并且适合于使用常规热塑性技术(即,注射成型、挤出、压制成型等)进行加工。

[0078] 根据一个实施方案,所述聚氨酯组合物还适合用于反应铸塑成型技术。

[0079] 一般地,混合物中至少95wt%的反应物的平均官能度为2或更小;通常,混合物中至少99wt%的反应物;适合地,混合物中至少99.5wt%的反应物;更适合地,混合物中基本上100wt%的反应物的平均官能度为2或更小。

[0080] 根据一个实施方案,用于形成本发明的聚氨酯干凝胶的混合物包含扩链剂,所述扩链剂包含COOH、OH、SH和NH<sub>2</sub>端基中的一种或多种,一般地至少一种二醇,特别地,至少一种式D的二醇,



D

[0082] 其中,n是1至25的整数,适合地为1至10的整数,更适合地为1至4的整数;

[0083] 在接触透镜行业,长期感觉到需要具有高透氧性的材料.DK大于60巴,适合地为80巴或更高,更适合地为100巴或更高,有利地为120巴或更高的材料将是适合的。一般而言,聚氨酯聚合物制造中使用的包含硅氧烷的化合物越多,则DK越高。然而,如果在聚氨酯聚合物制造中使用太多包含硅氧烷的组合物,则可导致所得的聚合物不透明并且伴随浓度而加

剧,使得聚合物不适合用于接触透镜的制造。在聚氨酯聚合物制造中包含硅氧烷的组分的添加还与表面润湿性问题相关。在其使得所生成的聚合物不透明或半透明之前可添加的包含硅氧烷的组分的量取决于使用的包含硅氧烷的化合物。

[0084] 一般地,将包含硅氧烷的单体包含PEG基聚合物中而对所得的聚合物没有不利影响是困难的,因为包含硅氧烷的单体是相对疏水的,而PEG是亲水的。这种不协调造成体系不透明。然而,可以将改性的硅氧烷大分子单体(例如,DBE C25)包含到PEG基聚合物中。但是这样改性的材料得到透明组合物的重量分数一般小于~6% (参见表2和3中的比较例)。在这些水平的硅氧烷(PDMS)下,聚合物组合物一般不提供在接触透镜行业中需要的高水平的透氧度(DK>50或更高)。

[0085] 出人意料地,发现需要约25–35wt %或更高的PDMS的硅氧烷含量来生成将提供约50巴或更高DK的PEG基聚合物。

[0086] 出人意料地,还发现本发明的组合物可以包含大于35wt %的硅氧烷,同时保持良好的透明性能。

[0087] 通常,本发明的聚合物具有的相关DK大于70巴,通常大于100巴或更高。

[0088] 本发明的第二方面涉及聚氨酯水凝胶,其包含如以上所述的、水合形式的聚氨酯干凝胶。

[0089] 本发明的第三方面涉及用于制备聚氨酯干凝胶的方法,所述方法包括:

[0090] (i) 制备如上所述的反应物混合物;和

[0091] (ii) 使用基本上无水的材料使步骤(i)中形成的混合物反应以形成聚氨酯干凝胶。

[0092] 本发明的第四方面涉及通过上述方法可获得的聚氨酯干凝胶。

[0093] 本发明的第五方面涉及用于制备聚氨酯水凝胶的方法,所述方法包括制备如上所述的聚氨酯干凝胶,和使用水介质使所述聚氨酯干凝胶水合以形成聚氨酯水凝胶。

[0094] 本发明的第六方面涉及通过上述方法可获得的聚氨酯水凝胶。

[0095] 本发明的第七方面涉及用于制备模制制品形式的聚氨酯干凝胶的方法,所述方法包括以下步骤:

[0096] (i) 制备如上所述的反应混合物;

[0097] (ii) 在基本上无水的条件下,使步骤(i)中形成的反应混合物反应以形成聚氨酯干凝胶;和

[0098] (iii) 加工聚氨酯干凝胶以形成模制制品。

[0099] 一般地,加工聚氨酯干凝胶的步骤涉及使聚氨酯干凝胶注射成型。

[0100] 本发明的第八方面涉及用于制备模制制品形式的聚氨酯水凝胶的方法,所述方法包括,制备如上所述的模制制品形式的聚氨酯干凝胶,和使用水介质使所述模制制品水合以形成聚氨酯水凝胶。

[0101] 本发明的第九方面涉及制造的制品,其包含如上所述的聚氨酯干凝胶或聚氨酯水凝胶。

[0102] 本发明的第十方面涉及如上所述的聚氨酯干凝胶或聚氨酯水凝胶在制备眼科装置如接触透镜中的用途。

[0103] 详细说明

[0104] 定义

[0105] 化合物的官能度用于指能够在反应混合物中反应的官能团的数目。同样地，“二醇”是指包含两个能够在反应混合物中反应的羟基官能团的化合物，而“二异氰酸酯”是指包含两个能够在反应混合物中反应的NCO官能团的化合物。

[0106] “DK”是以巴单位提供的材料的透氧性的测量值，其中1巴= $10^{-11}\text{cm}^2\cdot\text{mL}\cdot\text{mmHg}$ 。

[0107] 术语“水凝胶”在本文中用于指包含10wt%或更多水的聚合物。一般地，水介质中的水凝胶会吸收水分并保持其原始干燥形式，但其会被扩大。其不会溶解于水以形成流体，除非其被显著降解。

[0108] 术语“干凝胶”用于指在接触足够的水时可以形成水凝胶的聚合物材料。一般地，干凝胶是干燥的并且包含小于5wt.%的水分。

[0109] 术语“基本上无水的”和/或“脱水的”在本文中用于指其中水的量足够低以致产生基本上不含脲基的聚氨酯骨架的条件。适合地，反应物混合物中水的量为小于约0.3wt.%，更适合地小于约0.1wt.%，甚至更适合地小于约0.05wt.%。

[0110] 术语“醇(carbinol)”用于指结合到碳原子的羟基官能团。碳原子可以结合到碳原子(特别是形成烃基团部分的碳原子)，包括Si、N和O的非碳原子。

[0111] 术语“小的烷基基团”是指具有1至6个碳原子，通常是1至4个碳原子的碳骨架的烷基基团。

[0112] 本文中使用的术语“单体”是指可以聚合的低分子量化合物(即，通常具有小于700的数均分子量)，并且指包含能够进一步聚合的官能团的中等分子量至高分子量的化合物或聚合物，其有时被称为大分子单体(即，通常具有大于700的数均分子量)。因此，应理解术语“包含硅氧烷的单体”包括单体、大分子单体和预聚物。预聚物是部分聚合的单体或能够进一步聚合的单体。

[0113] “包含硅氧烷的”化合物或单体是在单体、大分子单体或预聚物中含有至少两个[-Si-O-]重复单元的化合物或单体。优选地，在包含硅氧烷的单体中存在的总的Si和结合的O的量大于包含硅氧烷的单体的总分子量的20重量%，更优选地大于30重量%。

[0114] 术语“小的烷基基团”是指具有1至6个碳原子，通常是1至4个碳原子的碳骨架的烷基基团。

[0115] 术语“部分交联”用于指为热塑性的，但其包括在一些聚合物链之间的交联和/或在一些聚合物链之间的支化的组合物。一般地，交联是共价的，但也可以有一定程度的聚合物链缠结。一般地，部分交联的材料包括一些共价交联。通常，在部分交联的组合物中，小于20%的聚合物链是共价交联的。

[0116] 术语“热塑性”用于指在低于其降解温度的温度下熔融的组合物。

[0117] 术语“热固性”用于指在高于其降解温度的温度下熔融的组合物。

[0118] 术语“反应铸塑成形”(RCM)用于指包括将反应物混合在一起、使反应物混合物分配在模具中和使反应物混合物反应和固化(一般在能量的辅助下，特别是热能或辐射)的步骤的成型技术。

[0119] 术语“注射成型”(IM)用于指包括将反应物混合在一起并使聚合反应完成，然后将其分配在模具腔中以形成制品的步骤的成型技术。热塑性组合物一般通过流动通道或流体通道注入模具腔中。

[0120] 术语“封端的”化合物用于指具有在被活化之前不能在反应物混合物中反应的一个或多个官能团的化合物，其中活化一般通过将封端的化合物暴露于已知的热和/或化学条件发生。活化是可预测的并且可靠的。一般，通过化学结合到封端化合物来使官能团封端。在用于形成本发明的聚合物的反应条件下，封端化合物一般在反应物混合物中是不起反应的。封端化合物在预设条件下，通常是热和/或化学条件下是可靠地和可预期地可去除的。在封端的官能团是异氰酸酯基团的情况下，封端化合物可以包含3,5-二甲基吡唑基团(DMP)。封端的化合物可以在反应物混合物形成之前，在混合反应物混合物过程中或在混合已经发生之后活化。

[0121] “物理相互作用”或“物理力”用于指包括聚合物链缠结和氢键的非共价相互作用。

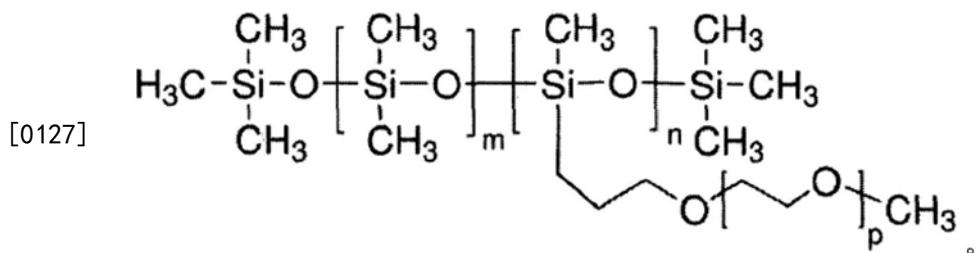
[0122] 聚合物材料

[0123] 一直认为，具有高的相关透氧性或DK的接触透镜对眼睛舒适性具有好处。然而，已经发现增加DK至大约40巴以上不利地影响由聚氨酯材料形成的物品的透明度，使得材料不适合用于制造接触透镜。出人意料地，现在已经发现，通过使用具体类别的包含硅氧烷的材料可以形成具有高得多的DK的聚合物，所述聚合物具有良好的相关透明度。

[0124] 一般而言,由硅氧烷含量超过6wt %的已知聚氨酯材料形成的物品是不透明的或半透明的。通常,由相关DK超过40巴的已知聚氨酯材料形成的物品是不透明的或半透明的。

[0125] 出人意料地,本发明的聚氨酯材料的相关DK超过80巴;通常超过100巴或更高,适合地大于120或更高巴,同时保持良好的透明度。一般地,本发明的聚合物的硅氧烷含量大于6wt%,通常大于25wt%或更高,适合地为约40wt%或更高。

[0126] 在这样的实施方案中，反应物混合物可以包含一种或多种式I的包含硅氧烷的化合物，其中，一些或所有端基一般在聚合条件下不反应。一般地，所有端基在聚合条件下不反应。适合地，一些或所有端基是乙酰氨基封端的。根据一个实施方案，反应物混合物包含一种或多种具有以下结构的包含硅氧烷的化合物：



[0128] 供选择地,本发明的聚合物组合物可以具有0.2至5wt %,通常为0.2至2wt %,适合地为0.3至1wt %的较低的硅氧烷浓度。适合地,本发明的聚合物材料为热塑性的,即当暴露于热和压力中时聚合物变柔软并且可以流动。本文所述的热塑性聚合物对于在接触透镜行业中使用是理想的,因为与依赖于反应铸塑成形的工艺相比,它们确保了经济有效地大规模制造透镜。

[0129] 此外,水的缺乏(就实践中可得到而言)使在聚合物骨架中的脲基的形成最小化,从而产生的材料具有接触透镜行业喜爱的更低的、更加希望的模量值。

[0130] 因此,所得的包含PDMS的聚合物展现出高的热稳定性和氧化降解抗性。适合地,所述组合物是水不溶性的,但在存在水介质的情况下是可膨胀的(swellable)。

[0131] 适合地,本发明的聚氨酯壬凝胶为接触透镜形式。

[0132] 式I的包含硅氧烷的化合物包含至少一个包含醚的烃基基团。根据一个实施方案，这可以使用能够参与到用于固化聚氨酯干凝胶的聚合反应中的官能团进行封端。适合的官能团包括COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR和/或NCO官能团（其中R表示烷基基团）。根据一个实施方案，包含醚的烃基基团是羟基封端的，适合地为醇封端的。

[0133] 根据一个实施方案，用于形成聚氨酯干凝胶的反应物混合物包含至少一种式I的包含硅氧烷的化合物。

[0134] 根据一个实施方案，式I的包含硅氧烷的化合物不包含任何能够参与到用于形成聚氨酯干凝胶的聚合反应中的官能团。任何官能团可以例如使用烷基基团适合地封端，以阻止在聚合反应中反应。

[0135] 包含硅氧烷的化合物可以在固化聚氨酯干凝胶之前和/或之后加入。

[0136] 如果在固化之前加入包含硅氧烷的化合物，熔融温度，和因此加工温度被适当地降低。成型工艺的成本和复杂性被相应地降低。

[0137] 对于根据RCM法成型的热固性组合物，在环境温度下或在环境温度附近，将反应物混合物分配到模具中是有利的，并且引入式I的包含硅氧烷的化合物可以降低反应物混合物的熔点，从而降低将反应物混合物分配到模具中的温度。有利地，在一个实施方案中，其中其引入至少一种式I的包含硅氧烷的化合物，可以在约20至约40℃下将反应物混合物分配到模具中。

[0138] 如果在聚氨酯组合物形成之后加入，式I的包含硅氧烷的化合物可以包含任何官能团（或多个官能团）。如果官能团是亲水的，这些将赋予聚氨酯组合物有利的属性，如减小润湿角，式I的化合物可以包含一种或多种COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>和OR官能团（其中R表示烷基基团）。

[0139] 如果要注射成型聚氨酯组合物，则式I的至少一种化合物可以与聚氨酯组合物在其成型之前复合。

[0140] 如果在聚氨酯组合物形成之后加入包含硅氧烷的化合物，则所得的组合物和由其形成的制品的表面的亲水性一般是增加的，从而增加它们的生物相容性。此外，由所得的组合物形成的制品的表面的接触角一般是降低的。体液（如血液、尿液、泪液或汗液）更容易被具有低接触角的表面耐受。含水膜可以更容易形成，并且一旦形成便更容易保持在这样的表面上。因此，所得的聚氨酯组合物特别适合于需要在人体或动物体内或人体或动物体上的相容性的应用，原因是更高的亲水性和/或低的接触角会增加舒适性。这样的使用也预期提供高的舒适水平和低的感染风险。特别地，预期本发明的材料很可能提供具有更高的泪液膜稳定性的接触透镜，因此穿戴者会经历更好的舒适性。根据一个实施方案，本发明的材料具有的相关的接触角为60°或更小，通常为50°或更小，适合地为约40°。

[0141] 硅氧烷基水凝胶具有高的接触角～80-90度。引入一种或多种式I的包含硅氧烷的化合物一般将接触角降低至70度以下，理想地低于60度。

[0142] 本发明的聚合物组合物一般用于形成模制制品，并且聚合物组合物的成型引入应力。在制品通过注射成型工艺成型的情况下，引入的应力特别显著。特别地，当已知的PEG基聚氨酯聚合物发生水合作用时，通常出现应力破裂。将一种或多种式I的化合物引入热塑性聚合物中，似乎大大地降低或消除了通过成型循环引入的应力。应力被消散。这大大增加了由本发明的聚合物材料形成的模制制品的结构完整性。特别地，模制制品的形状一般在储

存时不改变，并且在模制制品水合时不形成应力裂纹。

[0143] 本发明的制造的制品在水合和/或储存时通常在尺寸上和结构上是稳定的。

[0144] 特别地，本发明的模制制品的尺寸在水合和/或储存1个月或更长之后的改变一般小于2%；通常小于1.0%；适合地小于0.5%。

[0145] 形成模制制品的聚合物材料的化学结构在水合和/或储存之后不改变或降解至任何可感知的程度。

[0146] 当反应物混合物包含一种或多种式I的包含硅氧烷的化合物时，反应物混合物一般包含2至30wt%的式I的包含硅氧烷的化合物，通常为5至25wt%，适合地为5至20wt%的式I的包含硅氧烷的化合物。

[0147] 当反应物混合物不包含式I的包含硅氧烷的化合物时，聚氨酯干凝胶在其已经固化之后，与式I的包含硅氧烷的化合物混合。一般地，形成聚氨酯干凝胶和式I的包含硅氧烷的化合物的混合物。混合物可以包含2至30wt%的式I的包含硅氧烷的化合物，通常为5至25wt%，适合地为5至20wt%的式I的包含硅氧烷的化合物（其中，聚合物的剩余部分为聚氨酯干凝胶）。当式I的化合物在聚合之前加入到反应物中时没有任何反应性官能团，然而，当式I的化合物在聚合之后加入时，其可以具有一种或多种在用于形成聚氨酯组合物的聚合条件下反应的官能团，原因是在这个阶段，聚合步骤已经发生。官能团/亲水基团可以为所得的聚氨酯组合物和/或由其制备的制品提供有益效果。

[0148] 根据一个实施方案，反应物混合物包含式I的包含硅氧烷的化合物和反应之后形成聚氨酯组合物的其它反应性组分。此外，一种或多种式I的化合物可以在组合物形成之后加入所述组合物中。对于这样的实施方案，反应物混合物一般包含2至30wt%的式I的包含硅氧烷的化合物，通常为5至25wt%，适合地为5至20wt%；更适合地为15至20wt%的式I的包含硅氧烷的化合物。

[0149] 根据一个实施方案，所得的组合物具有相对高的硅氧烷含量，一般为30至4wt%。在这样的实施方案中，反应物混合物可以包含50至70wt%的至少一种式J的包含硅氧烷的单体。

[0150] 根据一个实施方案，所得的组合物具有相对低的硅氧烷含量，一般为0.2至1wt%。在这样的实施方案中，反应物混合物可以包含0.5至2wt%的至少一种式J的包含硅氧烷的单体。

[0151] 在其中在固化之后加入式I化合物的实施方案中，聚氨酯干凝胶和式I的包含硅氧烷的化合物的混合物可以包含2至30wt%的式I的包含硅氧烷的化合物，通常为1至10wt%的式I的包含硅氧烷的化合物（同时混合物的剩余部分为聚氨酯干凝胶）。

[0152] 在固化聚氨酯干凝胶之前和之后加入式I的包含硅氧烷的化合物都在所得的聚合物中出人意料地提供了低的接触角。

[0153] 异氰酸酯

[0154] 本发明的聚氨酯干凝胶由反应物混合物制备，所述反应物混合物包含至少一种异氰酸酯，适合地包含至少25wt%的至少一种异氰酸酯。一般地，异氰酸酯为二异氰酸酯，如有机二异氰酸酯。

[0155] 根据一个实施方案，反应物混合物包含25至40wt%的异氰酸酯；一般地为25至35wt%的异氰酸酯；通常为27至32wt%。

[0156] 异氰酸酯化合物可以包含一个或多个封端的异氰酸酯基团。

[0157] 异氰酸酯实现多种不同的功能。首先,其充当聚(乙二醇)或多元醇组分的偶联剂以产生软段。其次,其充当偶联剂以产生富含尿烷的硬段。第三,其充当软段和硬段的偶联剂,以增加所得的聚合物的分子量。

[0158] 异氰酸酯一般为二异氰酸酯,通常为有机二异氰酸酯,适合地为脂肪族二异氰酸酯。在环境温度下为流体的脂肪族二异氰酸酯是特别适合的。

[0159] 适合地,二异氰酸酯是式OCN-R1-NCO的二异氰酸酯,其中R1为直链或支链的C3-C18-亚烷基、未被取代的或C1-C4-烷基-取代的或C1-C4-烷氧基-取代的C6-C10-亚芳基、C7-C18-亚芳烷基(aralkylene)、C6-C10-亚芳基-C1-C2-亚烷基-C6-C10-亚芳基、C3-C8-环亚烷基、C3-C8-环亚烷基-C1-C6-亚烷基、C3-C8-环亚烷基-C1-C6-亚烷基-C3-C8-环亚烷基或C1-C6-亚烷基-C3-C8-环-亚烷基-C1-C6-亚烷基。

[0160] 典型的二异氰酸酯的实例包括己烷二异氰酸酯、亚甲基二环己基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、甲苯-2,4和2,6-二异氰酸酯的混合物、乙烯二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、丙烯-1,2-二异氰酸酯、亚环己基-1,2-二异氰酸酯、亚环己基-1,4-二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、4,4"-二亚苯基二异氰酸酯、3,3"-二氯4,4"-二亚苯基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、异丙基苯-2,4-二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、2,5-芴二异氰酸酯、聚合的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0161] 根据一个实施方案,二异氰酸酯是Desmodur W(亚甲基二(4-环己基异氰酸酯),MW=262.5)。

[0162] 根据进一步的实施方案,二异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯。

[0163] 适合地,使用的二异氰酸酯的量为反应物的约0.05至约55wt%,更适合地为约10至约40wt%,更适合地为约10至约20wt%,一般地为约10至约17wt%。在任何给定的组合物中的二异氰酸酯的量可以调整,以改性相关的接触透镜性能/属性。

[0164] 根据一个实施方案,异氰酸酯可以被部分或完全封端,并且可以适合地通过使用热在聚合过程中被活化。

[0165] 通常,封端的异氰酸酯基团或每个封端的异氰酸酯基团可以通过化学或热刺激,通常通过热活化进行活化。

[0166] 一些或所有的异氰酸酯基团可以在混合物的混合过程中活化以形成用于制备本发明的聚合物的混合物。

[0167] 适合的封端的异氰酸酯化合物由Bexendex以商品名称Triexene(参见例如Triexene B1795和B 17960)销售。

[0168] 根据一个实施方案,异氰酸酯可以被部分或完全封端。单体可以在通过使用热的聚合过程中活化(即,如由Bexendex的热可逆封端的异氰酸酯的范围所说明的-Triexene B1795,B17960)以生成反应性异氰酸酯。

[0169] 反应混合物的化学计量(stoichiometry)(OH/NCO比)在确定所得的聚合物的性能中起重要作用,例如,对于1:1NCO:OH化学计量,预期材料的分子量/模量相对较高,并且还预期与由没有化学计量比的组合物所提供的聚合物相比,这样的材料在水合时提供相对

更低的含水量(例如OH基团>NCO基团)。因此,本领域技术人员将认识到,可以调整NCO:OH化学计量从而获得具有希望的模量的材料和达到一定程度的含水量。适合地,化学计量也可以用于增强热稳定性和储存稳定性。

[0170] 在一个特别优选的实施方案中,使用的聚乙二醇、扩链剂和二异氰酸酯的比例使得提供的总体NCO/OH比小于1.2,适合地为0.8至约1.1,更适合地为约0.85至约0.99,更适合地为约0.80至约0.90。

[0171] 适合地，反应在催化剂的存在下发生。催化剂可以用于使聚合反应加速并且可以使用本领域技术人员通常使用的任意那些催化剂。例如，适合的催化剂包括二月桂酸二丁基锡、 $\text{FeCl}_3$ 、辛酸亚锡、叔胺，如三乙胺等。在一个高度优选的实施方案中，催化剂为二月桂酸二丁基锡(DBTDL)。

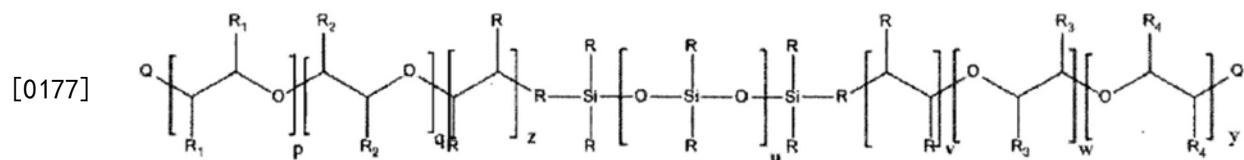
[0172] 适合地,使用的催化剂的量为反应物的约0.01wt%至约2.0wt%,或约0.01wt%至约1.0wt%,更适合地为反应物的约0.03至约0.8wt%,甚至更适合地为约0.05wt%至约0.5wt%,还更适合地为约0.05wt%至约0.2wt%,更适合地为约0.05至约0.1wt%。在一个高度优选的实施方案中,使用的催化剂的量为反应物的约0.05wt%。

[0173] 适合地,反应混合物为干燥混合物的形式,即混合物基本上是无水的且基本上排除水。适合地,在环境温度下,反应混合物的组分全部为液体。

[0174] 二异氰酸酯与包含硅氧烷的化合物(或多种化合物)的反应性基团和其它共反应物,包括PEG和扩链剂进行随机反应而继续本发明的反应,以最终形成热塑性聚合物基质/材料。有利地,所得的聚合物基质实现高氧通量,得到高DK的透镜。

[0175] 式 I 的包含硅氧烷的化合物

[0176] 本发明的聚合物材料由至少一种式I的包含硅氧烷的化合物制备，



[0178] 其中每个R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>基团独立地表示烃基基团(一般是小的烷基基团)或H;

[0179]  $p$ 为0至40的整数,适合地为1至10的整数:

[0180]  $q$ 为0至40的整数,适合地为1至10的整数;

[0181] z为1至50的整数,一般为1至10的整数,适合地为1至3的整数:

[0182]  $\mu$ 为1至100的整数,适合地为10-40至20的整数,甚至更适合地为1-10的整数;

[0183] 每个Q基团独立地表示COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR或NCO基团，通常每个Q表示OH；和

[0184] 其中至少一个R<sub>1</sub>基团表示烃基基团并且p表示1至40的整数,或至少一个R<sub>2</sub>基团表示烃基基团并且q表示1至40的整数;和

[0185] 至少一个R<sub>3</sub>基团表示烃基基团并且w表示1至40的整数,或至少一个R<sub>4</sub>基团表示烃基基团并且y表示1至40的整数;

[0186] 一般地，每个R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>基团独立地表示H或烷基基团(适合地为小的烷基基团，如甲基、乙基或丙基基团)。

[0187] 通常,至少一个R<sub>1</sub>基团和至少一个R<sub>4</sub>基团表示烃基基团;p表示1至40的整数且y表示1至40的整数。

[0188] 适合地,至少一个R<sub>2</sub>基团和至少一个R<sub>3</sub>基团表示烃基基团; q表示1至40的整数且w表示1至40的整数。

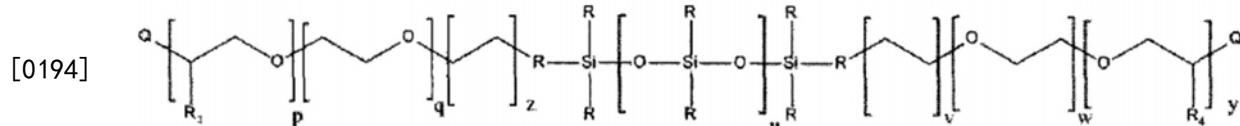
[0189] 一般地,包含硅氧烷的化合物是对称的,但也可以使用承载硅氧烷化合物的不对称结构。

[0190] 根据一个实施方案,其中R1和/或R2表示烃基基团,p和q分别独立地表示1至5的整数,并且w和y分别独立地表示1至10的整数,一般为5至10的整数。

[0191] 根据一个实施方案,其中R3和/或R4表示烃基基团,w和y分别独立地表示1至5的整数,并且p和q分别独立地表示1至10的整数,一般为5至10的整数。

[0192] 一般地,Q表示OH或NH<sub>2</sub>,通常为OH。

[0193] 根据一个实施方案,包含硅氧烷的化合物具有式Ji:



[0195] 其中R1和R4表示烃基基团,一般为烷基基团,通常为小的烷基基团,如甲基、乙基或丙基;

[0196] p表示1至40的整数,通常为1至10的整数;

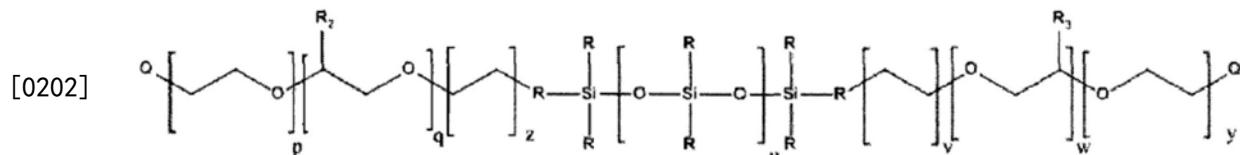
[0197] y表示1至40的整数,通常为1至10的整数;

[0198] q表示1至40的整数,一般为5至10的整数;

[0199] w表示1至40的整数,一般为5至10的整数;

[0200] Q、z、R、u和v如以上所定义。

[0201] 根据进一步的实施方案,包含硅氧烷的化合物具有式Jii:



[0203] 其中R2和R3表示烃基基团,一般为烷基基团,通常为小的烷基基团,如甲基、乙基或丙基;

[0204] q表示1至40的整数,通常为1至10的整数;

[0205] w表示1至40的整数,通常为1至10的整数;

[0206] p表示1至40的整数,一般为5至10的整数;

[0207] y表示1至40的整数,一般为5至10的整数;

[0208] Q、z、R、u和v如以上所定义。

[0209] 通常,包含硅氧烷的化合物具有式Jiii的结构:

[0210] HO-(CH(R<sub>1</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-(OSi(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-O-Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH(R<sub>1</sub>))<sub>y</sub>-OH

[0211] 其中,每个R<sub>1</sub>基团为烷基基团,通常为小的烷基基团。

[0212] 适合的化合物可得自Siltech Corporation,商品名称为Silsurf。Silsurf(Silsurf 2510是一个实例)具有以上的式Jiii,其中每个R1基团表示甲基基团,z为25,p为10且y为10。

[0213] 供选择地,p、q、w和y均表示零。在这样的实施方案中,包含硅氧烷的化合物不包括PEG部分,而反应物混合物一般包含分开的PEG化合物。

[0214] 一般地,包含硅氧烷的化合物的数均分子量为500至5000,适合地为500至3500,通常为800至3000。

[0215] 通常,组合物包括1至5种包含硅氧烷的化合物,适合地为2至4种,更适合地为3种包含硅氧烷的化合物。

[0216] 根据一个实施方案,组合物包含多于一种的式J<sub>iii</sub>的包含硅氧烷的化合物。

[0217] 适合地,所有的包含硅氧烷的化合物各自的数均分子量小于5000,一般小于3000,通常小于1200,

[0218] 一般地,组合物包含第一包含硅氧烷的化合物,所述第一包含硅氧烷的化合物的数均分子量为600至900,适合地为700至850,更适合地为约800。

[0219] 通常,组合物包含第二包含硅氧烷的化合物,所述第二包含硅氧烷的化合物的数均分子量为800至1000,适合地为850至950,更适合地为约900。

[0220] 适合地,组合物包含第三包含硅氧烷的化合物,所述第三包含硅氧烷的化合物的数均分子量为900至1100,适合地为950至1050,更适合地为约1000。

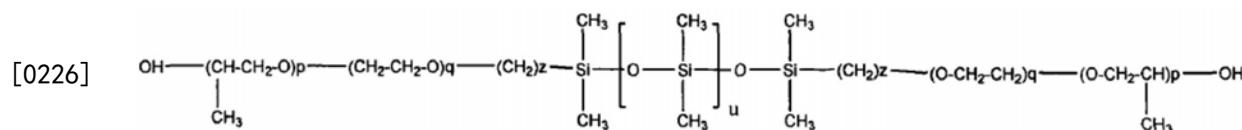
[0221] 根据进一步的实施方案,所使用的所有的包含硅氧烷的化合物各自的数均分子量为小于1000至5000,通常为1500至3000。

[0222] 一般地,组合物包含第一包含硅氧烷的化合物,所述第一包含硅氧烷的化合物的数均分子量为1700至2000,适合地为1800至1900,更适合地为约1850至1900。

[0223] 通常,组合物包含第二包含硅氧烷的化合物,所述第二包含硅氧烷的化合物的数均分子量为1900至2100,适合地为1950至2050,更适合地为约2000。

[0224] 适合地,组合物包含第三包含硅氧烷的化合物,所述第三包含硅氧烷的化合物的数均分子量为2800至3200,适合地为2900至3100,更适合地为约3000。

[0225] 根据一个实施方案,包含硅氧烷的化合物或其中一种具有式B的结构:



[0227] 其中:

[0228] p表示1至40的整数;

[0229] q表示0至40的整数;

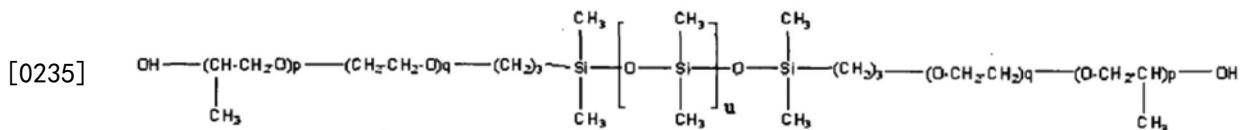
[0230] z为1至50的整数,一般为1至10的整数,适合地为1至3的整数;和

[0231] u为1至100的整数,适合地为10至40的整数,通常为1至10的整数。

[0232] 供选择地,包含硅氧烷的化合物可以具有以上结构,其中(0-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>))基团与(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)基团交换位置。

[0233] 根据一个实施方案,包含硅氧烷的化合物具有式B,其中,p和q为0。在这样的实施方案中,包含硅氧烷的化合物不包括PEG部分,并且反应物混合物一般包括分开的PEG化合物。

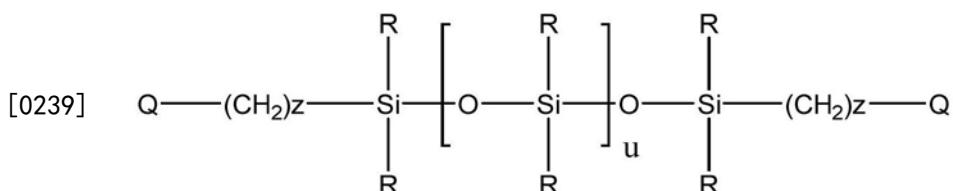
[0234] 有利地,一种或多种包含硅氧烷的化合物具有式Bi的结构:



[0236] 其中p和q独立地表示1至10的整数。

[0237] 适合地,反应物混合物包含一至五种式B的包含硅氧烷的化合物,适合地包含一至三种式Bi的包含硅氧烷的化合物。

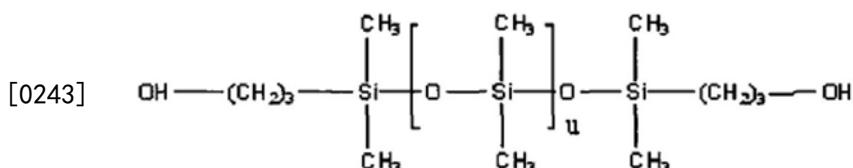
[0238] 供选择地或另外地,包含硅氧烷的化合物或其中一种可以具有式C的结构:



[0240] 其中z和v独立地表示1至50的整数,一般为1至10的整数,适合地1至3的整数;和

[0241] u表示1至100的整数,适合地为10至40的整数,通常为1至10的整数。

[0242] 有利地,一种或多种包含硅氧烷的化合物具有式Ci的结构:



[0244] 其中u表示1至100的整数,适合地为10至40的整数,通常为1至10的整数。

[0245] 适合地,反应物混合物包含一种式C的包含硅氧烷的化合物,和一种至三种式B的包含硅氧烷的化合物。

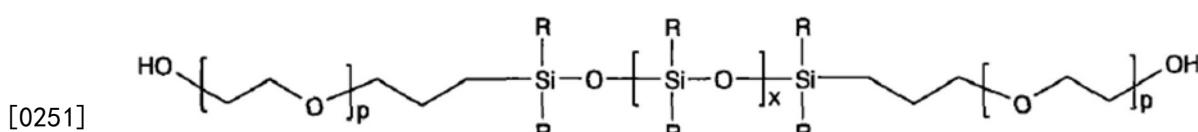
[0246] 一般地,包含硅氧烷的化合物的分子量为500至10000,通常为1000至7000。

[0247] 通常,包含硅氧烷的化合物的烷基基团是小的烷基基团。根据一个实施方案,包含硅氧烷的化合物是聚二烷基硅氧烷二醇,通常为聚二甲基硅氧烷二醇。

[0248] 一般地,包含硅氧烷的化合物的非-硅氧烷含量为10至60wt %或更多。

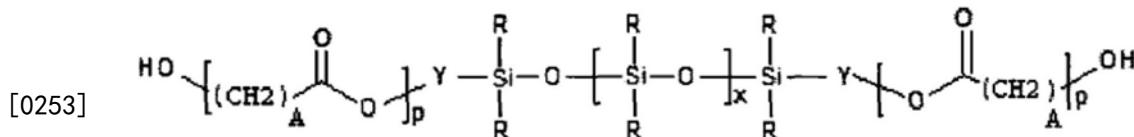
[0249] 除了式A的包含硅氧烷的化合物以外,反应物混合物还可以包含一种或多种另外的包含硅氧烷的化合物,特别是一种或多种二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段/接枝共聚物、环氧乙烷-二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段聚合物和聚二甲基硅氧烷二醇(单)封端的化合物。

[0250] 根据一个实施方案,除了式J的包含硅氧烷的化合物以外,反应物混合物还包含一种或多种式V或VI的化合物:



式 V

[0252] 其中R为烷基,p为1至110的整数且x为1至324的整数。



式 VI

[0254] 其中R表示小的烷基基团,通常为甲基,Y表示烷基基团,p为1至110的整数,x为1至324的整数且A为1至25的整数。

[0255] 式I的包含硅氧烷的化合物

[0256] 根据一个实施方案,本发明的聚氨酯干凝胶包含式I的化合物,和/或由包含式I的包含硅氧烷的化合物的混合物制备:

[0257]  $\text{Si(A)}_2(Y)-0-[Si(Y)_2-0]_J-[Si(X)(Y)-0]_K-[Si(Y)_2-0]_L-\text{Si(A)}_2(Y)$

[0258] 其中每个A基团独立地表示任选取代的烃基基团,通常为小的、任选取代的烷基、芳基或烷氧基基团,一般为小的烷基基团(即,甲基、乙基、丙基、丁基等)或乙酰氧基基团;

[0259] X表示包含醚的烃基基团,

[0260] 每个Y基团独立地表示X基团(如上所定义的),或A基团(如上所定义的),

[0261] J表示0至100的整数,一般为0至50的整数,

[0262] K表示1至100的整数,一般为1至50的整数,

[0263] L表示0至100的整数,一般为0至50的整数。

[0264] X基团可以包含重复的 $-(\text{CH}_2)_m-0-$ 单元,其中m通常表示1至50的整数,适合地为1至20的整数,一般为1至10的整数。适合地,X表示PEG基团,其可以包含小的烷基基团,如丙基基团,以将PEG基团连接到硅氧烷骨架。

[0265] X基团可以使用能够参与到用于固化聚氨酯干凝胶的聚合反应中的官能团封端。适合的官能团包括COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR和/或NCO官能团(其中R表示烷基基团)。一般地,X用OH或NH<sub>2</sub>基团,通常OH基团封端。

[0266] 根据一个实施方案,X基团包含末端羟基基团。可选地,末端羟基基团可以例如使用小的烷基基团,通常为甲基封端。像这样,X基团可以包含末端醚基团。

[0267] 一般地,至少95%的式I的A基团独立地表示任选取代的小的烷基基团(即,甲基、乙基、丙基、丁基等);通常为至少99%;适合地,所有的式I的A基团表示任选取代的小的烷基基团。

[0268] 根据一个实施方案,Y表示A。

[0269] 供选择地,一些或所有Y基团均表示X。

[0270] 一般地,式I的化合物包含1至3个包含醚的烃基基团,也就是说0至2个Y基团表示X。适合地,式I的化合物包含1或2个包含醚的烃基基团。

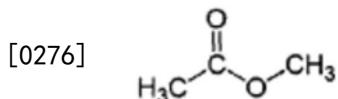
[0271] 根据一个实施方案,式I的包含硅氧烷的化合物具有式II的结构:

[0272]  $\text{Si(A)}_3-0-[Si(A)_2-0]_J-[Si(X)(A)-0]_K-\text{Si(A)}_3$

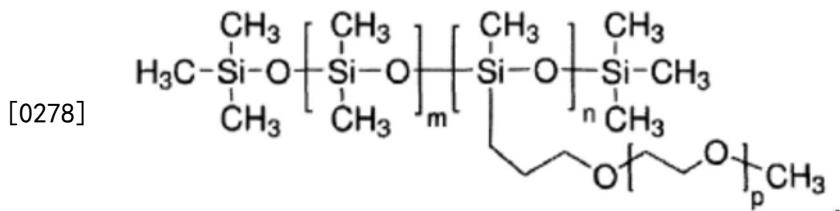
[0273] 其中A、X、J、K和L如以上所定义。

[0274] 一般地,每个A基团表示小的烷基基团,特别是甲基、乙基或丙基。

[0275] 供选择地,每个A基团可以表示乙酰氧基基团:



[0277] 根据一个实施方案,式I的包含硅氧烷的化合物具有下述结构:



[0279] 根据一个实施方案,式I的包含硅氧烷的化合物的数均分子量为100至7000,适合地为300至1000,通常为500至700,一般为约600。

[0280] 适合的具有式I结构的包含硅氧烷的单体以商品名称DBE 712,封端的“(二甲基硅氧烷)-(环氧乙烷)嵌段共聚物”销售,并且可以购自Gelest Incorporated。

[0281] 通常,组合物包含1至5种根据式I的包含硅氧烷的化合物,适合地包含1至3种,更适合地包含1种根据式I的包含硅氧烷的化合物。

[0282] 适合地,所有的根据式I的包含硅氧烷的化合物各自的数均分子量为100至1500。

[0283] 一般地,包含硅氧烷的单体化合物的硅氧烷百分比含量为10至50wt%,一般为20至40wt%。

[0284] 聚乙二醇

[0285] 本发明可以涉及使用至少一种聚(乙二醇)(PEG)化合物。

[0286] 适合地,聚乙二醇的分子量为约200至约20,000,更适合地为约500至约8000,甚至更适合地为约600至约3500。

[0287] 供选择地或另外地,聚(乙二醇)化合物的数均分子量可以为约500至约8000,适合地为约4000至约8000。

[0288] 各种分子量的聚乙二醇可商购获得,并且可以用于提供本发明的聚合物材料。也可以使用两种或更多种不同分子量的聚乙二醇的共混物。

[0289] 根据一个实施方案,使用超过一种的不同分子量的聚乙二醇。通常,用于形成本发明的聚合物的聚乙二醇(或多种聚乙二醇)的分子量小于8000,一般为小于4000。适合地,用于形成本发明的聚合物的聚乙二醇(或多种聚乙二醇)的分子量为约100至约6000,一般为约200至约3500。

[0290] 反应物混合物可以包含通常其数均分子量小于1000的低分子量的PEG化合物,和通常其数均分子量超过5000的高分子量PEG化合物。

[0291] 根据一个实施方案,本发明的反应物混合物包含数均分子量为4000至6500,一般为5000至6000的第一PEG化合物,和数均分子量为100至500,一般为100至300,适合地为约200的第二PEG化合物。反应物混合物还可以包含一般地数均分子量为2500至4500,一般为3000至4000,适合地为3000至3500,通常为约3350的第三PEG化合物。

[0292] 在组合物中使用超过一种分子量的PEG化合物能够保持组合物的各种组分,包括包含硅氧烷的组分的相容性。

[0293] 最后,组合物中的相对较高分子量的PEG(即PEG 5000至6000)能够调整透镜的含

水量。这是在置于人体或动物体上或人体或动物体中的制造的制品的移动中发挥非常重要的属性，并且促进了穿戴者的舒适性。其次，在组合物中使用相对较高分子量的PEG化合物能够控制和调整材料的模量。

[0294] 在一个实施方案中，反应物混合物包含数均分子量分别为PEG 5500至6000(通常为PEG 5767)、PEG 100至300(通常为PEG 200)和PEG 3000至4000(通常为PEG 3350)的三种PEG化合物。

[0295] 一般而言，由于硅氧烷的更低的内聚能密度，硅氧烷水凝胶基透镜的强度比基于非硅氧烷水凝胶的那些更弱。而且，与交联聚合物相比，由线性硅氧烷水凝胶聚合物制备的透镜相对更弱。这是因为在线性聚合物中，强度主要来自分子间/分子内相互作用，其主要是源于相互作用基团之间的氢键，其比通过共价化学键获得的弱得多。这些相互作用基团包括在聚合物骨架中的尿烷片段。聚合物骨架中的尿烷片段越多，强度越高，因此在与异氰酸酯反应之后，使用更低分子量的PEG提供更多的尿烷片段，因此可以获得具有适当强度的透镜。但此外，高浓度的尿烷硬段可以关联以在软段基质中形成聚集(结构域)，其也可以在加工中变得更加自关联。这些现象可以引起在聚氨酯中的可检测的非均相形态，如果结构域尺寸变得比光的波长更大，那么导致在水合的聚合物中不透明。然而在本发明中，出人意料的是，尽管由于使更低分子量的PEG和异氰酸酯反应而出现的高浓度尿烷基团，但是未出现由于结构域的形成而引起的不透明。

[0296] 在组合物中使用具有超过一种分子量的PEG化合物能够保持组合物的各种组分，包括包含硅氧烷的组分的相容性。

[0297] 最后，组合物中的相对较高分子量的PEG(即PEG 3350)能够调整透镜的含水量。这是当置于眼睛上时，在透镜的移动中发挥非常重要的作用并且促进穿戴者舒适性的属性。其次，在组合物中使用相对较高分子量的PEG化合物能够控制和调整材料的模量。此外，组合物中的较高分子量的PEG赋予结晶度，结晶度在为所得的干凝胶提供强度中发挥重要作用。该属性可以在例如注射成型工艺中，为使透镜从给定的模具腔中脱模提供便利。

[0298] 此外，在本发明中使用数种包含硅氧烷的单体(即，具有不同PDMS部分的式J的化合物)提供了相容性，以及使得总体硅氧烷含量增加至生成具有希望的材料性能，适合地包括高DK的最终聚合物的水平。

[0299] 根据一个实施方案，PEG选自PEG 3350和PEG 2100。

[0300] 适合地，使用的聚乙二醇的量为反应物的约5至约80wt%，更适合地为反应物的约10至约70wt%，更适合地为约20至约60wt%，仍更适合地为约25至约50wt%。根据一个实施方案，使用的聚乙二醇的量为反应物的约10至约25wt%，适合地为约15至约25wt%或更多。

[0301] 在反应物混合物包含式J的包含硅氧烷的化合物的情况下，反应物混合物中PEG化合物的量可以为反应物混合物的30wt%或更少，通常为25wt%或更少，一般为15至约25wt%。

[0302] 一般而言，由于硅氧烷的更低的内聚能密度，硅氧烷水凝胶基透镜的强度比基于非硅氧烷水凝胶的那些更弱。而且，与交联聚合物相比，由线性硅氧烷水凝胶聚合物形成的制品相对更弱。这是因为在线性聚合物中，强度主要来自相互作用基团之间的氢键(其比化学键弱得多)。这些相互作用基团包括在聚合物骨架中的尿烷片段。聚合物骨架中的尿烷片段越多，强度越高，因此使用更低分子量的PEG在与异氰酸酯反应之后提供更多的尿烷片段，

因此可以实现具有适当强度的透镜。但此外，较高浓度的尿烷硬段可以关联，以在软段基质中形成聚集(结构域)，其也可以在工艺中变得更加自关联。这些现象造成在聚氨酯中的可检测的非均相形态，如果结构域尺寸变得比光的波长更大，则导致在水合的聚合物中不透明。然而在本发明中，出人意料的是，尽管由于使更低分子量的PEG和异氰酸酯反应而出现的高浓度尿烷基团，但是未出现由于结构域形成而导致的不透明。

[0303] 在组合物中使用具有超过一种分子量的PEG化合物可以是确保保持组合物的各种组分，包括包含硅氧烷的组分的相容性的一种方式。

[0304] 此外，本发明的反应物混合物提供了相容性以及使得总的硅氧烷含量出人意料地高，同时保持良好的透明度和透光性能。最终聚合物的相对高的硅氧烷含量使得聚合物具有希望的材料性能，通常包括眼睛健康所需要的相对高的DK。

[0305] 多官能化合物

[0306] 多官能化合物的平均官能度为至少二，一般为2.5或更多，通常为2.7或更多，适合地为3或更多，更适合地为3至4。一般地，多官能化合物的平均官能度为约3。

[0307] 根据一个实施方案，多官能化合物的数均分子量为1500或更小，通常为1000或更小；一般为500或更小。

[0308] 多官能化合物的分子量可以为90至1500；一般为90至1000；通常为90至700。一般地，多官能化合物的数均分子量小于300。

[0309] 多官能化合物包含超过两个能够在聚合中反应的官能团；通常，多官能化合物包含三个能够在聚合中反应的官能团。多官能化合物可以包含官能团，如羟基、异氰酸酯和胺。根据一个实施方案，多官能化合物包含以下类型的官能团中的一种或多种：COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>、NHR(其中R表示烷基基团，特别是小的烷基基团，适合地为甲基)和NCO。供选择地或另外地，能够与共反应物在聚合反应的条件下反应的任何其它基团。

[0310] 根据一个实施方案，多官能化合物包含异氰酸酯和/或羟基官能团；一般为羟基官能团。

[0311] 一般地，多官能化合物包含三个相同的官能团。

[0312] 一般地，多官能化合物包含三个羟基官能团。

[0313] 供选择地，多官能化合物可以包含不同官能团的混合物。

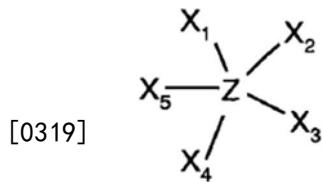
[0314] 常规交联剂可以用作多官能化合物，如烷烃(三醇、三硫醇、三胺、三酰胺、三羧酸)、烯烃(三醇、三硫醇、三胺、三酰胺、三羧酸)和/或炔烃(三醇、三硫醇、三胺、三酰胺、三羧酸)。

[0315] 适合的多官能化合物的实例包括但不限于烷烃三醇如己烷三醇(HT)、三羟甲基丙烷(TMP)、甘油和多官能的异氰酸酯，通常为三异氰酸酯。

[0316] 根据一个实施方案，多官能化合物为TMP。

[0317] 根据进一步的实施方案，多官能化合物为HT。

[0318] 多官能化合物可以具有式A：



### 式 A

[0320] 其中,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  和  $X_5$  中的至少三个各自独立地为  $\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{SH}$ 、 $\text{NHR}$  (其中 R 表示烷基基团, 特别是小的烷基基团, 适合地为甲基), 优选为  $\text{OH}-$  或  $\text{NH}_2-$  封端的基团, 并且  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  和  $X_5$  的剩余部分各自独立地为  $\text{H}$  或没有, 且  $Z$  为中央连接单元。通常,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  和  $X_5$  中的至少三个各自独立地为  $\text{OH}-$  或  $\text{NH}_2-$  封端的聚氧亚烷基基团。

[0321] 多元醇是包含连接到中央连接基团的、起始羟基基团的部分, 其一般地基本上是碳氢化合物。最终生成的中央连接部分  $Z$  一般没有活性氢原子, 即可以引发聚合反应的氢原子。 $Z$  可以包含对于与被聚合或共聚合的  $\text{NCO}$  基团或聚氧亚烷基链的反应为惰性的基团。一般地,  $Z$  基团的分子量为 1500 或更小。

[0322] 一般地, 多官能化合物的分子量为 90 至  $500 \text{ g mol}^{-1}$ , 通常为 90 至  $200 \text{ g mol}^{-1}$ 。

[0323] 根据一个实施方案, 多官能化合物为具有三个羟基官能团的多元醇。

[0324] 根据一个实施方案, 多官能化合物为多元醇, 如甘油、三甲基丙烷 (TMP) 或己烷三醇 (HT)。多元醇在环境温度下或略高于以上的温度下 (20 至 40°C) 一般是液体 (例如 HT) 或固体 (例如 TMP)。

[0325] 多官能化合物可以是三官能异氰酸酯。

[0326] 特别地, 本发明的聚合物组合物可以使用至少一种多-异氰酸酯, 即, 具有超过两个官能反应基团来制备。通常, 多-异氰酸酯是有机多-异氰酸酯。在这样的实施方案中, 多官能化合物一般为多-异氰酸酯。反应物混合物一般也包含二异氰酸酯化合物。

[0327] 多-异氰酸酯执行多个不同的功能。首先, 其充当二醇组分的偶联剂以生产软段。其次, 其充当偶联剂以生成富含尿烷的硬段。第三, 其充当软段和硬段的偶联剂, 以增加所得的聚合物的分子量。其还可以充当交联剂, 在这种情况下, 二异氰酸酯和多-异氰酸酯可以包含在反应物混合物中。

[0328] 用于在本发明的组合物中使用的适合的多-异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯的三官能三聚物 (异氰脲酸酯)、六亚甲基二异氰酸酯的三官能三聚物 (异氰脲酸酯) 和聚合的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0329] 更适合地, 多-异氰酸酯是脂肪族的。通常, 多-异氰酸酯在环境温度下是液体。

[0330] 可以使多异氰酸酯部分或完全封端并且通过使用热和/或化学刺激原位活化。适合的封端的异氰酸酯化合物可以由 Baxenden, 以商品名称 Triexene (参见例如, Triexene B1795 和 B 17960) 销售。

[0331] 根据一个实施方案, 多官能化合物的所有的官能团可以在形成反应物混合物之前封端。

[0332] 根据进一步的实施方案, 多官能化合物基团的一些官能团在形成反应物混合物之前封端。

[0333] 官能团可以使用阻止相关的官能团在活化官能团之前在一般用于形成本发明的

聚合物的反应条件下反应的任何适合的化合物封端。通常活化涉及将多官能化合物暴露于热和/或化学活化剂。一般地，封端的官能团通过热活化进行活化。

[0334] 一般地，使用的多-异氰酸酯的量为约0.04至约5wt%，适合地为约0.05至约3wt%。可以调整在任何给定组合物中的多-异氰酸酯的量以改性所得的聚氨酯组合物的性能/属性。

[0335] 一般地，多官能化合物的数均分子量为小于300，通常为小于250，适合地小于200。

[0336] 根据一个实施方案，多官能化合物可以包含硅氧烷。通常其可以包含至少一种硅氧基团。

[0337] 根据一个实施方案，多官能化合物可以是具有至少三个烃基取代基的烷基封端的硅氧烷，使用在用于聚合反应物混合物的反应条件下聚合的基团封端。一般地，烃基基团使用COOH、OH、SH、NH<sub>2</sub>或NCO或NCHR基团（其中R表示烷基，适合地为小的烷基基团），通常为OH或NH<sub>2</sub>基团，适合地为OH基团封端。

[0338] 根据一个实施方案，多官能化合物包含三个羟基、胺或异氰酸酯官能团。

[0339] 一般地，多官能化合物的非-硅氧烷含量为10至60wt%。

[0340] 一般地，多官能化合物的官能团（一般为羟基基团）与形成尿烷基团的异氰酸酯基团反应。多官能化合物的多官能性产生交联的或支化的聚合物基质。一般而言，所得的材料的交联密度的总体程度决定所得的材料的相关材料强度。

[0341] 一般地，用于形成本发明的聚合物的反应物混合物包含5wt%或更少的多官能化合物；通常为4wt%或更少；一般为3wt%或更少。根据一个实施方案，多官能化合物以反应物混合物的0.05至2wt%，一般为0.5至1.5wt%的量存在。

[0342] 根据一个实施方案，用于形成本发明的聚合物的反应物混合物包含2wt%或更少的多官能化合物。

[0343] 用于形成聚合物的反应物混合物一般包含0.5至2wt%的多官能化合物。

[0344] 用于形成本发明的聚合物的反应物混合物一般包含5wt%或更少的平均官能度超过2（通常具有3或4的官能度）的任意化合物。一般地，反应物混合物包含3wt%或更少的、平均官能度超过2的任意化合物；通常为2wt%或更少的平均官能度超过2的任意化合物。

[0345] 一般地，多官能化合物是反应物混合物中仅有的平均官能度大于2的物质。

[0346] 根据一个实施方案，多官能化合物可以表示各自可以具有相同或不同平均官能度的超过一种的化合物。

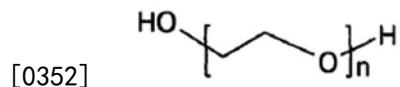
[0347] 一般地，本发明的模制制品具有的相关撕裂强度为至少5Pa，通常为7Pa或更高，适合地为8Pa或更高。通常，本发明的模制制品具有的相关DK为至少50巴并且通常具有的含水量为大于10wt%。

[0348] 在反应物混合物中引入多官能化合物在所得的聚合物中产生交联。一般而言，交联的热固性组合物在低于它们的熔融温度的温度下降解。在不引起组合物降解的情况下使得交联的、热固性组合物流动是不可能的，并且因此包含很大程度的交联的组合物不是热塑性的，并且不适合用于注射成型技术。本发明的聚氨酯组合物可以是热固性的或热塑性的。本发明的聚氨酯组合物可以是完全或部分交联的。

[0349] 一般地，本发明的聚氨酯组合物是部分交联的。

[0350] 扩链剂

[0351] 本发明的聚合物组合物可以使用至少一种扩链剂制备,所述扩链剂包含COOH、OH、SH和NH<sub>2</sub>端基中的一种或多种,一般为至少一种二醇,特别地为至少一种式D的二醇,



D

[0353] 其中n为1至25的整数,适合地为2至25的整数,适合地为2至10的整数,更适合地为2至4的整数。在n是2或更大的情况下,二醇包含一个或多个醚基团。这样的醚基团的存在增加了所得的组合物的亲水性。

[0354] 在一个实施方案中,二醇是乙二醇(EG),即n是1,或二乙二醇(DEG)、即n是2。

[0355] 在一个实施方案中,二醇是三乙二醇(TEG),即n是3。有利地,源自TEG的组合物产生在完全水溶胀状态下显示高的透光率的可热形成的聚合物。

[0356] 在一个实施方案中,二醇是PEG化合物,适合地,其分子量为500或更小,适合地为100至300,一般为约200。这样的PEG化合物类似于四乙二醇(TTEG),即n是4。

[0357] 通常,反应物混合物包含2至约20wt%的扩链剂,一般地为反应物的约2至约15wt%。

[0358] 一般地,使用的扩链剂的量为反应物的2至约15wt%,更适合地反应物的约2至约13wt%。

[0359] 在二醇是EG的情况下,其可以使用的量为反应物的约2至约10wt%,一般为反应物的约2至约6wt%。

[0360] 在二醇是DEG的情况下,其可以使用的量为反应物的约5至约20wt%,一般为反应物的约10至约16wt%。

[0361] 在二醇是TEG的情况下,其可以使用的量为反应物的约8至约45wt%,一般为反应物的约14至约30wt%,通常为反应物的约15至约25wt%。

[0362] 在二醇是TTEG的情况下,其可以使用的量为反应物的约1至20wt%,一般为反应物的约2至约13wt%。

[0363] 根据一个实施方案,反应物混合物可以包含超过一种的扩链剂化合物。

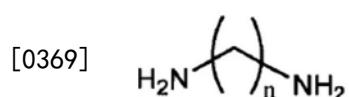
[0364] 适合地,扩链剂是烷二醇或三醇化合物。烷二醇的烷烃基团可以适合地具有2至10个碳原子,一般为2至5个碳原子的碳骨架。

[0365] 根据一个实施方案,反应物混合物包含丁二醇化合物。

[0366] 在反应物混合物包含烷二醇化合物的情况下,其可以存在的量为反应物混合物的1至10wt%,通常为1至5wt%。

[0367] 反应物混合物可以包含胺封端的扩链剂。这特别适合于促进在所得的聚合物中产生脲基。在反应物混合物中引入胺封端的扩链剂可以增加所得的聚合物中的氢键水平。所得的聚合物中的共价交联的水平可以相应地降低。

[0368] 适合地,胺封端的扩链剂可以具有下述结构:



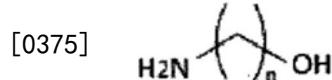
[0370] 其中n表示2至50的整数,一般为2至20的整数,通常为2至12的整数。

[0371] 根据一个实施方案,胺封端的扩链剂是乙二胺。在以上的结构中,一个NH<sub>2</sub>基团可以使用其它官能团例如,OH基团替代,如在单乙醇胺中。

[0372] 供选择地或另外地,胺封端的扩链剂可以是胺封端的聚(乙二醇)或胺封端的聚(丙二醇)化合物。

[0373] 根据一个实施方案,扩链剂可以包含两种不同的端基,例如一个胺基和一个羟基基团。

[0374] 扩链剂可以具有以下结构:



[0376] 其中n表示2至50的整数,一般为2至20的整数,通常为2至12的整数。

[0377] 给定组合物中的二醇的比例也可以影响材料的性能。二醇与NCO基团(例如Desmodur W)反应以在所得的聚合物基质内形成“硬”嵌段,所述“硬”嵌段可以向材料提供强度(拉伸性能)。因此,本领域技术人员认识到可以调整给定二醇的比例,以便很好地调整所得的材料的拉伸性能和其它性能。

[0378] 另外的组分

[0379] 在一个实施方案中,组合物进一步包含包含一种或多种抗氧化剂。适合的抗氧化剂包括一般用于聚氨酯的那些。特别提及的是可以由聚硅氧烷尿烷制成,包括BHA(丁基羟基苯甲醚)、BHT(丁基羟基甲苯)和抗坏血酸等。适合地,抗氧化剂是BHA。

[0380] 适合地,在给定的组合物中,使用的抗氧化剂的量为反应物的约0.01至约10wt%,更适合地为约0.1至约5wt%,甚至更适合地为反应物的约0.2至约1wt%。

[0381] 根据本发明的一个实施方案,抗氧化剂以反应物的约1.0至约3.0wt%的量存在。

[0382] 在本发明的一个实施方案中,组合物进一步包含包含一种或多种另外的组分,如模量改性剂、增塑剂、润湿剂、润滑剂、加工助剂、降粘剂、相容性增强剂和/或聚合物基质结构改性剂。适合地,另外的组分以反应物的0至约20wt%,更适合地为约2.5至约10wt%,仍更适合地为约4至约6wt%的量存在。

[0383] 适合的模量改性剂包括改变聚氨酯的模量性能并且还可以改变透氧性性能的组分。在一个实施方案中,另外的组分是聚(乙二醇)二甲醚(PEGDME),其可以充当模量改性剂、增塑剂、润湿剂/润滑剂、加工助剂、降粘剂、相容性增强剂和聚合物基质结构改性剂。各种分子量(例如,250、500、1000、2000)的PEG DME可商购获得并且适合用于本发明。一般地,出于本发明的目的,PEG DME的分子量为1000(例如PEG DME-1000)。作为替代物,也可以使用聚乙二醇二丁醚。模量改性剂可以是具有聚氧基亚烷基基团并具有末端OCH<sub>3</sub>基团的PDMS基化合物,如式B的聚二烷基硅氧烷化合物。

[0384] 有利地,将PEG DME引入本发明的聚合物组合物中产生具有减少模量的透镜。通常,由本发明的聚合物组合物制备的透镜的模量为约0.1至约1.2MPa,一般为约0.3至约0.8MPa,适合地为约0.4至约0.5MPa。

[0385] 在一个实施方案中,本发明的组合物进一步包含一种或多种着色剂。通过举例的方式,一般用于接触透镜行业的适合的着色剂包括以下:苯磺酸、4-(4,5-二氢-4-((2-甲氧基-5-甲基-4-((2-(磺酰氧基)乙基)磺酰基)苯基)偶氮-3-甲基-5-氧代-1H-吡唑-1-基)、[2-萘磺酸,7-(乙酰氨基)-4-羟基-3-((4-((磺酰氧基乙基)磺酰基)苯基)偶氮)-]、[5-

((4,6-二氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基-4-羟基-3-((1-磺基-2-萘基)偶氮-2,7-萘二磺酸,三钠盐]、[铜,29H,31H-酞菁(2-)N<sub>29</sub>,N<sub>30</sub>,N<sub>31</sub>,N<sub>32</sub>)-,磺基((4((2-磺酰氧基)乙基)磺酰基)-苯基)氨基)磺酰基衍生物]和[2,7-萘磺酸,4-氨基-5-羟基-3,6-二((4((2-(磺酰氧基)乙基)磺酰基)苯基)偶氮)-四钠盐]。

[0386] 用于本发明的适合的着色剂包括酞菁颜料,如酞菁蓝和酞菁绿、铬-铝-钴氧化物、氧化铬,以及红色、黄色、棕色和黑色的各种铁氧化物、固美透紫(chromophtal violet)和chromophtal氧化绿。优选使用有机颜料,特别是酞菁颜料,更特别地为铜酞菁颜料,甚至更特别地铜酞菁蓝颜料(例如,染料索引颜料蓝15,索引号74160)。也可以引入避光剂,如二氧化钛。对于某些应用,可以使用颜色的混合物以更好地模拟天然虹膜外观。

[0387] 在一个实施方案中,着色剂是处理着色(handling tint),如活性蓝4。

[0388] 一般地,着色剂的重量百分比是约0.0001%至约0.08%,更适合地为0.0001%至约0.05%。在一个实施方案中,着色剂以约0.005至0.08wt%的量存在。在一个实施方案中,着色剂的重量百分比为反应物的约0.0001%至约0.04%,一般为约0.0001%至约0.03wt%。

[0389] 在一个实施方案中,本发明的组合物进一步包含一种或多种UV阻断剂或UV吸收剂。UV吸收剂可以为,例如,在约320-380纳米的UV-A范围内展现相对高的吸收值,但在约380nm以上为相对透明的强UV吸收剂。一般地,UV阻断剂为可商购获得的UV阻断剂,如AEHB(丙烯酰氧基乙氧基羟基二苯甲酮;C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>)。

[0390] 一般来说,UV吸收剂如果存在的话,以反应物的约0.5wt%至约1.5wt%或更多的量提供。一般地,组合物包含反应物的约0.6wt%至约1.0wt%UV吸收剂,更适合地为约1.0wt%。

[0391] 着色剂和/或UV阻断剂可以在通过注射/压铸模法形成透镜之后,在聚合之后的透镜水合阶段装进透镜中。供选择地,添加剂(例如着色剂、UV阻断剂和其它)可以与熔融聚合物混合并在粒化之前挤出。

[0392] 具体组合物

[0393] 根据一个实施方案,提供了由混合物制备的聚氨酯干凝胶,所述混合物包含:

[0394] (a) 至少一种分子量为1500至3500的聚乙二醇;

[0395] (b) 至少一种二异氰酸酯,适合地为己烷二异氰酸酯;

[0396] (c) 至少一种式J的包含硅氧烷的化合物,通常为一至三种式B的包含硅氧烷的化合物;

[0397] (d) 至少一种式D的二醇,

[0398] 其中使聚乙二醇、二异氰酸酯、包含硅氧烷的化合物和二醇在基本上无水的条件下反应。

[0399] 根据进一步的实施方案,提供了由混合物制备的聚氨酯干凝胶,所述混合物包含:

[0400] (a) 至少一种分子量为1000至6000,一般为2000至2200,通常为2050至2150的聚乙二醇;

[0401] (b) 至少一种二异氰酸酯,适合地为己烷二异氰酸酯;

[0402] (c) 至少一种式J的包含硅氧烷的化合物,适合地为一至三种式B的包含硅氧烷的化合物;

- [0403] (d) 至少一种式D的二醇,通常其中n是3至4的整数,
- [0404] (e) 任选地,催化剂,例如DBTDL
- [0405] 其中使聚乙二醇、二异氰酸酯、包含硅氧烷的化合物和二醇在基本上无水的条件下反应。
- [0406] 根据一个实施方案,提供了由混合物制备的聚氨酯干凝胶,所述混合物包含:
- [0407] a) 至少一种式J的包含硅氧烷的单体;
- [0408] b) 至少一种PEG化合物,特别是高分子量PEG化合物(一般数均分子量为5000至7000),和第二PEG化合物,通常数均分子量为3000至4000;
- [0409] c) 任选地至少一种式I的包含硅氧烷的化合物,一般为式II的包含硅氧烷的化合物;
- [0410] d) 数均分子量为1500或更小的多官能化合物,一般为三醇,如TMP或HT,通常为TMP;
- [0411] e) 至少一种扩链剂,通常为二醇,一般为低分子量PEG化合物(一般数均分子量为100至500);
- [0412] f) 至少一种二异氰酸酯,适合地为二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(DMDI);
- [0413] 其中使反应物混合物的组分在基本上无水的条件下反应以使之固化,其中式I的包含硅氧烷的化合物包含在反应物混合物中和/或在固化后添加。
- [0414] 用于形成本发明的示例性组合物的反应物混合物包含:
- [0415] a. 25至50wt%的至少一种二异氰酸酯,适合地为二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(DMDI);
- [0416] b. 40至60wt%的至少一种式J的包含硅氧烷的单体;
- [0417] c. 10至20wt%的低分子量PEG化合物(一般数均分子量为100至500);
- [0418] d. 1至10wt%的高分子量PEG化合物(一般数均分子量为5000至7000);
- [0419] e. 0至5wt%的第三PEG化合物(一般数均分子量为3000至4000);
- [0420] f. 任选地2至20wt%,一般为15至20wt%的至少一种式I的包含硅氧烷的化合物,一般为式II的包含硅氧烷的化合物;
- [0421] g. 0.5至2wt%的多官能化合物,一般为三醇,如TMP或HT;
- [0422] h. 0.5至5wt%的至少一种扩链剂,通常为二醇;
- [0423] i. 0至0.5wt%的催化剂
- [0424] 其中使反应物混合物的组分在基本上无水的条件下反应以使之固化,其中式I的包含硅氧烷的化合物包含在反应物混合物中和/或在固化之后加入。其中式I的包含硅氧烷的化合物仅在固化之后加入,其加入的量为聚氨酯组合物的2至20wt%。
- [0425] 根据一个实施方案,所得的组合物具有相对低的硅氧烷含量,一般为0.2至1wt%。在这样的实施方案中,用于形成本发明的示例性组合物的反应物混合物包含:
- [0426] a. 20至30wt%的至少一种二异氰酸酯,适合地为二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(DMDI);
- [0427] b. 0.5至2wt%的至少一种式J的包含硅氧烷的单体;
- [0428] c. 20至40wt%的第一PEG化合物(一般数均分子量为5000至7000);
- [0429] d. 20至40wt%的第二PEG化合物(一般数均分子量为3000至5000);

- [0430] e. 5至15wt%的至少一种扩链剂,通常为二醇;
- [0431] f. 0.5至2wt%的多官能化合物,一般为三醇,如TMP或HT;
- [0432] g. 0至0.5wt%的催化剂。
- [0433] 根据一个实施方案,所得的组合物具有相对高的硅氧烷含量,一般为30至40wt%。在这样的实施方案中,用于形成本发明的示例性组合物的反应物混合物包含:
- [0434] a. 10至20wt%的至少一种二异氰酸酯,适合地为Desmodur W或二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(DMDI);
- [0435] b. 50至70wt%的至少一种式J的包含硅氧烷的单体;
- [0436] c. 5至15wt%的第一PEG化合物(一般数均分子量为3000至5000);
- [0437] d. 1至10wt%的第二PEG化合物(一般数均分子量为1000至3000);
- [0438] e. 1至5wt%的至少一种扩链剂,通常为二醇,如数均分子量为100至300的PEG化合物;
- [0439] f. 0至2wt%的多官能化合物,一般为三醇如TMP或HT;
- [0440] g. 0至0.5wt%的催化剂。
- [0441] 一般地,其中在以上任意的反应物混合物中列出的组分组成反应物混合物的100wt%。
- [0442] 供选择地,以上列出的组分可以组成反应物混合物的高达90wt%,剩余的反应物混合物由如本文所述的另外的组分组成。
- [0443] 在另一个实施方案中,含有羟基的反应物(包括催化剂)可以共同脱水并使得与异氰酸酯在基本上无水的条件下反应。
- [0444] 在另一个实施方案中,制造方法可以按比例扩大并且可以使用双螺杆挤出方法,其中可以制备如以上详细说明的脱水的含有羟基的反应物以与含有异氰酸酯的化合物反应。
- [0445] 方法
- [0446] 本发明的另一方面涉及用于制备聚氨酯干凝胶的方法,所述方法包括:
- [0447] (i) 制备如上所详细说明的反应混合物;和
- [0448] (ii) 使在步骤(i)中形成的混合物在基本上无水的条件下反应以形成聚氨酯干凝胶。
- [0449] 一般地,然后加工聚氨酯干凝胶以形成模制制品如接触透镜。适合的加工技术包括铸塑成形、注射成型、压铸模法、旋转铸塑成形和车床加工。此外,可以制备聚合物材料的片材并且可以将装置穿孔。材料的片材可以通过压缩两个板(例如Teflon板)之间的热塑性材料来制备,并且也可以由有机溶剂中的材料的溶液制备。在后者情况下,溶剂将需要被蒸发。
- [0450] 有利地,本发明的方法包括,在不添加水作为反应物的情况下,使反应物在基本上无水的条件下反应以形成聚氨酯干凝胶。这生成基本上无脲基的聚氨酯骨架,与本领域已知的方法相反。水的缺乏(尽可能的)阻止了脲基的任何显著形成,所述脲基的任何显著形成可以引起溶胀水模量增加至对于接触透镜而言不理想的程度。
- [0451] 如本文所使用,术语“基本上无水的”是指其中水的量足够低从而产生基本上无脲基的聚氨酯骨架的条件。

[0452] 通常,反应在实际上可得到的水尽可能少的情况下进行。一般地,反应在实际上可得到的水尽可能少的情况下进行。适合地,反应混合物中水的量小于约0.3%,更适合地小于约0.1%,甚至更适合地小于约0.05%。

[0453] 本发明的进一步方面涉及通过上述方法可得到的聚氨酯干凝胶。

[0454] 本发明的另一方面涉及用于制备聚氨酯水凝胶的方法,所述方法包括,制备如上所述的聚氨酯干凝胶,和使用水介质使聚氨酯干凝胶水合以形成聚氨酯水凝胶。

[0455] 本发明的又一方面涉及通过上述方法可得到的聚氨酯水凝胶。

[0456] 在一个优选的实施方案中,将催化剂添加到反应混合物中。适合的催化剂(以及关于适当量的指导)如上所述。在一个高度优选的实施方案中,催化剂是二月桂酸二丁基锡(DBTDL)。

[0457] 如上所述的另外的组分,如模量改性剂、增塑剂、润湿剂、润滑剂、加工助剂、降粘剂、着色剂、相容性增强剂和/或聚合物基质结构改性剂也可以存在于反应混合物中。

[0458] 如上所提及的,聚合反应在基本上无水的条件下进行。一般地,反应物在真空下脱水以尽可能降低含水量。适合地,反应物(例如,二醇组分和PEG组分)使用旋转蒸发器在升高的温度下在真空下脱水。通常,反应物在至少80°C,更适合地为至少95°C的温度下在真空下脱水。一般地,反应物在升高的温度下在真空下脱水至少1小时,通常为至少2小时,适合地为至少4小时或更长。在该脱水步骤之后,如通过卡尔·费歇尔法测量的,反应物的含水量通常<0.050%,适合地<0.035%。水合过程的条件和时机将取决于使用的设备和要脱水的材料的重量,一般地,更多的材料将花费更长的时间脱水。任选地,其它方法,例如冷冻干燥等也可以用于脱水。

[0459] 在一个优选的实施方案中,将脱水的二羟基反应物(和任选地抗氧化剂和/或增塑剂)添加至烧杯中并搅拌。将烧杯置于具有循环的无氧气的干燥氮气的炉中。适合地,然后将需要量的催化剂(例如二月桂酸二丁基锡)添加至混合物中并且使用卡尔·费歇尔滴定来测定水分含量。通常允许温度达到约73°C+-2°C。然后,将烧杯转移到通风橱中,充分搅拌内容物以得到均质混合物。然后,将需要量的二异氰酸酯(例如己烷二异氰酸酯)添加至混合物并搅拌直到清澈。然后,通常将混合物分配到用盖子密封的、预热的聚丙烯管中并在置于通风橱的炉中至完成反应。

[0460] 在一个优选的实施方案中,反应在约70°C至约120°C,更适合地为约80°C至约110°C的温度下发生。在一个高度优选的实施方案中,反应在约90°C至约100°C的温度下发生。

[0461] 适合地,使混合物反应约0.5至约24小时,更适合地为约3至约12小时。甚至更适合地,使混合物反应至少约5小时至约18小时,更适合地为约8小时。在所得的产品的FTIR光谱中,在2260cm<sup>-1</sup>下的NCO吸收带的消失表示反应完成。

[0462] 使得产品冷却至环境温度并脱模,如果需要,在冷却至降低温度之后脱模。

[0463] 适合地,从炉中移出产品并使之冷却至环境温度。

[0464] 在一个优选的实施方案中,在从模具中移出产品之前,将产品冷却至约-30°C至约-120°C的温度。

[0465] 任选地,在制冷器中冷却产品以脱模。

[0466] 将脱模的产品随后形成颗粒,适合地在环境温度下,产生适合于进料至注射成型机的颗粒。

[0467] 又一个方面涉及根据本发明的聚氨酯干凝胶或聚氨酯水凝胶在制备接触透镜中的用途。

[0468] 用于制备模制制品的方法

[0469] 本发明的另一方面涉及用于制备模制制品形式的聚氨酯干凝胶的方法,所述方法包括以下步骤:

[0470] (i) 制备如上所述的反应混合物;

[0471] (ii) 使步骤(i)中形成的反应混合物在基本上无水的条件下反应以形成聚氨酯干凝胶;和

[0472] (iii) 加工聚氨酯干凝胶以形成模制制品。

[0473] 一般地,通过注射成型(IM)技术,按照步骤(iii)加工聚氨酯干凝胶。

[0474] 供选择地,可以通过反应铸塑成形(RCM)技术,按照步骤(iii)加工聚氨酯干凝胶。

[0475] 在一个实施方案中,在步骤(ii)中形成的聚氨酯干凝胶通过研磨或形成丸粒被粒化(通常通过挤出和切短以形成适于注射成型的丸粒),和任选地在注射成型之前在真空下干燥。注射成型适合使用本领域普通技术人员所熟悉的常规注射成型装置(如BOY 50M)进行。

[0476] 本发明的进一步方面涉及用于制备模制制品形式的聚氨酯水凝胶的方法,所述方法包括,制备如上所述的模制制品形式的聚氨酯干凝胶,和使用水介质使所述模制制品水合以形成聚氨酯水凝胶。

[0477] 制造的制品

[0478] 本发明的另一方面涉及包含如上所述的聚合物的制造的制品。

[0479] 模制制品可以为用于在身体中或身体上使用的医疗装置。所述医疗装置可以是例如但决不限于尿路装置(包括尿路支架和导尿管)、眼部装置(包括接触透镜和眼内透镜摄像装置(*intra-ocular lens shooter device*))、眼内透镜、矫形外科装置、呼吸装置(包括气管内导管)、心血管装置、牙科装置、神经病学装置、胃肠道装置、听力装置、外科装置,包括外科手套、足部护理装置、伤口愈合装置、避孕套等,清血设备、血袋、血液管理导管(blood administration tubing)、体外膜氧合设备;透析和腹腔引流袋;尿收集袋;泌尿导管;伤口引流袋和管;肠内饲喂设备;鼻饲管;静脉内导管、滴注器、导管和溶液袋;总的肠外营养袋;血液透析管和导管;膜包装;手套;气管内导管(endotrachael tube);气管造口管;食管直接内窥管;加湿器;假眼;或无菌水袋和水管。

[0480] 根据一个实施方案,医疗装置是透镜,如接触透镜、导管或眼内透镜摄像装置。

[0481] 一般地,制造的制品是接触透镜形式。

[0482] 接触透镜必须是可透氧的以便透镜有利于正常的角膜代谢。一般地,使用本发明的聚合物组合物制备的接触透镜展现的DK值为至少60巴,通常为至少70,适合地为至少80巴,更适合地,透镜的DK为至少约85巴或更高。

[0483] 在过去,不可能获得具有良好透明度和透氧性以及超过40巴的相关的DK的PEG基热塑性材料。长期感觉需要用于接触透镜制造的材料,所述接触透镜具有高透氧性,因为已知这与良好的眼睛上的舒适性相关。然而,尽管许多尝试,但迄今证明这样的材料难以实现。

[0484] 由于使用以上所述组分的特定组合,能够获得比已知的用于接触透镜制造的热塑

性PEG基材料大得多的透氧性,同时保持透明度。特别地,申请人认为使用要求保护类型的包含硅氧烷的化合物具有特别的重要性。此外,使用一般分子量小于5000的PEG化合物还实现增加的亲水性和良好的透明度的益处。

[0485] 在一个优选的实施方案中,透镜的DK为约60至约90巴,更适合地为约70至约90巴或更多。

[0486] 接触透镜在可见光区必须能够透光以便在校正视力缺陷中有效地发挥作用。适合地,使用本发明的聚合物组合物制备的接触透镜展现的透光率为至少80%,一般为至少90%,通常为至少95%或97%。适合地,透光率是约90至约100%,更适合地约95至约100%,仍旧更适合地为100%。

[0487] 一般地,使用本发明的聚合物组合物制备的接触透镜展现约0.1至约1.50MPa,通常为约0.25至约0.75MPa的模量。

[0488] 接触透镜的模量在控制软性接触透镜的机械性能中起关键作用。此外,在眼睛上的(on-eye)性能受模量的直接影响。大于1.25MPa的值很可能引起角膜色素斑,而模量低于0.1MPa很可能导致处理性能差的透镜。

[0489] 出人意料地,尽管使用相对高含量的聚二甲基硅氧烷(PDMS)/硅氧烷,由本发明的材料形成的制造的物品的模量一般为0.25至0.75MPa。

[0490] 一般地,使用本发明的聚合物组合物制备的接触透镜的含水量为10至约90重量%,通常为约20至约80重量%,适合地为约25至约75重量%,更适合地为约30至约70重量%,仍更适合地为约30至约50重量%。

[0491] 透镜的平衡含水量是材料性能的函数并且在确定透镜的容量、机械和物理性能中起关键作用。水提供了传输氧的介质并且模量控制透镜在眼睛上的特性/性能。其还在当透镜在眼睛上时对移动时起重要作用,并且有利地,本发明的透镜提供了需要的最佳水平,即,-30wt%或更多。

[0492] 参考随附的表格,结合以下非限制性实例进一步描述本发明,其中:

[0493] 表4详细说明了由本发明的组合物形成的透镜在灭菌之后的稳定性和透明度;

[0494] 表5详细说明了由本发明的包含不同的式I的包含硅氧烷的化合物的组合物形成的透镜的接触角。

## 实施例

[0495] DBE C25表示环氧乙烷-二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段聚合物(上式VI),

[0496] Silmer OH表示如上所述的本发明的式C的化合物( $M_{wt}=1000$ ,可得自Siltech Corporation),

[0497] Silsurf 1010表示数均分子量为约800的式Bi的化合物,

[0498] Silsurf 1508表示数均分子量为约900的式Bi的化合物,

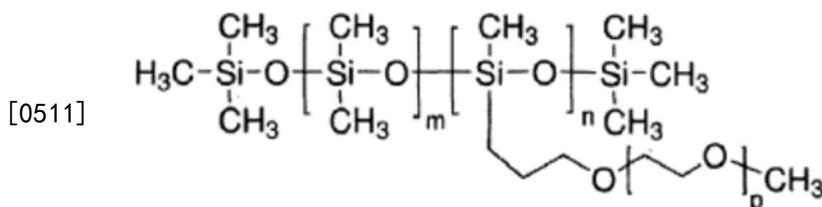
[0499] Silsurf 2510表示数均分子量为约1000的式Bi的化合物,

[0500] HDI表示六亚甲基二异氰酸酯,

[0501] DBTDL表示催化剂二月桂酸二丁基锡,BHA表示抗氧化剂丁基化的羟基苯甲醚,

[0502] PEG 200、PEG 600、PEG 2100、PEG 3350和PEG 6000表示数均分子量分别为约200、600、2100、3350和6000的聚(乙二醇)化合物,

- [0503] DBE 712用于指式I的“(二甲基硅氧烷)-(环氧乙烷)嵌段共聚物”，  
 [0504] PEGdme 1000用于指数均分子量为1000的聚(乙二醇)二甲醚化合物，  
 [0505] DES.W和DMDI用于指二异氰酸酯Desmodur W，  
 [0506] MDI用于指亚甲基二异氰酸酯，  
 [0507] TEG用于指三乙二醇，  
 [0508] TMP用于指三羟甲基丙烷，  
 [0509] 硅氧烷大分子单体1580用于指式V的化合物，  
 [0510] A008AC-UP表示具有下述结构,特别是其中一个或多个端基为乙酰基封端的包含硅氧烷的化合物:



- [0512] 对比例1:硅氧烷大分子单体1580的制备  
 [0513] 组分和实际重量定义如下:  
 [0514] • 氢化物封端的聚二甲基硅氧烷 (Aldrich 423785)  
 [0515] • 单烯丙基聚乙二醇 (聚乙二醇A500&A1100Clariant)  
 [0516] • 铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷复合物的二甲苯溶液, Pt-2% (Aldrich 479519) (铂催化剂)  
 [0517] 将20.050g的氢化物基封端的聚二甲基硅氧烷加入到三颈瓶中并置于油浴中。然后添加铂催化剂。当内容物的温度为50°C时,通过注射器针头,在五十分钟的时间内逐滴加入单烯丙基聚乙二醇A500 (34.527g),同时用磁力搅拌器搅拌烧瓶的内容物。反应混合物的温度升高至65°C并保持在65°C。在添加单烯丙基聚乙二醇之后,反应温度保持在65°C并使反应继续再进行2小时。在该时间之后,将烧瓶从油浴中提升出来并冷却至环境温度。  
 [0518] 对比例2:基于硅氧烷大分子单体1580制造PEG-Si IM聚合物的方法  
 [0519] 使聚(乙二醇)、PEG 6000 (Clariant) 在95°C下在真空下脱水四小时,并且通过端基分析来测定其数均分子量 ( $M_n$ )。分析提供了数均分子量,  $M_n = 6088$ 。类似地,测定了在以下表中显示的本文实施例中使用和参考的其它聚乙二醇的数均分子量。  
 [0520] 二乙二醇(DEG)、三乙二醇(TEG)、四乙二醇(TTEG) 和乙二醇(Aldrich) 通过卡尔·费歇尔法检查它们的水含量,并且如果含水量<0.035%,则认为这些材料基本上无水并且在不用进一步脱水的情况下使用,否则将这些材料使用旋转蒸发器,在真空下在95°C下脱水最少2小时。PEG 3350 ( $M_n = 3350$ ) ex Clariant在真空下在95°C下脱水4小时,或直到实现低水平的含水量,通常<0.050%。  
 [0521] 使用Mettler Toledo (AG 285) 分析天平,在称量舟中对BHA称重 (0.1836g) 并加入快速安装(quickfit) 的250ml烧瓶中,然后将硅氧烷大分子单体1580 (14.1421g) 加入相同的烧瓶中。塞住烧瓶并置于95°C的炉中15分钟以溶解BHA。将脱水的TEG (16.186g) 加入烧瓶并连接至旋转蒸发器,水浴温度为95°C并且使烧瓶的内容物脱气,小心旋转,最初给一转或两转,直到大部分气泡消失,然后充分旋转以在~5分钟内脱气。一旦脱气,通过注射器和细

针加入DBTDL (0.0576g) 并通过涡旋烧瓶的内容物来混合。将脱水的熔融PEG 3350 (30.48g) 加入烧瓶,使其再脱水~5分钟。最后,通过包含适当量的注射器将Desmodur W (33.316g) 加入烧瓶。塞上烧瓶并通过温和旋转烧瓶来混合内容物以减少气泡形成。

[0522] 然后,通过常规方法将该混合物分配到透镜模具中并封闭。将剩余材料分别分配到通过螺丝帽盖子覆盖的预热的聚丙烯杯中。将透镜模具和聚丙烯杯两者均置于95°C的炉中并反应5小时。所得的产品为铸塑模制透镜的形式,并且通过在30分钟时间内在-80°C的制冷器中冷却从聚丙烯杯脱模。将透镜直接置于含有盐水的玻璃小瓶中。

[0523] 这些透镜在水合24小时之后呈现透明,在550nm下的UV透过率>95%。透镜还用于确定模量。使用SG制粒机(ex Shini Plastic Technologies Inc.)将来自聚丙烯杯的产品制粒。将这些颗粒充入商业的制模机(Boy 50M)中并且使用标准透镜模具成型母部件。这些模制部件在水合时保持透明。

[0524] 颗粒还用于通过压铸模法制造少许透镜形状的物体。这些透镜样的物体用于确定材料的DK。

[0525] 这些结果证实了材料的热塑性。还测定了模制部件的含水量。

[0526] 对比例3

[0527] 使用与以上相同的方法制造这些组合物,不同之处是根据表1、2和3中给出的值改变反应物的量。

[0528] DBE821表示二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段/接枝共聚物(上式V)。

[0529] DBEC25表示环氧乙烷-二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段聚合物(上式VI)。

[0530] MCRC61表示具有以下结构的二醇(单)封端的聚二甲基硅氧烷:

[0531]  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5$

[0532] 表3中详细说明的所有组合物具有的相关DK小于40巴。仅实现了其中材料的硅氧烷含量小于5-6wt%的透明系统。对于表3中详细说明的所有组合物,在硅氧烷含量大于6wt%的情况下,体系是不透明的。

[0533] 实施例4

[0534] 使用与以上相同的方法制造这些组合物,不同之处是根据表4中给出的值改变反应物的量。

[0535] 出人意料地,由表4中详细说明的所有材料制成的物品均是透明的。

[0536] 实施例5

[0537] 形成如表J中详细说明的反应物混合物。

[0538] Silsurf 1010用于指式J的化合物

[0539] 反应物混合物具有的相关NCO:OH比为1.423:1。由组合物制成的接触透镜的性能在表K中详细说明。

[0540] 实施例6

[0541] 形成如表6中详细说明的反应物混合物。反应物混合物具有的相关NCO:OH比为1.423:1。由组合物制成的接触透镜的性能在表7中详细说明。

[0542] 实施例7

[0543] 形成如表8中详细说明的反应物混合物。反应物混合物具有的相关NCO:OH比为1.423:1。由组合物制成的接触透镜的性能在表9中详细说明。

[0544] 实施例8

[0545] 形成如表10中详细说明的反应物混合物。反应物混合物具有的相关NCO:OH比为1.423:1。

[0546] 实施例9

[0547] 形成如表11中详细说明的反应物混合物。反应物混合物具有的相关NCO:OH比为1.423:1。由组合物制成的接触透镜的性能在表12中详细说明。

[0548] 实施例10

[0549] 形成如表13中详细说明的反应物混合物。反应物混合物具有的相关NCO:OH比为1.10至1.40:1。由组合物制成的接触透镜的性能在表14中详细说明。

[0550] 实施例11

[0551] 形成如表15中详细说明的反应物混合物。反应物混合物具有的相关NCO:OH比为1.10至1.40:1。

[0552] 实施例12

[0553] 形成在表16至25中详细说明的组合物。形成在上表中详细说明的反应物混合物，然后与在下表中详细说明的组分混合，然后使用反应铸造成型技术成型。测试了由不同组合物制成的接触透镜的性能，结果汇总在表26中。

[0554] 实施例13

[0555] 形成表X中详细说明的反应物混合物。加入根据式I的、不同量的包含硅氧烷的化合物以形成六种不同的组合物。由六种不同组合物制成的接触透镜的性能在表Y中详细说明。

[0556] 评估了反应组合物的接触角。随着式I的包含硅氧烷的化合物的量增加，接触角降低。测试了所得的反应组合物的MVR。测试了由组合物制成的透镜的稳定性和透明度。

[0557] 使用不同的式I的包含硅氧烷的化合物形成表X的组合物。测试了所得的组合物的MVR。测试了由组合物制成的透镜的稳定性和透明度。评估了所得的组合物的接触角。

[0558] 含水量

[0559] 在测量透镜的干重和水合重量之后，通过以下方程计算含水量：

$$\text{含水量} (\%) = (\frac{W_{\text{水合透镜}} - W_{\text{干燥透镜}}}{W_{\text{水合透镜}}}) \times 100$$

[0561] 在分析天平上对去除过量的表面水分的五种含水透镜分别称重并且平均值取为 $W_{\text{水合透镜}}$ 。然后在75°C的炉中干燥透镜2小时，并再次分别称重。平均值取为 $W_{\text{干燥透镜}}$ 。

[0562] %透过率

[0563] 通过使用双光束紫外分光光度计(Jasco V530)，按照ISO 8599的指导测定%透过率。将透镜置于含有标准盐水溶液的比色皿中。将比色皿置于样品室中。将含有盐水的配对比色皿置于紫外分光光度计的参比室中，并在200-780nm之间记录作为百分比透过率的光谱。另外重复测试四次并且记录在550nm下平均值(%透过率)。

[0564] DK测量

[0565] 通过如下简述的极谱技术进行DK测量(即，透氧性)：

[0566] 十个透镜置于设置在35+/-0.5°C的Gallenkamp孵育器中24小时。通过Rehder ET-3电子测厚仪测量十个透镜中每一个的中心厚度(CT)并将这些透镜如下堆叠：单个透镜堆、两个透镜堆、三个透镜堆和四个透镜堆。每个堆的CT测量三次并计算各自的平均值，并将平

均值输入为方法特意开发的数据表格中。还将环境压力记录到数据表格中。将透镜堆再次置于设置在 $35+/-0.5^{\circ}\text{C}$ 和湿度>98%的孵育器中。

[0567] 将每个堆分别置于电极上(带8.7mm电极的Rehder透气性测试仪),确保在透镜和电极之间没有被捕获的气泡。当电流达到其最低点时,在数据表格的相关部分记录读数。对于所有堆,重复该测试。

[0568] 当没有氧能够穿过进入电极时,记录测量系统的暗电流读数(背景)并从所有测试材料电流值中减去该读数。分析数据时,考虑氧分压和使用的极谱传感器的表面积,并且最后矫正边缘效应。然后,绘制 $Dk/t_{corr}$ 与厚度(cm)的图,取最佳拟合斜率的倒数来表示透镜材料的渗透性(DK)。这些值在本文中被称为DK(Ocutech)。

[0569] 平行地进行以避免可能由于在不同实验室中和由不同操作者测试引起的任何差异。通过以上所述的方法,Ocutech测量了标准已知DK产品的DK值,并开发了校正图(已知的DK值对Ocutech测量的DK值)并且使用该图确定给定组合物的相应的DK调节的值。

[0570] 因此,可以在一些表中提供组合物的两个DK值(例如,表5、7、9)。

#### [0571] 模量数据

[0572] 使用具有Merlin软件的Instron 5842拉伸测试系统,通过拉伸测试,测量了根据本发明制备的接触透镜的模量数据。

[0573] 与标准/规则的相关性:ISO 9001:2008(质量标准:Par 7.6;IS013485:2003医疗装置指令:Par 7.6;FDA Part 820QS规则子部分G:检查、监测和测试设备的控制820.72。

#### [0574] 样品制备

[0575] 使用ET-3测厚仪获得每个透镜的厚度读数。将透镜平放在切割垫上并使用剃须刀片从平透镜的中心周围切割两个长块。将这些切割块放入样品碟中的盐水溶液中。用镊子将样品负载在夹具上,首先小心推进顶部夹具,然后是底部夹具。使用标刻度的游标卡尺将夹具之间的间隙设定为10mm。一旦设定,按下“重新设定GL”按钮以设定“标距长度”。一旦负载样品,将平衡负载设定为0.000N并使用控制台控制开始测试。

[0576] 在不脱离本发明的范围和精神的情况下,本发明的所述方面的各种修改和改变对于本领域技术人员而言是明显的。尽管已经结合具体优选的实施方案描述了本发明,但应当理解的是不应将要求保护的发明过度地限制于这样具体的实施方案。事实上,对于相关领域中的技术人员明显的是,实施本发明的所述方式的各种修改意图在以下权利要求的范围内。

表1. 基于硅氧烷大分子单体1580的PEG-Si IM组合物的比较例

[0577]

组合物	PEG6088 的重量 (g)	PEG3350 的重量 (g)	PEG1000 的重量 (g)	TEG的 重量 (g)	硅氧烷大分子 单体1580的重 量 (g)	Desmodur W 的重量 (g)	DBTDL的 重量 (g)	BHA的 重量 (g)	模量 (MPa)	DK (巴)	EWC (%)	水合样品 的视觉外观
1	20.000		7.9060	10.0074	15.778	0.0416	0.0576					不透明的
Wt% =	37.18		14.69	18.60	29.33	0.0773	0.10					
摩尔数 =	3.2851 $\times 10^{-3}$		0.0526	6.3337 $\times 10^{-3}$	0.0601							
3			30.33	13.56	14.1638	29.946	0.1000	0.1000				不透明的
Wt% =			34.39	15.37	16.05	33.95	0.11	0.11				
摩尔数 =			0.0303	8.9644 $\times 10^{-3}$	0.1141							

表2. 基于硅氧烷大分子单体DBE C25 (M wt=3500至4500 = ~4000 平均值) 的PEG -Si IM 组合物的比较例

组合物	PEG3350 的重量 (g)	PEG1000 的重量 (g)	PEG1500 的重量 (g)	PEG600 的重量 (g)	TEG的 重量 (g)	硅氧烷大分子 单体(DBEC25) 的重量 (g)	Desmodur W 的重量 (g)	DBTDL的 重量 (g)	BHA的 重量 (g)	RB4的 重量 (g)	PEG Dme 1000 (g)	EWC (%)	水合样品 的视觉外观
1			10.073	12.751	6.672	26.279	0.1671	0.5546					
Wt% =			17.83	22.57	11.80	46.51	0.29	0.98					
摩尔数 =			0.0167	0.0849	1.668x10 <sup>-3</sup>	0.1001							
5		10.0162		15.0408	8.1160	28.954	0.1976	0.6192					
Wt% =		15.91		23.89	12.89	46.00	0.31	0.98					
摩尔数 =		0.0100		0.1001	2.3x10 <sup>-3</sup>	0.1103							
9		5.02	5.1		10.3678	7.3770	19.313	0.1252	0.4006				廷德尔
Wt% =		10.52	10.69		21.73	15.46	40.48	0.26	0.84				
摩尔数 =		1.5x10 <sup>-3</sup>	5.1x10 <sup>-3</sup>		0.0690	1.84x10 <sup>-3</sup>	0.0735						

表3. PEG -Si IM组合物的比较例

组合物	PEG 600 (g)	PEG 1000 (g)	PEG 1500 (g)	PEG 2000 (g)	PEG 3350 (g)	PEG 5761 (g)	TEG (g)	PTM O 250 (g)	PTM O 650 (g)	DBE C25 (g)	Desmodur W (g)	Desmodur R- C61 (g)	MC R- C61 (g)	DBE 821 (g)	硅氧烷 (%)	水合时的 透明度	EWC (%)	Ocutec Ref
1	10.073						12.575			6.672	26.279			4.75		不透明的	31	1
2	10.020						25.041			6.673	48.276			2.93		透明的	22	2
3	5.118						18.784			3.363	35.074			2.12		透明的	4	3
4	10.016						15.040			8.116	28.954			5.17		不透明的	44	5
5	10.017						30.074			8.069	55.307			3.34		透明的	33	7
6		10.26					20.230			5.338	36.807			2.9		透明的	39	8
*7	25.43		4				25.04	69.06		36.90	129.38			5.0		透明的	47	10
*8		10.22					20.46			27.195	39.18			10.6		不透明的	47	SiHy3
*9			15.19				22.55			12.45				6.05		不透明的		SiHy19
10		10.38					20.03			8.00	10.69	41.32		5.32		透明的		SiHy22
*11							17.51	7.61		24.34	36.80			11.0		不透明的		SiHy26
*12							20.03							3.47		不透明的	53	SiHy34P
*13							19.99	10.42						24.98	4.8	不透明的	72	SiHy52B

\*PEG dme 1000以2 wt %在该组合物中使用  
 DBTDL在所有组合物中以0.1 wt %用作催化剂  
 DBE821 二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段/接枝共聚物  
 DBE C25 环氧乙烷-二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段聚合物  
 MCR C61 二甲醇(单) 封端的聚二甲基硅氧烷

## 说 明 书

表 4

组合物	原始材料												分析			
	PEG 200 (g)	PEG 2100 (g)	PEG 3350 (g)	TMP (g)	DGE C25 (g)	DGE 712 (g)	Silmer OH (g)	Silsurf (g)	Desmodur W (g)	HDI (g)	BHA (g)	DETDI (g)	PEG dme 1,000 (MPa)	模量 (MPa)	EWC (%)	DK (巴)
<b>1</b>	8.556						21.390	20.000		19.615		0.700	0.079			SHy313
Wt % =	12.30						30.75	28.75		28.20		1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	42.78						21.39	10.70		74.87						
<b>2</b>	8.556	2.099					21.390	20.000		20.870		0.696	0.069		10.6	SHy314
Wt % =	11.73	2.88					29.34	27.43		28.62		1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	42.78	1.00					21.39	10.70		75.86						
<b>3</b>	8.556	2.246		0.287			21.390	20.000		21.478		0.696	0.069		9.5	SHy315
Wt % =	11.57	3.04		0.39			28.92	27.04		29.04		1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	42.78	1.07		2.34			21.39	10.70		78.07						
<b>4</b>	3.209	5.615		0.144	10.695		10.695	10.000	10.695	11.489		0.696	0.069			SHy316
Wt % =	5.13	8.98		0.23	10.10		17.10	15.99	17.10	18.37		1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	16.04	2.67		1.07	2.67		10.70	5.35	5.35	43.85						
<b>5</b>	10.695	22.460		0.144			10.000	21.390	37.433		15.771	0.491	0.049			SHy317
Wt % =	9.07	19.05		0.12			8.49	18.54		31.75		13.38	1.00			
摩尔数 $\times 10^3$	53.48	10.70		1.07			5.35	10.70	12.48			93.76				SHy318
<b>6</b>	10.695	22.460		0.144			20.000	21.390	37.433		16.670	0.491	0.049			
Wt % =	8.30	17.44		0.11			15.53	16.61	29.06		12.94	1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	53.48	10.70		1.07			10.70	10.70	12.48		99.11					
<b>7</b>	5.000	26.250		0.671			20.000	45.000	37.500	50.435		0.928	0.093			SHy319
Wt % =	2.70	14.20		0.36			10.82	24.34	20.29	27.28		1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	25.00	12.50		5.00			25.00	50.00	75.00	192.50						SHy320
<b>8</b>	2.500	13.125		0.335			10.000	22.500	18.750			16.399	0.232	0.023		
Wt % =	2.99	15.70		0.40			11.96	26.91	22.43		19.61	1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	12.50	6.25		2.50			12.50	25.00	37.50		97.50					SHy321
<b>9</b>	2.500	13.125		0.335			10.000	22.500	18.750	25.545		0.232	0.023			
Wt % =	2.70	14.15		0.36			10.78	24.26	20.21	72.46		1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	12.50	6.25		2.50			12.50	25.00	37.50		97.50					SHy322
<b>10</b>	2.500	13.125		0.335			10.000	22.500	18.750			16.399	0.232	0.023		
Wt % =	2.99	15.70		0.40			11.96	26.91	22.43		19.61	1.00	0.10			
摩尔数 $\times 10^3$	12.50	6.25		2.50			12.50	25.00	37.50		97.50					SHy323
<b>11</b>	2.000	2.000		2.000			10.000	14.000	10.000			7.222	0.420	0.042		54.9
Wt % =	4.14	4.14		4.14			20.69	28.96	20.69			17.26	1.00	0.10		
摩尔数 $\times 10^3$	10.00	0.95		0.60			12.50	15.56	10.00		49.61					
<b>12</b>	2.000	2.000		4.000			10.000	14.000	10.000			8.866	0.349	0.035		30.9
Wt % =	3.93	3.93		7.86			19.66	27.52	19.66			17.43	1.00	0.10		
摩尔数 $\times 10^3$	10.00	0.95		1.19			12.50	15.56	10.00			52.71				SHy334
<b>13</b>	2.000	2.000		6.000			10.000	14.000	10.000			8.972	0.349	0.035		
Wt % =	3.78	3.78		11.33			18.88	26.43	18.88			16.94	1.00	0.10		
摩尔数 $\times 10^3$	10.00	0.95		1.79			12.50	15.56	10.00			53.34				

[0580]

[0581]

	<b>28</b>	1,000	2,000	1,241	7,500	10,000	5,000	4,512	3,110	0,031	
Wt % =	3.22	3.22	6.45	4.00	24.18	32.25	16.12	14.55	1.00	0.10	
摩尔数 $\times 10^3$	5.00	0.48	0.60		9.38	11.11	5.00	31.56			
<b>29</b>	1,000	2,000	1,861	7,500	10,000	5,000		4,512	0.310	0,031	
Wt % =	3.22	3.22	6.45	6.00	24.18	32.25	16.12	14.55	1.00	0.10	
摩尔数 $\times 10^3$	5.00	0.48	0.60		9.38	11.11	5.00	31.56			
<b>30</b>	2,000	4,000	1,000	15,000	20,000	10,000		9,024	0.620	0,062	
Wt % =	3.22	3.22	6.45		24.18	32.25	16.12	14.55	1.00	0.10	
摩尔数 $\times 10^3$	10.00	0.95	2.19		18.75	22.22	10.00	63.12			

使用的SiHY 313至SiHY 318的Mw值分别为1870、2000和3000。从SiHY319向前改变为Mn值为800、900和1000

[0582] 表5

[0583] 蒸汽灭菌

聚合物	高压灭菌器之前			高压灭菌器之后		
	直径	BC	CT	直径	BC	CT
SiHy 337E	14.45	9.1	0.115	14.55	9.05	0.101
SiHy 337F	14.7	9.15	0.120	14.7	9.45	0.105
SiHy 359	14.9	9.5	0.117	14.9	9.5	0.127

[0585] 紫外线灭菌

聚合物	PUV之前			PUV之后		
	直径	BC	CT	直径	BC	CT
SiHy 337E	14.5	9.05	0.113	14.6	9.05	0.115
SiHy 337F	14.6	9.25	0.111	14.6	9.45	0.122
SiHy 359	14.7	9.5	0.102	14.7	9.5	0.117

[0587] 在每种情况下,在灭菌之前和灭菌之后中心保持良好

表J

材料	*Mn	% Si	质量	摩尔数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	15	0.0089	24.3042	
Silsurf 1508	1761.66	54	20	0.0114	32.4055	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.2028	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2406	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2406	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4811	
HDI	168.2		8.718	0.0518	14.1253	
<b>DBTDL</b>	<b>0.100%</b>		<b>0.0617</b>			
<b>BHA</b>	<b>1.000%</b>		<b>0.6172</b>			
合计			61.718		<b>38.64</b>	

[0588]

表K详细说明了在表J中详细说明的组合物的性能

测量	结果
Dk (Ocutec) (巴)	64.5
Dk(调整过的)(巴)	92.1
Dk R <sup>2</sup>	0.99
模量(MPa)	1.12 +/- 0.3
撕裂强度(g/mm)	8.89
在550 nm下的紫外线透过率(%)	97.3 +/- 0.6
接触角(°)	90.6 +/- 4.7
水分含量(%)	40.09 +/- 1.8

- 在各个表格中提供的Mn值用于计算其中详细说明的组合物的组分。

表6

材料	Mn	% Si	质量	摩尔数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
<b>DBTDL</b>	<b>0.100%</b>		<b>0.0618</b>			
<b>DBE 712</b>	<b>15.000%</b>		<b>9.2688</b>			
合计			61.792		<b>38.60</b>	

[0589]

表7详细说明了表6的组合物的性能

测量	结果
Dk (Outec) (巴)	75.72
Dk(调整过的)(巴)	111.84
Dk R <sup>2</sup>	0.99
模量(MPa)	0.64 +/- 0.07
撕裂强度(g/mm)	8.89
在550 nm下的紫外线透过率(%)	96.91 +/- 0.55
接触角(°)	55.55 +/- 4.36
水分含量(%)	41.10 +/- 0.64

表8

材料	Mn	% Si	质量	摩尔数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
<b>DBTDL</b>	<b>0.100%</b>		<b>0.0618</b>			
<b>DBE 712</b>	<b>20.000%</b>		<b>12.3585</b>			
合计			61.792		<b>38.60</b>	

[0590]

表9详细说明了表7的组合物的性能

测量	结果
Dk (Octec) (巴)	78.10
Dk(调整过的)(巴)	116.09
Dk R <sup>2</sup>	0.98
模量(MPa)	0.78 +/- 0.13
撕裂强度(g/mm)	6.59
在550 nm下的紫外线透过率(%)	97.65 +/- 0.16
接触角(°)	52.97 +/- 2.41
水分含量(%)	41.64 +/- 0.65

表10

材料	Mn	% Si	质量	摩尔数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
DBTDL	0.100%		0.0618			
PEGdme						
1000	5-20%					
合计			61.792		38.60	

表11

材料	Mn	% Si	质量	摩尔数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
DBTDL	0.100%		0.0618			
A008AC-UP	5-20%					
合计			61.792		38.60	

表12详细说明了表11的组合物的性能

测量	结果
Dk (Octec) (巴)	56.36
Dk(调整过的)(巴)	78.32
Dk R <sup>2</sup>	0.99
模量(MPa)	0.57 +/- 0.15
撕裂强度(g/mm)	
在550 nm下的紫外线透过率(%)	97.54
接触角(°)	47.43 +/- 1.52
水分含量(%)	39.61 +/- 1.07

[0592]

表13

材料	Mn	% Si	质量	摩尔数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	22.5	0.0137	54.8453	
PEG 200	200		3	0.0150	7.3127	
PEG 2100	2100		3	0.0014	7.3127	
PEG 3350	3350		6	0.0018	14.6254	
HDI	168.2		6.525	0.0388	15.9039	
DBTDL	0.100%		<b>0.0410</b>			
A008AC-UP	5-20%					
合计			41.025		<b>25.78</b>	

[0593]

表14详细说明了表13的组合物的性能

测量	结果
Dk (Outec) (巴)	51.45
Dk(调整过的)(巴)	70.18
Dk R <sup>2</sup>	0.99
模量 (MPa)	0.59 +/- 0.11
撕裂强度 (g/mm)	
在550 nm下的紫外线透过率 (%)	
接触角 (°)	54.06 +/- 7.14
水分含量(%)	61.05 +/- 1.14

表15

材料	Mn	% Si	质量	摩尔数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	22.5	0.0137	42.1673	
Silsurf 1508	1756.14	54	10	0.0057	18.7410	
PEG 200	200		3	0.0150	5.6223	
PEG 2100	2100		3	0.0014	5.6223	
PEG 3350	3350		6	0.0018	11.2446	
HDI	168.2		8.859	0.0527	16.6024	
<b>DBTDL</b>	<b>0.100%</b>		<b>0.0534</b>			
<b>A008AC-UP</b>	<b>0.20%</b>					
合计			53.359			<b>29.94</b>

[0594]

表 X

材料	Mn	% Si	质量	质量 (*6.3)	实际的(g)	摩尔数	摩尔数 (k10-3)	wt %	% Si
Silsurf 2510	2259.364	60	22	138.6	138.6	0.0097	9.7373	52.2622	
PEG 200	200	6	37.8	37.82	0.0300	30.0000	14.2533		
PEG 6000	5767	1.5	9.45	9.46	0.0003	0.2601	3.5633		
PEG 3350	3350	0.5	3.15	3.16	0.0001	0.1493	1.1878		
DPG	134.17	0.7	4.41	4.41	0.0052	5.2173	1.6629		
TMP	134.17	0.6	3.78	3.7900	0.0045	4.4719	1.4253		
DMDI	262.5	13.3955	13.4001	13.4001	0.0521	52.0718	31.8216		
DBTDL	<b>0.05%</b>	<b>0.0210</b>	0.132600714	<b>0.1278</b>					
DBE-712	<b>0.00%</b>	<b>35</b>	<b>0.0000</b>						
合计			42.0955					31.36	

[0595]

表Y

组合物	SBSiHy 89 + DBE-712 wt %	接触角 (°)
SBSiHy 89	0	86.44+/-1.95
SBSiHy 90	2	74.20+/-1.77
SBSiHy 91	5	66.30+/-6.06
SBSiHy 92	10	52.42+/-3.00
SBSiHy 93	15	43.78+/-5.86
SBSiHy 94	20	38.56+/-3.15

表16

低 Si	材料	Mn	% Si	质量	质量	质量 (*4.5)	实际的	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Sisurf 1010		1887.6	4.7	0.18	1.8000	8.10		0.0001		1.0417	
PEG 6000	6000	0	2	20.0000	90.00			0.0003	0.9%	11.5743	
PEG 600	600	10.1163	101.1630	455.23			0.0169	46.0%	58.5443		
TEG	150.17		0.00	0.0000	0.00		0.0000	0.0%	0.0000		
TMP	134.17		0.1131	1.1310	5.09		0.0008	2.3%	0.6545		
DES W	262.5		4.870	48.7033			0.0186	50.6%	28.1852		
DBTDL	0.05%		0.0086	0.0864	0.39		0.0367			0.49	
合计		17.280	172.8837								
100% NCO											
代码	母料重量	实际的	PEG DME	实际的	Des W	实际的	Des W	实际的	%Si		
B601 (1% PEG DME 1000)	37.23		1000	0.408	14.61			0.48			
B602 (2% PEG DME 1000)	37.23			0.816	14.61			0.48			
B603 (3% PEG DME 1000)	37.23			1.224	14.61			0.48			

表17

表18

表19

低 Si 材料	Mn	% Si	质量	质量	质量 (*9)	实际的 质量 (*9)	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.51	1.527	0.0074		0.9309	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	64.62	64.6242	0.1000	2.5%	39.8936	
PEG 3350	3350		640	9.8462	68.92	68.9223	0.1910	4.9%	42.5532	
TEG	150.17		250.00	3.8462	26.92	26.942	1.6648	42.4%	16.6223	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00		0.0000	0.0%	0.0000	
HDI	168.2		0.0000	0.0000			1.9632	50.0%	0.0000	
DBTDL	0.05%		0.7520	0.0116	0.08	0.0120	3.9265			
合计			1504.000	23.1500						0.44
<b>110-130% 亚甲基二异氰酸酯</b>										
代码	母料重量	实际的	MDI	实际的	%Si					
B592 (110% MDI)	46.306	46.294	11.177	11.265	0.35					
B593 (120% MDI)	46.306	46.324	12.193	12.226	0.35					
B594 (130% MDI)	46.306	46.307	13.209	13.241	0.35					

110%表明超过1:1 NCO:OH化学计量的10%

表20

低Si 材料	Mn	% Si	质量	质量 (*4.3)	实际的	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.94	0.0074		0.6933	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	83.08	0.1000	2.5%	29.7125	
PEG 3350	3350		640	9.8462	88.62	0.1910	4.9%	31.6934	
TEG	150.17		250.00	3.8462	34.62	1.6648	42.4%	12.3802	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00	0.0000	0.0%	0.0000	
DMDI	-262.5		515.351	7.9285		1.9632	50.0%	25.5206	
DBTDL	<b>0.05%</b>		1.0097	0.0155	0.14	<b>0.1420</b>	<b>3.9265</b>		
合计			2019.351	31.0825				<b>0.33</b>	
<b>100% NCO 表明1 : 1 NCO: OH化学计量</b>									
代码	母料重量	实际的	TMP	实际的	DESW	实际的	RCM模具	%Si	%TMP
B589	46.3	46.321	0.55	0.5519	19.1	19.17	36	0.31	1.66
B590	46.3	45.297	0.65	0.6505	19.68	19.71	36	0.3	1.95
B591	46.3	45.298	0.75	0.7491	20.28	20.643	36	0.3	2.2

表21

低 Si 材料	Mn	% Si	质量	质量	质量 (*g)	实际的	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.51	1.52	0.0074		0.8922	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	64.62	64.62	0.1000	4.4%	38.2358	
PEG 3350	3350		640	9.8462	68.92	68.92	0.1910	8.4%	40.7849	
TEG	150.17		125.00	1.9231	13.46	13.46	0.8324	36.8%	7.9658	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.0%	0.0000	
HDI	168.2		190.209	2.9263			1.1309	50.0%	12.1213	
DBTDL	0.05%		0.7846	0.0121	0.08	0.0880	2.2617		0.42	
合计			1569.209	24.1538						
<b>110-150% 亚甲基二异氰酸酯表明MDI为超过1:1 NCO:OH化学计量的10至50%</b>										
代码	母料重量	实际的	HDI	实际的	注射器	%Si		高压灭菌		
B586 (110%)	42.455	42.446	6.44	6.48	2	0.42		快速胶化		
B587 (130%)	42.455	42.461	7.61	7.618	2	0.42	是的			
B588 (150%)	42.455	42.452	8.78	8.748	2	0.42	是的			

表22

低 Si 材料	Mn	% Si	质量	质量	质量 (*9)	实际的	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Slisurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.94	1.94	0.0074		0.8354	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	83.08	83.081	0.1000	4.4%	35.8028	
PEG 3350	3350		640	9.8462	88.62	88.622	0.1910	8.4%	38.1896	
TEG	150.17		125.00	1.9731	17.31	17.318	0.8324	36.8%	7.4589	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00		0.0000	0.0%	0.0000	
DMDI	262.5		296.849	4.5669			1.1309	50.0%	17.7133	
DBTDL	0.05%		0.8379	0.0129	0.12	0.1290	2.2617			0.39
合计			1675.849	25.7952						
<b>100% NCO表明 1 : 1 NCO: OH比</b>										
代码	母料重量	实际的	TMP	实际的	DES W	实际的	RCM 模具	%Si	%TMP	
B582	42.455	42.45	0.86	0.8651	11.66	11.72	36	0.38	1.5	
B583 (MDI)	42.455	42.455	0.86	0.8609	9.11	9.121	36	0.38	1.5	快速胶化
B584	42.455	42.447	1.3	1.3016	12.97	13.063	36	0.36	2.1	
B585	42.455	42.457	1.72	1.7242	14.19	14.337	36	0.35	3	

表23

低 Si 材料	Mn	% Si	质量	质量	质量(*4.3)	实际的	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.94	1.949	0.0074		0.7630	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	83.08	83.088	0.1000	2.5%	32.7010	
PEG 3350	3350		640	9.8462	88.62	88.624	0.1910	4.9%	34.8811	
TEG	150.17		250.00	3.8462	34.62	34.618	1.6648	42.4%	13.6254	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00		0.0000	0.0%	0.0000	
DMDI	168.5		330.806	5.0893			1.9632	50.0%	18.0295	
DBTDL	0.05%		0.9174	0.0141	0.13	0.1310	3.9265			0.36
合计			1834.806	28.2419						
100% NCO 表明 1 : 1 NCO: OH比										
代码	母料重量	实际的	TMP	实际的	DES W	实际的	RCM 模具	%Si	%TMP	
B578	46.3	46.312	0.86	0.8656	18.38	18.447	36	0.31	1.5	
B579 (MDI)	46.3	46.298	0.86	0.8611	11.8	11.85	36	0.23	1.5	
B580	46.3	46.306	1.3	1.3	19.66	19.712	36	0.3	2.1	
B581	46.3	46.299	1.72	1.7218	20.92	20.978	36	0.29	3	

表24

低Si 材料	Mn	% Si	质量	质量	质量(*4.3)	实际的	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	0.9262	0.9544	0.0074		0.4986	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	39.6923	39.6918	0.1000	1.3%	21.3700	
PEG 3350	3350		640	9.8462	42.3385	42.3369	0.1910	2.5%	22.7947	
TEG	150.17		536.8682	8.2595	35.5159	35.8235	3.5751	46.1%	19.1215	
TMP	134.17		0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0%	0.0000	
DMDI	262.5		1016.802	15.6431			3.8735	50.0%	36.2151	
DBTDL	0.05%		1.4038	0.0216	0.0929	0.0950	7.7471			
合计			2807.670	43.2165				0.23		
<b>100% NCO 表明 1 : 1 NCO: OH比</b>										
代码	母料重量	实际的	TMP	实际的	DES W	实际的	RCM 模具	% Si	% TMP	
B574	27.574	27.574	0	0	15.64	15.718	36	0.23	0	
B575	27.574	27.577	0.108	0.113	15.96	15.995	36	0.23	0.25	
B576	27.574	27.569	0.2154	0.218	16.28	16.36	36	0.23	0.5	
B577	27.574	27.526	0.43	0.431	16.91	16.95	36	0.23	1	

表25

低 Si 材料	Mn	% Si	质量	质量	质量(*4.3)	实际的	摩尔数	Mol%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	0.9262		0.0074		0.4938	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	39.6923		0.1000	1.3%	21.1624	
PEG 3350	3350		640	9.8462	42.3385		0.1910	2.4%	22.5733	
TEG	150.17		536.8682	8.2595	35.5159		3.5751	45.4%	18.9357	
TMP	134.17		7	0.1077	0.4631		0.0522	0.7%	0.2469	
DMDI	262.5		1037.345	15.9592			3.9518	50.2%	36.5879	
DBTDL	0.05%		1.4176	0.0218	0.0938		7.8775			
合计			2835.213	43.6405				0.23		
<b>100% NCO 表明 1 : 1 NCO: OH 比</b>										
代码	母料重量	实际的	TMP	实际的	DES W	实际的	RCM 模具	%Si	%TMP	
B570	45.56		0		15.64		36	0.23	0	
B571	45.56		0.108		15.96		36	0.23	0.25	
B572	45.56		0.2154		16.28		36	0.23	0.75	
B573	45.56		0.43		16.91		36	0.23	1.5	

表26

[0606]

批次	EWC		模数		撕裂强度		注释
	%	SD	Mpa	SD	g/mm		
B580 (表23)	59.90	0.56	2.31	0.42	19.86		
B581 (表23)	57.79	0.24	2.84	0.12	21.236		
B582 (表22)	74.68	0.65	0.87	0.12			
B584 (表22)	65.80	0.33	1.52	0.10			
B585 (表22)	61.80	2.37	2.42	0.12			
B587 (表21)	75.28	0.74					
B589 (表20)	75.28/68.68	0.74/0.24					对于EWC测量两次
B590 (表20)	67.15	0.33					
B591 (表20)	67.63	0.27					
B593 (表19)	74.50	0.91					
B594 (表19)	64.38	1.50					
B598 (表17)	69.45	0.69					