



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104272142 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201380024449.5

(72)发明人 M.普坎 A.萨克斯纳 S.巴特

(22)申请日 2013.03.06

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104272142 A

11105

(43)申请公布日 2015.01.07

代理人 孙梵

(30)优先权数据

61/614,240 2012.03.22 US

(51)Int.Cl.

G02B 1/04(2006.01)

C08F 299/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.10

(56)对比文件

CN 1684723 A,2005.10.19,

CN 101473263 A,2009.07.01,

CN 102170940 A,2011.08.31,

US 4962218 A,1990.10.09,

US 5070166 A,1991.12.03,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/029358 2013.03.06

审查员 胡欢

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/142061 EN 2013.09.26

(73)专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约州

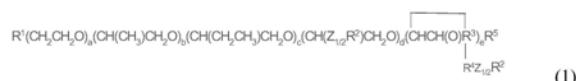
权利要求书4页 说明书14页

(54)发明名称

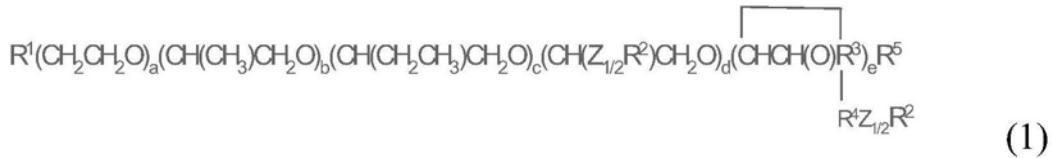
亲水大分子单体和包含所述单体的水凝胶

(57)摘要

适用于生产水凝胶聚合物膜的亲水有机硅大分子单体组合物,由所述水凝胶聚合物膜可制备生物医学装置,例如隐形眼镜。所述亲水有机硅大分子单体包含聚醚主链,所述主链包含含有有机硅的侧基。在一方面,亲水有机硅大分子单体具有式1:式(1)所述亲水有机硅大分子单体可用于形成适合形成隐形眼镜的聚合物和水凝胶膜。



1. 一种组合物, 所述组合物包含至少一种下式的亲水有机硅大分子单体:



其中 R^2 为定义为 $M_fD_gT_hQ_iR^6$ 的基团, 其中 $M=R^7R^8R^9SiZ_{1/2}$, $D=R^{10}R^{11}SiZ_{2/2}$, $T=R^{12}SiZ_{3/2}$, $Q=SiZ_{4/2}$, $R^6=-(CH_2)_{1/2}(R^{13})_k(CH_2)_{1/2}-$; R^1 独立地选自- OH 、 $-OC(O)R^{15}$ 、 Y 或 $-OR^{15}$; R^5 独立地选自氢、 $-C(O)R^{15}$ 基团、 Y 或具有1至40个碳原子的一价烃基, 所述一价烃基任选含有杂原子和/或羟基; R^1 和 R^5 中至少一个为 Y ; Y 为可自由基聚合的基团; Z 独立地选自0或 CH_2 基团, 受到以下限制: 所述大分子单体含有偶数个 $O_{1/2}$ 和偶数个 $(CH_2)_{1/2}$ 基团, 并且它们二者在分子中全部成对; R^3 为具有1至40个碳原子的三价烃基, 所述三价烃基任选含有杂原子和/或羟基; R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{15} 各自独立地选自 OR^{14} 、具有1至20个碳原子的烃基, 所述烃基任选含有杂原子和/或羟基; R^4 为含有至少一个并且少于30个碳原子的二价直链或支链不饱和或饱和的烃基, 所述烃基任选含有杂原子和/或羟基; R^{13} 为氧或含有至少一个并且少于30个碳原子的二价直链或支链不饱和或饱和的烃基, 所述烃基任选含有杂原子和/或羟基; R^{14} 为具有1至20个碳原子的一价直链或支链不饱和或饱和的烃基, 所述烃基任选含有杂原子和/或羟基; $a+e>2$; b 、 c 和 d 为零或正数, 受到以下限制: $3< a+b+c+d+e < 1000$; $d+e>1$; f 、 g 、 h 、 i 和 j 为0或正数, 受到以下限制: $f+g+h+i+j < 300$ 且 $f+g+h+i>0$; 和 k 为0或1。

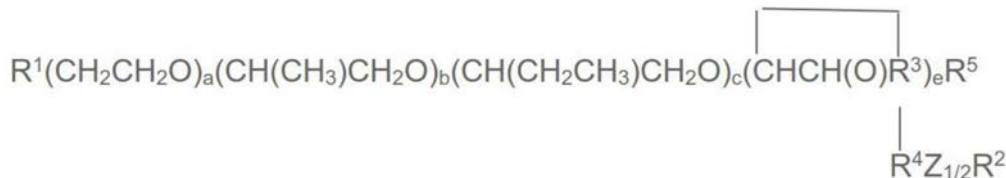
2. 权利要求1的组合物, 其中所述亲水有机硅大分子单体具有式 $R^1(CH_2CH_2O)_a(CH(CH_3)CH_2O)_b(CH[(CH_2)_{1/2}R^2]CH_2O)_dR^5$ 的结构。

3. 权利要求2的组合物, 其中 R^2 为定义为 $M_fD_gT_hQ_iR^6$ 的基团, 其中 $M=R^7R^8R^9Si(O)_{1/2}$, $D=R^{10}Si(O)_{2/2}(CH_2)$; $f=2$; $g=1$; $h=0$; $i=0$; $j=1$; 和 $R^6=-(CH_2)_{1/2}R^{13}(CH_2)_{1/2}-$ 。

4. 权利要求2的组合物, 其中 R^2 为定义为 $M_fD_gT_hQ_iR^6$ 的基团, 其中 $M=R^7R^8R^9Si(O)_{1/2}$, $T=Si(O)_{3/2}(CH_2)$; $f=3$; $g=0$; $h=1$; $i=0$; $j=1$; 和 $R^6=-(CH_2)_{1/2}R^{13}(CH_2)_{1/2}-$ 。

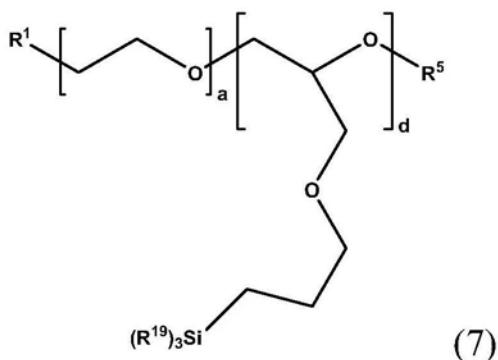
5. 权利要求2的组合物, 其中 R^2 为定义为 $R^7R^8R^9SiO(Si(R^{10})(R^{11})O)_1Si(R^7)(R^8)(CH_2)_{1/2}$ 的基团; 和其中 $0 \leqslant 1 \leqslant 200$ 。

6. 权利要求1的组合物, 其中所述亲水有机硅大分子单体具有下式的结构:



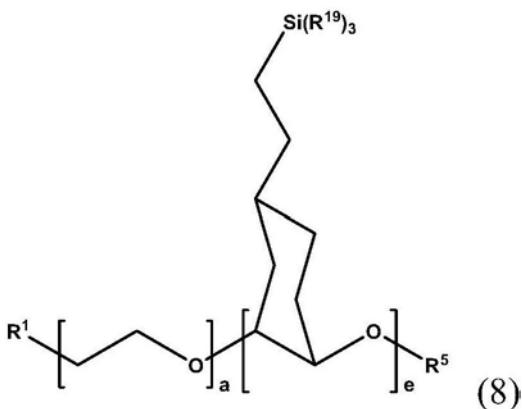
其中 R^2 为定义为 $R^7R^8R^9SiO(Si(R^{10})(R^{11})O)_1Si(R^7)(R^8)(CH_2)$ 的基团; 和其中 $0 \leqslant 1 \leqslant 200$ 。

7. 权利要求1的组合物, 其中所述亲水有机硅大分子单体具有下式:



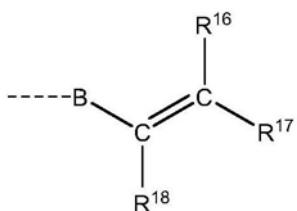
其中 R^1 独立地选自 $-OH$ 、 $-OC(O)R^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 或Y； R^5 独立地选自氢、 $-C(O)R^{15}$ 基团、任选含有杂原子和羟基的具有1至40个碳原子的一价烃基或Y；Y为可自由基聚合的基团，受到以下限制： R^1 和 R^5 中至少一个为Y； R^{19} 独立地选自可含有选自卤素、氧、氮的杂原子的具有1-100个碳原子的直链、支链或环状一价基团，或含有1-50个Si-O直链或环状键的硅氧烷基团；a和d为非零整数，使得 $2 \leq a+d \leq 1000$ 。

8. 权利要求1的组合物，其中所述亲水有机硅大分子单体具有下式：

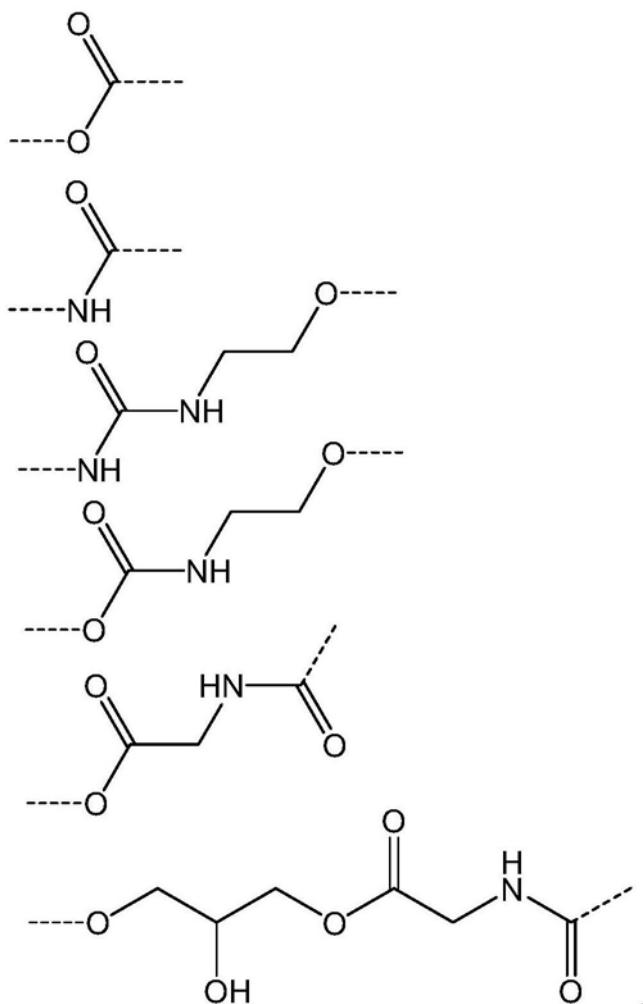


其中 R^1 独立地选自 $-OH$ 、 $-OC(O)R^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 或Y； R^5 独立地选自氢或 $-C(O)R^{15}$ 基团或任选含有杂原子和羟基的具有1至40个碳原子的一价烃基或Y；Y为可自由基聚合的基团，受到以下限制： R^1 和 R^5 中至少一个为Y； R^{19} 独立地选自任选含有选自卤素、氧、氮的杂原子的具有1-100个碳原子的直链、支链或环状一价基团，或含有1-50个Si-O直链或环状键的硅氧烷基团；a和d为非零整数，使得 $2 \leq a+d \leq 1000$ 。

9. 权利要求1的组合物，其中Y选自具有以下通用结构的可聚合的基团：



其中 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 可选自氢、具有1-10个碳原子并且可任选含有杂原子的取代或未取代的一价烷基、 $-COOH$ 和 $-CH_2COOH$ ，其中连接基B为可任选含有杂原子的含有1-20个碳原子的二价基团，或以下官能部分：



10. 权利要求1-9中任一项的组合物，其中所述组合物为水凝胶。

11. 权利要求10的组合物，其中所述水凝胶还包含选自以下的单体：乙烯基单体、丙烯酰类单体、丙烯酸类单体，或它们的两种或更多种的组合；自由基引发剂；和任选的交联剂。

12. 权利要求11的组合物，其中所述乙烯基单体选自N-乙烯基-吡咯烷酮、N-乙烯基-己内酰胺、N-乙烯基-乙酰胺、N-乙烯基-甲酰胺和N-乙烯基-异丙酰胺、乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、乙烯醇、含乙烯基的有机硅，或它们的两种或更多种的组合。

13. 权利要求11的组合物，其中所述丙烯酸类单体选自甲基丙烯酸2-羟基-乙基酯、丙烯酸2-羟基-乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、三甲基铵2-羟基丙基甲基丙烯酸酯盐酸盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸甘油酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸，或它们的两种或更多种的组合。

14. 权利要求11的组合物，其中所述引发剂可为选自以下的热或光引发剂：2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、过氧化物、苯偶姻甲基醚、二乙氧基苯乙酮、苯甲酰基氧化膦、2-羟基-2-甲基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮，或它们的两种或更多种的组合。

15. 权利要求14的组合物，其中所述引发剂包括2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

16. 权利要求11的组合物，其中所述交联剂可选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、二缩水甘油基

双酚A二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯封端的聚乙二醇、反应性线性聚醚改性的有机硅，或它们的两种或更多种的组合。

17. 权利要求1-9中任一项的组合物，所述组合物包含聚合物，所述聚合物包含亲水有机硅大分子单体。

18. 权利要求17的组合物，其中所述聚合物为均聚物、共聚物、自由基聚合的乳液或胶乳组合物。

19. 权利要求17或18的组合物在纺织品、纸、皮革、个人护理、健康护理、家庭护理、涂料、油漆或种子处理制剂中作为成膜添加剂的用途。

20. 一种隐形眼镜，所述隐形眼镜包含权利要求10-16中任一项的组合物。

21. 权利要求20的隐形眼镜，所述隐形眼镜包含有限的提取方案，其还包含原生溶剂或含水溶剂，所述原生溶剂或含水溶剂选自任何在15-125°C的温度范围用于提取的眼睛相容的溶剂。

22. 权利要求21的隐形眼镜，所述原生溶剂或含水溶剂选自水、有机或无机盐溶液、缓冲液、或乳液。

亲水大分子单体和包含所述单体的水凝胶

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年3月22日提交的题为“Hydrophilic Macromers And Hydrogels Comprising The Same (亲水大分子单体和包含所述单体的水凝胶)”的美国临时专利申请61/614,240的权益,在此全文并入作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含亲水有机改性的含有机硅的大分子单体的组合物。在一方面,本发明提供能经历自由基聚合并且具有含有机硅的侧基的聚醚大分子单体。本发明还涉及适合生产生物医学产品(包括隐形眼镜)的水凝胶组合物和膜。

背景技术

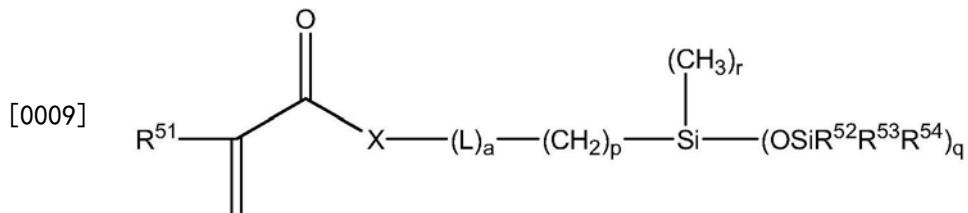
[0004] 有机硅-水凝胶膜由于它们相对高的透氧性、柔韧性、舒适性和降低的角膜并发症而用于制备延长佩戴的软隐形眼镜。常规的水凝胶材料(例如,甲基丙烯酸2-羟基乙基酯,HEMA)本身具有差的透氧性,并且它们通过吸收的水分子向眼睛输送氧。水具有低透氧性,也称为Dk值,其可用巴雷表述,其中 $1\text{巴雷} = 10^{-11} (\text{cm}^3\text{O}_2) \text{ cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$,其中“ cm^3O_2 ”为在标准温度和压力下氧的量,并且其中“cm”代表材料的厚度,“ cm^{-2} ”为材料的表面积的倒数。水的Dk为80巴雷。当长时间暴露于大气后,这些眼镜缓慢脱水,并且降低输送至角膜的氧的量。可引起眼刺激、发红和其它角膜并发症,因此限制眼镜的使用至有限的佩戴时间。

[0005] 具有软隐形眼镜的舒适性和显著较高透氧性的有机硅-水凝胶克服佩戴时间的障碍,超过常规的水凝胶,并且在验光领域具有革命性。以下专利描述用于隐形眼镜的有机硅-水凝胶。

[0006] 转让给Bausch&Lomb Inc.的美国专利4,260,725描述了一种包含聚硅氧烷的吸水、柔软、亲水、柔韧、水解稳定的、生物学惰性的隐形眼镜,其能输送氧足以满足人角膜要求,其通过二价烃基与可聚合活化的不饱和基团 α, ω 末端键合,并且含有亲水侧链。

[0007] 转让给Bausch&Lomb Inc.的美国专利5,352,714描述了具有增强的湿润性的含有机硅的水凝胶,其包含含有机硅的单体、亲水单体,和当水合后能转化为高度极性氨基酸的相对非极性含有环的单体。

[0008] 转让给Johnson&Johnson Vision Products的美国专利5,998,498描述了一种有机硅水凝胶,其通过使包含具有以下结构的含有机硅的单体的反应混合物固化而制备:



[0010] 其中 R^{51} 为H或 CH_3 , q 为1或2,并且对于每一个 q , R^{52} 、 R^{53} 和 R^{54} 独立地为乙基、甲基、苯

基、苯基或包含1-100个Si-O重复单元的一价硅 氧烷链, p为1-10, r=(3-q), X为0或NR⁵⁵, 其中R⁵⁵为H或具有1-4个碳 的一价烷基,a为0或1, 并且L为优选包含2-5个碳的二价连接基, 其还 可任选包含醚或羟基, 例如, 聚乙二醇链。

[0011] 转让给Asahikasei Aime Co.的美国专利6,867,245描述了一种软隐形眼 镜, 并且提供一种隐形眼镜, 其显示在水中以及在空气中在其表面处具有 小而稳定的水接触角, 在佩戴时几乎没有沉积, 高透氧性, 眼镜与角膜无 粘着, 和优良的延长的佩戴特性。该专利描述了一种水凝胶软隐形眼镜, 通过捕获气泡法在水中在眼镜表面处具有10-50°范围的接触角, 通过固定 滴法在空气中具有3&90°的接触角, 透氧性不少于30Dk, 并且水含量不少于5%, 还描述了一种由包含特定的通式显示的亲水硅氧烷基单体的聚合 物组成的水凝胶软隐形眼镜。该专利公开了亲水硅氧烷与含有酰胺基的单 体的共聚物, 描述为用于隐形眼镜的有用的材料。聚合物包含亲水性含有 酰胺基的硅氧烷基甲基丙烯酸酯、硅氧烷基甲 基丙烯酸酯(3-三[三甲基甲硅 烷氧基]甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯, 缩写为TRIS)包括亲水聚醚改性的硅 氧烷基烷基甲基丙烯酸酯和可交联的单体。

[0012] 转让给CK Witco Corporation的美国专利6,013,711描述了一种用于改 进较低分子量不饱和硅氧烷-聚醚共聚物与 α , ω -二乙烯基聚硅氧烷的混溶性 的方法, 而不会损 失储存稳定性, 或在硫化温度下延迟固化, 或损失永久 亲水性或固化的聚硅氧烷的其它期望的特征。组合物包含一种或多种 α , ω - 二乙烯基聚硅氧烷、每分子具有2-5个硅原子的不饱和聚硅氧烷-聚醚共聚 物(其优选为三硅氧烷)和相容添加剂。永久亲水, 快速可润湿的聚硅氧烷组 合物得到<50°的静态水接触角和少于约100的动态前进接触角。

[0013] 转让给Crompton Corporation的美国专利6,207,782公开了丙烯酸酯化的亲水聚硅氧烷单体和聚合物和它们与丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯共聚单体的 共聚物和它们的乳液, 用于个人护理、纺织品和涂料应用。丙烯酸酯化的 硅氧烷用式 (a) 表示:

[0014] $[R_3SiO_{1/2}]_m [O_{1/2}SiR_2O_{1/2}]_n [SiO_{3/2}R]_o [SiO_{4/2}]_p$ (a)

[0015] 其中R选自R¹和P, 每一个R¹可相同或不同并且各自为一价烃基; 每 一个P为R³[0 (C_bH_{2b}O)_zCOCR⁴=CH₂]_g, R³为多价有机部分, 其可为羟基取 代的亚烷基,g为R³的化合价减去 1, R⁴为氢或甲基; b=2-4, 优选2-3; z=1-1000, 优选3-30; 和m+n+p+o=1-100, 优选2-20, 至少一个R为P; n=1-100; 当o不是0时, n/o<10:1; 当p不是0时, n/p<10:1; 和m=0-10。 '782的优选的丙烯酸酯化的硅氧烷具有式 (b) :

[0016] QR¹₂Si [OSiR¹₂]_x[0-SiR¹P]_yOSiR¹₂Q (b)

[0017] 其中x和y可为0或整数, 优选x和y各自为0-100, 最优选0-25; Q 可为R¹或P, 条件是 平均丙烯酸酯官能度>1个不饱和基团每分子, 在优选 的实施方式中, y=0和Q=P。

[0018] 常规地, 有机硅-水凝胶通过使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化的有机 硅单体与 有机(亲水) 单体在交联剂和自由基引发剂(光化) 存在下聚合而制 备, 所述有机(亲水) 单体例如甲基丙烯酸2-羟基乙基酯(HEMA)、N-乙烯基 吡咯烷酮(NVP)、甲基丙烯酸甲酯(MMA) 和N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA) 等。交联剂通常在分子的不同部位具有两个或更多个反应性 官能团。通常, 这 些部位含有可聚合的烯属不饱和基团。在固化期间, 它们与两个不同的聚合物链形成共价键并且形成稳定的三维网络, 以改进聚合物的强度。常规 用于隐形眼镜的 交联剂包括乙二醇二甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基 丙烯酸酯(约0.1-2重量%)。其 它可用的交联剂包括一缩二乙二醇二甲基丙 烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、二缩水甘油

基双酚A二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯封端的聚乙二醇和反应性线性聚醚改性的有机硅。

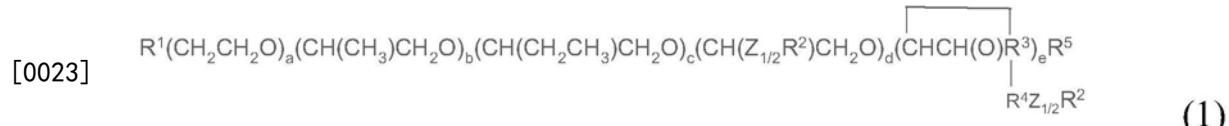
[0019] 通常,有机硅水凝胶隐形眼镜材料使用疏水单官能有机硅单体(例如TRIS)或多官能亲水有机硅单体接着二次表面处理而制备。在隐形眼镜行业中,单官能有机硅单体比多官能有机硅单体更优选,由于后者导致由其制备的眼镜提高的刚性。

[0020] 软隐形眼镜(包括在以上提及的专利中描述的基于有机硅的材料)的现有技术状态仍具有重大不足,像次佳的表面湿润性和脂质沉积。在努力克服这些缺点中,现有技术的当前状态使用称为“等离子体氧化”的昂贵的二次表面处理或使用内部湿润剂,以透氧性为代价。因此,仍需要可用于制备隐形眼镜的具有固有地有利的湿润性和透氧性的亲水有机硅单体,而没有现有技术含有机硅的材料的缺点和所需的昂贵的表面处理。

发明内容

[0021] 本发明公开了一种包含新的官能化的有机硅大分子单体的组合物,以高纯度和易制造性生产这样的大分子单体的方法,以及由具有较大亲水官能度的这些单体制备的均聚物和共聚物,所述新的官能化的有机硅大分子单体含有聚醚部分,所述聚醚部分具有包含有机硅的侧基。本发明的包含官能化的有机硅大分子单体的组合物可用于制备吸水,氧可透过的有机硅-水凝胶膜,其可制成延长佩戴软隐形眼镜。

[0022] 在一方面,本发明提供一种组合物,所述组合物包含式1的通用结构描述的亲水有机硅大分子单体:



[0024] 其中R²为定义为M_fD_gT_hQ_iR⁶_j的基团,其中M=R⁷R⁸R⁹SiZ_{1/2},D=R¹⁰R¹¹SiZ_{2/2},T=R¹²SiZ_{3/2},Q=SiZ_{4/2},R⁶=-(CH₂)_{1/2}(R¹³)_k(CH₂)_{1/2}-;R¹独立地选自-OH、-OC(0)R¹⁵、Y或-OR¹⁵;R⁵独立地选自氢、-C(0)R¹⁵基团、Y或任选含有杂原子和/或羟基的具有约1至约40个碳原子的一价烃基;R¹和R⁵中至少一个为Y;Y为可自由基聚合的基团;Z为0或CH₂基团,受到以下限制:分子含有偶数个O_{1/2}和偶数个(CH₂)_{1/2}基团,并且它们二者在分子中全部成对;R³为任选含有杂原子和/或羟基的具有1至约40个碳原子的三价烃基;R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹⁵各自独立地选自OR¹⁴、任选含有杂原子和/或羟基的具有1至约20个碳原子的一价烃基;R⁴为任选含有杂原子和/或羟基的含有至少1至约30个碳原子的二价直链或支链不饱和或饱和的烃基;R¹³为氧或任选含有杂原子和/或羟基的含有至少1至约30个碳原子的二价直链或支链不饱和或饱和的烃基;R¹⁴为任选含有杂原子和/或羟基的具有1至约20个碳原子的一价直链或支链不饱和或饱和的烃基; a+e>2; b、c和d为零或正数,受到以下限制:3< a+b+c+d+e<约1000; d+e>1; f、g、h、i和j为0或正数,受到以下限制:f+g+h+i+j<约300; 和k为0或1。

[0025] 在另一方面,本发明提供包含亲水有机硅大分子单体的聚合物,例如,均聚物或共聚物。

[0026] 在再另一方面,本发明提供了一种水凝胶组合物,所述组合物包含亲水有机硅大分子单体,例如,像式(1)的亲水有机硅大分子单体。在一种实施方式中,水凝胶组合物包含(a)根据本发明的各方面的亲水有机硅大分子单体、(b)可自由基聚合的有机单体、(c)

引发剂和(d)任选的交联剂。

[0027] 与由具有直链烷基连接基的单体制备的有机硅-水凝胶膜(例如用于隐形眼镜应用在现有技术中已公开的那些)相比,使用这些单体生产的有机硅水凝胶膜提供改进的固化动力学、表面湿润性、透氧性、机械性能和固化后提取。

具体实施方式

[0028] 根据本发明的各方面,描述了具有支链含有机硅的基团的新的亲水有机硅单体,并且可用于制备可用于隐形眼镜应用的吸水有机硅水凝胶膜。与先前已知的膜相比,使用这些单体得到的有机硅水凝胶膜显示优良的湿润性、透氧性和期望的模量。

[0029] 在说明书中且包括所附权利要求中使用的单数形式“一”、“一种”和“所述”包括复数,并且提及的具体数值至少包括该具体值,除非上下文中以其它的方式明确地指出。

[0030] 本申请中范围表达为“约”或“大约”一个具体值和/或至“约”或“大约”另一具体值。当表达这样的范围时,另一实施方式包括上述一个具体值和/或至上述另一具体值。类似地,当使用先行词“约”将数值表示为近似值时,应理解所述具体值形成另一实施方式。

[0031] 除非本申请以其它方式规定或以其它方式与上下文明确矛盾,否则本申请所述的所有方法可以以任何合适的顺序进行。本申请给出的任何和所有的实例或者示例性语言(例如,“如”)的使用仅意在更好地阐明本发明,而不对本发明的范围施加限定,除非另有要求。说明书中的语言不应理解为指定任何非要求保护的要素作为本发明实施所必需的。

[0032] 本申请使用“包含”、“包括”、“含有”、“其特征在于”以及它们的语法等价表达是包含性或开放性术语,不排除其它未描述的要素或方法步骤,但是还要理解为包括更严格的术语“由…组成”和“基本上…由组成”。

[0033] “大分子单体”指可包含一种或多种能聚合、交联或二者的官能团的中等和高分子量化合物。

[0034] “单体”指可聚合的相对低分子量化合物。

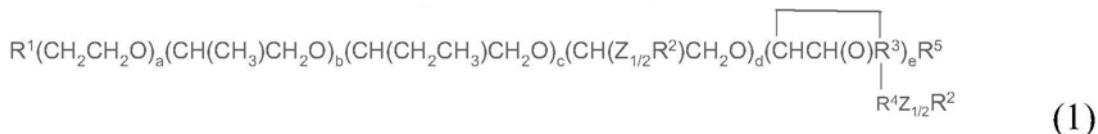
[0035] “亲水”物质(例如,亲水单体、亲水大分子单体、亲水聚合物等)为喜爱水、对水具有亲和力、能吸收水等的物质。亲水物质在水中可溶或不溶(例如,基本上不溶)。在一种实施方式中,亲水物质可含有亲水和疏水部分二者,但是疏水部分以相对量存在,使得物质或部分亲水。在一种实施方式中,亲水物质可吸收至少10重量%的水。

[0036] “均聚物”为由相同的重复大分子单体或单体制备的聚合物。“共聚物”为其中聚合物链含有至少两种在结构上不同的大分子单体、至少两种在结构上不同的单体,或至少一种大分子单体和至少一种单体的聚合物。诸如(甲基)丙烯酸酯的标示表示具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团的单体。

[0037] 亲水有机硅单体

[0038] 在一方面,本发明提供组合物,所述组合物包含至少一种亲水有机硅分子,所述分子包含聚醚链和在链侧面的含有机硅的基团。亲水有机硅分子可为式1的通用结构描述的单体或大分子单体:

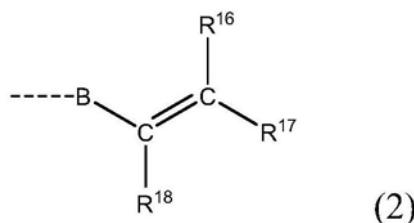
[0039]



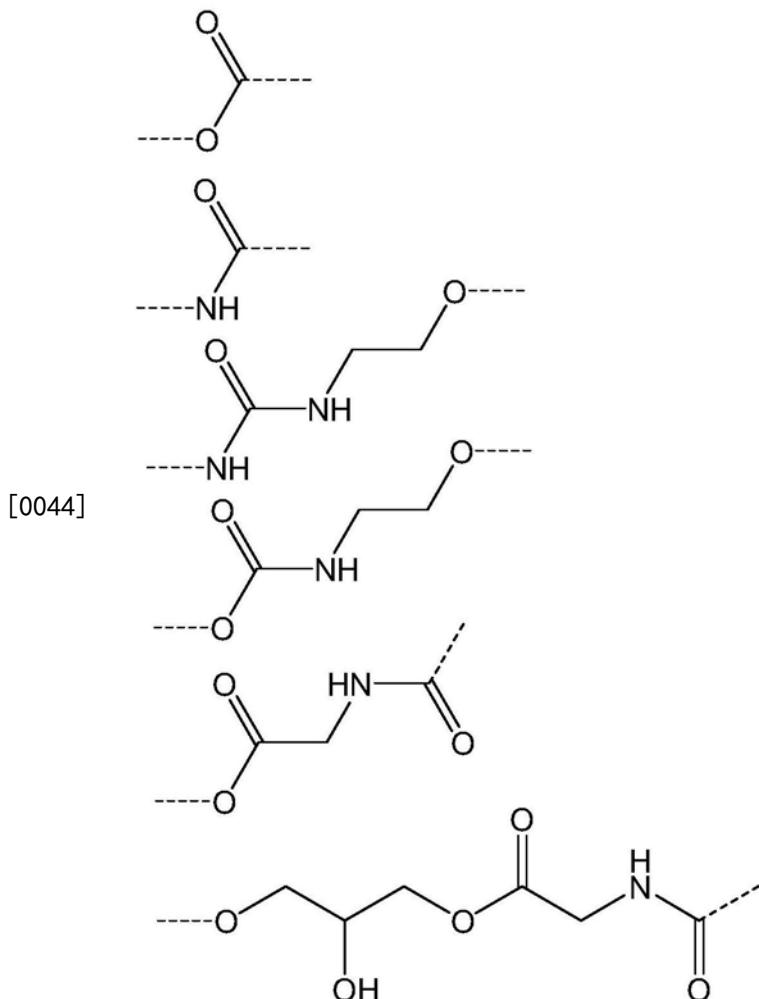
[0040] 其中 R^2 为定义为 $M_fD_gT_hQ_iR^6$ 的基团,其中 $M=R^7R^8R^9SiZ_{1/2}$, $D=R^{10}R^{11}SiZ_{2/2}$, $T=R^{12}SiZ_{3/2}$, $Q=SiZ_{4/2}$, $R^6=-(CH_2)_{1/2}(R^{13})_k(CH_2)_{1/2}-$; R^1 独立地选自- OH 、- $OC(O)R^{15}$ 、 Y 或- OR^{15} ; R^5 独立地选自氢、- $C(O)R^{15}$ 基团、 Y 或任选含有杂原子和/或羟基的具有约1至约40个碳原子的一价烃基; R^1 和 R^5 中至少一个为 Y ; Y 为可自由基聚合的基团; Z 为0或 CH_2 基团,受到以下限制:分子含有偶数个 $O_{1/2}$ 和偶数个 $(CH_2)_{1/2}$ 基团,并且它们二者在分子中全部成对; R^3 为任选含有杂原子和/或羟基的具有1至约40个碳原子的三价烃基; R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{15} 各自独立地选自 OR^{14} 、任选含有杂原子和/或羟基的具有1至约20个碳原子的一价烃基; R^4 为任选含有杂原子和/或羟基的含有至少一个并且少于约30个碳原子的二价直链或支链不饱和或饱和的烃基; R^{13} 为氧或任选含有杂原子和/或羟基的含有至少一个并且少于约30个碳原子的二价直链或支链不饱和或饱和的烃基; R^{14} 为任选含有杂原子和/或羟基的具有1至约20个碳原子的一价直链或支链不饱和或饱和的烃基; $a+e>2$; b 、 c 和 d 为零或正数,受到以下限制: $3 < a+b+c+d+e < 约1000$; $d+e>1$; f 、 g 、 h 、 i 和 j 为0或正数,受到以下限制: $f+g+h+i+j < 约300$;和 k 为0或1。

[0041] 可自由基聚合的基团 Y 可包含任何合适的可聚合的基团。合适的分子的实例为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基和含有内部烯属键的分子,例如但不限于丁烯二酸、丁烯二酯或酰胺、衣康酸、衣康酸酯、酰胺等。在本发明的一方面,有机分子包含具有一个自由基聚合有效的基团的基本上亲水分子,例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、NVP、NIPAM等。在本发明的另一方面,有机分子可选自基本上较少亲水的单体,限制条件是总体制剂亲水。在一种实施方式中,可聚合的基团 Y 包含具有式2的通用结构的基团:

[0042]



[0043] 其中 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 可独立地选自氢;任选含有杂原子的具有1-10个碳原子的取代或未取代的一价烷基、- $COOH$ 和- CH_2COOH ; B 可独立地选自任选含有杂原子的含有1-20个碳原子的二价基团,或选自以下官能部分:



[0045] 在一种实施方式中, B可选自-C(0)基团、-NR¹⁹C(0)-,其中R¹⁹为H或任选含有杂原子的含有1-50个碳原子的一价烷基或芳烷基。在又一实施方式中,B可选自-(CR²⁰R²¹)_pOC(0)(CR²²R²³)_qNR¹⁹C(0)-或-C(0)(CR²²R²³)_qNR¹⁹C(0)-,其中R²⁰、R²¹、R²²和R²³可独立地选自H、OH、任选含有杂原子的具有1-20个碳原子的一价烃基,并且下标p和q可取1-10的值。

[0046] 在一种实施方式中,通常用式1描述的可聚合的亲水有机改性的有机 硅分子可为具有以下式3的结构的化合物:

$$[0047] \quad R^1 (CH_2CH_2O)_a (CH(CH_3)CH_2O)_b (CH[(CH_2)_{1/2}R^2]CH_2O)_d R^5 \quad (3)$$

[0048] 其中R²为定义为M_fD_gT_hQ_iR⁶_j的基团,其中M=R⁷R⁸R⁹Si(0)_{1/2}; D=R¹⁰Si(0)_{2/2}(CH₂)_{1/2};f=2;g=1;h=0;i=0;j=1;和R⁶=-(CH₂)_{1/2}R¹³(CH₂)_{1/2}-; R¹和R⁵如上所述;和a、b和d为正整数。

[0049] 在另一实施方式中,可选择通常用式1表示的可自由基聚合的亲水有机改性的有机硅分子,以提供具有式4的结构的单体:

$$[0050] \quad R^1 (CH_2CH_2O)_a (CH(CH_3)CH_2O)_b (CH[(CH_2)_{1/2}R^2]CH_2O)_d R^5 \quad (4)$$

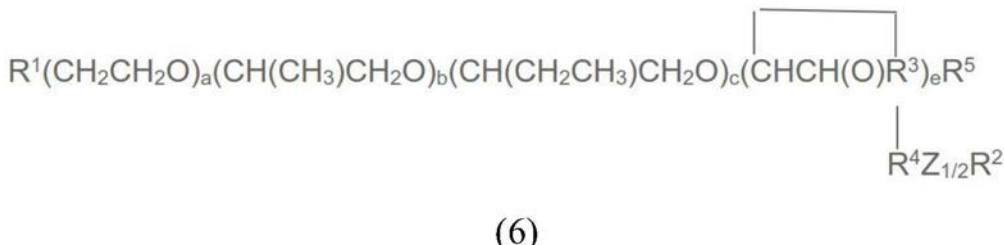
[0051] 其中R²为定义为M_fD_gT_hQ_iR⁶_j的基团,其中M=R⁷R⁸R⁹Si(0)_{1/2}; T=Si(0)_{3/2}(CH₂)_{1/2}; f=3; g=0; h=1; i=0; j=1; 和R⁶=-(CH₂)_{1/2}R¹³(CH₂)_{1/2}-。

[0052] 在另一实施方式中,亲水有机改性的有机硅分子可具有式5的结构:

$$[0053] \quad R^1 (CH_2CH_2O)_a (CH(CH_3)CH_2O)_b (CH[(CH_2)_{1/2}R^2]CH_2O)_c R^5 \quad (5)$$

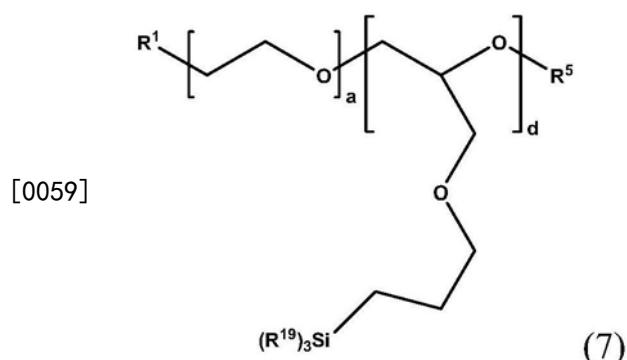
[0054] 其中R²为定义为R⁷R⁸R⁹SiO(Si(R¹⁰)(R¹¹)O)₁Si(R⁷)(R⁸)(CH₂)_{1/2}的基团；和 其中0≤1≤50。

[0055] 在再一实施方式中，亲水有机硅分子包含具有以下式6的化合物：



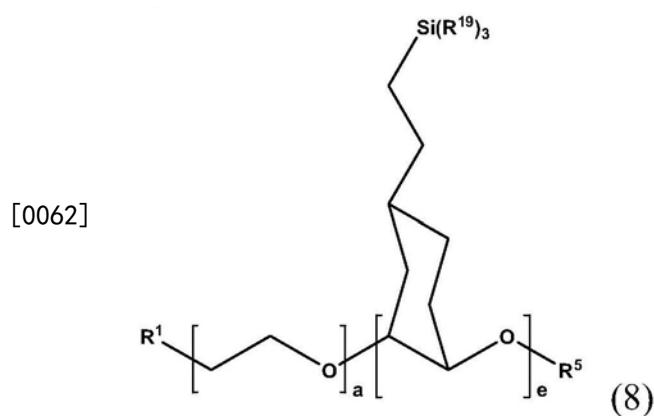
[0057] 其中R²为定义为R⁷R⁸R⁹SiO(Si(R¹⁰)(R¹¹)O)₁Si(R⁷)(R⁸)(CH₂)_{1/2}的基团；和 其中0≤1≤200。

[0058] 在一种示例性实施方式中，可自由基聚合的亲水有机硅分子包含具有式 7 的结构的无规或嵌段共聚物：



[0060] 其中R¹独立地选自-OH、-OC(O)R¹⁵、-OR¹⁵或Y；R⁵独立地选自氢、-C(O)R¹⁵基团、任选含有杂原子和羟基的具有约1至约40个碳原子的一价烃 基或Y；Y为可自由基聚合的基团，受到以下限制：R¹和R⁵中至少一个为Y； R¹⁹独立地选自可含有杂原子(例如卤素、氧、氮)的具有1-100个碳原子的直 链、支链或环状一价基团，或含有1-50个Si-0直链或环状键的硅 氧烷基团； a和d为非零整数，使得2≤a+d≥1000，在一种实施方式中，2≤a+d≥100，在另一实施方式中，5≤a+d≥50。

[0061] 在又一示例性实施方式中，可自由基聚合的亲水有机硅大分子单体包 含具有式8 的结构的无规或嵌段共聚物：



[0063] 其中R¹独立地选自-OH、-OC(O)R¹⁵、-OR¹⁵或Y；R⁵独立地选自氢或 -C(O)R¹⁵基团或任

选含有杂原子和羟基的具有约1至约40个碳原子的一价 烃基或Y;Y为可自由基聚合的基团,受到以下限制:R¹和R⁵中至少一个 为Y;R¹⁹独立地选自任选含有杂原子(例如卤素、氧、氮)的具有1-100个碳 原子的直链、支链或环状一价基团,或含有1-50个Si-0直链或环状键的硅 氧烷基团;a和d为非零整数,使得2≤a+e≥1000,更优选2≤a+e≥100, 甚至更优选5≤a+e≥50。

[0064] 聚合物和水凝胶

[0065] 亲水有机硅大分子单体可用于形成聚合物组合物。聚合物可为均聚物 或共聚物。在一种实施方式中,亲水有机硅大分子单体可用于形成包含一 种本发明的单体的均聚物。在另一实施方式中,亲水有机硅单体可用于形 成共聚物,所述共聚物包含(1)两种或更多种在结构上不同的亲水有机硅大 分子单体,和/或(2)一种或多种亲水有机硅大分子单体和另一种单体,例 如,像适用于形成有机硅水凝胶的单体。

[0066] 在一种实施方式中,共聚物包含本发明的亲水有机硅大分子单体和适 用于有机 硅水凝胶的亲水不饱和有机单体。在用于制备有机硅水凝胶的一 种实施方式中,有机单体选自乙烯基单体、丙烯酰类单体(acrylide)、丙烯酸 类单体或它们的两种或更多种的组合。合适的乙烯基单体的非限制性实例 包括N-乙烯基-吡咯烷酮、N-乙烯基-己内酰胺、N- 乙烯基-乙酰胺、N-乙 烯 基-甲酰胺和N-乙烯基-异丙酰胺、乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基吡 呋、乙 烯 醇、含乙烯基的有机硅,或它们的两种或更多种的组合。合适的丙烯酸 的非限制性实例包括甲基丙烯酸2-羟基-乙基酯(HEMA)、丙烯酸2-羟基-乙 基酯(HEA)、甲基丙烯酸 羟丙基酯、三甲基铵2-羟基丙基甲基丙烯酸酯盐酸 盐(trimethylammonium2-hydroxy propyl methacrylate hydrochloride)、甲基丙 烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸甘油 酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-异 丙基丙烯酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯 酸、丙烯酸 酯化的亲水或疏水有机-有机硅 (organo-silicones),或它们的两种或更多种的 组合。在一种示例性实施方式中,有机单体选自N,N-二甲基丙烯酰胺、甲 基丙烯酸2-羟 基-乙基酯(HEMA)、N-乙 烯 基吡咯烷酮、甲基丙烯酸,或它 们的两种或更多种的组合。

[0067] 本发明的有机硅单体与其它亲水不饱和有机单体的比率为1:100至约 100:1。具有直链烷基连接的(甲基)丙烯酸酯化的有机硅聚醚链的单体和聚 合物指在连接基中没有 任何支化的那些化合物,该连接基连接硅氧烷与在 该化合物中的侧链的聚氧化烯部分。诸如(甲基)丙烯酸酯的标示表示具有丙 烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能度的单体。本发明的大分子单体可用于得到具 有期望的物理强度并且在吸收水后耐撕扯的固化的弹性体。本发明的单(甲 基)丙烯酸酯官能化的有机硅单体/聚合物和它们的制备以及在隐形眼镜中 的应用在以下部分中进一步描述。

[0068] 在一种实施方式中,本发明提供了一种水凝胶组合物,所述组合物包 含(a)根据 本发明的各方面的亲水有机硅大分子单体、(b)可自由基聚合的 有机单体、(c)引发剂和 (d)任选的交联剂。亲水有机硅大分子单体和可自 由基聚合的有机单体可如上所述。交联剂可通常在分子的不同部位具有两 个或更多个反应性官能团。通常,这些部位含有可聚合的 烯属不饱和基团。在固化期间,它们与两个不同的聚合物链形成共价键并且形成稳定的 三维 网络,以改进聚合物的强度。常规用于隐形眼镜的交联剂包括乙二醇二甲 基丙烯酸 酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(约0.1-2重量%)。其它可用的 交联剂包括但不限于一 缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸 酯、二缩水甘油基双酚A二甲基丙烯酸

酯、二甲基丙烯酸酯封端的聚乙二 醇和反应性线性聚醚改性的有机硅。

[0069] 引发剂例如可选自用于聚合领域中该用途的公知的材料，并且可包括 在形成眼镜的材料中，以促进和/或提高聚合反应的速率。引发剂为能引发 聚合反应的化学剂。引发剂可为光引发剂或热引发剂。

[0070] 通过使用光，光引发剂可引发自由基聚合和/或交联。合适的光引发剂 为苯偶姻甲基醚、二乙氧基苯乙酮、苯甲酰基氧化膦、2-羟基-2-甲基苯丙 酮(HMPP)、1-羟基环己基苯基酮和Darocur和Irgacure类型，优选Darocur® 1173和2959。苯甲酰基膦引发剂的实例包括2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基 氧化膦；双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-N-丙基苯基氧化膦；和双-(2,6-二氯苯甲 酰基)-4-N-丁基苯基氧化膦。可例如掺入到大分子单体中或可用作专门的单 体的反应性光引发剂也是合适的。反应性光引发剂的实例为在EP 632329 中公开的那些，该专利在此全文并入作为参考。聚合可随后通过光化辐射 触发，例如光，特别是具有合适波长的UV光。因此可控制光谱要求，适当 地，通过加入合适的光敏化剂。

[0071] 合适的热引发剂的实例包括但不限于2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、过氧化物例如过氧化苯 甲酰等。优选，热引发剂为2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (AIBN)。

[0072] 本发明的聚合物还可含有添加剂或共聚单体形式的紫外吸收剂、颜料 和着色剂。本发明还提供有机硅-水凝胶组合物，所述组合物包含(甲基)丙 烯酸酯官能化的亲水有机硅单体和常规的单体例如HEMA或其它隐形眼镜 单体，以生产柔软、柔韧的吸水膜。本发明的均聚物和共聚物为吸收约10 重量%至约60重量%的水的澄清的(无浑浊，区别于差的混溶性)聚合物，显 示优良的表面湿润性和有效的透氧性，均是为了当佩戴眼镜时更好的舒 适 性和为了人角膜良好的健康所需的。本发明还提供了由要求保护的本发明 的有机硅-水凝胶膜制备的隐形眼镜。这些实施方式在以下进一步描述。

[0073] 为了使用本发明的单体形成聚合物，将期望的单体混合，将所得到的 混合物聚合和固化，以使用过氧化物或光引发剂，在交联剂存在下，通过 已知的热或UV固化技术形成透明的薄膜。在聚合以形成聚合物之前，加入 到单体混合物中以产生混合物的单体可为单体或预聚物。“预聚物”为具有可 聚合基团的中等分子量的反应中间体聚合物。因此，应理解的是，术语“含 有机硅的单体”和“亲水单体”包括预聚物。本发明还涉及包含以上详述的 均 聚物或共聚物的有机硅水凝胶膜。

[0074] 在本发明中生产的具有高分子量聚醚链的大分子单体可用于形成亲水 有机硅均 聚物/共聚物，与在聚醚链中具有直链烷基连接基的单体相比，其 生产具有更好透氧性和 显著改进的表面湿润性的有机硅-水凝胶膜。由本发 明的有机硅-水凝胶膜生产的隐形眼 镜不需要任何昂贵的二次处理(像等离 子体氧化或等离子体涂布)或内部湿润剂以改进湿 润性。也就是，未经二次 处理的由本发明的有机硅-水凝胶膜生产的隐形眼镜柔软，柔韧和 固有地可 湿润，并且呈现高透氧性。

[0075] 本发明的聚合物形成澄清的，透明的均质单相溶液，其可直接固化，而无需采用 任何另外的均化溶剂，取决于本发明的硅氧烷单体的分子量，其与亲水水凝胶单体混溶。对于本发明的单体，基于Fedors方法 (Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, 1974年2月,第14卷,第2期) 的计算的溶解度参数值在约16.5至约19 (J/mol)^{1/2}范 围，比起有机硅单体例 如TRIS，其更接近常规的水凝胶单体 (例如HEMA、NVP和DMA) 的溶解

度参数值。如果本发明的单体和亲水共聚单体之间的溶解度参数的差异小 于约7.7 (J/mol)^{1/2}, 则实现混溶性。

[0076] 在本发明的另一实施方式中, 经由本领域已知的方法, 聚合物可形成 为有机硅-水凝胶膜。本发明的有机硅-水凝胶膜为柔软, 柔韧和高度透明的。与使用具有直链烷基连接的甲基丙烯酸酯化的有机硅聚醚链的单体制备的 相比, 由本发明的单体制备的有机硅-水凝胶膜呈现更好表面湿润性和透氧 性。发现本发明的有机硅水凝胶膜具有在100°-20° 范围的与水的动态前进接 触角, 并且吸收约10-70重量%的水, 这可根据聚醚的分子量而变。通过加 入湿润剂像聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯醇) 和羟烷基纤维素, 接触角还可 在限定的范围内变化。还发现生产的有机硅水凝胶具有隐形眼镜应用所需 的良好的机械性能(例如低模量和高抗撕强度)。

[0077] 常规的有机硅-水凝胶膜通常通过在约10-40重量%的溶剂存在下, 使 疏水有机 硅单体和亲水水凝胶单体的混合物固化而生产, 由于它们彼此不 相容。然而, 在本发明中, 发现本发明的亲水有机硅大分子单体与常规的 亲水水凝胶单体(例如HEMA、NVP和DMA) 以及常规的亲水和疏水硅氧烷 单体/大分子单体混溶, 并且可形成适合生产有机硅-水凝胶膜的均质溶液, 而无需采用任何溶剂。

[0078] 本发明的大分子单体在25°C的密度通常在0.89-1.1g/cm³范围, 并且对 于钠D线, 折射率在1.4-1.46范围。本发明人已发现, 具有大于1.431折射 率和大于0.96g/cm³密度的大分子单体在不存在相容溶剂下与亲水单体(像 HEMA) 生产完全混溶的组合物或假混溶组合物, 其看起来均质, 澄清和透 明。如上所述, 常规的有机硅单体(例如, TRIS或3-[三(三甲基甲硅烷氧基) 甲硅烷基]丙基甲基丙烯酸酯) 必须在溶剂存在下与亲水单体(像HEMA) 混合, 得到混溶的组合物, 以制备有机硅水凝胶。用于制备本发明的有机硅- 水凝胶共聚物的水凝胶共聚单体可为亲水丙烯酸类单体, 例如HEMA、N,N- 二甲基丙烯酰胺(DMA) 、N-乙烯基 吡咯烷酮(NVP) 、甲基丙烯酸(MAA) 等。

[0079] 包含亲水有机硅大分子单体的所得到的聚合物可经由本领域已知的方 法形成为 有机硅-水凝胶膜。因此, 本发明还涉及由本发明的均聚物或共聚 物生产的隐形眼镜。通过如在美国专利3,408,429和3,496,254中公开的旋 转流延方法、如在美国专利4,084,459和 4,197,266中公开的流延方法、它 们的方法的组合、或用于制备隐形眼镜的任何其它已知的或后来发现的方 法, 本发明的单体/聚合物可形成为隐形眼镜。聚合可在相应于期望的 隐形 眼镜形状的旋转模具或固定模具中进行。眼镜可进一步经历机械精整, 当 场合要求时。聚合还可在适当的模具或容器中进行, 以形成纽扣、板或棒, 其可随后加工(例如, 经由车床或激光切割或抛光), 以得到具有期望形状的 隐形眼镜。

[0080] 由本发明的所得到的聚合物制造的隐形眼镜的相对柔软度或硬度可通 过降低或 提高被活化的不饱和基团(例如甲基丙烯酰氧基) 封端的聚硅氧烷 预聚物的分子量或通过 改变共聚单体的百分比而改变。通常, 当聚硅氧烷 单元与封端单元的比率提高时, 材料的 柔软度提高。

[0081] 本发明的聚合物还可含有添加剂或共聚单体形式的紫外吸收剂、颜料 和着色剂。

[0082] 如上所述, 当与具有直链烷基连接基的有机硅-聚醚共聚物相比时, 本 发明的有机硅-水凝胶呈现较高的氧输送性质和改进的表面可润湿的性质。此外, 独立地或组合地, 通过选择本发明的有机硅单体, 水凝胶膜或眼镜 的透氧性可从40Dk调节为400Dk单位。根

据本发明采用的单体和预聚物 容易聚合形成三维网络,这允许输送氧,具有改进的湿润性以及更好的机械性能和光学透明度。

[0083] 例如,对于具有HEMA的组合物,与使用具有直链烷基连接基的相应的有机硅-聚醚生产的有机硅水凝胶膜(其显示58°的捕获接触角和>2MPa 的模量)相比,使用50重量%的本发明的单体(实施例1)、25重量%的DMA、20重量%的HEMA和5重量%的NVP共聚单体生产的有机硅水凝胶膜显示 较低的捕获气泡接触角(小于或等于40°)和<2Mpa的低模量。对于使用有机 共聚单体和本发明的单体的不同组合物生产的有机硅-水凝胶,观察到类似的倾向。

[0084] 膜的具体应用包括眼内隐形眼镜、人工角膜和软的一次性长期佩戴的 隐形眼镜或作为生物医学装置的涂层。

[0085] 在一方面,亲水有机硅大分子单体可用于与其它自由基聚合有效的单 体制备均聚物或共聚物,以形成本体或胶乳形式的材料。包含本发明的大 分子单体的这些均聚物、共聚物、乳液和胶乳颗粒可在个人护理制剂中用 作成分,包括皮肤护理、毛发护理和指甲护理,例如唇膏、睫毛膏、粉底、洗剂、膏霜、香波、调理剂和指甲抛光剂,以改进它们的制品、触觉性质 和使用方便性。它们还可用于纺织品和纤维处理应用,以对天然和合成的 纤维二者赋予光滑、柔软的感觉和湿润性。最后,均聚物、共聚物、乳液 和胶乳颗粒可掺入到涂料制剂中,用于金属、塑料、木材和纸,例如油漆、胶乳漆和屋顶组合物。

[0086] 参考以下非限制性实施例,可进一步理解本发明的各方面。

[0087] 实施例

[0088] 亲水有机硅单体

[0089] 实施例1

[0090] 在配备冷凝器、滴液漏斗和温度计的反应器中取25g聚-烯丙基缩水甘 油基醚-共聚-环氧乙烷共聚物,其含有1.4meq/g羟基和1.49meq/g烯丙基 含量。将材料加热至75 °C,并且在15ppm氯-铂酸和50ppm二丁基乙醇胺 存在下与6.22g七甲基三硅氧烷 (MD' M) 反应。反应稍微放热,并且在85 °C继续4小时,直至所有的氢化物被消耗。在完成氢化甲硅烷基化后,将 16.4g如上生产的有机硅聚醚与20g甲苯和2.8g三乙胺在另一个反应器中 混合。随后在冰浴中将混合物冷却至5 °C,向混合物中缓慢加入2.64g甲基 丙烯酰氯。加入后,反应混合物变为不透明,并且搅拌下保持6-7小时,接 着过滤,以除去盐。所得到的溶液随后在降低的温度下经历汽提,以生产 在环境温度具有粘稠的澄清外观的甲基丙烯酸酯封端的 有机硅聚醚。

[0091] 实施例2

[0092] 在配备冷凝器、滴液漏斗和温度计的反应器中取20g聚-烯丙基缩水甘 油基醚-共聚-环氧乙烷共聚物,其含有1.4meq/g羟基和1.49meq/g烯丙基 含量。将材料加热至75 °C,并且在15ppm氯-铂酸和50ppm二丁基乙醇胺 存在下,与23.54g具有0.93meq/g硅烷氢含量的直链单官能氢化物封端的 聚二甲基硅氧烷(由Gelest Inc.生产) 反应。反应稍微放热,并且在85°C继续 4小时,直至所有的氢化物被消耗。在完成氢化甲硅烷基化后,将25g如 上生产的有机硅聚醚与20g甲苯和2.5g三乙胺在另一个反应器中混合。随 后在冰浴中将混合物冷却至5 °C,向混合物中缓慢加入2.3g甲基丙烯酰氯。加入甲基丙烯酰氯后,反应混合物 变为不透明,并且搅拌下保持6-7小时, 接着过滤,以除去盐。所得到的溶液随后在降低的

温度下经历汽提,产生 在环境温度具有粘稠的澄清外观的甲基丙烯酸酯封端的有机硅聚醚。

[0093] 实施例3

[0094] 在NaOCH₃作为催化剂存在下,通过使30g PEG600与17.2g烯丙基 缩水甘油基醚(AGE)反应,合成聚烯丙基缩水甘油基醚-共聚-聚环氧乙烷- 共聚-聚烯丙基缩水甘油基醚三嵌段共聚物。在氮气覆盖下,在80℃,将 AGE加入到催化剂和PEG600混合物中,混合5小时,直至没有游离的AGE, 随后用乙酸中和,直至pH为6.5-7。10g该嵌段共聚物随后与4.5g MD' M、10ppm Pt-催化剂和50ppm丙酸钠缓冲液在80℃反应,直至所有的氢化物 被消耗,通过¹H-NMR证实。将10g以上提及的有机硅聚醚与20g甲苯和 3.5g三乙胺在另一个反应器中混合。随后在冰浴中将混合物冷却至5℃,缓 慢加入2.4g甲基丙烯酰氯。加入甲基丙烯酰氯后,反应混合物变为不透明, 并且搅拌下保持6-7小时,接着过滤,以除去盐。所得到的溶液随后在降低 的温度下经历汽提,产生在环境温度具有粘稠的澄清外观的甲基丙烯酸酯 封端的有机硅聚醚。

[0095] 实施例4

[0096] 在配备冷凝器、滴液漏斗和温度计的反应器中取75g聚-烯丙基缩水甘 油基醚-共聚-环氧乙烷共聚物,其含有0.89meq/g羟基和2.1meq/g烯丙基 含量。将材料加热至75℃, 并且在15ppm氯-铂酸和50ppm二丁基乙醇胺 存在下与34.4gMD' M反应。反应稍微放热,并且在85℃继续4小时,直 至所有的氢化物被消耗。在完成氢化甲硅烷基化后,将75g以上提及的有 机硅聚醚与200mL甲苯和7.5g三乙胺在另一个反应器中混合。随后在冰 浴中将混合物冷却至5℃,向混合物中缓慢加入5.1g甲基丙烯酰氯。加入 甲基丙烯酰氯后,反应混合物变为不透明,并且搅拌下保持6-7小时,接着 过滤,以除去盐。所得到的溶液随后在降低的温度经历汽提,产生在环境 温度具有粘稠的澄清外观的甲基丙烯酸酯封端的有机硅聚醚。

[0097] 实施例5

[0098] 在配备冷凝器和温度计的反应器中取50g聚-烯丙基缩水甘油基醚-共 聚-环氧乙烷共聚物,其含有0.64meq/g羟基和2.68meq/g烯丙基含量。将 材料加热至75℃, 并且在30ppm Karstedt催化剂和70ppm丙酸钠存在下与 12.4g七甲基三硅氧烷 (MD' M) 反应。反应稍微放热,并且在105℃继续, 直至所有的氢化物被消耗。在完成氢化甲硅烷基化后,将55g 以上提及的 有机硅聚醚与126g甲苯和4.47g三乙胺在另一个反应器中混合。随后在冰 浴中将混合物冷却至5℃,向混合物中缓慢加入3.89g甲基丙烯酰氯。加入 后,反应混合物变为不透明,并且搅拌下保持6-7小时,接着过滤,以除去 盐。所得到的溶液随后在降低的温度经历汽提,产生在环境温度具有粘稠 的澄清外观的甲基丙烯酸酯封端的有机硅聚醚。

[0099] 实施例6

[0100] 在配备冷凝器和温度计的反应器中取50g聚-乙烯基环己基环氧化物- 共聚-环氧 乙烷共聚物,其含有0.644meq/g羟基和3.41meq/g乙烯基含量。将材料加热至75℃, 并且在30ppm Karstedt催化剂和70ppm丙酸钠存在下 与38g七甲基三硅氧烷 (MD' M) 反应。反应稍微放热,并且在105℃继续, 直至所有的氢化物被消耗。在完成氢化甲硅烷基化后,将55g以上提及的 有机硅聚醚与127g甲苯和4.51g三乙胺在另一个反应器中混合。随后在冰 浴中将混合物冷却至5℃,向混合物中缓慢加入3.92g甲基丙烯酰氯。加入 后,反应混合物变为不透明,并且搅拌下保持6-7小时,接着过滤,以除去 盐。所得到的溶液随后在降低的温度

经历汽提,产生在环境温度具有粘稠的澄清外观的甲基丙烯酸酯封端的有机硅聚醚。

[0101] 实施例7

[0102] 在配备冷凝器和温度计的反应器中取50g聚-乙烯基环己基环氧化物-共聚-环氧乙烷共聚物,其含有0.75meq/g羟基和2.6meq/g乙烯基含量。将材料加热至75℃,并且在30ppm Karstedt催化剂和70ppm丙酸钠存在下与38g七甲基三硅氧烷(MD'M)反应。反应稍微放热,并且在105℃继续,直至所有的氢化物被消耗。在完成氢化甲硅烷基化后,将70g以上提及的有机硅聚醚与164g甲苯和6.51g三乙胺在另一个反应器中混合。随后在冰浴中将混合物冷却至5℃,向混合物中缓慢加入5.66g甲基丙烯酰氯。加入后,反应混合物变为不透明,并且搅拌下保持6-7小时,接着过滤,以除去盐。所得到的溶液随后在降低的温度经历汽提,产生在环境温度具有粘稠的澄清外观的甲基丙烯酸酯封端的有机硅聚醚。

[0103] 实施例8

[0104] 合成涉及四个步骤。步骤1:在配备冷凝器和温度计的反应器中取50g聚-烯丙基缩水甘油基醚-共聚-环氧乙烷共聚物,其含有0.64meq/g羟基和2.68meq/g烯丙基含量。将材料加热至75℃,并且在30ppm Karstedt催化剂和70ppm丙酸钠存在下与12.4g七甲基三硅氧烷(MD'M)反应。反应稍微放热,并且在105℃继续,直至所有的氢化物被消耗。

[0105] 步骤2:在配备回流冷凝器和滴液漏斗的500mL三颈圆底烧瓶中,加入50g在步骤1中生产的有机硅聚醚(50g,0.023mol)和三乙胺(9.4mL,0.068mol)。在使用适配器和橡胶管与烧瓶的第三个颈连接的起泡器中,以约20-30个气泡/秒的速率,在反应期间连续吹扫氮气。向搅动的反应物中加入无水四氢呋喃(60mL),继续搅拌。将反应温度提高至35℃,并且在整个反应中保持。逐滴加入对甲苯磺酰氯(5.6g,0.029mol)在无水四氢呋喃(25mL)中的溶液达40-45分钟。在45分钟的反应内沉淀出盐酸三乙基铵的白色沉淀物。反应时间为4-5小时。反应后,将有机盐滤出,滤液在旋转蒸发仪上减压浓缩。除去溶剂后,在27℃储存12小时后,又一些有机盐从产物中分离出。过滤以定量的收率得到甲苯磺酸酯封端的有机硅聚醚。该产物通过NMR技术证实。

[0106] 步骤3:将25g(0.33mol)甘氨酸一镊子一镊子地加入到含有在100mL去离子水中的NaOH水溶液(34g,0.83mol)的250mL圆底烧瓶中。使用冰盐浴将烧瓶冷却至0-5℃。逐滴加入甲基丙烯酰氯(39mL,0.39mol)达30-45分钟,保持浴温低于5℃。随后让反应混合物温热至室温。将反应混合物酸化至pH3,用乙酸乙酯(40mL×4)萃取4次。使用分液漏斗分离乙酸乙酯层,并且转移至含有无水硫酸钠(50g)的圆锥形烧瓶。将乙酸乙酯滗析至圆底烧瓶,减压除去溶剂,得到白色固体粉末状的甘氨酸甲基丙烯酰胺(>70%收率)。该产物通过NMR技术证实。

[0107] 步骤4:最终的步骤为SN²(亲核取代2)反应步骤,在配备回流冷凝器、加热浴和氮气起泡器的250mL两颈圆底烧瓶中,使用N,N-二甲基甲酰胺(30mL)作为溶剂,甲苯磺酸酯封端的有机硅聚醚(25g,0.011mol)与1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)(1.73g,0.013mol)和甘氨酸甲基丙烯酰胺(1.65g,0.012mol)反应。在反应期间使用100-200ppm氢醌以避免意想不到的聚合。在反应期间加热浴的温度保持在55℃。12小时后,使用旋转蒸发仪(60℃,20mbar),减压除去N,N-二甲基甲酰胺。将粗材料溶解于25mL氯仿中,用盐水溶液(15mL×3)洗涤。分离氯仿层,经无水Na₂SO₄干燥,由活性炭脱色,在旋转蒸发仪中减压除去溶剂。以定量的收率得到终产物。

[0108] 终产物通过红外光谱法、多核NMR (^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si) 光谱学充分表征。

[0109] 有机硅水凝胶制剂 (H1-H10)

[0110] 通过使本发明的大分子单体与不同量的HEMA (甲基丙烯酸2-羟基乙 基酯)、DMA (N,N-二甲基丙烯酰胺) 和NVP (N-乙烯基吡咯烷酮) 和EGDMA (乙二醇二甲基丙烯酸酯) 交联剂混合, 通过热固化和UV固化, 制备有机硅 水凝胶制剂。所用的引发剂为0.5% 重量的BPO (过氧化苯甲酰) (在85°C 温 度达4小时) 和0.5% 重量的2-羟基-2-甲基苯丙酮 (HMPP) 或 Irgacure819 (UV 固化在Dymax溢流系统中进行约90秒)。表1显示水凝胶制剂H1-H10, 和 列举的那些聚合物的性质。

[0111] 表1

[0112]

反应物	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10
实施例 1	49.8									
实施例 2		49.8								
实施例 3			24.9							
实施例 4				49.8		24.9	49.8			
实施例 5					69.5					
实施例 6								49.5		
实施例 7									24.8	
实施例 8										79.6
TRIS									24.8	
HEMA	19.9	19.9	19.9	19.9			19.9		24.8	
DMA	24.9	24.9	24.9	24.9	29.8	29.9	24.9	39.6	19.8	19.9
NVP	5	5	5	5		19.9	5	9.9	5	
Y-16*			24.9			24.9				
EGDMA					0.2			0.5	0.5	
BPO	0.5	0.5				0.5				
HMPP			0.5	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5
固化的膜性质										
外观	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清
接触角 (度)	42±2	42±2	23±2	NM	28±2	20±2	NM	20±2	33±2	15±2
水含量 (重量%)	64±2	45±2	53±2	58±2	57±1	70±2	57±2	60±1	40±1	56±1
模量(MPa)	2±0.5	5±1	2.6±0.2	2±0.5	1±0.2	1.9±0.5	2.0±0.5	1.5±0.2	1.6±0.2	1.1±0.2

[0113] ●*Y-16为单官能有机硅丙烯酸酯分子, 得自MomentivePerformanceMaterials, Inc.

[0114] ●NM是未测量的。

[0115] 虽然已参考各种实施方式描述了本发明, 本领域技术人员将理解, 在 不偏离本发明的范围下, 可进行各种变化, 并且等价物可替代其要素。旨 在本发明不局限于作为进行本发明的最佳方式所公开的具体实施方式, 而 是本发明包括落入所附权利要求范围内的所有实施方式。本申请涉及的所有引用明确通过参考并入本申请。