

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101802030 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200880106869.7

(22) 申请日 2008.09.06

(30) 优先权数据

0717877.5 2007.09.13 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/007296 2008.09.06

(87) PCT申请的公布数据

W02009/036903 DE 2009.03.26

(73) 专利权人 GEO 专业化学(英国)有限公司

地址 英国布里斯托尔

(72) 发明人 彼得·麦克纳

迈克尔·B·格雷厄姆

梅利莎·马修斯

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 220/38 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

(56) 对比文件

GB 1400892 A, 1975.07.23, 说明书第 1 至 3 页.

审查员 周芳宇

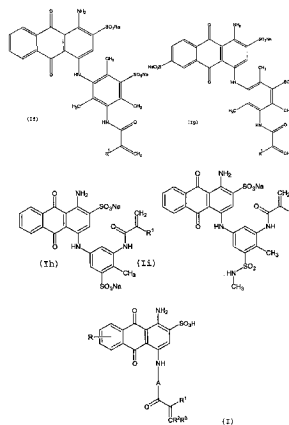
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

着色聚合物的改进的制备方法

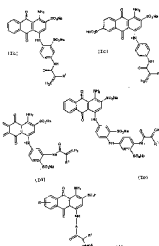
(57) 摘要

制备着色聚合物的方法,其中,通式 I 化合物或其盐与含烯基的可聚合单体发生共聚,其中 R 表示氢原子或 -SO₃H 基团, A 表示直接的键、-亚烷基-O- 或 -亚苯基-NH- 或 -亚苯基-NH-亚苯基-NH- 基团,其中一个或多个亚苯基环可分别任选被一个或多个相同或不同的 -SO₃H、-(CH₂)_mSO₃H、-SO₂(CH₂)_mSO₃H、-SO₂NH(CH₂)_mSO₃H、-SO₂C₁₋₂-烷基、-SO₂C₁₋₂-卤代烷基、-SO₂NHC₁₋₂-烷基、-SO₂NHC₁₋₂-卤代烷基、-C₁₋₂-烷基或 C₁₋₂-卤代烷基取代,其中 m 表示 1 或 2, R¹ 表示氢原子或卤素原子或 C₁₋₄-烷基, R² 和 R³ 可相同或不同,并分别表示氢原子或 C₁₋₄-烷基或 C₁₋₄-烷氧基,条件是,当 R¹ 正好为氢或 C₁₋₄-烷基且 R³ 正好同时为氢原子的情况下, A 必须表示 -亚苯基-NH- 或 -亚苯基-NH-亚苯基-NH- 基团,其中至少一个亚苯基环被至少一个含硫的基

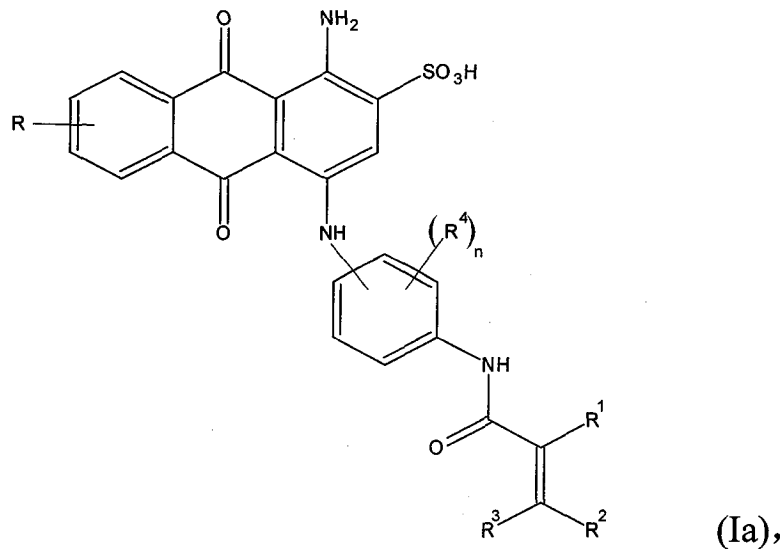


CN 101802030 B

团取代。



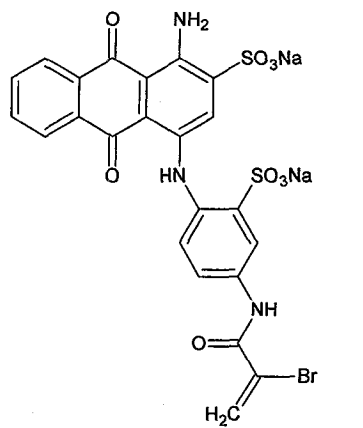
1. 制备着色聚合物的方法,其中,通式 Ia 化合物或其盐与含烯基的可聚合单体发生共聚,通式 Ia 为



其中 R^4 表示 $-SO_3H$ 基团; n 表示 1; R 表示氢原子或 $-SO_3H$ 基团; R^1 表示氢原子或卤素原子或 C_{1-4} 烷基; R^2 和 R^3 可相同或不同,并分别表示氢原子或 C_{1-4} 烷基或 C_{1-4} 烷氧基;

所述含烯基的可聚合单体为硅水凝胶,或者选自丙烯酸羟酯、甲基丙烯酸羟酯、衣康酸羟酯、富马酸羟酯、马来酸羟酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯磺酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中, R^2 和 R^3 分别彼此独立地表示氢原子或甲基。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中, R^1 表示卤素原子。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用通式 Ia 化合物的盐。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中通式 Ia 化合物的盐为:



6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,丙烯酸或甲基丙烯酸羟酯用作可聚合单体。
7. 一种聚合物,其主链中含有衍生自权利要求 1-5 中任一项所述的通式 Ia 化合物的单元以及衍生自至少一种另外的含烯基的可聚合单体的单元,所述含烯基的可聚合单体为硅水凝胶,或者选自丙烯酸羟酯、甲基丙烯酸羟酯、衣康酸羟酯、富马酸羟酯、马来酸羟酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯磺酸。

8. 根据权利要求 7 所述的聚合物,其中,丙烯酸或甲基丙烯酸羟酯用作可聚合单体。

9. 一种医疗器械,其含有权利要求 7 或权利要求 8 所述的聚合物。
10. 由权利要求 7 或权利要求 8 所述的聚合物制备的隐形镜片。
11. 根据权利要求 10 的隐形镜片,为基于硅水凝胶的着色隐形镜片。

着色聚合物的改进的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备着色聚合物物质、特别是那些用于医疗器械的着色聚合物物质的改进方法,所述医疗器械特别是隐形镜片 (Kontaktlinsen)。

背景技术

[0002] 多年以来,隐形镜片就已作为视力辅助手段使用。有时希望这种镜片带有颜色,对此已知有多种方法实现此目的。早期的一种对镜片进行染色的技术是通过在单体聚合前将胶态染料悬浮在单体中而掺入颜料。这种颜料 (Pigment) 的实例有 C. I. Pigment blue 15、C. I. Pigment Violet 23、C. I. Pigment Blue 36、C. I. Vat orange 1、C. I. Vat brown 1、C. I. Vat yellow 3、C. I. Vat Blue 6 和 C. I. vat Green 1。这些颜料的缺点是很难实现足够小的粒径,因此使得颜料是可见的并且不均匀,还使胶体的贮藏稳定性受到限制。

[0003] 目前一种常规的方法是:先制备出镜片,接着对镜片施用染料的溶液并使染料与形成镜片的聚合物结合。在美国专利第 4553975 号中就说明了一种这样的方法的实例。在此方法中,由聚合物镜片材料制备的预成型隐形镜片与反应性染料反应,使得染料从侧面与存在于聚合物中的羟基、氨基、酰胺基或巯基结合。

[0004] 或者,根据 US 专利 4553975,单体如 HEMA 还可以在聚合前与反应性染料反应。此时,染料再次与 HEMA 的羟基反应;在此方法中使用的单体必须含有至少一个能与反应性染料反应的官能团。这种官能团的实例有羟基、氨基、酰胺基和巯基。此时,该反应性染料能够形成醚形式的连接。

[0005] 后一形式的具体方法记载于 EP0595575 中,在该专利中说明了使软性隐形镜片带有颜色的方法,该方法包括:在聚合之前使卤代三嗪染料与亲水性单体发生反应以制备染料-单体产物,然后将该产物与其他单体聚合而形成聚合物。在该方法中,在开始的反应步骤中,染料与单体如 HEMA 中的羟基发生反应,其中,此时生成的单体总是含有源自 HEMA 的烯基,并经过这些烯基与其他 HEMA 进行共聚而形成聚合物。在 JP08327954 中记载了一种类似的方法,其中,在聚合前借助碱性溶液来结合染料与单体。

[0006] 也有过这样的尝试:在存在染料时通过亲水单体的聚合将染料掺入镜片。例如,在美国专利第 5151106 号中记载了一种方法,其中在形成聚合物期间将反应性染料掺入聚合物中,在反应期间反应性染料被封闭在聚合物中。聚合之后,用碱处理所得产物,这样染料就与聚合物结合。

[0007] 在美国专利第 5055602 号中记载了另一种方法。该方法公开了双官能团的蒽醌单体,其中蒽醌染料的一个氨基被官能化为可聚合的不饱和的有机基团。这种化合物,其中典型的是 1,4-双(4-(2-甲基丙烯氧基乙基)苯基氨基)蒽醌,可以接着与其他单体共聚成聚合物,在这种聚合物中,蒽醌部分交联进入聚合物。

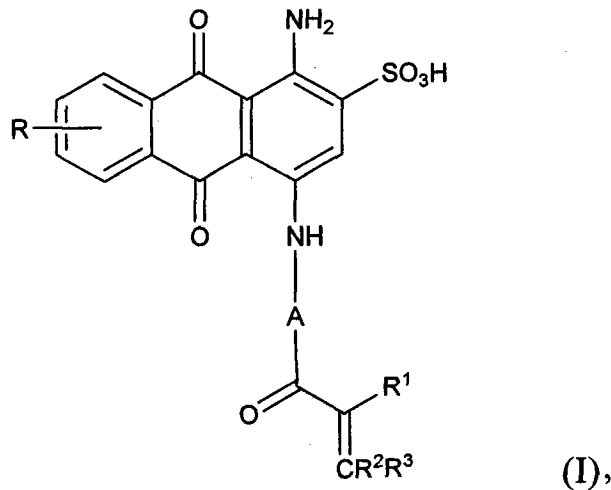
[0008] 在早期的专利 GB1400892 中记载了一种制备隐形镜片的方法,该方法包括使至少一种甲基丙烯酸酯与特定的反应性染料发生共聚。

发明内容

[0009] 现在已经发现,通过使用一类非常特殊的单官能团的、能与合适的单体共聚的染料,可以得到有用的产物。本发明特别适合于制备用于隐形镜片和其他医疗器械的聚合物。

[0010] 因此,本发明提供了制备着色聚合物的方法,在该方法中,通式 I 化合物或其盐与含有烯基 (Vinylgruppe) 的可聚合单体发生共聚,通式 I 结构如下:

[0011]



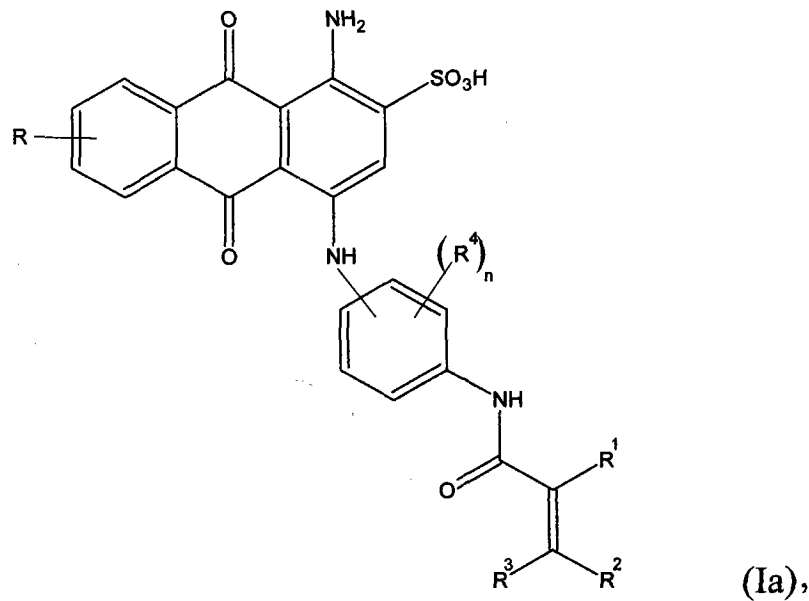
[0012] 其中 R 表示氢原子或 $-SO_3H$ 基团, A 表示直接的键、-亚烷基 -O- 或 -亚苯基 -NH- 或 -亚苯基 -NH- 亚苯基 -NH- 基团,其中一个或多个亚苯基环可分别任选被一个或多个相同或不同的 $-SO_3H$ 、 $-(CH_2)_mSO_3H$ 、 $-SO_2(CH_2)_mSO_3H$ 、 $-SO_2NH(CH_2)_mSO_3H$ 、 $-SO_2C_{1-2}$ -烷基、 $-SO_2C_{1-2}$ -卤代烷基、 $-SO_2NHC_{1-2}$ -烷基、 $-SO_2NHC_{1-2}$ -卤代烷基、 $-C_{1-2}$ -烷基或 C_{1-2} -卤代烷基取代,其中 m 表示 1 或 2, R^1 表示氢原子或卤素原子或 C_{1-4} -烷基, R^2 和 R^3 可相同或不同,并分别表示氢原子或 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基,条件是,当 R^1 正好为氢或 C_{1-4} -烷基且 R^3 正好同时为氢原子的情况下, A 必须表示 -亚苯基 -NH- 或 -亚苯基 -NH- 亚苯基 -NH- 基团,其中至少一个亚苯基环被至少一个含硫的基团取代。

[0013] 优选使用通式 (I) 化合物的盐形式,特别是碱金属盐形式,例如钠盐形式。

[0014] 优选地, A 表示 -亚烷基 -O-、其中亚烷基单元可以是例如具有最多 4 个碳原子的亚烷基,例如为亚乙基 -O-; A 表示任选取代的 -亚苯基 -NH- 亚苯基 -NH- 基团或特别为任选取代的 -亚苯基 -NH- 基团,例如任选取代的 3- 或 4- 亚苯基 -NH- 基团。根据本发明一个优选的实施方式,所述基团 A 含有至少一个含硫的取代基,例如 $-SO_3H$ 基团。例如,所述基团 A 可以含有一个或两个含硫的基团、优选含有一个含硫的基团,特别是 $-SO_3H$ 基团,以及任选含有一个或多个 C_{1-2} -烷基,例如一个或两个 C_{1-2} -烷基,例如甲基。在基团 A 中存在的任何卤素原子优选为氯原子。

[0015] 通式 (I) 化合物的一个优选子集对应于下面的通式:

[0016]



[0017] 其中 R^4 表示 $-SO_3H$ 基团, n 表示 0、1 或 2, 优选为 0 或 1, 特别为 1, 其它取代基具有在通式 (I) 中给出的含义。在通式 (I) 或 (Ia) 中, R^1 优选表示氢原子、溴原子或甲基, R^2 和 R^3 分别彼此独立地优选表示氢原子或甲基、特别是氢原子。通式 I 或通式 Ia 化合物优选含有至少两个含硫的基团, 其独立于其他在分子中存在的基团。当 R 表示 $-SO_3H$ 基团时, 该基团就可以位于蒽醌基团的任意位上, 例如在 5 位、6 位或 8 位, 优选在 6 位。

[0018] 另一个优选的子集合包括这样的通式 I 或 Ia 化合物, 其中 R^1 表示卤素原子, 其中特别表示溴原子。

[0019] 在图 1、2 和 3 中示出了通式 I 化合物更加优选的子集的化合物, 在图中它们均为钠盐形式, 并将它们称为通式 (Ib) 至通式 (Im) 化合物。对于所有的情况, R^1 在图示的各通式中总是表示氢、卤素 (特别是溴) 或 C_{1-4} -烷基 (特别是甲基)。通式 (Ib) 中的 R^1 表示溴, 此时, 其为市售的染料 Reactive Blue 69。通式 (Ic) 中的 R^1 表示 H, 这种染料具有红蓝色 (rotblau) 的色调。通式 (Id) 中的 R^1 表示氢, 这种染料具有绿蓝色的色调。通式 (Ie) 中的 R^1 表示氢, 这种染料具有蓝绿色的色调。

[0020] 本发明与美国专利第 4553975 号不同, 不需要将染料固定在聚合物的羟基上, 也与 EP595575 不同, 染料不必事先与制备聚合物所使用的单体的羟基发生反应。此外, 还因为染料被掺入聚合物主链中, 所以该染料在形成后不会从聚合物中浸出。

[0021] 本发明制备的聚合物是新的。因此, 本发明还涉及这样的聚合物, 其主链中含有衍生自上述定义的通式 (I) 化合物的单元, 以及衍生自至少一种其它含烯基的可聚合单体的单元。

[0022] 优选地, 根据本发明方法制备的聚合物适合用于医疗器械, 例如导管、植入体、支架、眼内镜片 (Intraokularlinsen) 和隐形镜片, 特别是软性隐形镜片。本发明的优点是, 根据本发明制备的软性隐形镜片在从制备它的模具中取出后就发生水合并可以使用。与英国专利 1400982 第 3 页第 8-10 行“与反应性染料发生共聚的甲基丙烯酸聚合物通过成型和抛光转变成所需要的着色镜片”不同的是, 不需要抛光。

[0023] 软性隐形镜片指凝胶状镜片, 通过亲水性单体的聚合而制备。合适的亲水性单体包括例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸和马来酸的羟基酯, N, N-二甲基丙烯酰胺

(DMA), N- 乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 和苯乙烯磺酸。

[0024] 优选的亲水性单体是丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基酯, 例如, 甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 或丙烯酸羟乙酯 (HEA)、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸羟基丙酯和丙烯酸羟基三亚甲基酯。HEMA 是最优选的亲水性单体。

[0025] 根据需要, 亲水性单体可以与合适的共聚单体进行共聚, 例如与疏水性共聚单体进行共聚, 以获得需要的特性。例如, 以下单体可以与亲水性单体一起使用: 丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酸烷基 / 环烷基酯和甲基丙烯酸烷基 / 环烷基酯、N-(1,1- 二甲基 -3- 氧代丁基) 丙烯酰胺, 以及环中在氮的相邻位置上含有羰基的杂环 N- 乙烯基化合物, 例如 N- 乙烯基吡咯烷酮。因此, 在甲基丙烯酸 (MAA) 用作共聚单体时, 可增加镜片的平衡水含量。此外, 为了提高镜片的尺寸稳定性 (**Formstabilität**), 可以使用少量多官能团的交联单体, 例如二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGMDA) 和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)。此外, 可以使用交联剂改进聚合物特性。常见的交联剂的实例包括例如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EDMA)、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯和双烯丙基碳酸二甘醇酯。

[0026] 本发明的方法还可以用于制备基于硅水凝胶 (Siliconhydrogel) 的着色隐形镜片。关于这一点的信息参见例如美国专利第 4139513 号、第 4711943 号、第 5070215 号、第 5610252 号、第 6867425 号、第 6020445 号、第 5998498 号和第 6822016 号。

[0027] 此外, 本发明的方法还可以用于制备着色的硬性隐形镜片 (harte Kontaktlinse)。用于制备硬性隐形镜片的单体适合的有: 甲基丙烯酸甲酯、醋酸丁酸纤维素 (CAB)、甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸硅氧烷酯、甲基丙烯酸聚硅氧烷酯和甲基丙烯酸氟代烷基酯。

[0028] 对于隐形镜片之外的应用目的, 可以使用任何含烯基的单体实施本发明方法。

[0029] 在本发明的所有方面中, 反应混合物除了染料和单体外还含有用于聚合反应的引发剂, 并且优选含量为约 0.05 至 1%。引发剂的典型实例有月桂酰基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、过碳酸异丙酯、偶氮二异丁腈、安息香及其酯, 以及氧化还原体系如过硫酸铵 / 焦亚硫酸钠。作为它们的替代或者另外还可以通过暴露于离子化或光化辐射而引发聚合反应, 所述离子化或光化辐射例如为 UV 光、可见光、X 射线、电子束或放射源。

[0030] 在本领域中已知的是, 聚合反应可以在不存在 (in Substanz) 或存在溶液或稀释剂时进行。为了制备用于医疗器械的聚合物, 可以使用生物相容性的溶液或稀释剂, 例如聚乙二醇、甘油、丙二醇、二甘醇、水, 及其混合物。

[0031] 本领域技术人员熟知合适的聚合条件。在本发明的情况下重要的是选择条件, 使染料与单体共聚, 而不会使染料与单体中存在的羟基 (例如 HEMA 中的羟基) 反应生成连接单体的醚键。因此, 优选避免碱性条件。

[0032] 加入反应混合物中的反应性染料的量取决于所用的具体的染料和所需要的色浓度。通常, 该量可以是例如 0.01 至约 0.75 重量%、优选 0.05 至约 0.5 重量%, 基于单体重量计。

[0033] 根据一个优选的制备隐形镜片的方法, 将形成镜片用量的可聚合混合物计量加入呈相应形式的水合状态的成品隐形镜片模具中。然后, 在模具中硬化可聚合混合物, 例如通过如上所述的使用离子化或光化辐射硬化。

[0034] 下面的实施例更详细的解释了本发明。

实施例

[0035] 实施例 1

[0036] 1-氨基-4-(甲基丙烯酰基氧基)乙基氨基-9,10-蒽醌-2-磺酸钠盐的合成

[0037] 向 100mL 的固定的圆底烧瓶中加入 0.90g(5.45mmol) 的甲基丙烯酸氨基乙酯-盐酸盐和 30mL 的去离子水。分批加入碳酸氢钠 (0.5g) 中和该盐。中和完成后,加入 2.0g(4.95mmol) 的溴氨酸(**Bromaminsäure**)、0.19g(1.92mmol) 的氯化亚铜 (I) 和 10mL 的乙醇。将反应混合物加热到 65°C,并分份加入 2.5g(0.024mol) 的碳酸钠。接着在 70°C 加热反应混合物 18 小时长。将反应混合物冷却至室温,接着小心地倒入 5mL 的浓盐酸中。过滤分离出红橙色固体,并用 1M HCl 清洗。将锥形过滤器从布氏漏斗转移到真空烘箱中,并在 80°C 和 10mbar 的真空度下干燥。

[0038] 该合成的产物为 1.15g 的橙色粉末,经 IR 和 ¹H NMR 分析,确定为 1-氨基-4-(甲基丙烯酰基氧基)乙基氨基-9,10-蒽醌-2-磺酸,钠盐。

[0039] 实施例 2

[0040] 1-氨基-4-(4-氨基-2-磺基(sulfo)苯基氨基)-9,10-蒽醌-2-磺酸二钠盐的合成

[0041] 向 1L 的圆底烧瓶中加入 10.0g(0.054mol) 的 2,5-二胺苯磺酸、6.7g(0.063mol) 的碳酸钠、5.37g(0.043mol) 的亚硫酸钠和 500mL 的去离子水。然后向烧瓶中加入 10.74g(0.027mol) 的溴氨酸钠盐和 0.81g(8.2mmol) 的氯化铜 (I)。在 60°C 加热反应 18 小时长,接着冷却至室温。过滤反应混合物,并用甲醇彻底清洗滤饼。旋蒸除去溶剂,得到的剩余物为棕色的固体。将固体悬浮在 250mL 的温热甲醇中,接着过滤除去所有的无机盐。旋蒸除去甲醇,此时得到的固体在 80°C 和 10mbar 的真空度下于真空烘箱中干燥。该合成的产物为 12.9g 的深绿色/棕色固体,经 IR 和 ¹H NMR 分析,确定为 1-氨基-4-(4-氨基-2-磺基苯基氨基)-9,10-蒽醌-2-磺酸二钠盐。

[0042] 实施例 3

[0043] 1-氨基-4-(4-丙烯酰基酰胺基-2-磺基苯基酰胺基)-9,10-蒽醌-2-磺酸二钠盐

[0044] 向 100mL 的圆底烧瓶中加入 2.0g(3.75mmol) 的实施例 2 中得到的产物、0.5mL 的 10N NaOH 和 40mL 的去离子水。在室温下剧烈混合这些成分 30 分钟。接着,经 1 小时向烧瓶中滴加丙烯酰氯 (0.43g, 4.75mmol) 在丙酮 (2.5mL) 中的溶液。在室温下搅拌反应混合物 3 小时长。通过滴加 0.1MNaOH 将反应混合物的 pH 调节到 pH 8。旋蒸除去溶剂,此时得到深绿色固体。将固体溶解在甲醇中,并通过过滤除去所有的无机盐。旋蒸除去甲醇。在冰冷的乙醚中碾碎剩余物,通过过滤分离所得到的固体。将滤饼从布氏漏斗转移至真空烘箱中,并在 80°C 和 10mbar 的真空度下干燥。该合成的产物为 0.6g 的深绿色粉末,经 IR 和 ¹H NMR 分析,确定为 1-氨基-4-(4-丙烯酰基酰胺基-2-磺基苯基氨基)-9,10-蒽醌-2-磺酸二钠盐。

[0045] 实施例 4

[0046] 1-氨基-4-(4-甲基丙烯酰基酰胺基-2-磺基苯基-氨基)-9,10-蒽醌-2-磺酸二钠盐的合成

[0047] 重复实施例 3,除了将丙烯酰氯替换为等摩尔量的甲基丙烯酰氯。该合成的产物为 1.3g 的深绿色粉末,经 IR 和 ^1H NMR 分析,确定为 1-氨基-4-(4-甲基丙烯酰基酰胺基-2-磺基苯基氨基)-9,10-蒽醌-2-磺酸二钠盐。

[0048] 实施例 5

[0049] 基于 HEMA 的着色隐形镜片的制备

[0050] 由表 1 中列出的组分制备出均匀的单体混合物。将其液滴加入隐形镜片模具中,接着在荧光 UV 光源 (Radio Spares :分类号 497-656) 下聚合 2 小时长。

[0051] 表 1

[0052]

HEMA ULTRA	98.44 重量%
Pluronic F147	1.00 重量%
二甲基丙烯酸乙二醇酯	0.34 重量%
安息香甲醚	0.17 重量%
染料	500ppm

[0053] 接着,由上述配方制成的镜片在缓冲氯化钠水溶液中溶胀。然后,通过在缓冲的氯化钠水溶液中煮沸和检测进入氯化钠水溶液中的染料来检测颜色稳定性。

[0054] 所检测的染料是在实施例 1、3 和 4 中合成的染料以及 Reactive Blue 69。没有一种染料浸出到进入氯化钠水溶液中。氯化钠溶液保持为澄清的 (无色透明的)。

[0055] 实施例 6

[0056] 着色隐形镜片的比较

[0057] 由表 2 中列出的组分制备出两种经过滤的均匀的单体混合物。将其液滴加入隐形镜片模具中,接着在荧光 UV 光源 (Radio Spares :分类号 497-656) 下聚合 2 小时长。

[0058] 表 2

[0059]

	含 Reactive Blue 69 的 镜片 A	含 Reactive Blue 4 的 镜片 B
HEMA ULTRA	98.48 重量%	98.39 重量%
Pluronic F147	1.00 重量%	1.00 重量%
二甲基丙烯酸乙二醇酯	0.34 重量%	0.34 重量%
安息香甲醚	0.17 重量%	0.17 重量%
染料	100ppm	1000ppm

[0060] 接着比较由上述配方制备出的干燥镜片,通过肉眼观察发现使用 100ppm 的 Reactive Blue 69 的镜片 A 与使用 1000ppm Reactive Blue 4(用于市售的隐形镜片中)的镜片在色密度上是相当的。

[0061] 实施例 7

[0062] 基于 GMMA 的着色隐形镜片的制备

[0063] 根据下表 3 使用甲基丙烯酸 2,3- 二羟基丙酯(单甲基丙烯酸甘油酯)作为主要成分制备两种不同的镜片制剂。以类似于实施例 5 方法硬化镜片,用市售的氯化钠溶液进行水合以制备稳定的水凝胶。

[0064] 表 3

[0065]

	镜片 a	镜片 b
物质	组成	组成
单甲基丙烯酸甘油酯	91.9%	32.8%
甲基丙烯酸羟乙酯	-	65.63%
N- 甲基吡咯烷酮	8.2%	-
Pluronic F-127	-	1.00%
二甲基丙烯酸乙二醇酯	-	0.34%
安息香甲醚	0.33%	0.17%
Reactive Blue 69	500ppm	500ppm

[0066] 在这两种制剂中,染料均保持在聚合物中,没有浸出到氯化钠溶液中。

[0067] 实施例 8

[0068] 基于 HEMA 的多水的着色隐形镜片的制备

[0069] 根据表 4 的配方制备多水的制剂。以类似于实施例 8 的方法硬化镜片,用市售的氯化钠溶液进行水合以制备稳定的水凝胶。

[0070] 表 4

[0071]

物质	组成
甲基丙烯酸羟乙酯	96.44%
甲基丙烯酸	2.00%
Pluronic F-127	1.00%

二甲基丙烯酸乙二醇酯	0.34%
安息香甲醚	0.17%
Reactive Blue 69	500ppm

[0072] 在该制剂中,染料保留在聚合物中,没有浸出到氯化钠溶液中。

[0073] 实施例 9

[0074] 基于硅水凝胶的着色隐形镜片的制备

[0075] 根据表 5 的配方制备硅水凝胶制剂。以类似于实施例 8 的方法硬化镜片,用市售的氯化钠溶液进行水合以制备稳定的水凝胶。

[0076] 表 5

[0077]

物质	组成
二甲基丙烯酰胺	39.21%
甲基丙烯酸三(三甲基硅烷氧基)甲基硅烷基丙酯	55.32%
N-甲基吡咯烷酮	4.04%
二甲基丙烯酸乙二醇酯	1.01%
安息香甲醚	0.41%
Reactive Blue 69	500ppm

[0078] 在该制剂中,染料保持在聚合物上,没有浸出到氯化钠溶液中。

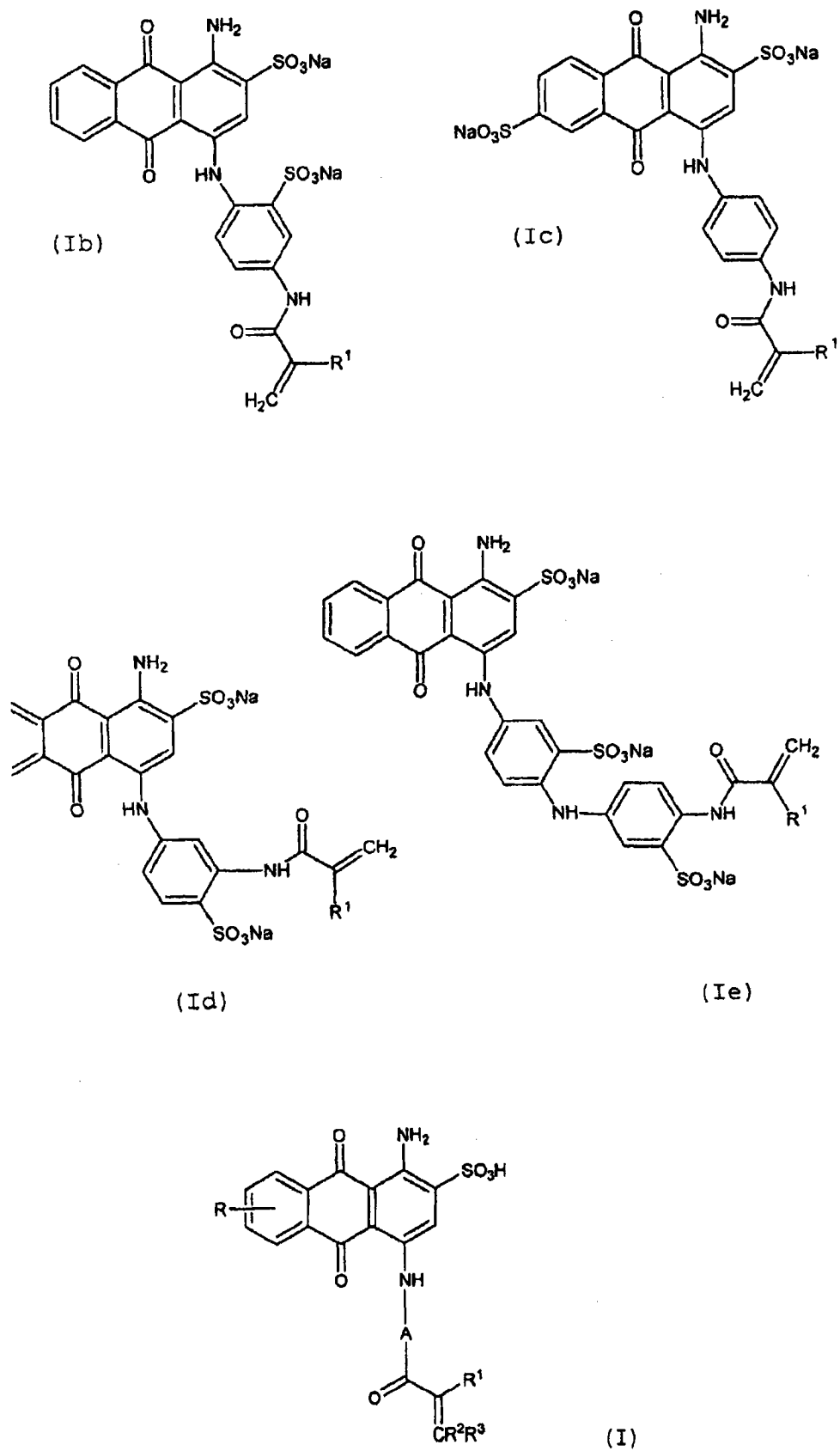


图 1

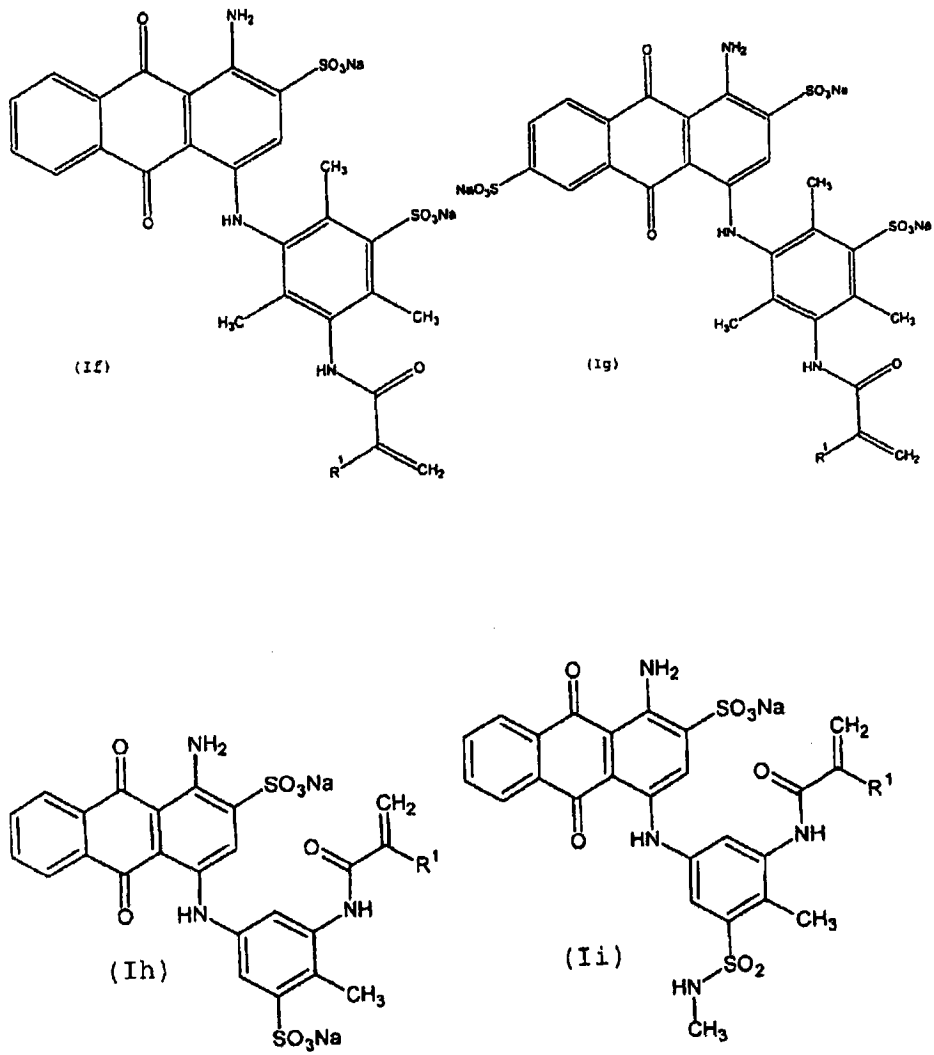


图 2

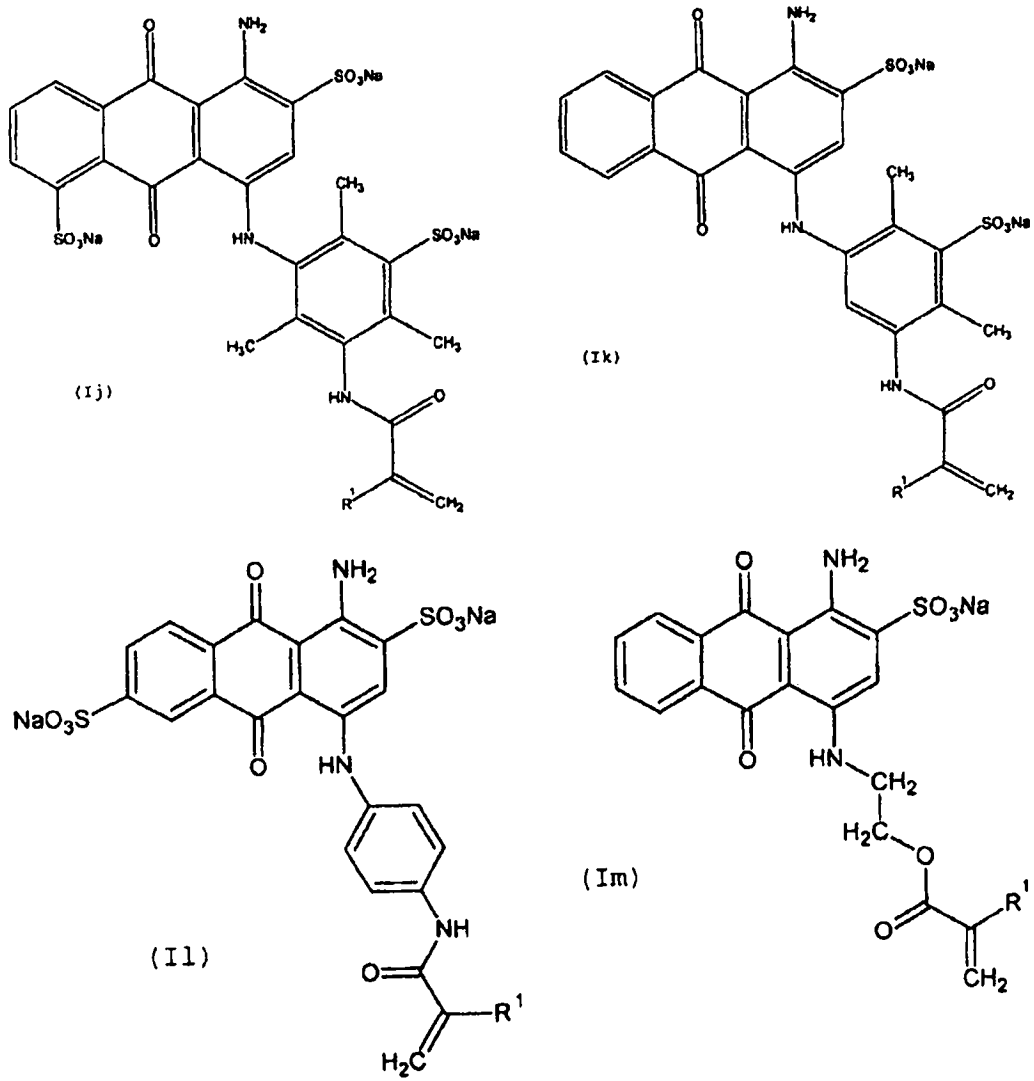


图 3