



(51) МПК
C08G 77/442 (2006.01)
C08F 283/12 (2006.01)
G02C 7/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011123374/04, 11.11.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 11.11.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 13.11.2008 US 61/114,216

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2012 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 10.08.2014 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 20020198280 A1 (Masaki Baba et al), 26.12.2002. RU 2269552 C1 (Институт катализ им. Г.К.Борескова СО РАН), 10.02.2006. SU 614752 A (Иностранная фирма "Эссилор Энтернасьональ"), 05.07.1978

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 14.06.2011

(86) Заявка РСТ:
 US 2009/063944 (11.11.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2010/056686 (20.05.2010)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
 секция 1, этаж 3, "Евромаркпат"

(72) Автор(ы):

Джон Кристофер ФИЛАН (US),
 Йонсин ЦЮ (US),
 Роберт СКОТТ (US),
 Линн Кук УИНТЕРТОН (US)

(73) Патентообладатель(и):

НОВАРТИС АГ (CH)

(54) СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИСИЛОКСАНА С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ЦЕПОЧКАМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сополимерам полисилоксана с одной или двумя гидрофильными концевыми полимерными цепочками и их использованию для получения контактных линз. Предложен актинически-сшиваемый линейный полисилоксановый сополимер, полученный смешиванием гидрофильного винилового мономера и/или винилацетата с генерирующим радикалы полисилоксаном определенной структуры с получением способной к полимеризации композиции, облучением композиции ультрафиолетовым излучением и

ковалентным присоединением этиленненасыщенной группы к полисилоксановому сополимеру с удлиненной цепочкой с помощью осуществления реакции между ним и функционализированным по этиленовой связи виниловым мономером. Предложена также контактная линза, полученная с использованием указанного полисилоксанового сополимера. Технический результат: предложенный актинически-сшиваемый полисилоксановый сополимер можно применять для получения контактных линз на основе

силиконового гидрогеля, имеющих гидрофильную поверхность, без обработки поверхности,

осуществляемой после отверждения. 2 н. и 9 з.п. ф-лы, 1 табл., 46 пр.

R U 2 5 2 4 9 4 6 C 2

R U 2 5 2 4 9 4 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 77/442 (2006.01)
C08F 283/12 (2006.01)
G02C 7/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011123374/04, 11.11.2009**(24) Effective date for property rights:
11.11.2009

Priority:

(30) Convention priority:
13.11.2008 US 61/114,216(43) Application published: **20.12.2012** Bull. № 35(45) Date of publication: **10.08.2014** Bull. № 22(85) Commencement of national phase: **14.06.2011**(86) PCT application:
US 2009/063944 (11.11.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/056686 (20.05.2010)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
sektcija 1, ehtazh 3, "Evromarkpat"**

(72) Inventor(s):

**Dzhon Kristofer FILAN (US),
Jonsin TsJu (US),
Robert SKOTT (US),
Linn Kuk UINTERTON (US)**

(73) Proprietor(s):

NOVARTIS AG (CH)(54) **POLYSILOXANE COPOLYMERS WITH HYDROPHILIC POLYMER TERMINAL CHAINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polysiloxane copolymers with one or two hydrophilic terminal polymer chains and their application for obtaining contact lenses. Claimed is actinically-linked linear polysiloxane copolymer, obtained by mixing hydrophilic vinyl monomer and/or vinylacetate with radical-generating polysiloxane of particular structure with obtaining capable of polymerisation composition, by irradiation of composition by ultraviolet radiation and covalent binding of ethylene-unsaturated group to

polysiloxane copolymer with extended chain by realisation of reaction between it and vinyl monomer functionalised by ethylene bond. Also claimed is contact lens, obtained with application of said polysiloxane copolymer.

EFFECT: claimed actinically-linked polysiloxane copolymer can be applied for obtaining contact lenses on the basis of silicon hydrogel, which have hydrophilic surface, without surface processing, carried out after hardening.

11 cl, 1 tbl, 46 ex

Настоящее изобретение относится к новому классу сополимеров полисилоксана с одной или двумя гидрофильными концевыми полимерными цепочками. Настоящее изобретение также относится к контактными линзам из силиконового гидрогеля, изготовленным из линзового состава, содержащего полисилоксановый сополимер по
5 настоящему изобретению в качестве внутреннего увлажняющего агента.

Предпосылки создания изобретения

В последние годы все более и более популярными становятся контактные линзы на основе мягкого силиконового гидрогеля, например Focus NIGHT & DAY® и O2OPTIX™ (CIBA VISION), PureVision® (Bausch & Lomb), а также Acuvue® Advance и Acuvue® Oasys
10 по причине высокой проницаемости для кислорода и комфортабельности. «Мягкие» контактные линзы хорошо соответствуют форме глаза, поэтому кислород не может легко проникать через линзу. Мягкие контактные линзы должны пропускать кислород, находящийся в окружающем воздухе (то есть кислород), чтобы он достигал роговицы, поскольку в роговицу кислород не поступает из крови, как в другие ткани. Если в
15 роговицу не поступает достаточное количество кислорода, возникает отек роговицы. Продолжительный недостаток кислорода вызывает нежелательное увеличение кровеносных сосудов в роговице. Имея высокую проницаемость для кислорода, контактная линза на основе силиконового гидрогеля позволяет достаточному количеству кислорода проникать через линзу к роговице, что позволяет снизить до
20 минимума отрицательные эффекты, оказываемые на здоровье роговицы. Однако поверхность или, по меньшей мере, части поверхности материала на основе силиконового гидрогеля обычно имеет гидрофобную природу (несмачиваемую). Гидрофобная поверхность или зоны на поверхности будут поглощать липиды или протеины из среды глаза и могут прилипать к глазу. Таким образом, контактная линза
25 на основе силиконового гидрогеля обычно требует модификации поверхности.

С целью модификации поверхностной гидрофильности контактных линз, их можно подвергать обработке поверхности перед литьевым формованием, например, путем введения увлажняющих агентов в состав линзы с целью получения контактных линз так, как описано в патентах US 4045547, 4042552, 5198477, 5219965, 6367929, 6822016 и
30 7279507. Такой способ может быть эффективным с экономической точки зрения, поскольку после литьевого формования контактных линз не требуется осуществления какого-либо последующего дополнительного способа обработки с целью модификации поверхностной гидрофильности линзы. Однако увлажняющие агенты по своей природе являются гидрофильными и имеют очень плохую смешиваемость с некоторыми
35 способными к полимеризации гидрофобными компонентами в составе для линз на основе силиконового гидрогеля. Необходимо применять один или более агентов, улучшающих совместимость, с целью обеспечения подходящей (но не полной) смешиваемости увлажняющих агентов с составами силиконового гидрогеля. Выбор таких агентов, улучшающих совместимость, ограничен. Без агента, улучшающего
40 совместимость, плохая смешиваемость увлажняющего агента с составом для линз на основе силиконового гидрогеля может привести к помутнению состава линзы и отрицательно сказываться на оптических свойствах конечных контактных линз на основе силиконового гидрогеля.

Таким образом, существует потребность в способе изготовления контактных линз
45 из силиконового гидрогеля, содержащих внутренние увлажняющие агенты, и в способе внедрения внутренних увлажняющих агентов в контактные линзы из силиконового гидрогеля.

Краткое описание сущности изобретения

В одном из аспектов настоящее изобретение обеспечивает актинически сшиваемый линейный сополимер полисилоксана, включающий, по меньшей мере, один линейный полисилоксановый сегмент, на одном из двух концов которого находится концевая гидрофильная цепочка полимера, связанная с полисилоксановым сегментом посредством мостика и, по меньшей мере, одной этиленненасыщенной группы, которая имеет ковалентную связь с мостиком.

В другом аспекте настоящее изобретение обеспечивает контактную линзу на основе силиконового гидрогеля. Контактная линза из силиконового гидрогеля по настоящему изобретению включает: материал на основе силиконового гидрогеля и подвешенные цепочки гидрофильного полимера, которые ковалентно связаны с полимерной матрицей материала на основе силиконового гидрогеля, причем материал на основе силиконового гидрогеля получают путем полимеризации материала для получения линз, включающего актинически сшиваемый сополимер полисилоксана по настоящему изобретению, причем подвешенные гидрофильные цепочки полимера являются производными актинически сшиваемого сополимера полисилоксана, причем подвешенные гидрофильные цепочки полимера в составе материала на основе силиконового гидрогеля способны обеспечивать гидрофильную поверхность контактной линзы из силиконового гидрогеля без обработки поверхности, осуществляемой после отверждения.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ получения актинически сшиваемого сополимера полисилоксана по настоящему изобретению, включающий следующие стадии: а) смешивание, по меньшей мере, одного гидрофильного винилового мономера с генерирующим радикалы полисилоксаном, содержащим, по меньшей мере, одну феноновую группу и, по меньшей мере, одну первую функциональную группу, с получением способной к полимеризации композиции; б) облучение композиции ультрафиолетовым (УФ) излучением с получением полисилоксанового сополимера с удлиненной цепью, включающего первую функциональную группу и, по меньшей мере, одну гидрофильную полимерную цепочку, начинающуюся от части феноновой группы, связанной с полисилоксановым сополимером; и в) ковалентное присоединение этиленненасыщенной группы к полисилоксановому сополимеру с удлиненной цепочкой с помощью осуществления реакции между ним и функционализированным по этиленовой связи виниловым мономером, содержащим вторую функциональную группу, которая является сореагентом по отношению к первой функциональной группе.

В еще одном дополнительном аспекте настоящее изобретение обеспечивает сополимер, содержащий полисилоксановый сегмент, на каждом из концов которого находится одна гидрофильная полимерная цепочка, подходящий в качестве внутреннего увлажняющего агента, предназначенного для получения контактных линз из силиконового гидрогеля, имеющих гидрофильные поверхности, без обработки, осуществляемой после отверждения.

Этот и другие аспекты настоящего изобретения будут очевидными из приведенного ниже описания особенно предпочтительных вариантов настоящего изобретения. Подробное описание предназначено только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивает сферу его действия, которая определяется пунктами приложенной формулы изобретения и их эквивалентами. Лицам, квалифицированным в данной области техники, будет очевидно, что можно применять множество вариаций и модификаций настоящего изобретения, без отклонения от духа и буквы новых концепций, изложенных в настоящем описании.

Подробное описание предпочтительных вариантов изобретения

Если не указано иное, все технические и научные термины, применяемые в настоящем описании, имеют значения, общепринятые и понятные для лиц, квалифицированных в данной области техники. Как правило, номенклатура, используемая в настоящем описании и в лабораторных методиках, хорошо известна и традиционно применяется в данной области техники. Для этих методик применяют традиционные способы, например описанные в данной области техники и различных общих ссылок. Если выражение приведено в форме единственного числа, авторы настоящего изобретения включают в него и форму множественного числа. Номенклатура, используемая в настоящем описании и в лабораторных методиках, описанных ниже, хорошо известна лицам, квалифицированным в данной области техники и традиционно применяется в данной области техники.

В настоящем описании под выражением «офтальмологическое устройство» понимают контактную линзу (твердую или мягкую), интраокулярную линзу, роговичную вкладку и другие офтальмологические устройства (например, стенты, анастомоз глаукомы или тому подобное), применяемые на или около глаза или зрительной зоны глаза.

Под выражением «контактная линза» понимают устройство, которое можно поместить на или внутрь глаза пользователя. Контактная линза может корректировать, улучшать или изменять зрение пользователя, но в данном случае это необязательно. Контактная линза может быть изготовлена из любого подходящего материала, известного в данной области техники, или разработанного в будущем, и может представлять собой мягкую линзу, твердую линзу или гибридную линзу. Под выражением «контактная линза из силиконового гидрогеля» понимают контактную линзу, включающую материал на основе силиконового гидрогеля.

Под выражением «гидрогель» или «материал на основе гидрогеля» понимают полимерный материал, способный абсорбировать, по меньшей мере, 10% масс. воды при его полном насыщении водой.

Под выражением «силоксановый гидрогель» понимают содержащий силоксан гидрогель, полученный сополимеризацией способной к полимеризации композиции, включающей, по меньшей мере, один мономер, содержащий силоксан, или, по меньшей мере, один макромер, содержащий силоксан, или, по меньшей мере, один сшиваемый предшественник полимера (преполимер), содержащий силоксан.

Под выражением «гидрофильный» в настоящем описании понимают, что материал или его часть способна соединяться с водой в большей степени, чем с липидами.

Под выражением «виниловый мономер» в настоящем описании понимают соединение с низкой молекулярной массой, содержащее одну этиленненасыщенную группу. Под низкой молекулярной массой обычно понимают среднюю молекулярную массу, составляющую менее 700 а.е.м.

Под выражением «силоксансодержащий виниловый мономер» понимают виниловый мономер, содержащий силоксан.

Выражение «олефинненасыщенная группа» или «этиленненасыщенная группа» в настоящем описании применяют в широком смысле, и оно нацелено на обозначение любых групп, содержащих группу $>C=C<$. Типичные этиленненасыщенные группы включают, но не ограничиваются перечисленным, акрилоил, метакрилоил, аллил, винил, стиренил или другие группы, содержащие связь $C=C$.

В настоящем описании под выражением «актиночески» в отношении отверждения, сшивания или полимеризации способной к полимеризации композиции, преполимера или материала понимают, что отверждение (например, сшивание и/или полимеризацию) осуществляют с помощью актиноческого (способного оказывать воздействие на

чувствительные к электромагнитному излучению материалы) облучения, например ультрафиолетового (УФ) излучения, ионизирующего излучения (например, гамма-лучей или рентгеновского излучения), микроволнового излучения и тому подобных. Способы термического отверждения или актинического отверждения хорошо известны лицам, 5 квалифицированным в данной области техники.

Под выражением «текучая среда» в настоящем описании понимают, что материал способен течь подобно жидкости.

Под выражением «гидрофильный виниловый мономер» понимают виниловый мономер, который можно подвергать актинической полимеризации с получением 10 полимера, растворимого в воде и способного абсорбировать, по меньшей мере, 10% масс. воды.

Под выражением «гидрофобный виниловый мономер» понимают виниловый мономер, который можно подвергать актинической полимеризации с получением полимера, нерастворимого в воде и способного абсорбировать менее 10% масс. воды. 15

Под выражением «макромер» понимают соединение средней или высокой молекулярной массы, которое можно подвергать актинической полимеризации и/или актиническому сшиванию. Под средней и высокой молекулярной массой понимают среднюю молекулярную массу, превышающую 700 а.е.м. В соответствии с настоящим изобретением макромер может содержать одну или более этиленненасыщенных групп. 20

Под выражением «силоксансодержащий макромер» понимают макромер, содержащий силоксан, который можно подвергать актиническому сшиванию.

Под выражением «преполимер» понимают исходный полимер, содержащий несколько способных к актиническому сшиванию групп, который можно подвергнуть актиническому отверждению (например, сшиванию) с получением сшитого полимера, 25 молекулярная масса которого значительно превышает молекулярную массу исходного полимера.

Под выражением «силоксансодержащий преполимер» понимают преполимер, содержащий силоксан и способный к актиническому сшиванию с получением сшитого полимера, молекулярная масса которого значительно превышает молекулярную массу 30 исходного полимера.

Под выражением «молекулярная масса» полимерного материала (включая мономерные или макромерные материалы) в настоящем описании понимают среднечисленную молекулярную массу, если конкретно не указано иное или если условия испытаний не указывают на иное. 35

Под выражением «полимер» понимают материал, полученный полимеризацией одного или более мономеров.

Под выражением «несколько» понимают, по меньшей мере, два, предпочтительно, по меньшей мере, три.

Выражение «подвешенная» в отношении гидрофильной полимерной цепочки или полисилоксановой полимерной цепочки в составе полимера нацелено на обозначение 40 того факта, что полимерная цепочка присоединена к основной цепочке посредством единственной ковалентной связи (предпочтительно на одном из концов полимерной цепочки).

Под выражением «фотоинициатор» понимают химическое вещество, инициирующее реакцию радикального сшивания/полимеризации с помощью света. Подходящие фотоинициаторы включают, не ограничиваясь перечисленным, бензоипметиловый простой эфир, диэтоксиацетофенон, бензоилфосфиноксид, 1-гидроксициклогексилфепилкетон, вещества под торговыми марками Darocur® и Irgacur®, 45

предпочтительно, Darocur® 1173 и Irgacur® 2959.

Под выражением «термический инициатор» понимают вещество, инициирующее реакцию радикального сшивания/полимеризации с помощью тепловой энергии. Примеры подходящих термических инициаторов включают, но не ограничиваются перечисленным, 2,2'-азобис(2,4-диметилпентаннитрил), 2,2'-азобис(2-метилпропаннитрил), 2,2'-азобис(2-метилбутаннитрил), пероксиды, например бензоилпероксид, и тому подобные. Предпочтительно, термический инициатор представляет собой 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (АИБН).

Под выражением «пространственное ограничение актинического излучения» понимают действие или процесс, в ходе которого излучение энергии в форме лучей направляют посредством, например, фотошаблона, или экрана, или комбинации перечисленного с целью обеспечения пространственно ограниченного падения излучения на поверхность, имеющую хорошо выраженные границы. Например, пространственное ограничение УФ-излучения можно осуществить с использованием фотошаблона (маски) или экрана, имеющего прозрачную или открытую область (немаскированную область), ограниченную не пропускающей УФ-излучение областью (маскированной областью), что схематически отображено на фиг. с 1 по 9 патента US 6 627 124 (полностью включенного в настоящее описание в качестве ссылки). Немаскированная область имеет четко определенные периферические границы с маскированной областью. Энергия, применяемая для сшивания, представляет собой энергию излучения, конкретно, УФ-излучения, гамма-излучения, электронного излучения или термического излучения, причем энергия излучения, предпочтительно, имеет форму, по существу, параллельного пучка, с одной стороны, с целью достижения хорошего ограничения, а с другой стороны, с целью эффективного использования энергии.

Под выражением «видимое оттенение» в отношении линзы понимают окрашивание линзы с целью облегчения для пользователя нахождения линзы в прозрачном растворе, находящемся в контейнере для хранения, дезинфекции или очистки линз. В данной области техники хорошо известно, что для видимого оттенения линзы можно применять краситель и/или пигмент.

Под выражением «краситель» понимают растворимое в растворителе вещество, которое применяют для изменения цвета. Красители обычно прозрачны и поглощают, но не рассеивают свет. В настоящем изобретении можно применять любой совместимый с живыми тканями (биологически совместимый) краситель.

Под выражением «пигмент» понимают порошкообразное вещество, суспендируемое в жидкости, в которой оно не растворимо. Пигмент может представлять собой флуоресцентный пигмент, фосфоресцентный пигмент, пигмент с перламутровым эффектом или традиционный пигмент. Хотя можно применять любой подходящий пигмент, в настоящем изобретении предпочтительно, чтобы пигмент был термостойким, нетоксичным и нерастворимым в водных растворах.

В настоящем описании под выражением «модификация поверхности» понимают, что изделие было обработано с помощью процесса обработки поверхности (или процесса модификации поверхности) перед или после получения изделия, причем в указанном процессе (1) на поверхность изделия наносят покрытие, (2) осуществляют адсорбцию химических соединений на поверхности изделия, (3) изменяют химическую природу (например, электростатический заряд) химических групп, находящихся на поверхности изделия, или (4) свойства поверхности изделия модифицируют иным образом. Типичные процессы обработки поверхности включают, но не ограничиваются перечисленным, плазменные процессы, в которых на поверхность изделия обрабатывают

ионизированным газом (см., например, патенты US 4312575 и 4632844, полностью включенные в настоящее описание в качестве ссылки);

обработку поверхности энергией, отличной от плазмы (например, электростатическим зарядом, облучением или энергией из другого источника);

5 химическую обработку; прививку гидрофильных мономеров или макромеров на поверхность изделия; процесс покрытия в форме для литьевого прессования, описанный в патенте US 6 719 929 (полностью включенном в настоящее описание в качестве ссылки); введение увлажняющих агентов в состав линзы с целью изготовления контактных линз (например, обработка поверхности перед полимеризацией), предложенное в патентах 10 US 4045547, 4042552, 5198477, 5219965, 6367929, 6822016 и 7279507 (полностью включенных в настоящее описание в качестве ссылки); нанесение усиленного покрытия в форме для литьевого прессования, описанное в патентной заявке PCT W02007/146137 (полностью включенной в настоящее описание в качестве ссылки); а также послойное покрытие («LbL»), осуществляемое в соответствии со способами, описанными в патентах 15 US 6451871, 6719929, 6793973, 6811805 и 6896926 (полностью включенных в настоящее описание в качестве ссылки).

Под выражением «обработка поверхности после отверждения» в отношении материала на основе силиконового гидрогеля или мягкой контактной линзы понимают процесс обработки поверхности, осуществляемый после получения (отверждения) 20 материала на основе гидрогеля или мягкой контактной линзы в литьевой форме.

Под выражением «гидрофильная поверхность» в отношении материала на основе силиконового гидрогеля или контактной линзы понимают, что материал на основе силиконового гидрогеля или контактная линза имеет гидрофильную поверхность, то характеризуется средним краевым углом смачивания, составляющим примерно 90 25 градусов или менее, предпочтительно, примерно 80 градусов или менее, более предпочтительно, примерно 70 градусов или менее, более предпочтительно, примерно 60 градусов или менее.

Под выражением «средний краевой угол смачивания» понимают краевой угол смачивания водой (наступающий угол, измеряемый методом неподвижной капли), 30 полученный путем вычисления среднего значения измерений, осуществляемых, по меньшей мере, с 3 отдельными контактными линзами.

Под выражением «антибактериальный агент» в настоящем описании понимают химическое вещество, способное уменьшать, или устранять, или ингибировать рост микроорганизмов, выражение имеет известное в данной области техники значение.

35 «Антибактериальные металлы» представляют собой металлы, ионы которых имеют антибактериальный эффект и которые являются биологически совместимыми. Предпочтительные антибактериальные металлы включают Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Sn, Cu, Sb, Bi и Zn, причем Ag является наиболее предпочтительным.

Под выражением «наночастицы, содержащие антибактериальный металл» понимают 40 частицы размером менее 1 мкм, содержащие, по меньшей мере, один антибактериальный металл, находящийся в одной или более степенях окисления.

Под выражением «наночастицы антибактериального металла» понимают частицы, состоящие, по существу, из антибактериального металла, имеющие размер менее 1 мкм. Антибактериальный металл в составе наночастиц антибактериального металла может 45 находиться в одной или более степенях окисления. Например, серебросодержащие наночастицы могут содержать серебро в одной или более его степенях окисления, например Ag^0 , Ag^{1+} и Ag^{2+} .

Под выражением «пропускание кислорода» линзы в настоящем описании понимают

скорость, с которой кислород проходит через конкретную офтальмологическую линзу. Пропускание кислорода Dk/t обычно выражают в баррерах/мм, где t представляет собой среднюю толщину материала (в миллиметрах) в измеряемой области, и «баррер/мм» определяют как:

$$5 \quad [(см^3 \text{ кислорода})/(см^2)(с)(мм \text{ рт.ст.})] \times 10^{-9}$$

Имманентное «пропускание кислорода» Dk материала линзы не зависит от толщины линзы. Имманентное пропускание кислорода представляет собой скорость, с которой кислород проходит через материал. Пропускание кислорода традиционно выражают в баррерах, причем «баррер» определяют следующим образом:

$$10 \quad [(см^3 \text{ кислорода})(мм)/(см^2)(с)(мм \text{ рт.ст.})] \times 10^{-10}$$

Такие единицы часто используют в данной области техники. Таким образом, с целью соответствия применению в данной области техники, единица «баррер» будет иметь определенное выше значение. Например, линза, Dk которой составляет 90 барреров («барреров пропускания кислорода») и толщину 90 мкм (0,090 мм), имела бы Dk/t , составляющее 100 барреров/мм (барреров/мм пропускания кислорода). В соответствии с настоящим изобретением высокое пропускание кислорода материала или контактной линзы характеризуется кажущимся пропусканием кислорода, составляющим, по меньшей мере, 40 барреров или более, измеренным для образца (пленки или линзы) толщиной 100 мкм.

Выражение «пропускание ионов» через линзу соотносится с коэффициентом диффузии $Ionoflux$ и коэффициентом пропускания ионов $Ionoton$.

Коэффициент диффузии $Ionoton$ (D) определяют с использованием закона Фика следующим образом:

$$25 \quad D = -n'/(A \times dc/dx), \text{ причем} \\ n' = \text{скорость переноса ионов (моль/мин)}$$

A = площадь линзы, подвергаемая излучению ($мм^2$)

D = коэффициент диффузии $Ionoflux$ ($мм^2/мин$)

dc = разность концентраций (моль/л)

30 dx = толщина линзы (мм)

Затем определяют коэффициент пропускания ионов $Ionoton$ (P) в соответствии со следующим уравнением:

$$\ln(1-2C(t)/C(0)) = -2APt/Vd, \text{ в котором}$$

35 $C(t)$ = концентрация ионов натрия в момент t в принимающей камере

$C(0)$ = начальная концентрация ионов натрия в донорной камере

A = площадь мембраны, то есть площадь линзы, находящейся в контакте с камерами

V = объем полости камеры (3,0 мл)

d = средняя толщина линзы в подверженной воздействию области

P = коэффициент пропускания

40 Предпочтительно, коэффициент диффузии $Ionoflux$ (D), составляет более чем примерно $1,5 \times 10^{-6}$ $мм^2/мин$, более предпочтительно, более чем примерно $2,6 \times 10^{-6}$ $мм^2/мин$, наиболее предпочтительно, более чем примерно $6,4 \times 10^{-6}$ $мм^2/мин$.

Известно, что для обеспечения хороших обменных процессов с участием слезы и, в конечном счете, для обеспечения хорошего здоровья роговицы требуется обеспечить перемещение линзы на глазу. Пропускание ионов является одним из показателей движения на глазу, поскольку считается, что пропускание ионов прямо пропорционально пропусканию воды.

В общем, настоящее изобретение направлено на класс актинически сшиваемого полисилоксана, содержащего одну или две подвешенные гидрофильные полимерные цепочки. Такие преполимеры можно использовать для получения контактных линз из силиконового гидрогеля. Известно, что материал на основе силиконового гидрогеля имеет поверхность или, по меньшей мере, некоторые части поверхности, являющиеся гидрофобными (несмачиваемыми). Гидрофобная поверхность или части поверхности поглощают липиды и протеины из глазной среды и могут прилипнуть к глазу. Таким образом, контактная линза из силиконового гидрогеля, в общем, требует модификации поверхности, которую обычно осуществляют после литьевого прессования линзы.

Однако актинически сшиваемый сополимер полисилоксана по настоящему изобретению можно применять в качестве внутреннего увлажняющего агента при изготовлении контактных линз из силиконового гидрогеля с высоким пропусканием кислорода и гидрофильной поверхностью без обработки поверхности, осуществляемой после отверждения. Считают, что при введении жидкого материала для получения линз, включающего актинически сшиваемый полисилоксан по настоящему изобретению, в форму с целью получения контактных линз подвешенные гидрофильные полимерные цепочки полисилоксана, предпочтительно, адсорбируются на поверхности раздела между формой и материалом для получения линз. Если подвешенные полимерные гидрофильные цепочки присутствуют в достаточном количестве, можно получать на границе раздела форма-жидкость перед отверждением (полимеризацией) и сохранять после отверждения граничные пленки, состоящие, по существу, из подвешенных гидрофильных полимерных цепочек и имеющие подходящую толщину. Также считают, что, поскольку центры сшивания расположены на конце (концах) полисилоксанового сегмента и отсутствуют в гидрофильных цепочках, перемещение полисилоксана ограничено сшивающими агентами, в то время как гидрофильные цепочки могут выходить за поверхность линзы. В принципе, можно изготовить контактную линзу из силиконового гидрогеля с гидрофильной межфазной пленкой, находящейся на поверхности линзы, без какой-либо обработки поверхности, осуществляемой после отверждения.

Существует несколько потенциальных уникальных свойств, связанных с применением актинически сшиваемого полисилоксанового сополимера по настоящему изобретению при изготовлении контактной линзы из силиконового гидрогеля. В первую очередь, актинически сшиваемый сополимер полисилоксана по настоящему изобретению совместим как с гидрофобными, так и с гидрофильными компонентами материала для получения линз из силиконового гидрогеля. Нет необходимости в применении какого-либо агента, улучшающего совместимость. Во-вторых, в отличие от применения гидрофильного полимера в качестве внутреннего увлажняющего агента, актинически сшиваемый сополимер полисилоксана по настоящему изобретению может функционировать не только как внутренний увлажняющий агент с целью придания поверхностям получаемых линз из силиконового гидрогеля гидрофильности по причине наличия подвешенных полимерных гидрофильных цепочек, он также может улучшить пропускание кислорода получаемых линз по причине наличия полисилоксанового сегмента. В-третьих, внутренний увлажняющий агент ковалентно связан с полимерной матрицей получаемой контактной линзы из силиконового гидрогеля и не может быть удален в ходе процесса экстракции и/или гидратации. В-четвертых, считают, что, в силу амфифильной природы полисилоксанового сополимера по настоящему изобретению, он может способствовать микроскопическому разделению фаз получаемого материала из силиконового гидрогеля на обогащенную силоксаном микроскопическую фазу и

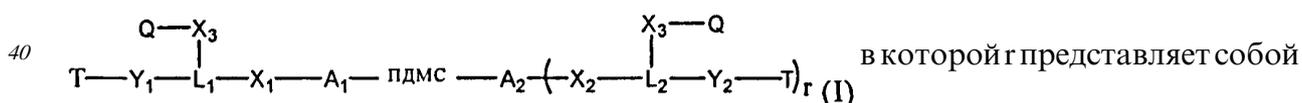
гидрофильную микроскопическую фазу. Имея непрерывную двухфазную структуру (в микроскопическом масштабе), материал на основе силиконового гидрогеля может обладать относительно высоким пропусканием кислорода и ионов.

В одном из аспектов настоящее изобретение обеспечивает актинически сшиваемый линейный сополимер полисилоксана, включающий, по меньшей мере, один линейный сегмент полисилоксана, по меньшей мере, на одном из двух концов которого находится концевая гидрофильная цепочка полимера, связанная с полисилоксановым сегментом посредством мостика и, по меньшей мере, одной этиленненасыщенной группы, которая имеет ковалентную связь с мостиком, причем гидрофильные цепочки состоят из мономерных структур одного или более видов, выбранных из группы, включающей следующие структуры: М-винил-2-пирролидон (NBF1), N,N-диметилакриламид (ДМА), диметиламиноэтилметакрилат, диметиламиноэтилакрилат, виниловый спирт, диметиламиноэтилметакриламид, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат, средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, N-винил-М-метилизопропиламид, N-винил-N-метилацетамид и смеси перечисленного.

Если это требуется, увлажняющие свойства или гидрофильность гидрофильных цепочек можно регулировать посредством сополимеризации гидрофильных мономеров с гидрофобными или амфифильными мономерами в ходе удлинения цепи ПДМС. Например, один из способов уменьшения гидрофильности заключается в совместной полимеризации таких гидрофильных мономеров, как ДМА, NBF1 или N-винилметилацетамид, с такими мономерами, как ММА, ЕОЕМА или циклогексилметил, метакрирированный в ходе удлинения цепи ПДМС. Увлажняющие свойства гидрофильных цепочек можно также изменять путем изменения концевых групп. Это можно осуществить путем введения агентов переноса цепи в ходе удлинения ПДМС. Например, можно удлинять ПДМС с помощью ДМА в присутствии агентов переноса цепи. Возможные структурные единицы, участвующие в переносе цепи, включают четыреххлористый углерод, четырехбромистый углерод, бромтрихлорметан, тиолы, например, изооктил-3-меркаптопропионат, 3-меркаптопропионовая кислота, 6-меркаптогексановая кислота, 15-меркаптопентадекановая кислота, 11-меркаптоундекановая кислота, монометилловый эфир меркаптополиэтиленгликоля, тиофенол, 4-метилбензолтиол, O[2-(3-меркаптопропиониламино)этил]-O'-метилполиэтиленгликоль, трет-нонилмеркаптан, метантиол, этантиол, пропантиол, бутантиол, пентантиол, додекантиол и тому подобные.

В соответствии с настоящим изобретением выражение «является производным» в отношении полимерных структурных единиц в составе цепочек полимера означает, что полимерные единицы получены из указанного мономера в ходе реакции полимеризации.

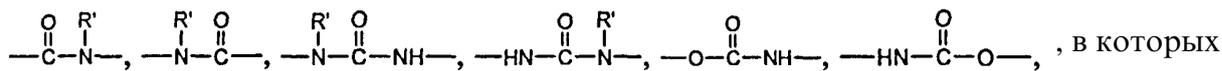
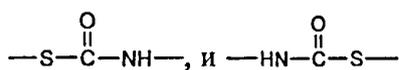
В соответствии с настоящим изобретением актинически сшиваемый линейный сополимер полисилоксана определяется формулой (I):



целое число, составляющее 0 или 1;

A₁ и A₂ независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный C₁-C₁₀алкиленовый двухвалентный радикал;

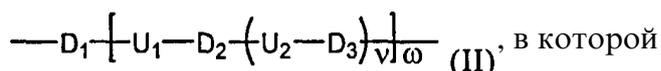
X₁, X₂ и X₃ независимо друг от друга представляют собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей непосредственную связь, -O-, -N-,



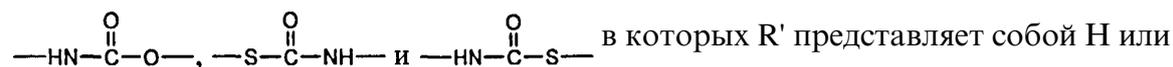
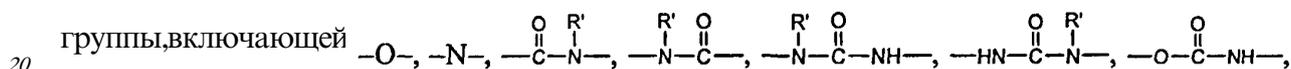
5 R' представляет собой H или C₁-C₃алкил;



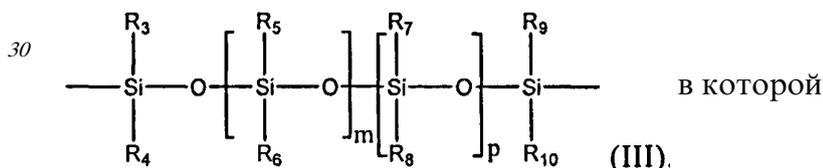
10 ПДМС представляет собой двухвалентный радикал полисилоксана, соответствующий формуле (II)



15 v составляет 0 или 1, w представляет собой целое число от 0 до 5, U₁ и U₂ независимо друг от друга представляют собой двухвалентный радикал, соответствующий формуле -R₁-X₄-E-X₅-R₂-, в которой R₁ и R₂ независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный C₁-C₁₀алкиленовый двухвалентный радикал, X₄ и X₅ независимо друг от друга представляют собой связывающую группу, выбранную из



25 C₁-C₈алкил, E представляет собой алкильный бирадикал (двухвалентный радикал), циклоалкильный бирадикал, алкилциклоалкильный бирадикал, алкиларильный бирадикал или арильный бирадикал, содержащий от 1 до 40 атомов углерода, которые могут быть связаны с основной цепью посредством простой эфирной, тио- или аминовых групп, D₁, D₂ и D₃ независимо друг от друга представляют собой двухвалентную группу, соответствующую формуле (III).



35 R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ и R₁₀ независимо друг от друга представляют собой C₁-C₈ алкил, C₁-C₄алкил или C₁-C₄алкоксизамещенный фенил, фтор(C₁-C₁₈алкил), циано(C₁-C₁₂алкил), -alk-(OCH₂CH₂)_n-OR₁₁, причем «alk» представляет собой C₁-C₆алкиленовый двухвалентный радикал, R₁₁ представляет собой C₁-C₆алкил, а n представляет собой целое число от 1 до 10, m и p независимо друг от друга представляют собой целое число от 2 до 698, причем (m+p) составляет от 5 до 700;

40 Y₁ и Y₂ независимо друг от друга представляют собой двухвалентный радикал, соответствующий формуле (IV) или (V)



в которых:

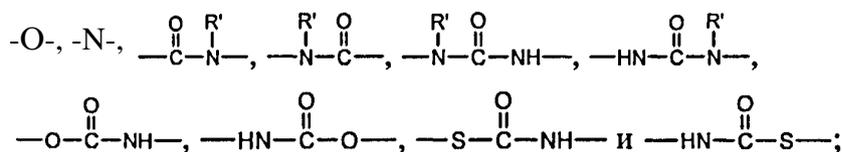
R_{12} и R_{13} независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_8 алкил, C_1 - C_8 циклоалкил, или C_1 - C_8 арил, или R_1 и R_2 совместно представляют собой $-(CH_2)_q-$,

в которой q представляет собой целое число, составляющее от 2 до 6,

alk' представляет собой линейный или разветвленный C_1 - C_{10} алкиленовый двухвалентный радикал,

A и A_4 независимо друг от друга представляют собой $-O-$, $-NR'$ или $-S-$;

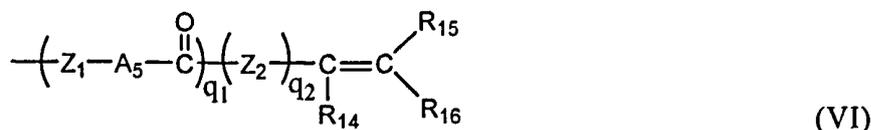
A_3 представляет собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей



Q представляет собой органический радикал, содержащий этиленненасыщенную группу; и

T представляет собой одновалентную гидрофильную полимерную цепочку, состоящую из мономерных единиц, представляющие собой один или более гидрофильных виниловых мономеров, выбранных из группы, включающей N -винил-2-пирролидон (НВП), N,N -диметилакриламид (ДМА), диметиламиноэтилметакрилат, диметиламиноэтилакрилат, диметиламиноэтилметакриламид, C_1 - C_4 алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат, средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, N -винил- N -метилизопропиламид, N -винил- N -метилацетамид и виниловый спирт.

Предпочтительно, Q представляет собой этиленненасыщенную группу, соответствующую формуле (VI)



в которой Z_1 и Z_2 независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный C_1 - C_{12} алкиленовый двухвалентный радикал, незамещенный фениленовый двухвалентный радикал, C_1 - C_4 алкил- или C_1 - C_4 алкоксилзамещенный фениленовый двухвалентный радикал или C_1 - C_{12} аралкиленовый двухвалентный радикал; A_5 представляет собой $-O-$ или $-NH-$; q_1 и q_2 независимо друг от друга представляют собой целое число, составляющее 0 или 1; R_{14} представляет собой водород, C_1 - C_4 алкил или галоген; R_{15} и R_{16} независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_4 алкил, фенил, карбоксил или галоген.

В качестве иллюстративного примера, актинически сшиваемый линейный сополимер полисилоксана по настоящему изобретению можно получать с помощью многостадийного процесса, осуществляемого так, как описано ниже.

На первой стадии одну или более феноновых групп ковалентно присоединяют к полисилоксану посредством его терминальной функциональной группы (групп) (например, амино-, эпоксидной, хлоралкильной, бромалкильной или гидроксильной группы) с помощью известной реакции сочетания между парой совместно реакционноспособных функциональных групп с целью получения генерирующего радикалы полисилоксана, имеющего терминальную феноновую группу (группы).

В данной области техники хорошо известно, что пара соответствующих реакционноспособных групп способна образовывать ковалентную связь или мостик при известных условиях реакции сочетания, например окислительно-восстановительных условиях, условиях дегидратации-конденсации, условиях присоединения, условиях замещения, условиях реакции Дильса-Альдера, условиях катионного сшивания и условиях отверждения эпокси-соединений. Например, амино-группа вступает в реакцию с альдегидной группой с образованием основания Шиффа, которое можно в дальнейшем восстановить; амино-группа реагирует с кислым хлоридом с образованием амидного мостика (-CO-N-); амино-группа вступает в реакцию с изоцианатом с образованием мочевиного мостика, амино-группа вступает в реакцию с эпокси-группой с образованием аминного мостика (-NH- или -NR'- или -NR₂-, то есть тетраалкиламмония); гидроксил вступает в реакцию с изоцианатом с образованием уретанового мостика; гидроксил вступает в реакцию с эпокси-группой с образованием простого эфирного мостика (-O-); гидроксил вступает в реакцию с кислым хлоридом с образованием сложного эфирного мостика; гидроксильная группа вступает в реакцию с изоцианатом с образованием уретанового мостика; и хлоралкильная или бромалкильная группа может вступить в реакцию с первичной амино-группой (-NH₂) с образованием вторичного аминного мостика (-NH-). Хлоралкильная или бромалкильная группа может вступить в реакцию с вторичной амино-группой (-NH-) с образованием третичного аминного мостика (-NR-). Аналогично, хлоралкильная или бромалкильная группа может вступить в реакцию с третичной амино-группой (-NR-) с образованием четвертичного аммониевого мостика (-N⁺RR'-).

Типичные ковалентные связи или связывающие группы, которые образуются между парами сшиваемых групп, включают, но не ограничиваются перечисленным, сложный эфир, простой эфир, ацеталь, кеталь, виниловый эфир, карбамат, мочевины, уретан, амин, амид, енамин, имин, оксим, амидин, сложный иминоэфир, карбонат, сложный ортоэфир, фосфонат, фосфинат, сульфонат, сульфид, сульфат, дисульфид, сульфинамид, сульфонамид, сложный тиоэфир, арил, силан, силоксан, гетероциклы, тиокарбонат, тиокарбамат и фосфонамид.

Типичные реакционноспособные группы включают гидроксильную группу, аминную группу, амидную группу, ангидридную группу, сульфогидрильную группу, -COOR (R и R' представляют собой водород или C₁-C₈алкильные группы), галоденид (хлорид, бромид, иодид), ацилхлорид, изотиоцианат, изоцианат, монохлортриазин, дихлортриазин, моно- или дигалогензамещенный пиридин, моно- или дигалогензамещенный diaзин, фосфорамидит, малеимид, азиридин, сульфонилгалогенид, сложный эфир гидроксисукцинимид, сложный эфир гидроксисульфосукцинимид, сложный имидоэфир, гидразин, ацидонитрофенильную группу, азид, 3-(2-пиридилдитио)пропионамид, глиоксаль, альдегид, эпоксидную группу.

Понятно, что можно применять агенты сочетания. Например, при сочетании карбоксила и амина с получением амидного мостика между сочетаемыми молекулами можно применять карбодиимид. Примеры карбодиимидов включают 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (ЭДК), N,N'-дициклогексилкарбодиимид (ДЦК), 1-циклогексил-3-(2-морфолиноэтил)карбодиимид, диизопропилкарбодиимид или смеси перечисленного. В реакцию сочетания, осуществляемую посредством карбодиимида (например, ЭДК), с целью увеличения эффективности сочетания (сопряжения) можно, желательно, включить N-гидроксисукцинимид (N-ГС) или N-гидроксисульфосукцинимид. ЭДК сочетает N-ГС с карбоксилами, что приводит к возникновению активированного

N-ГС центра на молекуле. Полученный N-ГС-сложный эфир может вступать в реакции с аминами с образованием амидов.

Предпочтительно, функциональные группы, участвующие в реакциях сочетания с целью получения генерирующих радикалы полисилоксанов, содержащих терминальные феноновые группы, выбирают из группы, включающей гидроксильные группы (-ОН), первичные амино-группы (-NH₂), вторичные амино-группы (-NHR), карбоксильные группы (-COOH), эпоксидные группы, альдегидные группы (-CHO), амидные группы (-CONH₂), кислотные галогенидные группы (-COX, X=Cl, Br или I), изотиоцианатные группы, изоцианатные группы, галогенидные группы (-X, X=Cl, Br или I), кислотные ангидридные группы и комбинации перечисленного.

При получении генерирующего радикалы полисилоксана, содержащего терминальную феноновую группу (группы), можно применять любое феноновое соединение, если оно содержит функциональную группу, например аминогруппу, эпокси-группу, хлоралкильную группу, бромалкильную группу или гидроксильную группу. Примеры феноновых соединений включают, но не ограничены перечисленным, гидроксициклогексилфенилкетон, 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон, 2-бromoизобутиролфенон, 2-гидроксиацетофенон, 2-бромацетофенон, гидрохлорид 2-аминоацетофенона, 2-бензил-2-N,N-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)-1-бутанон, 2-метил-1-[4-(метилтио)фенил]-2-морфолинопропанон.

Для получения полисилоксана, содержащего терминальную феноновую группу (группы), можно применять любой полисилоксан, содержащий одну или две амино-, гидрокси-, эпокси-, галогеновые (например, хлоро-, бром-) терминальные группы. Примеры таких полисилоксанов доступны в продаже и поставляются, например, Aldrich, ABCR GmbH & Co., Fluorochem, или Gelest, Inc, Морисвилль, Пенсильвания. Такие полисилоксаны также можно применять для получения бифункционализованного полисилоксана, соответствующего формуле (II), содержащего несколько сегментов полисилоксана, соединенных друг с другом посредством связывающей группы, в соответствии с методиками, описанными в патентах US 5034461 и 5416132 (полностью включенных в настоящее описание в качестве ссылки).

На второй стадии получения полисилоксанового сополимера с удлиненной цепочкой терминальная феноновая группа (группы) генерирующего радикалы полисилоксана служит в качестве фотоинициатора свободнорадикальной полимеризации с удлинением цепи с участием одного или более гидрофильных виниловых мономеров. При облучении УФ-излучением композиции, включающей генерирующий радикалы полисилоксан, содержащий терминальную феноновую группу (группы), и один или более гидрофильных виниловых мономеров и/или винилацетат, каждая феноновая группа расщепляется на два свободных радикала, один из которых присоединен к полисилоксану, а другой отщеплен от полисилоксана, каждый из них инициирует свободнорадикальную полимеризацию с удлинением цепи одного или более гидрофильных виниловых мономеров и/или винилацетата в составе композиции. По существу, могут образовываться гидрофильные полимерные цепочки, которые начинаются от части феноновой группы (групп), которые по-прежнему присоединены к полисилоксану.

Следует понимать, что для получения актинически сшиваемого сополимера полисилоксана по настоящему изобретению гидрофильный виниловый мономер не должен содержать функциональную группу во избежание введения более чем двух этиленненасыщенных групп в полисилоксановый сополимер. Считают, что при отсутствии этиленненасыщенных групп в гидрофильных полимерных цепочках, последние все равно могут быть свободно подвешенными, даже после сополимеризации

с другим материалом для получения линз с целью получения линзы. Такие подвешенные гидрофильные полимерные цепочки могут перемещаться к поверхности линзы, что делает поверхность линзы гидрофильной. С целью снижения до минимума перемещения полисилоксановых сегментов желательно, чтобы центры актинического сшивания были
5 расположены в полисилоксановых сегментах или рядом с их концами. Однако в отношении несшиваемого сополимера полисилоксана можно применять любой гидрофильный виниловый мономер, что будет описано ниже.

Если T в формуле (I) представляет собой полимерную цепочку, включающую звенья винилового спирта, то эти звенья винилового спирта можно получать путем гидролиза
10 звеньев винилацетата после стадии этиленовой функционализации.

Если для получения сополимера полисилоксана с удлиненной цепочкой (стадия 2) применяют C₁-C₄аклоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат со средневзвешенной молекулярной массой, составляющей от 200 до 1500, конечный сополимер полисилоксана по настоящему изобретению может иметь гидрофильную цепочку в виде ершика для
15 мойки бутылок (то есть основная полимерная цепочка с короткими гидрофильными боковыми цепочками).

На третьей стадии полученный сополимер полисилоксана с удлиненной цепочкой можно подвергнуть этиленовой функционализации, по реакции с этилен-
20 функционализирующим виниловым мономером, содержащим функциональную группу, например изоцианатную, эпокси-группу, кислотную хлоридную группу или ангидридную группу, способную вступать в реакцию с гидроксильной группой или вторичным аминным мостиком сополимера полисилоксана с удлиненной цепочкой, с получением актинически сшиваемого сополимера полисилоксана по настоящему изобретению. В
25 качестве этиленненасыщенного винилового мономера по настоящему изобретению можно применять любые подходящие виниловые мономеры, содержащие функциональную группу, выбранную из группы, включающей изоцианатную, эпоксидную, ангидридную и кислотную хлоридную группу.

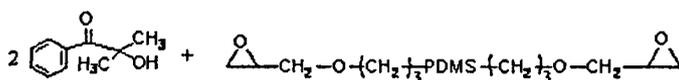
На схемах с 1 по 5 показаны несколько примеров получения предпочтительных актинически сшиваемых сополимеров полисилоксана по настоящему изобретению на
30 основе многостадийного способа, описанного выше. Понятно, что при замене реагентов на схемах можно получить другие сополимеры полисилоксана по настоящему изобретению. Лица, квалифицированные в данной области техники, хорошо поймут, как выбирать катализаторы, реагенты и условия реакций, показанные на схемах с 1 по 5.

35 Схема 1

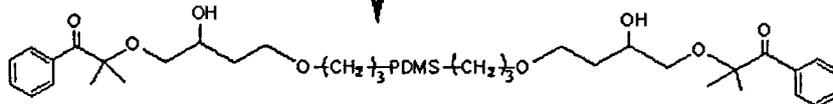
40

45

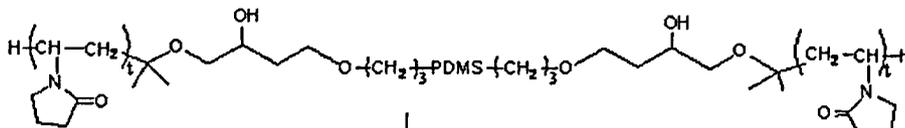
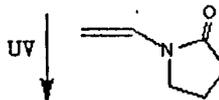
Стадия 1



катализатор



Стадия 2



Стадия 3

катализатор

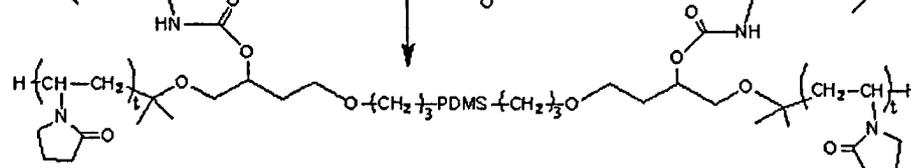
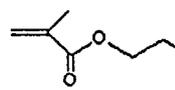
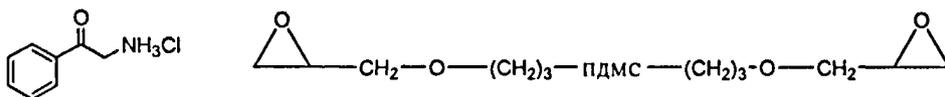


Схема 2



DABCO

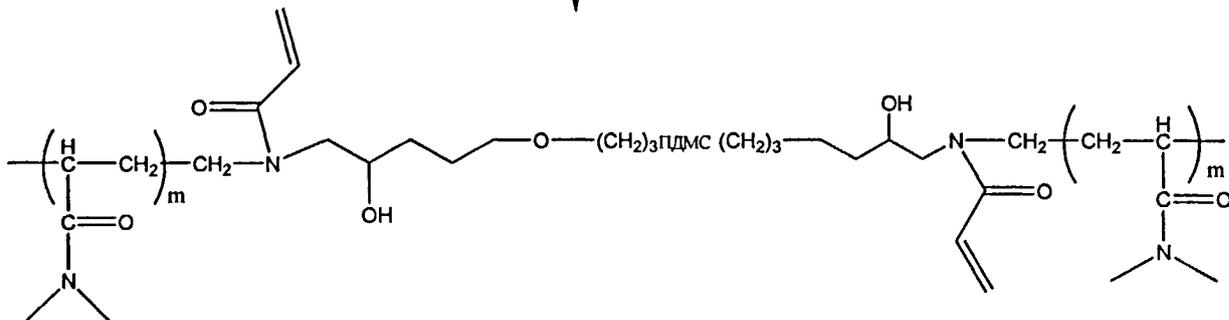
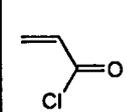
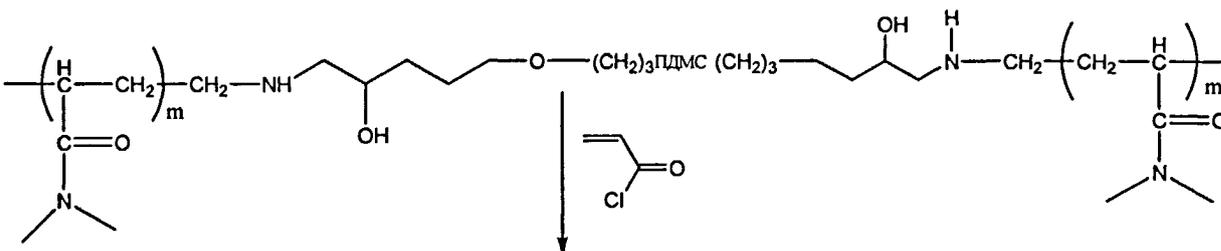
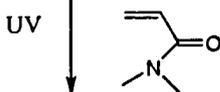
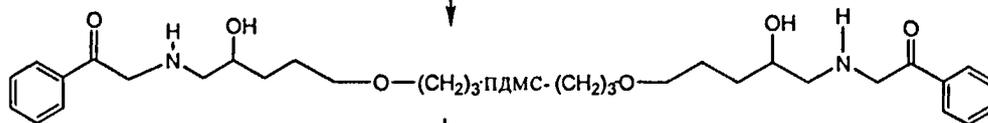


Схема 3

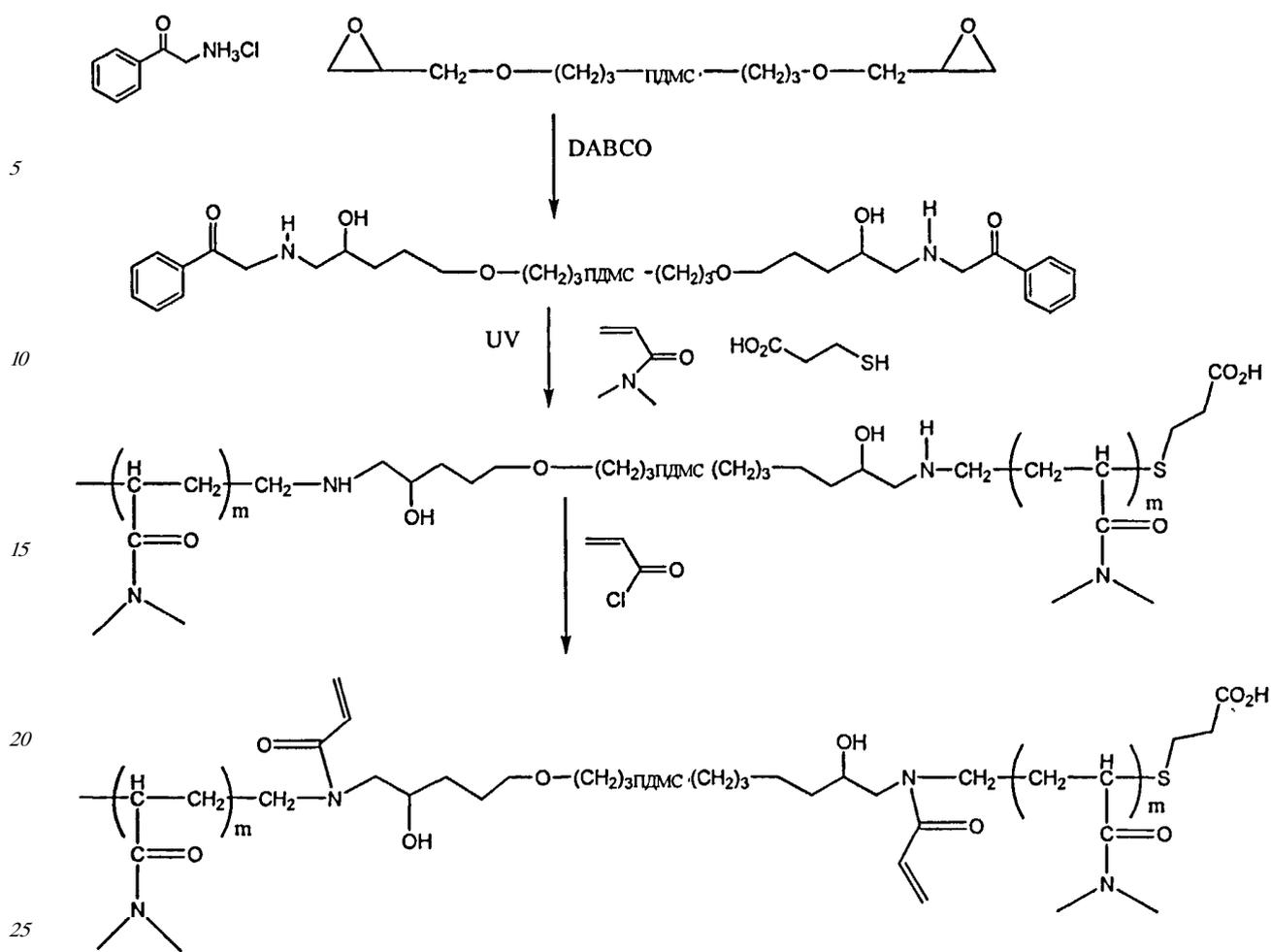


Схема 4

30

35

40

45

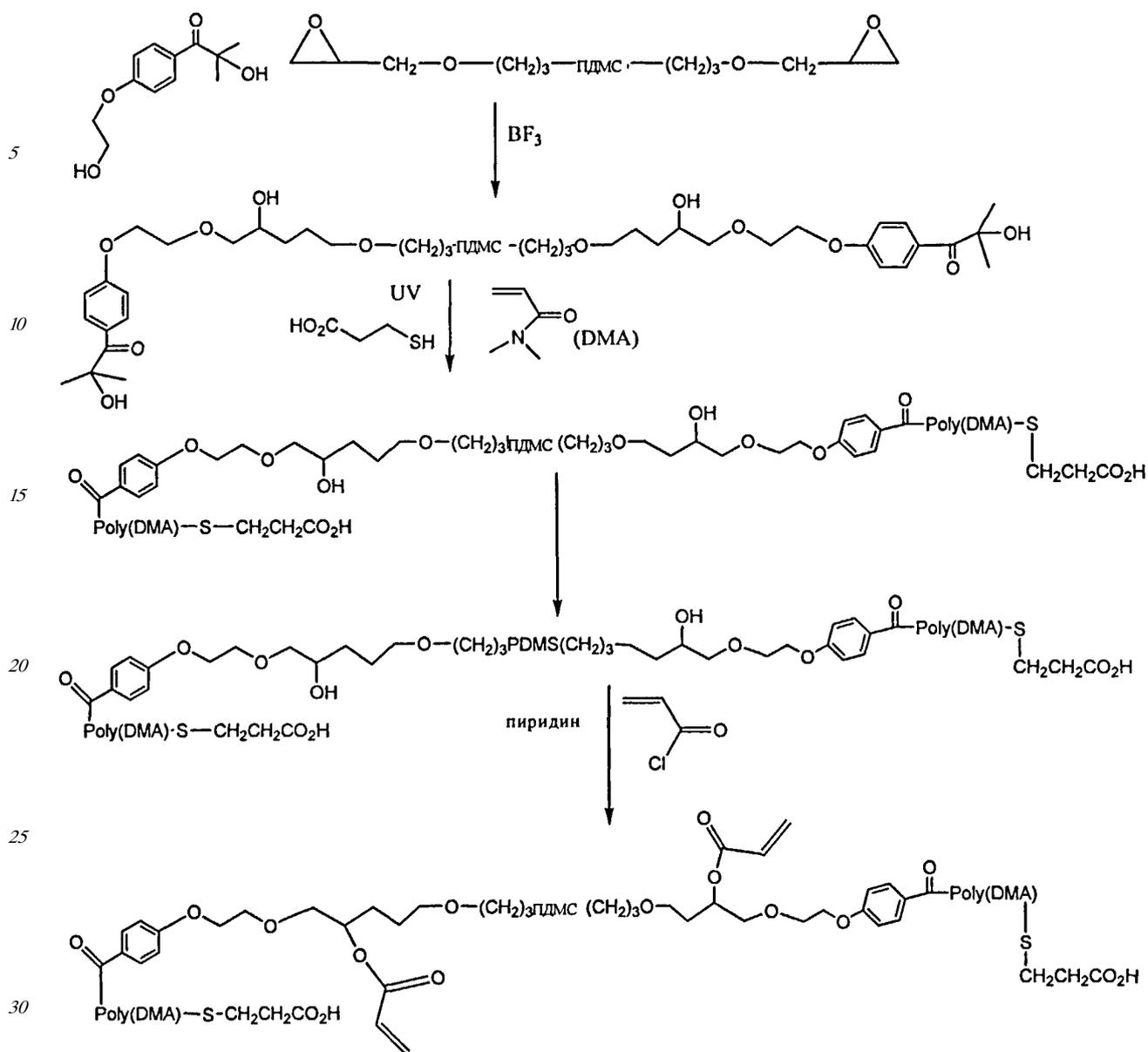
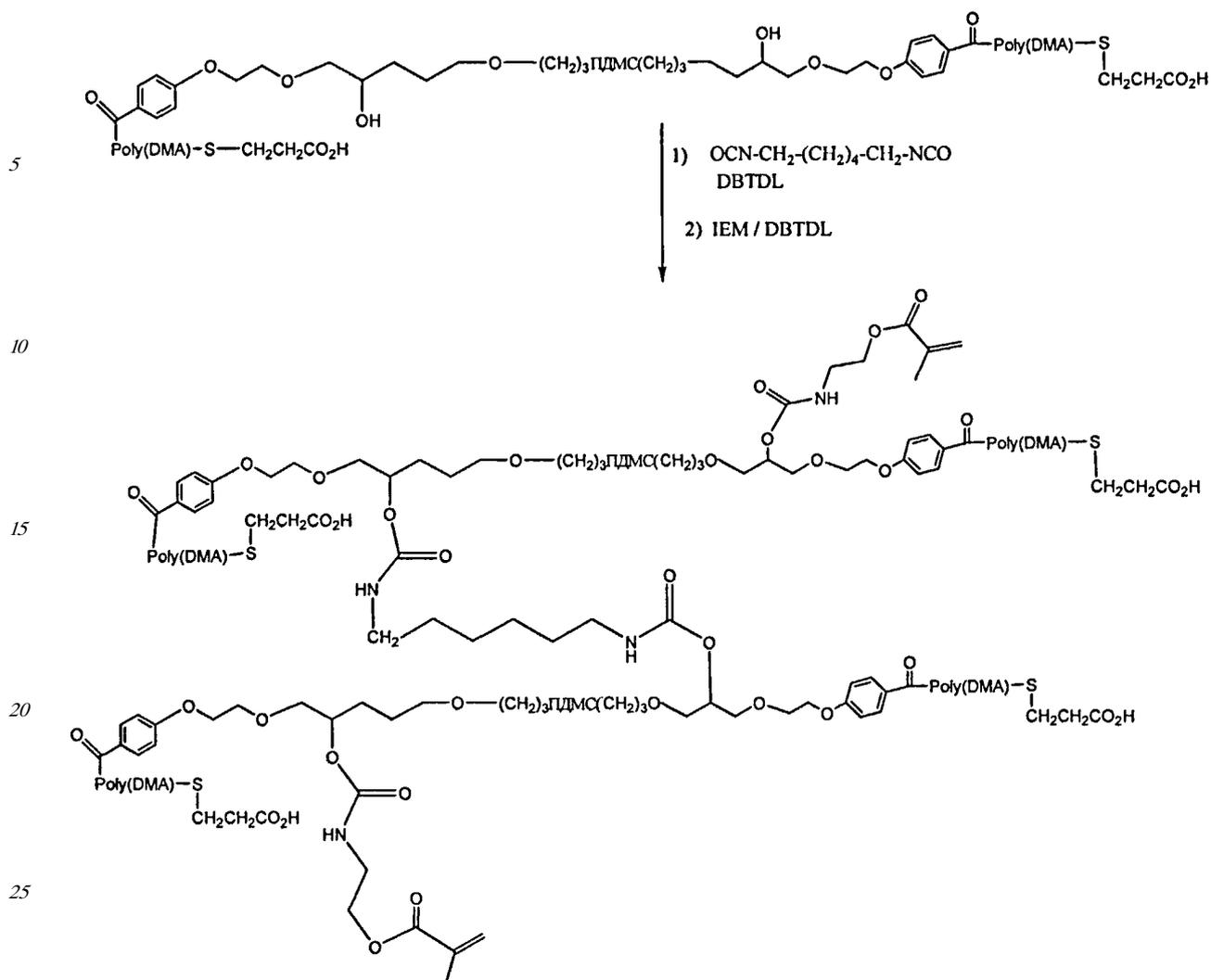


Схема 5

35

40

45



30 Актически сшиваемый сополимер полисилоксана по настоящему изобретению можно, конкретно, применять при изготовлении материалов на основе силиконового гидрогеля и содержащих силоксан преполимеров.

35 В другом аспекте настоящее изобретение обеспечивает контактную линзу из силиконового гидрогеля. Контактная линза из силиконового гидрогеля по настоящему изобретению включает: материал на основе силиконового гидрогеля с подвешенными гидрофильными полимерными цепочками, ковалентно связанными с полимерной матрицей материала на основе силиконового гидрогеля, причем материал на основе силиконового гидрогеля получают путем полимеризации материала для получения линз, включающего актически сшиваемый линейный сополимер полисилоксана, который содержит, по меньшей мере, один линейный сегмент полисилоксана, по меньшей мере, на одном из двух концов которого находится полисилоксановый сегмент с гидрофильной полимерной цепочкой, связанный с актически сшиваемым линейным сополимером полисилоксана посредством связывающей группы и, по меньшей мере, одной этиленненасыщенной группы, ковалентно связанной с связывающей группой, причем подвешенные гидрофильные полимерные цепочки являются производными актически сшиваемого сополимера полисилоксана, причем подвешенные гидрофильные полимерные цепочки в составе материала на основе силиконового гидрогеля способны придавать гидрофильность поверхности контактной линзы из силиконового гидрогеля без применения обработки поверхности, осуществляемой после отверждения.

40

45

В данном аспекте настоящего изобретения можно применять все различные предпочтительные варианты актинически сшиваемых сополимеров полисилоксана.

Под выражением «материал для получения линз» понимают способную к полимеризации композицию, которую можно подвергнуть отверждению (то есть полимеризации и/или сшиванию) термически или актинически в форме с получением контактной линзы. Материалы для получения линз хорошо известны лицам, квалифицированным в данной области техники. В соответствии с настоящим изобретением материал для получения линз можно получить путем добавления актинически сшиваемого сополимера полисилоксана по настоящему изобретению в любой состав для получения мягких контактных линз. Типичные составы для получения линз включают, но не ограничиваются перечисленным, следующие составы: lotrafilcon A, lotrafilcon B, etafilcon A, genifilcon A, lenefilcon A, polymacon, aquafilcon A, balafilcon, senofilcon A и тому подобные. Предпочтительно, материал для получения линз на основе силиконового гидрогеля, применяемый в настоящем изобретении, включает

силоксансодержащий виниловый мономер, макромер или преполимер. Материал для получения линз может дополнительно включать другие компоненты, например один или более гидрофильных виниловых мономеров, один или более гидрофобных виниловых мономеров, один или более гидрофильных преполимеров, инициаторы полимеризации (например, фотоинициатор или термический инициатор), оттеняющий агент (например, красители, пигменты или смеси перечисленного), агент, блокирующий (поглощающий) УФ-излучение, фотосенсибилизаторы, ингибиторы, антибактериальные агенты (например, предпочтительно, наночастицы серебра), биологически активные агенты, способные к вымыванию смазки, наполнители и тому подобные компоненты, известные лицам, квалифицированным в данной области техники.

В качестве материала для получения линз можно применять любые подходящие силоксансодержащие виниловые мономеры, или макромеры, или преполимеры, содержащие одну или более этиленненасыщенных групп. Предпочтительные примеры таких мономеров или макромеров включают монометакрилированные или моноакрилированные полидиметилсилоксаны различной молекулярной массы (например, терминированный моно-3-метакрилоксипропил, терминированный моно-бутилом полидиметилсилоксан или терминированный моно-(3-метакрилокси-2-гидроксипропилокси)пропил, терминированный моно-бутилом полидиметилсилоксан); диметакрилированные или диакрилированные полидиметилсилоксаны различной молекулярной массы;

терминированные винилом полидиметилсилоксаны; терминированные винилом полидиметилсилоксаны различной молекулярной массы; терминированные метакриламидом полидиметилсилоксаны; терминированные акриламидом полидиметилсилоксаны; терминированные акрилатом полидиметилсилоксаны; терминированные метакрилатом полидиметилсилоксаны; бис-3-метакрилокси-2-гидроксипропилоксипропил полидиметилсилоксан; N,N,N',N'-тетракис(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)-альфа,омега-бис-3-аминопропил-полидиметилсилоксан; полисилоксаналкил(мет)акриловые мономеры;

силоксансодержащий макромер, выбранный из группы, включающей Макромер А, Макромер В, Макромер С, Макромер D, описанные в патенте US 5760100 (полностью включенном в настоящее описание в качестве ссылки); продукты реакции между глицидилметакрилатом и amino-функциональными полидиметилсилоксанами; гидроксил-функционализированные силоксансодержащие мономеры или макромеры; силоксансодержащие макромеры, описанные в патенте US 6762264 (полностью

включенном в настоящее описание в качестве ссылки). Также можно применять ди- и триблок-макромеры, содержащие полидиметилсилоксан и полиалкилэпоксины. Например, можно применять метакрилат, содержащий концевой полиэтиленоксид-блок-полидиметилсилоксан-блок-полиэтиленоксид с целью улучшения пропускания кислорода. Подходящие монофункциональные гидроксил-функционализованные

5 силоксансодержащие мономеры и подходящие полифункциональные гидроксил-функционализованные силоксансодержащие мономеры доступны в продаже и поставляются Gelest, Inc, Морисвилль, Пенсильвания.

Примеры силоксансодержащих преполимеров включают, но не ограничиваются

10 перечисленным, преполимеры, описанные в патентных заявках US 2001/0037001 A1, US 2005/0237483 A1 и 2008/0015315 A1, патенте US 6039913, а также совместно поданных патентных заявках US 12/001562, 12/001521, 60/896326 и 60/896325, полностью включенных в настоящее описание в качестве ссылки.

В соответствии с настоящим изобретением материал для получения линз на основе

15 силиконового гидрогеля может также включать гидрофильный виниловый мономер. В актинически полимеризуемой композиции, предназначенной для получения промежуточного сополимера с боковыми или терминальными функциональными группами, можно применять почти любой гидрофильный виниловый мономер. Подходящие гидрофильные виниловые мономеры включают, не ограничиваясь

20 перечисленным, гидроксилзамещенные C₁-C₈алкилакрилаты и метакрилаты, акриламид, метакриламид, C₁-C₈алкилакриламиды, C₁-C₈алкилметакриламиды, этоксилированные акрилаты, этоксилированные метакрилаты, гидроксилзамещенные C₁-C₈алкилакриламиды, гидроксилзамещенные C₁-C₈алкилметакриламиды,

25 гидроксилзамещенные низшие алкилвиниловые простые эфиры, винилсульфонат натрия, стиролсульфонат натрия, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, N-винилпиррол, N-винил-2-пирролидон, 2-винилоксазолин, 2-винил-4,4'-диалкилоксазолин-5-он, 2- и 4-винилпиридины, незамещенные по виниловой связи карбоновые кислоты, содержащие от 3 до 5 атомов углерода, амино(низший алкил)- (причем выражение

30 "амино" также включает четвертичный аммоний), моно(низшие алкиламино)(низший алкил)- и ди(низший алкиламино)(низший алкил)акрилаты и метакрилаты, аллиловый спирт, N-винилалкиламид, N-винил-N-алкиламид и тому подобные.

К предпочтительным гидрофильным виниловым мономерам относятся N,N-диметилакриламид (ДМА), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), гидроксипропилакрилат, гидроксипропилметакрилат (ГППМА), гидрохлорид

35 триметиламмоний-2-гидроксипропилметакрилата, гидрохлорид аминопропилметакрилата, диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА), глицеринметакрилат (ГМА), N-винил-2-пирролидон (NВП), диметиламиноэтилметакриламид, акриламид, метакриламид, аллиловый спирт,

40 винилпиридин, N-(1,1-диметил-3-оксибутил)акриламид, акриловая кислота, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат, средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, метакриловая кислота, N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилизопропиламид, N-винил-N-метилацетамид, аллиловый спирт и N-винилкапролактан.

45 Материал для получения линз на основе силиконового гидрогеля также может включать гидрофобный мономер. Путем введения определенного количества гидрофобного винилового мономера в полимеризуемую композицию текучих сред можно улучшить механические свойства (например, модуль эластичности) конечного

полимера. В актинически полимеризуемой композиции, предназначенной для получения промежуточного сополимера с боковыми или терминальными функциональными группами, можно применять почти любой гидрофобный виниловый мономер. Подходящие гидрофобные виниловые мономеры включают, не ограничиваясь

5 перечисленным, C_{1-18} алкилакрилаты и -метакрилаты, C_{3-18} алкилакриламиды и -метакриламиды, акрилонитрил, метакрилонитрил, винил- C_{1-18} алканоаты, C_{2-18} алкены, C_{2-18} галогеналкены, стирол, C_{1-6} алкилстирол, винилалкиловые простые эфиры, в

10 которых алкильная группа содержит от 1 до 6 атомов углерода, C_{2-10} перфторалкилакрилаты и -метакрилаты или соответствующие частично фторированные акрилаты и метакрилаты, C_{3-12} перфторалкилэтилтио

карбониламиноэтилакрилаты и -метакрилаты, акрилокси- и метакрилоксиалкилсилоксаны, N-винилкарбазол, C_{1-12} алкильные сложные

15 эфиры малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, мезактоновой кислоты и тому подобные. Предпочтение отдают, например, C_{1-4} алкильным сложным эфирам ненасыщенных по винильной связи карбоновых кислот, содержащих от 3 до 5 атомов углерода, или виниловым сложным эфирам карбоновых кислот, содержащих не более 5 атомов углерода.

20 Примеры предпочтительных гидрофобных виниловых мономеров включают метилакрилат, этил-акрилат, пропилакрилат, изопропилакрилат, циклогексилакрилат, 2-этилгексилакрилат, метилметакрилат, этилметакрилат, пропиламетакрилат, винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилвалерат, стирол, хлоропрен, винилхлорид, винилиденхлорид, акрилонитрил, 1-бутен, бутадиен, метакрилонитрил,

25 винилтолуол, винилэтиловый простой эфир, перфторгексилэтил-тио-карбонил-аминоэтилметакрилат, изоборнилметакрилат, трифторэтилметакрилат, гексафторизопротилметакрилат, гексафторбутилметакрилат, трис-триметилсилилокси-сил-пропилметакрилат, 3-метакрилоксипропилпентаметилдисилоксан и бис (метакрилоксипропил)-тетраметилдисилоксан.

30 Материал для получения линз на основе силиконового гидрогеля может дополнительно включать антибактериальный агент, предпочтительно, наночастицы антибактериального металла, более предпочтительно, наночастицы серебра.

В соответствии с настоящим изобретением материал для получения линз на основе силиконового гидрогеля может дополнительно включать различные компоненты,

35 например сшивающие агенты, агент переноса цепи, инициатор, УФ-поглотители, ингибиторы, наполнители, агенты видимого оттенения (например, красители, пигменты или смеси перечисленного), биологически активный агент, вымываемую смазку и тому подобные, что известно лицам, квалифицированным в данной области техники.

Для улучшения целостности и механической прочности можно применять сшивающие агенты. Примеры сшивающих агентов включают, но не ограничиваются перечисленным,

40 тетраэтиленгликольдиметакрилат (ТЭГДМА), триэтиленгликольдиметакрилат (ТрЭГДМА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), диэтиленгликольдиметакрилат, полиэтиленгликольдиметакрилат, триметилпропаптриметакрилат, тетраметакрилат пентаэритрита, бисфенол А диметакрилат, винилметакрилат,

45 этилендиаминдиметилакриламид, глицериндиметакрилат, триаллилизотиоцианурат, триаллилицианурат, триаллилтрималеат, аллилметакрилат, и комбинации перечисленного.

Предпочтительными сшивающими агентами являются этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), триаллилизотиоцианурат или триаллилицианурат.

Количество применяемого сшивающего агента выражают в массовом содержании по отношению к общей массе полимера, и, предпочтительно, количество сшивающего агента составляет от 0,05 до 5% масс., более предпочтительно, от 0,1 до 2% масс.

5 В состав материала для получения линз можно включить инициаторы, например, выбранные из материалов, применение которых в данном качестве хорошо известно в области полимеризации, с целью промотирования и/или увеличения скорости реакции полимеризации. Инициатор представляет собой химический агент, способный инициировать реакции полимеризации. Инициатор может представлять собой фотоинициатор или термический инициатор.

10 Фотоинициатор может инициировать свободнорадикальную полимеризацию и/или сшивание с помощью света. Подходящие фотоинициаторы представляют собой метиловый эфир бензойной кислоты, диэтоксиацетофенон, оксид бензоилфосфина, 1-гидроксициклогексилфенилкетон и вещества марок Darocur и Irgacur, предпочтительно Darocur 1173® и Darocur 2959®. Примеры бензоилфосфиновых инициаторов включают 15 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид; бис-(2,6-дихлорбензоил)-4-N-пропилфенилфосфиноксид и бис-(2,6-дихлорбензоил)-4-N-бутилфенилфосфиноксид. Также подходят реакционноспособные фотоинициаторы, которые можно вводить, например, в макромер или применять в качестве специального мономера. Примеры реакционноспособных фотоинициаторов описаны в патенте EP 632 329, полностью 20 включенном в настоящее описание в качестве ссылки. После этого полимеризацию можно начать с помощью актинического излучения, например света, конкретно, УФ-излучения с подходящей длиной волны. Спектральные требования можно регулировать соответствующим образом, если это подходит, путем добавления подходящих оптических сенсбилизаторов.

25 Примеры подходящих термических инициаторов включают, но не ограничиваются перечисленным, 2,2'-азобис(2,4-диметилпентаннитрил), 2,2'-азобис(2-метиларопаннитрил), 2,2'-азобис(2-метилбутаннитрил), пероксиды, такие как бензоилпероксид, и тому подобные. Предпочтительно, термический инициатор представляет собой азобисизобутиронитрил (АИБН).

30 Примеры предпочтительных пигментов включают любые красящие вещества, которые разрешено применять в медицинских устройствах, и одобренные FDA (управлением США по надзору за качеством пищевых продуктов и лекарственных средств), например, D&C Blue No. 6, D&C Green No. 6, D&C Violet No. 2, карбазоловый фиолетовый, определенные комплексы меди, определенные оксиды хрома, различные 35 оксиды железа, фталоцианиновый зеленый, фталоцианиновый синий, диоксиды титана и так далее. См. Marmiom DM Handbook of U.S. Colorants, в которой приведен список красящих веществ, которые можно применять в настоящем изобретении. Более предпочтительный вариант пигмента включает (С.И. представляет собой цветовой индекс), не ограничиваясь перечисленным, для получения синего цвета фталоцианиновый синий (синий пигмент 15:3, С.И.74160), кобальтовый синий (синий пигмент 36, С.И.77343), Toner cyan BG (Clariant), Permajet blue B2G (Clariant); для получения зеленого цвета фталоцианиновый зеленый (зеленый пигмент 7, С.И.74260) и полуторный оксид хрома; для получения желтого, красного, коричневого и черного цветов, различные оксиды 40 железа; для получения фиолетового цвета PR122, PY154, карбазоловый фиолетовый; для получения черного цвета Monolith black C-K (CIBA Specialty Chemicals).

45 Биологически активный агент, вводимый в полимерную матрицу, представляет собой любое соединение, способное предотвращать заболевания глаза или уменьшать симптомы заболеваний глаза. Биологически активный реагент может представлять

собой лекарство, аминокислоту (например, таурин, глицин и так далее), полипептид, протеин, нуклеиновую кислоту или любую комбинацию перечисленного. Примеры лекарств, подходящих для применения в настоящем изобретении, включают, но не ограничены перечисленным, ребамипид, кетотифен, олаптидин, кромогликолат, циклоспорин, недокромил, левокабастин, лодоксамид, кетотифен или фармацевтически приемлемую соль или сложный эфир перечисленного. Другие примеры биологически активных реагентов включают 2-пирролидон-5-карбоновую кислоту (ПКК), альфагидроксильные кислоты (например, гликолевую, молочную, яблочную, винную, миндальную и лимонную кислоту и соли перечисленного и так далее), липолевою и гамма-линолевою кислоты, а также витамины (например, B5, A, B6 и так далее).

Примеры вымываемых смазок включают, но не ограничиваются перечисленным, муциноподобные материалы (например, полигликолевую кислоту) и несшиваемые гидрофильные полимеры (то есть не содержащие этиленненасыщенных групп).

В качестве вымываемых смазок можно применять любые гидрофильные полимеры или сополимеры, не содержащие этиленненасыщенных групп. Предпочтительные примеры несшиваемых гидрофильных полимеров включают, но не ограничены перечисленным, поливиниловые спирты (PVA), полиамиды, полиимиды, полилактон, гомополимер виниллактама, сополимер, по меньшей мере, одного виниллактама в присутствии или в отсутствие одного или более гидрофильных виниловых сомономеров, гомополимер акриламида или метакриламида, сополимер акриламида или метакриламида с одним или более гидрофильными виниловыми мономерами, полиэтиленоксид (то есть полиэтиленгликоль (ПЭГ)), производное полиоксиэтилена, поли-N-N-диметилакриламид, полиакриловую кислоту, поли-2-этилоксазолин, гепариновые полисахариды, полисахариды, а также смеси перечисленного.

Среднечисленная молекулярная масса M_n несшиваемого гидрофильного полимера, предпочтительно, составляет от 5000 до 500000, более предпочтительно, от 10000 до 300000, еще более предпочтительно, от 20000 до 100000.

В соответствии с настоящим изобретением материал для получения линз представляет собой композицию, которая может представлять собой раствор или расплав при температуре от примерно 20 до примерно 85°C. Предпочтительно, материал для получения линз представляет собой раствор всех желаемых компонентов в воде или органическом растворителе или смеси воды и одного или более органических растворителей.

Раствор всех желаемых компонентов можно получить путем растворения их в любом подходящем растворителе, известном лицам, квалифицированным в данной области техники. Примеры органических растворителей включают, но не ограничиваются перечисленным, тетрагидрофуран, метиловый эфир трипропиленгликоля, метиловый эфир дипропиленгликоля, н-бутиловый эфир этиленгликоля, н-бутиловый эфир диэтиленгликоля, метиловый эфир диэтиленгликоля, фениловый эфир этиленгликоля, метиловый эфир пропиленгликоля, ацетат метилового эфира пропиленгликоля, ацетат метилового эфира дипропиленгликоля, н-пропиловый эфир пропиленгликоля, н-пропиловый эфир дипропиленгликоля, н-бутиловый эфир трипропиленгликоля, н-бутиловый эфир пропиленгликоля, н-бутиловый эфир дипропиленгликоля, н-бутиловый эфир трипропиленгликоля, фениловый эфир пропиленгликоля, диметиловый эфир дипропиленгликоля, полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, этилацетат, бутилацетат, амилацетат, метиллактат, этиллактат, изопропиллактат, метилхлорид, 2-бутанол, 2-пропанол, ментол, циклогексанол, циклопентанол и экзонорборнеол, 2-пентанол, 3-пентанол, 2-гексанол, 3-гексанол, 3-метил-2-бутанол, 2-гептанол, 2-октанол, 2-нонанол,

2-деканол, 3-октанол, норборнеол, трет-бутанол, трет-амиловый спирт, 2-метил-2-пентанол, 2,3-диметил-2-бутанол, 3-метил-3-пентанол, 1-метилциклогексанол, 2-метил-2-гексанол, 3,7-диметил-3-октанол, 1-хлор-2-метил-2-пропанол, 2-метил-2-гептанол, 2-метил-2-октанол, 2,2-метил-2-нонанол, 2-метил-2-деканол, 3-метил-3-гексанол, 3-метил-3-гептанол, 4-метил-4-гептанол, 3-метил-3-октанол, 4-метил-4-октанол, 3-метил-3-нонанол, 4-метил-4-нонанол, 3-метил-3-октанол, 3-этил-3-гексанол, 3-метил-3-гептанол, 4-этил-4-гептанол, 4-пропил-4-гептанол, 4-изопропил-4-гептанол, 2,4-диметил-2-пентанол, 1-метилциклопентанол, 1-этилциклопентанол, 1-этилциклопентанол, 3-гидрокси-3-метил-1-бутен, 4-гидрокси-4-метил-1-циклопентанол, 2-фенил-2-пропанол, 2-метокси-2-метил-2-пропанол, 2,3,4-триметил-3-пентанол, 3,7-диметил-3-октанол, 2-фенил-2-бутанол, 2-метил-1-фенил-2-пропанол и 3-этил-3-пентанол, 1-этокси-2-пропанол, 1-метил-2-пропанол, трет-амиловый спирт, изопропанол, 1-метил-2-пирролидон, N,N-диметилпропионамид, диметилформаид, диметилацетаид, диметилпропионамид, N-метилпирролидион и смеси перечисленного.

15 В соответствии с настоящим изобретением материал для получения линз можно вводить (дозировать) в полость, образованную формой, в соответствии с любыми известными способами.

Формы для изготовления контактных линз хорошо известны лицам, квалифицированным в данной области техники, и их, например, применяют в литьевом формовании или центробежном литье. Например, форма (для литьевого формования) обычно включает, по меньшей мере, две секции (или части) или половины формы, то есть первую и вторую половины формы. Первая половина формы определяет первую формовочную (или оптическую) поверхность, а вторая половина формы определяет вторую формовочную (или оптическую) поверхность. Первая и вторая половины формы устроены таким образом, чтобы при смыкании образовывалась полость для формования линз между первой формовочной поверхностью и второй формовочной поверхностью. Формовочная поверхность половины формы представляет собой образующую полость поверхность формы, и она находится в непосредственном контакте с материалом для получения линз.

30 Способы производства секций формы, предназначенных для литьевого формования контактной линзы, как правило, известны лицам, квалифицированным в данной области техники. Способ по настоящему изобретению не ограничен каким-либо конкретным способом получения формы. В самом деле, в настоящем изобретении можно применять любой способ получения формы. Первую и вторую половины формы можно изготовить по различным методикам, таким как литье под давлением или токарная обработка. Примеры подходящих способов получения половин форм описаны в патентах US 4444711 (Schad); 4460534 (Boehm и др.); 5843346 (Morrill); и 5894002 (Boneberger и др.), также включенных в настоящее описание в качестве ссылки.

Для изготовления форм, предназначенных для получения глазных линз, можно применять, по существу, все известные в данной области техники материалы, подходящие для изготовления форм. Например, можно применять полимерные материалы, такие как полиэтилен, полипропилен, полистирол, PMMA, циклические сополимеры олефинов (например, Toray® SOC, поставляемый Ticona GmbH, Франкфурт, Германия и Саммит, Нью-Джерси; Zeonex® и Zeonor®, поставляемые Zeon Chemicals LP, Луисвиль, Кентукки) или тому подобные. Можно применять другие материалы, пропускающие УФ-излучение, например кварц, стекло, CaF₂ и сапфир.

В особенно предпочтительном варианте можно применять многоразовые формы, и форма, содержащая материал для получения линз, может быть подвержена

актиническому излучению с пространственным ограничением с целью сшивания преполимеров. Примеры многоразовых форм, изготовленных из кварца или стекла, описаны в патенте US 6627124, полностью включенном в настоящее описание в качестве ссылки. В данном аспекте материал для получения линз заливают в форму, состоящую из двух половин формы, которые не касаются друг друга, но между ними находится тонкий кольцеобразный зазор. Данный зазор сообщается с полостью формы таким образом, что избыток материала для получения линз может вытекать в зазор. В отличие от полипропиленовых форм, которые можно применять только однократно, можно применять формы из стекла, кварца, сапфира несколько раз, поскольку после производства линзы эти формы можно очистить быстро и эффективно с целью удаления непрореагировавших материалов и других остатков с использованием воды или подходящего растворителя и высушить воздухом. Многоразовые формы также могут быть изготовлены из циклического олефинового (и сополимера, например, Topas® СОС марки 8007-S10 (прозрачный аморфный сополимер этилена и норборнена), поставляемого Ticona GmbH, Франкфурт, Германия и Саммит, Нью-Джерси, Zeonex® и Zeonor®, поставляемых Zeon Chemicals LP, Луисвилл, Кентукки. В силу возможности использовать половины формы повторно, во время их производства можно вложить высокие затраты с целью получения форм, имеющих крайне высокую точность и обеспечивающих крайне высокую воспроизводимость. Поскольку половины формы не касаются друг друга в области нахождения получаемой линзы, то есть полости или самих формовочных поверхностей, возможность повреждения в результате их контакта исключена. Это обеспечивает большой срок службы форм, что, конкретно, также обеспечивает высокую воспроизводимость получаемых контактных линз и высокую точность конструкции линзы.

После загрузки материала для получения линз в форму его подвергают полимеризации с целью получения контактной линзы. Сшивание можно инициировать в форме, например, с помощью актинического излучения, например УФ-излучения, ионизирующего излучения (например, гамма- или рентгеновского излучения).

Сшивание в соответствии с настоящим изобретением можно осуществлять в течение очень короткого промежутка времени, например не более чем за 60 мин, выгодным образом, не более чем за 20 минут, предпочтительно, не более чем за 10 мин, наиболее предпочтительно, не более чем за 5 мин, особенно предпочтительно, в течение времени от 5 до 90 с, наиболее предпочтительно, от 5 до 30 с.

Открывание формы с целью удаления сформованного изделия из формы может происходить способом, который известен сам по себе.

Сформованные контактные линзы можно дополнительно подвергнуть дальнейшим процессам, например, обработке поверхности, стерилизации и тому подобным.

Пропускание кислорода контактной линзой по настоящему изобретению, предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 35 барреров, более предпочтительно, по меньшей мере, примерно 60 барреров, еще более предпочтительно, по меньшей мере, примерно 80 барреров. В соответствии с настоящим изобретением пропускание кислорода представляет собой кажущееся (измеренное непосредственно, во время испытания образца толщиной примерно 100 мкм) пропускание кислорода.

Модуль эластичности контактной линзы по настоящему изобретению, предпочтительно, составляет от примерно 0,2 МПа до примерно 2,0 МПа, предпочтительно, от примерно 0,3 МПа до примерно 1,5 МПа, более предпочтительно, от примерно 0,4 МПа до примерно 1,2 МПа, еще более предпочтительно, от примерно 0,5 МПа до примерно 1,0 МПа.

Коэффициент диффузии Ionoflux (D) контактной линзы по настоящему изобретению, предпочтительно, составляет, по меньшей мере, примерно $1,5 \times 10^{-6}$ мм²/мин, более предпочтительно, по меньшей мере, примерно $2,6 \times 10^{-6}$ мм²/мин, еще более

5 предпочтительно, по меньшей мере, примерно $6,4 \times 10^{-6}$ мм²/мин.

Кроме того, предпочтительно, содержание воды в контактной линзе по настоящему изобретению составляет от примерно 15 до примерно 60%, более предпочтительно, от примерно 20 до примерно 55% по массе при полной гидратации. Содержание воды в контактной линзе из силиконового гидрогеля можно измерить в соответствии с

10 Объемной методикой, описанной в патенте US 5849811.

Гидрофильность поверхности контактной линзы по настоящему изобретению, характеризуемая усредненным краевым углом смачивания водой, составляет примерно 90 градусов или менее, предпочтительно, примерно 80 градусов или менее, более

15 предпочтительно, примерно 70 градусов или менее, более предпочтительно, примерно 60 градусов или менее.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ получения актинически сшиваемого сополимера полисилоксана по настоящему изобретению, способ включает следующие стадии: а) смешивание, по меньшей мере, одного гидрофильного винилового мономера с генерирующим радикалы полисилоксаном,

20 содержащим, по меньшей мере, одну феноновую группу и, по меньшей мере, одну первую функциональную группу, с получением способной к полимеризации композиции; б) облучение композиции ультрафиолетовым (УФ) излучением с получением полисилоксанового сополимера с удлиненной цепью, включающего первую функциональную группу и, по меньшей мере, одну гидрофильную полимерную цепочку,

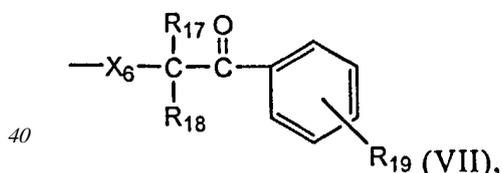
25 начинающуюся от части феноновой группы, связанной с полисилоксановым сополимером; и в) ковалентное присоединение этиленненасыщенной группы к полисилоксановому сополимеру с удлиненной цепочкой с помощью осуществления реакции между ним и функционализированным по этиленовой связи виниловым

30 сореагентом по отношению к первой функциональной группе.

В данном аспекте настоящего изобретения можно применять все многообразие предпочтительных вариантов феноновых соединений, полисилоксанов, содержащих различные терминальные функциональные группы, реакций сочетания, гидрофильных

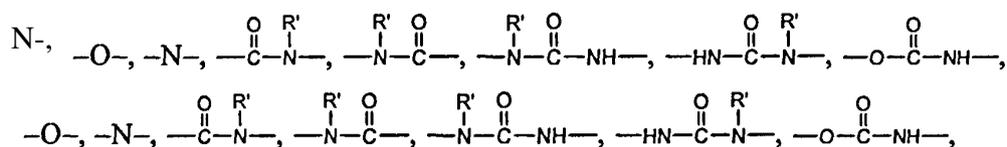
35 виниловых мономеров, винилацетатов, этиленненасыщенных виниловых мономеров.

Предпочтительно, феноновая структура представляет собой радикал, соответствующий формуле (VII)



в которой R₁₉ представляет собой связывающую группу, H, C₁-C₁₂алкил, C₁-C₁₂ алкоксил, C₁-C₁₂алкил-NH- или -NR₂₀R₂₁ причем R₂₀ и R₂₁ независимо друг от друга представляют собой C₁-C₈алкил; R₁₇ и R₁₈ независимо друг от друга представляют собой водород, C₁-C₈алкил, C₁-C₈циклоалкил или C₁-C₈арил, или R₁₇ и R₁₈ совместно

45 представляют собой -(CH₂)_u-, где u представляет собой целое число от 2 до 6; X₆ представляет собой связывающую группу, выбранный из группы, включающей -O-, -



5 $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O-}, -\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH-}$ и $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S-}$, в которых R' представляет собой H или C₁-C₈алкил. Следует понимать, что, если R представляет собой связывающую группу, X₆ терминов H или C₁-C₈алкилом.

10 В дополнительном аспекте настоящее изобретение обеспечивает несшиваемый сополимер полисилоксана (то есть не содержащий какой-либо этиленненасыщенной группы), содержащий полисилоксановый сегмент, содержащий на обоих концах по одной гидрофильной полимерной цепочке, который можно применять в качестве внутреннего увлажняющего агента с целью получения контактных линз из силиконового гидрогеля, имеющих гидрофильные поверхности, без обработки поверхности, 15 осуществляемой после отверждения. Предпочтительно, несшиваемый сополимер полисилоксана соответствует формуле (VIII)



20 в которой Y₁, L₁, X₁, A₁ и ПДМС такие же, как определено для формулы (I), а T₁ представляет собой одновалентную гидрофильную полимерную цепочку, состоящую из мономерных звеньев одного или более гидрофильных виниловых мономеров, содержащую или не содержащую функциональную группу.

В данном аспекте настоящего изобретения можно применять почти любой гидрофильный виниловый мономер. Подходящие гидрофильные виниловые момеры 25 включают, не ограничиваясь перечисленным, гидроксилзамещенные C₁-C₈ алкилакрилаты и метакрилаты, акриламид, метакриламид, C₁-C₈алкилакриламиды, C₁-C₈алкилметакриламиды, этоксилированные акрилаты, этоксилированные метакрилаты, гидроксилзамещенные C₁-C₈алкилакриламиды, гидроксилзамещенные C₁-C₈алкилметакриламиды, гидроксилзамещенные низшие алкилвиниловые простые эфиры, винилсульфонат натрия, стиролсульфонат натрия, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, N-винилпиррол, N-винил-2-пирролидон, 2-винилоксазолин, 2-винил-4,4'-диалкилоксазолин-5-он, 2- и 4-винилпиридины, незамещенные по винильной связи карбоновые кислоты, включающие от 3 до 5 атомов 35 углерода, амино(низший алкил)- (причем выражение «амино» включает четвертичный аммоний), моно(низший алкиламино)(низший алкил) и ди(низший алкиламино)(низший алкил)акрилаты и метакрилаты, аллиловый спирт, N-винилалкиламид, N-винил-N-алкиламид тому подобные. К предпочтительным гидрофильным виниловым мономерам относятся N,N-диметилакриламид (ДМА), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), гидроксипропилакрилат, гидроксипропилметакрилат (ППМА), гидрохлорид триметиламмоний-2-гидрокси пропилметакрилата, гидрохлорид 40 аминопропилметакрилата, диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЕМА), глицеринметакрилат (ГМА), N-винил-2-пирролидон (НВП), диметиламиноэтилметакриламид, акриламид, метакриламид, аллиловый спирт, 45 винилпиридин, N-(1,1-диметил-3-оксибутил)акриламид, акриловая кислота, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат со средневзвешенной молекулярной массой, составляющей от 200 до 1500, метакриловая кислота, N-винилформамид, N-винацетамид, N-винилизопропиламид, N-винил-N-метилацетамид, аллиловый спирт

и N-винилкапролактама.

Несшиваемый сополимер полисилоксана по настоящему изобретению можно получать так, как описано выше в отношении актинически сшиваемых сополимеров полисилоксана, за исключением третьей стадии (то есть без осуществления стадии этиленовой функционализации).

Приведенное выше описание позволит лицам, квалифицированным в данной области техники, применить настоящее изобретение на практике. С целью облегчения для читателя понимания конкретных предпочтительных вариантов и преимуществ предложена ссылка на не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры. Однако приведенные ниже примеры не предназначены для ограничения сферы действия настоящего изобретения.

Пример 1

Испытания поверхностной гидрофильности (смачиваемости)

Угол смачивания контактной линзы представляет собой общую меру поверхностной гидрофильности (или смачиваемости) контактной линзы. Конкретно, малый угол смачивания соответствует более гидрофильной поверхности. Средние углы смачивания (наступающие) контактной линзы измеряют методом висящей капли.

Измерение пропускания кислорода

Пропускание кислорода линзой и удельное пропускание кислорода материала для линз определяют в соответствии с методикой, аналогичной методике, описанной в патенте US 5760100 и статье Winterton и др. (The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh изд., Raven Press: Нью-Йорк 1988, с.273-280), обе публикации полностью включены в настоящее описание в качестве ссылки. Кислородные циклы (J) измеряют при 34°C во влажной камере (то есть газовые потоки поддерживают примерно при 100% относительной влажности) с использованием прибора Dk1000 (поставляется Applied Design and Development Co., Норкросс, Джорджия) или аналогичного аналитического прибора. Поток воздуха, содержащий известное количество кислорода (например, 21%), пропускают вдоль одной стороны линзы со скоростью, составляющей от примерно 10 до 20 см³/мин, а поток азота пропускают вдоль противоположной стороны линзы со скоростью, составляющей от примерно 10 до 20 см³/мин. Образец приводят в равновесие в испытательной среде (например, соленой или дистиллированной воде) при заданной температуре испытания в течение, по меньшей мере, 30 минут перед измерением, но не более чем в течение 45 минут. Можно использовать любую испытательную среду, поскольку наружный слой приводят в равновесие при заданной температуре испытания в течение, по меньшей мере, 30 минут перед измерением, но не более чем в течение 45 минут. Скорость работы мотора мешалки устанавливают равной 1200±50 об/мин, что соответствует индикации 400±15 на регуляторе шагового двигателя. Измеряют барометрическое давление окружающей системы P_{measured}. Толщину линзы (t) на испытываемой площади определяют путем измерения в примерно 10 точках с помощью микрометра Mitotoya VL-50 или аналогичного инструмента, а затем вычисляют среднее значение по всем измерениям. Концентрацию кислорода в потоке азота (то есть кислорода, прошедшего сквозь линзу) измеряют с помощью прибора DK1000. Кажущееся пропускание кислорода OР_{каж} материала для получения линз определяют по следующей формуле:

$$Dk_{\text{каж}} = Jt/(P_{\text{кислор}})$$

в которой J = кислородный цикл (мкл O₂/см² в минуту)

$P_{\text{кислор}} = (P_{\text{измер}} - P_{\text{вод. пар}}) = (\% \text{ O}_2 \text{ в потоке воздуха}) [\text{мм рт.ст.}] = \text{парциальное давление}$
кислорода в потоке воздуха

$P_{\text{измер}} = \text{барометрическое давление (мм рт.ст.)}$

$P_{\text{вод. пара}} = 0 \text{ мм рт.ст. при } 34^\circ\text{C (в сухой камере) (мм рт.ст.)}$

$P_{\text{вод. пара}} = 40 \text{ мм рт.ст. при } 34^\circ\text{C (во влажной камере) (мм рт.ст.)}$

$t = \text{средняя толщина линзы на испытываемой поверхности (мм),}$

причем $Dk_{\text{каж}}$ выражают в баррерах. Удельное пропускание кислорода (Dk/t)

материала можно вычислить путем деления пропускания кислорода ($Dk_{\text{каж}}$) на среднюю
толщину (t) линзы.

Измерение пропускания ионов

Пропускание ионов линзы измеряют в соответствии со способом, описанным в патенте US 5760100 (полностью включенном в настоящее описание в качестве ссылки). Значения пропускания ионов, приведенные в нижеследующих примерах, представляют собой относительные коэффициенты диффузии $\text{ionoflux } (D/D_{\text{ref}})$ по отношению к материалу для линз Alsacon, являющемуся сравнительным материалом. Коэффициент диффузии ionoflux материала Alsacon составляет $0,314 \times 10^{-3} \text{ мм}^2/\text{мин.}$

Пример 2

Реакция между эпокси-терминированным ПДМС и 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-пропаном

2-гидрокси-2-метил-1-фенил-пропанон (Daracure 1173, CIBA) (19,8791 г) смешивали с 20,0231 г эпокси-терминированного полидиметилсилоксана (ПДМС) (DMS-E09 фирмы Gelest), 40 мл метиленхлорида и 0,1530 г комплексного соединения бортрифторида и тетрагидрофурана. Температуру реакционной смеси увеличивали от примерно 22 до примерно 33°C после смешивания реагентов. По прошествии примерно 30 минут температуру реакционной смеси снижали до примерно 27°C. После 6 ч выдерживания при комнатной температуре в реакционную смесь добавляли примерно 10 мл метанола и реакционную смесь непрерывно перемешивали в течение еще нескольких минут.

Реакционную смесь разбавляли примерно 100 мл метиленхлорида и экстрагировали 10% раствором карбоната натрия (3 раза по 50 мл), экстрагировали водой 2×50 мл, а затем сушили над MgSO_4 . Макро-инициатор ПДМС отделяли от MgSO_4 , а

метиленхлорид удаляли с помощью такого метода, как роторное испарение. Для удаления избытка 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-пропанона из макро-инициатора ПДМС применяли паровую дистилляцию. Это осуществляли путем добавления 25 мл воды к реакционной смеси, а затем смесь подвергали паровой дистилляции. К реакционной смеси добавляли дополнительные порции по 25 мл воды и паровую дистилляцию продолжали до тех пор, пока дистиллят не становился прозрачным. Конечный макро-инициатор ПДМС, извлеченный из дистилляционного куба, разбавляли примерно 75 мл метиленхлорида, сушили над MgSO_4 и отфильтровывали. После удаления метиленхлорида с помощью роторного испарения получали примерно 21,54 г макро-инициатора ПДМС. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье макро-инициатора (беспримесного) показала наличие пиков при 3447, 3059, 2936, 1681, 1598, 1453, 1411, 1366, 1254, 1171, 1111, 1062, 958, 840 и 796 см^{-1} . Спектрометрия в УФ и видимой областях спектра макро-инициатора в этаноле показала пик сильного поглощения, центр которого находится примерно при 245 нм, а его плечо находится примерно при 280 нм, что указывает на наличие производного фенона.

Пример 3

Реакция макро-инициатора ПДМС с ДМА: получение поли(ДМА)-ПДМС-полиСДМА)

Примерно 5,02 г макро-инициатора ПДМС из примера 2 соединяли с примерно 30,06 г 'N,N-диметилакриламида (ДМА) и 100 мл этилацетата в пластиковом стакане. В смесь помещали якорь магнитной мешалки и стакан герметизировали с помощью полиэтиленового мешка. Смесь перемешивали при облучении УФ-А-излучением с интенсивностью примерно $3,5 \text{ мВт/см}^2$. После облучения в течение примерно 6 ч реакционную смесь ингибировали примерно 13 мг 4-гидроксил-ТЕМРО, растворенного в примерно 5 мл этилацетата. Массу реакционной смеси доводили примерно до 160 г с помощью добавления этилацетата.

Пример 4

Функционализация поли(ДМА)-ПДМС-полиСДМА) с помощью ИЭМ

Примерно 140 г раствора сополимера, полученного в примере 3, соединяли с примерно 2,599 г 2-изоцианоэтилметакрилата (ИЭМ) и примерно 0,182 г дилаурата дибутилолова (DBTDL). Смесь нагревали примерно при 40°C в течение примерно 1 ч, а затем хранили при комнатной температуре. После хранения при комнатной температуре в течение примерно 18 ч, изоцианат из состава ИЭМ практически поглощался, в соответствии с данными ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. К реакционной смеси добавляли примерно 3 мл этанола, затем растворители удаляли с помощью роторного испарения. Малую часть раствора сополимера (примерно 3 мл) смешивали с несколькими каплями Daracure 1173 в стакане, а затем подвергали УФ-излучению (примерно $2,5 \text{ мВт/см}^2$). Образец не превращался в гель в течение 15 минут. Растворитель удаляли из оставшегося раствора сополимера с помощью роторного испарения и заменяли его свежим этилацетатом. Сополимер в свежем этилацетате дозировали совместно с дополнительными 6,02 г ИЭМ и 0,12 г DBTDL. По прошествии 3 суток избыток ИЭМ гасили с помощью примерно 10 мл этанола. Раствор сополимера отфильтровывали и этилацетат удаляли с помощью роторного испарения и заменяли этанолом. Содержание твердых веществ в растворе функционализированного ИЭМ сополимера поли(ДМА)-ПДМС-поли(ДМА) определяли с помощью гравиметрии. Он составил примерно 35,6%.

Пример 5

Состав для получения линз готовили путем смешивания Betacon (25,91 г), ДМА (28,90 г), TRIS (19,26 г), Daracure 1173 (1,02 г) и этанола (24,98 г). Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Пример 6

Примерно 20 г поли(ДМА)-ПДМС-поли(ДМА) в этилацетате, полученного в примере 3, концентрировали с помощью роторного испарения почти до осушения, и в этот момент к сополимеру добавляли примерно 20 мл этанола.

Образец подвергали дополнительному удалению растворителя с помощью роторного испарения, после чего добавляли свежий этанол. Этот процесс повторяли еще один раз и образец концентрировали до содержания твердых веществ, составляющего 40,2%. Состав для получения линз готовили путем смешивания 0,7401 г 40,2% раствора сополимера, 0,1102 г этанола и 14,1656 г состава для получения линз, полученного в примере 5.

Пример 7

Увлажняющий агент, полученный в присутствии добавляемого агента переноса цепи (АППШ примерно 5,03 г макро-инициатора ПДМС из примера 2 соединяли с примерно 30,07 г ДМА, 0,1312 г 1-додекантиола и 100 мл этилацетата в пластиковом стакане и

смешивали до получения гомогенной смеси. В смесь помещали якорь магнитной мешалки и стакан герметизировали с помощью полиэтилена. Смесь перемешивали при облучении УФ-А-излучением интенсивностью примерно $3,7 \text{ мВт/см}^2$. После облучения в течение примерно 8 ч реакционную смесь ингибировали с помощью примерно 12 мг 4-гидрокси-
5 ТЕМРО, растворенного примерно в 5 мл этилацетата. Массу реакционной смеси доводили до примерно 160 г путем добавления этилацетата. Реакционную смесь соединяли с 2,69 г ИЭМ и 0,1944 г DBTDL и нагревали примерно при 40°C . Через примерно 1 ч добавляли дополнительные 2 г ИЭМ. К реакционной смеси добавляли
10 дополнительное количество ИЭМ (примерно 7 г). По прошествии примерно 23 ч после добавления последней дозы ИЭМ к реакционной смеси, в соответствии с данными ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-ФП), изоцианат по-прежнему присутствовал. Избыток ИЭМ гасили этанолом и растворители удаляли с помощью
15 роторного испарения. После этого к реакционной смеси добавляли примерно 200 мл этанола. Этанол удаляли из реакционной смеси с помощью роторного испарения и полученный образец подвергали дополнительному испарению в течение примерно одного часа при давлении, составляющем от примерно 10 до 20 мбар. К реакционной смеси добавляли дополнительные 200 мл этанола, и образец концентрировали до содержания твердых веществ, составляющего примерно 55,7%.

Пример 8

20 Состав для получения линз готовили путем соединения 4,479 г 55,7% раствора сополимера, полученного в примере 7, в этаноле, с 0,0510 г Daracure 1173 и 0,5179 г этанола. Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Пример 9

25 Состав для получения линз готовили путем соединения 0,5522 г 55,7% раствора сополимера в этаноле, полученного в примере 7, и 14,5561 г состава для получения линз, полученного в примере 5. Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Пример 10

30 Состав для получения линз готовили путем соединения 1,3627 г 55,7% раствора сополимера, полученного в примере 7, в этаноле, и 13,6763 г состава для получения линз, полученного в примере 5. Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Пример 11

35 Состав для получения линз готовили путем соединения 0,8516 г 35,6% раствора сополимера, полученного в примере 4, и 14,1510 г состава для получения линз, полученного в примере 5. Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Пример 12

40 Состав для получения линз готовили путем соединения 0,7401 г 40,2% раствора сополимера, полученного в примере 6, и 14,1656 г состава для получения линз, полученного в примере 5.

Пример 13

Реакция макро-инициатора ПДМС с МВП: получение ПВП-ПДМС-ПВП

45 Примерно 5,06 г макро-инициатора ПДМС из примера 2 соединяли с примерно 20,00 г N-винилпирролидона (NВП) и 100 мл этанола в пластиковом стакане и смешивали до получения гомогенной смеси. В смесь помещали якорь магнитной мешалки и стакан герметизировали с помощью полиэтилена. Смесь перемешивали при облучении УФ-А-излучением интенсивностью примерно $4,0 \text{ мВт/см}^2$ (интенсивность рядом с верхней границей жидкости). После облучения в течение примерно 11 ч реакционную смесь

ингибировали с помощью примерно 11 мг 4-гидрокси-ТЕМРО, растворенного в примерно 3 мл этанола. Этанол удаляли из реакционной смеси с помощью роторного испарения, и добавляли 125 мл сухого тетрагидрофурана (ТГФ). ТГФ удаляли роторным испарением и еще раз добавляли 125 мл сухого ТГФ, после чего осуществляли роторное испарение. Свежую порцию ТГФ (125 мл) добавляли в третий раз, после чего осуществляли роторное испарение. Затем сополимер смешивали с 100 мл сухого ТГФ и функционализировали с помощью ИЭМ.

Пример 14

Функционализация ПВП-ПДМС-ПВП с помощью ИЭМ

Раствор сополимера в ТГФ, полученный в примере 13, смешивали с 2,6897 г ИЭМ и 0,2016 г DBTDL и перемешивали при комнатной температуре. По прошествии более чем 24 ч к реакционной смеси добавляли дополнительно 0,24 г ИЭМ. После хранения в течение примерно 17 суток наличие изоцианата не было обнаружено с помощью ИК-ФП. Реакционную смесь разбавляли 75 мл этанола. Растворители удаляли с помощью роторного испарения и ТГФ заменяли на этанол. ТГФ заменяли этанолом путем добавления 75 мл порций этанола в реакционную смесь, после чего осуществляли роторное испарение. Концентрация твердых веществ в реакционной смеси, определенная гравиметрическим методом, составила примерно 62,7%.

Пример 15

Состав для получения линз готовили путем соединения 0,4957 г (62,7% раствор) сополимера, полученного в примере 14, 14,5598 г состава для получения линз, полученного в примере 9, и 0,0625 г этанола. Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Пример 16

Состав для получения линз готовили путем соединения 1,2152 г (62,7% раствор) сополимера, полученного в примере 14, 13,6798 г состава для получения линз, полученного в примере 9, и 0,1538 г этанола. Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Пример 17

Состав для получения линз готовили путем соединения 4,7865 г (62,7% раствор) сополимера, полученного в примере 14, 0,0548 г Daracure 1173, и 0,1647 г этанола. Контактные линзы получали так, как описано в таблице 1.

Таблица 1		
Состав по примеру №	Комментарий	Угол смачивания линз. В скобках приведено стандартное отклонение
5	Регулирование	110° (2)
Испытание увлажняющего агента поли(ДМА)-ПДМС-поли(ДМА), функционализированного ИЭМ		
8	Линза, изготовленная из увлажняющего агента	30° (3)
9	2% увлажняющего агента (типа СТА) в составе для получения линз	99° (3)
10	4,9% увлажняющего агента (типа СТА) в составе для получения линз	87° (3)
11	2% увлажняющего агента(типа, отличного от СТА) в составе для получения линз	94° (6)
Испытание увлажняющего агента поли(НВП)-ПДМС-поли(НВП), функционализированного ИЭМ		
15	2% увлажняющего агента в составе для получения линз	101 (2)
16	5% увлажняющего агента в составе для получения линз	103 (5)
17	Линза, изготовленная из увлажняющего агента (примерно 60%) в этаноле плюс Daracure 1173 (0,9%).	76 (5)

Контактные линзы получали из составов по примерам 5, с 8 по 11, 12 и с 15 по 17 в соответствии со следующей методикой: полипропиленовые формы для линз наполняли примерно 75 мкл состава для получения линз и облучали УФ-А-излучением в течение примерно 30 минут примерно при 3,5 мВт/см². Линзы дважды экстрагировали изопропанолом, каждый раз в течение примерно 30 минут или более. После этого линзы дважды экстрагировали деионизированной водой в течение примерно 30 минут или более, помещали в стеклянные пробирки, содержащие PBS и агент для стерилизации. В линзах, содержащих увлажняющие агенты, наблюдалась различная степень мутности. После обессоливания линз определяли наступающий угол смачивания деионизированной водой.

Увлажняющие агенты смешивали с неоттененным составом для получения линз из примера 5, поскольку сополимер, например, по примеру 7, взаимодействует с PCN-синим, что приводит к разделению фаз, одна из которых обогащена PCN-синим.

Пример 18

Реакция между ПДМС, терминированным эпоксидными группами, и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропаном

2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон (Daracure 1173, CIBA) (41,7595 г) соединяли с 40,0456 г эпокси-терминированного полидиметилсилоксана (ПДМС) (DMS-E12, поставляется Gelest), 100 мл метиленхлорида и 0,1536 г тетрагидрофуранового комплекса борттрифторида в широкогорлом сосуде из янтарного стекла. Через примерно 90 минут при комнатной температуре к смеси добавляли примерно 100 мл дополнительного метиленхлорида и смесь перемешивали в течение примерно 2 суток, после чего добавляли дополнительные 50 мл метиленхлорида. После этого метиленхлорид экстрагировали с помощью 10% раствора карбоната натрия (3×75 мл), экстрагировали водой (3×75 мл), после чего сушили над MgSO₄.

Макро-инициатор ПДМС отделяли от MgSO₄ и метиленхлорид удаляли роторным испарением. Для удаления избытка 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона из макро-инициатора ПДМС применяли паровую дистилляцию. Ее осуществляли путем добавления примерно 250 мл воды в реакционную смесь и осуществления паровой дистилляции. В реакционную смесь добавляли дополнительные порции воды и паровую дистилляцию продолжали до тех пор, пока дистиллят не стал прозрачным. Конечный макро-инициатор ПДМС, выделенный из дистилляционного куба, разбавляли примерно 200 мл метиленхлорида, промывали водой, отделяли воду, сушили над MgSO₄,

отфильтровывали, а затем концентрировали с помощью роторного испарения. После удаления метиленхлорида из выделенного продукта (макро-инициатора), последний подвергали дополнительной очистке с помощью роторного испарения в течение примерно 45 минут. Получали примерно 23 г макро-инициатора ПДМС. Анализ с помощью геляпроникающей хроматографии (ГПХ) макроинициатора ПДМС показал увеличение молекулярной массы по сравнению с ПДМС, терминированным эпокси-группами (DMS-E-12). В соответствии с ГПХ, были получены следующие значения молекулярной массы макро-инициатора ПДМС; Mw=8366, Mn=3859. Молекулярная масса ПДМС, терминированного эпокси-группами (DMS-E-12), в соответствии с ГПХ, составила: Mw=2845, Mn=2022. Считается, что в ходе реакции между Daracure 1173 и ПДМС, терминированным эпокси-группами, некоторая димеризация и/или тримеризация звеньев ПДМС вносит вклад в наблюдаемое увеличение молекулярной массы. ИК-ФП-анализ макро-инициатора ПДМС свидетельствует о наличии пиков, характерных для феноновых структур и структур ПДМС. Наблюдались выборочные пики примерно

при 3400, 2962, 2910, 2869, 1683, 1601, 1148, 1413, 1260, 1089, 1023, 799 и 703 см⁻¹.

Анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра макро-инициатора в этаноле показал присутствие пиков сильного поглощения с максимумом при 207 и 244 нм, и плечом примерно при 280 нм, что свидетельствует о наличии производного фенола.

Пример 19

Реакция между макро-инициатором ПДМС и ДМА: получение поли(ДМА)-ПДМС-поли(ДМА)

Макро-инициатор ПДМС из примера 18 (5,0112 г) соединяли с ДМА (12,0667 г), 1-додекантиолом (0,1448 г) и примерно 100 мл этилацетата в пластиковом стакане. В смесь помещали якорь магнитной мешалки, и стакан герметизировали с помощью полиэтиленового мешка. Смесь облучали УФ-А-излучением интенсивностью примерно 3,3 мВт/см² при перемешивании в течение 6 ч. После облучения в течение примерно 6 ч, к реакционной смеси добавляли примерно 7 мг 4-гидрокси-ТЕМРО, растворенного в примерно 3 мл этилацетата.

Пример 20

Функционализация поли(ДМА)-ПДМС-поли(ДМА) с помощью ИЭМ

Раствор сополимера, полученного в примере 19, соединяли с ИЭМ (6,006 г) и дилауратом дибутилолова (0,2042 г) и нагревали примерно при 40°C в течение примерно 4 ч, после чего добавляли примерно 100 мл этанола. Реакционную смесь нагревали при 40°C в течение дополнительных 3 ч, а затем концентрировали с помощью роторного испарения. Этилацетат заменяли на этанол путем неоднократного добавления в реакционную смесь нескольких порций этанола с последующим роторным испарением. Реакционную смесь выливали в примерно 500 мл гексанов. Смесь сополимера концентрировали с помощью роторного испарения. К смеси сополимера добавляли свежий этанол с последующим роторным испарением. ГПХ анализ продукта реакции свидетельствует о том, что Mw=9926, Mn=6590.

Пример 21

Состав для получения линз готовили путем соединения 6,5824 г (53,8% раствор) сополимера из примера 20, 0,0303 г Daraswe 1173 и 0,4111 г этанола. Компоненты смешивали до получения гомогенной смеси. Составом для получения линз заполняли пластиковые формы и облучали их УФ-А-излучением интенсивностью примерно 3,5 мВт/см² в течение примерно 45 минут. Линзы собирали, после чего экстрагировали и стерилизовали так, как описано в таблице 1. Было обнаружено, что краевой угол смачивания (статический) составил примерно 79°. Было отмечено, что линзы получились мутными и нестойкими к механическому воздействию.

Пример 22

Реакция между макро-инициатором ПДМС, ДМА и ММА: получение поли(ДМА/ММА)-ПДМС-поли(СДМА/ММА)

Макро-инициатор РДМА из примера 18 (5,0605 г) соединяли с ДМА (10,1524 г), ММА (2,1592 г), 1-додекантиолом (0,1549 г) и примерно 100 мл этилацетата в пластиковом стакане. В реакционную смесь помещали якорь магнитной мешалки, и стакан герметизировали с помощью полиэтиленового мешка. Смесь облучали УФ-А-излучением примерно при 3,3 мВт/см² при перемешивании в течение 6 ч.

Пример 23

Функционализация поли(ДМА/ММА)-ПДМС-поли(ДМА/ММА) с помощью ИЭМ

Смесь, включающую примерно 6,1623 г ИЭМ и 0,2316 г дилаурата дибутилолова, добавляли в раствор сополимера из примера 22. Пробирку, применяемую для ИЭМ и

дилаурата дибутилолова, промывали 5 мл этилацетата и промывочную жидкость добавляли к реакционной смеси. Реакционную смесь нагревали примерно при 40°C в течение примерно 6 ч, после чего давали ей остыть. Реакционную смесь разбавляли примерно 100 мл этанола, после чего давали ей нагреться в течение примерно 6 ч примерно при 40°C, после чего концентрировали с помощью роторного испарения. Этилацетат заменяли этанолом путем многократного добавления этанола к реакционной смеси с последующим роторным испарением. Реакционную смесь концентрировали до тех пор, когда ее общая масса составила примерно 50 г. После этого реакционную смесь выливали в примерно 500 мл гексанов и осажденное твердое вещество отделяли от растворителей и помещали в пробирки центрифуги. К осадку добавляли гексаны, образцы смешивали, а затем центрифугировали. Растворитель отделяли от твердого вещества, которое промывали еще два раза гексанами. Твердый продукт растворяли примерно в 80 мл 1-пропанола, а затем концентрировали с помощью роторного испарения. К сополимеру добавляли дополнительное количество 1-пропанола, после чего осуществляли концентрирование роторным испарением до достижения содержания твердых веществ, составляющего примерно 58%. Молекулярную массу образца определяли с помощью гелпроникающей хроматографии (ГПХ). Анализ методом ГПХ показал, что $M_w=21646$, $M_n=10219$. Продукт реакции анализировали методом ИК-ФП. Наблюдали выборочные пики ИК-ФП примерно при 2930, 2871, 1722, 1641, 1546, 1499, 1453, 1402, 1361, 1260, 1141, 1105, 1059 и 803 см^{-1} .

Пример 24

Состав для получения линз готовили путем смешивания 5,1690 г (58,4% раствор) сополимера из примера 23 с 0,0381 г Daracure 1173. Пластиковые формы для линз заполняли составом и отверждали УФ-А-излучением примерно при 3,5 мВт/см² в течение примерно 30 минут. Линзы извлекали из форм, после чего экстрагировали и стерилизовали, как описано в таблице 1. Получали прозрачные линзы со статическим углом смачивания, составляющим примерно 62°, наступающим углом смачивания, составляющим примерно 67°, и отступающим углом смачивания, составляющим примерно 31°. Дкарр составил примерно 35 барреров.

Пример 25

Макро-инициатор ПДМС из примера 18 (10,0869 г) соединяли с ДМА (19,3271 г), ММА (3,9916 г) и примерно 200 мл этилацетата в пластиковом стакане. В реакционную смесь помещали якорь магнитной мешалки и стакан помещали внутрь пластикового мешка. Мешок, в котором находился стакан, надували азотом и сдували 3 раза, после чего герметизировали. Смесь облучали УФ-А-излучением примерно при 3,3 мВт/см² в течение примерно 6 ч при перемешивании.

Пример 26

Реакционную смесь из примера 25 соединяли с 26 мг 4-гидрокси-ТЕМРО, 12,0175 г ИЭМ, 0,4150 г дилаурата дибутилолова, после чего переносили в стеклянный реакционный сосуд. Смесь нагревали примерно при 40°C в течение примерно 4 ч в атмосфере воздуха. Реакционную смесь разбавляли примерно 100 мл этанола и давали ей нагреваться в течение еще 4 ч, после чего растворители удаляли с помощью роторного испарения. К реакционной смеси добавляли дополнительные 100 мл этанола и образец концентрировали. Продукт реакции разделяли на три части путем помещения образца в три пробирки центрифуги объемом 50 мл. Образцы промывали несколькими порциями гексанов объемом от 20 до 25 мл путем добавления от 20 до 25 мл гексанов в каждую пробирку центрифуги, встряхивания пробирок, центрифугирования образцов и, наконец,

удаления гексанов из пробирок центрифуги с помощью пипетки. Образец сополимера, полученный в пробирках центрифуги, помещали в сосуд и соединяли с примерно 200 мл этанола и примерно 15 мг 4-гидрокси-ТЕМРО. Этанол заменяли 1-пропанолом путем добавления 1-пропанола к смеси с последующим роторным испарением. Образец концентрировали, и обнаружили, что концентрация твердых веществ в образце составила примерно 67,8%, в соответствии с гравиметрическим анализом. Молекулярную массу образца определяли с помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Анализ методом ГПХ свидетельствует о том, что $M_w=26217$, $M_n=12582$. ИК-ФП-анализ показал присутствие пиков, характерных для амидных, сложных эфирных и ПДМС-группировок. Наблюдали пики ИК-ФП примерно при 3318, 2930, 1721, 1641, 1504, 1458, 1394, 1260, 1160, 1096, 1095, 809 см^{-1} .

Пример 27

Состав для получения линз получали путем смешивания 4,4319 г (67,8% раствор) сополимера из примера 26 с 0,0288 г Daracure 1173 и 0,5991 г 1-пропанола. Пластиковые формы наполняли примерно 75 мкл состава и облучали УФ-Б-излучением в течение примерно 20 с, после чего состав извлекали из форм. Линзы экстрагировали, а затем стерилизовали, как описано в таблице 1. Были получены прозрачные контактные линзы со статическим углом смачивания, составляющим примерно 54° , и наступающим углом смачивания, составляющим примерно 74° , и отступающим углом смачивания, составляющим примерно 35° .

Пример 28

Реакция между 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон и ПДМС, терминированным эпокси-группами

Раствор, включающий 15,0461 г 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон (Irgacure 2959, CIBA) в примерно 200 мл теплого хлороформа помещали в реакционный сосуд. К раствору хлороформа, совместно с дополнительными 50 мл хлороформа, добавляли полидиметилсилоксан, терминированный эпокси-группами (47,0842 г) (DMS-E21 фирмы Gelest). Смесь перемешивали при комнатной температуре, после чего к ней добавляли 0,3168 г тетрагидрофуранового комплекса бортрифторида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение еще нескольких часов, после чего нагревали примерно при 40°C в течение примерно 2 суток. Реакционной смеси давали остыть до комнатной температуры, после чего ее экстрагировали 10% раствором Na_2CO_3 (2×200 мл). Реакционную смесь после этого аккуратно экстрагировали в большом открытом контейнере (во избежание роста давления) теплой водой в общем количестве 12×250 мл. Экстрагированные хлороформом слои периодически анализировали методом ИК-ФП. Раствор хлороформа сушили над MgSO_4 , отфильтровывали, после чего удаляли хлороформ с помощью роторного испарения с получением примерно 39,50 г маслянистого продукта. ИК-ФП анализ данного продукта показал пики, характерные для феноновых групп (например, связей $\text{C}=\text{O}$ в феноле примерно при 1668 см^{-1} , связей $\text{C}=\text{C}$ в ароматических кольцах примерно при 1602 см^{-1}), и пики, характерные для структур ПДМС (например, поглощение примерно при $1093, 1023, 800\text{ см}^{-1}$). Анализ УФ и видимой областей спектра макро-инициатора в этаноле показал присутствие пиков сильного поглощения с максимумами примерно при 220, 274 нм и плечом примерно от 320 до 360 нм, что свидетельствует о наличии производного фенона.

Пример 29

Макро-инициатор ПДМС (16,0908 г) из примера 28 соединяли с 26,2587 г НВП и 500

мл этилацетата в пластиковом стакане объемом 1 л, содержащем якорь магнитной мешалки. Стакан помещали в пластиковый мешок и заполняли азотом, после чего сдували, такую обработку проводили два раза. Образец перемешивали и облучали УФ-А-излучением примерно при $3,3 \text{ мВт/см}^2$ в течение примерно 12 ч. Протекание реакции периодически отслеживали с помощью ИК-ФП. Анализ методом ИК-ФП показал присутствие пиков, характерных для звеньев ПДМС и структур ПВП (например, связей $\text{C}=\text{O}$ в звеньях ПВП примерно при 1678 см^{-1}).

Пример 30

Продукт реакции из примера 29 соединяли с ИЭМ (4,2119 г), дилауратом дибутиллолова (0,2298 г) и 4-гидрокси-ТЕМРО (23 мг, растворен в примерно 5 мл этилацетата). Реакционную смесь нагревали примерно при 40°C в течение примерно 4 ч. ИК-ФП анализ реакционной смеси показал присутствие NCO . В реакционную смесь добавляли дополнительное количество ИЭМ (примерно 1,14 г) и нагревали ее при 40°C . Через примерно 1 ч пик NCO уменьшился, но был по-прежнему виден на спектре ИК-ФП. К реакционной смеси добавляли дополнительное количество ИЭМ и образец нагревали примерно при 40°C в течение примерно 4 ч и давали ему остыть. Пик поглощения группы NCO в ИК-ФП-спектре отсутствовал. К реакционной смеси добавляли две дополнительные дозы ИЭМ (примерно по 2,1 г) и образец нагревали при 40°C . После добавления последней дозы ИЭМ, пик NCO присутствовал, в соответствии с ИК-ФП. К реакционной смеси добавляли дополнительные 50 мл этанола, и давали им прореагировать с избытком изоцианата, после чего растворители удаляли с помощью роторного испарения. Этилацетат заменяли на этанол путем многократного добавления этанола к реакционной смеси с последующим роторным испарением. Концентрированный образец выливали в примерно 1 л деионизированной воды, и полученный осадок собирали. Осадок промывали водой ($4 \times 100 \text{ мл}$), петролейным эфиром ($3 \times 150 \text{ мл}$), толуолом ($3 \times 150 \text{ мл}$) и, наконец, $3 \times 150 \text{ мл}$ петролейного эфира. Остаток петролейного эфира и толуола удаляли из образца с помощью многократного добавления к образцу 200 мл порций этанола с последующим роторным испарением. Несколько капель раствора этанола наносили на диск NaCl и полученной пленке давали высохнуть примерно при 40°C в течение примерно 10 минут. ИК-ФП анализ показал присутствие пиков примерно при 1677 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ в звеньях ПВП), 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ в сложных эфирных звеньях), 1093 см^{-1} (звенье ПДМС), 1021 см^{-1} (звенье ПДМС). Этанол заменяли на 1-пропанол путем добавления 1-пропанола к реакционной смеси с последующим роторным испарением до достижения содержания твердых веществ, составляющего примерно 77,2%.

Пример 31

Состав для получения линз готовили путем смешивания 5,22318 г раствора сополимера из примера 30 с 1,1770 г ДМА, 2,1642 г трисакриламида, 0,0244 г метиленбисакриламида, 0,1069 г Daracure 1173, 1,4791 г 2-гидроксиэтилакрилата и 1,4791 г 1-пропанола. Состав смешивали и наблюдали, что он оказался мутным.

Пример 32

Реакция между ПДМС, терминированным эпокси-группами, и 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон

Раствор, содержащий 500 мл хлороформа, 30,1065 г 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетона (Irgacure 2959, CIBA), 95,1156 г полидиметилсилоксана, терминированного эпокси-группами (DMS-E21 фирмы Gelest), и 0,7680 г тетрагидрофуранового комплекса бортрифторида нагревали примерно при 40°C в

течение примерно 24 ч. Затем раствор нагревали до примерно 70°C в течение примерно 4 ч. Реакционной смеси давали остыть до комнатной температуры, после чего экстрагировали ее 10% раствором Na₂CO₃ (4×250 мл). После этого реакционную смесь аккуратно экстрагировали горячей водой в большом открытом контейнере (во избежание увеличения давления), общее количество горячей воды составило 12×250 мл. Экстрагированные хлороформом слои периодически анализировали методом ИК-ФП. Экстрагирование раствора хлороформа горячей водой продолжали до тех пор, когда общий объем использованной воды составил примерно 12 л. Хлороформ удаляли из продукта реакции путем роторного испарения. К полученному образцу добавляли примерно 50 мл этанола с последующим роторным испарением. К образцу добавляли дополнительные 50 мл этанола, а затем удаляли этанол с помощью роторного испарения. После удаления этанола образец подвергали дополнительному роторному испарению примерно при 90°C в течение примерно 30 минут. Полученный образец разделяли и помещали в две пробирки центрифуги объемом 50 мл. К каждому образцу добавляли примерно 25 мл петролейного эфира с последующим перемешиванием и центрифугированием. Прозрачную жидкость в пробирках центрифуги извлекали и подвергали роторному испарению. После удаления растворителя получали примерно 78,49 г продукта. Анализ методом ИК-ФП показал пики, характерные для феноновых структур и структур ПДМС.

Пример 33

Макро-инициатор ПДМС (20,25 г) из примера 32 соединили с 25,20 г ДМА и примерно 500 мл этилацетата в пластиковом стакане объемом 1 л. Образец помещали на пластину мешалки и перемешивали до получения гомогенной смеси. Стакан помещали в пластиковый мешок и заполняли азотом, после чего сдували, такую обработку осуществляли три раза. Образец облучали примерно при 3,3 мВт/см² в течение примерно 6 ч. Анализ методом ИК-ФП показал присутствие пиков, характерных для блоков поли(ДМА) и структур ПДМС. К реакционной смеси добавляли примерно 27 мг 4-гидроксигЕМРО, растворенного в примерно 3 мл этилацетата.

Пример 34

Образец из примера 33 соединили со смесью, содержащей 5,0091 г ИЭМ и 0,2292 г дилаурата дибутилолова, после чего нагревали примерно при 40°C. По прошествии примерно 4 ч при 40°C, поглощение NCO уменьшилось, но было по-прежнему заметно в спектре ИК-ФП. В реакционный сосуд добавляли примерно 10 мл этанола и нагревание продолжали в течение еще 1 ч. Поглощение NCO больше не было видно на спектре ИК-ФП. Раствор сополимера концентрировали с помощью роторного испарения, разбавляли примерно 75 мл этанола и дополнительно концентрировали. Свежий этанол (примерно 75 мл) добавляли к раствору сополимера еще два раза, после чего осуществляли роторное испарение. Примерно 70 г выделенного раствора сополимера осторожно промывали примерно 3×100 мл гептана. Образец дополнительно промывали путем добавления большего количества гептана с последующим интенсивным встряхиванием. Это привело к образованию эмульсии. Гептан удалили с помощью роторного испарения и полученный гель промыли 4×250 мл деионизированной воды. Образец сополимера растворили в примерно 100 мл этанола и концентрировали с помощью роторного испарения. После удаления большей части растворителя из сополимера к нему добавили свежий этанол (примерно 100 мл) с последующим концентрированием путем роторного испарения. ГПХ-анализ выделенного после испарения этанола сополимера показал, что Mw = 14041, Mn = 7805. Добавление 1-пропанола к раствору сополимера в этаноле привело к мутному внешнему виду. 1-

пропапол в растворе сополимера заменили на этанол путем добавления этанола с последующим роторным испарением. Раствор сополимера концентрировали до достижения массы примерно 70 г, а затем осаждали в примерно 200 мл воды. Полученный гель промывали 4×150 мл петролейного эфира, а затем подвергали роторному испарению. К сополимеру добавляли примерно 50 мл этанола, после чего осуществляли концентрирование путем роторного испарения. Добавление примерно 50 мл порций этанола с последующим осуществлением роторного испарения повторяли еще три раза. Раствор сополимера концентрировали до содержания твердых веществ, составляющего примерно 63,7%. ИК-ФП-анализ пленки, нанесенной на пластинку из NaCl с последующей сушкой, показал присутствие пиков примерно при 3335, 2966, 2925, 2869, 1718, 1641, 1499, 1458, 1402, 1356, 1261, 1141, 1095, 1025 и 870 см⁻¹.

Пример 35

Состав для линз готовили смешиванием 6,7323 г образца сополимера из примера 34 с 0,8868 г ДМА, 0,3568 г этанола, 0,4417 г 2-гидроксиэтилакрилата, 0,1182 г Daracure 1173, 0,0220 г метиленбисакриламида и 2,1844 г трис-акриламида. Контактные линзы готовили путем наполнения пластиковых форм примерно 75 мкл состава для приготовления линз и облучения составов с помощью УФ-Б излучения примерно при 4 мВт/см² в течение примерно 20 с и примерно 40 с. Линзы, полученные после отверждения в течение 40 с, как было обнаружено, были прочнее тех, которые вулканизировали в течение 20 с. Линзы извлекали из форм и стерилизовали, как описано в табл. 1. Все линзы, как было найдено, были скользкими на ощупь, но они также были мутными, покрытыми пятнами и мягкими. Через некоторое время после смешивания состав для приготовления линз начинал делиться на фазы.

Пример 36

Состав для линз готовили смешиванием 6,7918 г образца сополимера из примера 34, 1,4290 г ДМА, 0,3792 г этанола, 0,3040 г 1Н, 1Н, 5Н-октафторпентилметакрилата, 0,1214 г Daracure 1173, 0,0255 г метиленбисакриламида и 2,1234 г трис-акриламида. Контактные линзы готовили путем наполнения пластиковых форм примерно 75 мкл состава для приготовления линз и облучения составов с помощью УФ-Б излучения примерно при 4 мВт/см² в течение примерно 20 с и примерно 40 с. Линзы, полученные после отверждения в течение 40 с, как было обнаружено, были прочнее тех, которые вулканизировали в течение 20 с. Линзы извлекали из форм и стерилизовали, как описано в табл. 1. Все линзы, как было найдено, были скользкими на ощупь, но они также были мутными, покрытыми пятнами и мягкими. Через некоторое время после смешивания состав для приготовления линз начинал делиться на фазы.

Пример 37

Реакция терминированного эпоксидными группами ПДМС с 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон.

Смесь, включающую 60,13 г 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетона (Irgacure 2959 фирмы CIBA) и 600 мл хлороформа, нагревали до образования гомогенного раствора. Раствор, включающий 190,69 г терминированного эпоксидными группами ПДМС (DMSE-21 фирмы Gelest), растворяли в примерно 400 мл хлороформа, смешивали с раствором в хлороформе 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре примерно 20 мин и затем тетрагидрофурановый комплекс бортрифторида (1,5152 г) добавляли к раствору в хлороформе, содержащему 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон и терминированный эпоксидными группами ПДМС.

Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре примерно 24 ч и затем нагревали при температуре примерно 40°C в течение примерно 48 ч. Затем реакционную смесь экстрагировали 10% раствором карбоната натрия (2×300 мл). Затем реакционную смесь тщательно экстрагировали теплой водой в большом открытом контейнере (чтобы избежать роста давления) порциями теплой воды объемом 1 л до тех пор, пока объем промывных вод не составил 24 л. Затем экстрагировали 12×250 мл горячей воды. Реакционную смесь затем экстрагировали порциями теплой воды объемом 1 л, до тех пор, пока объем промывных вод не составил 24 л. ИК-ФП применяли для периодического анализа хлороформенного слоя в процессе экстракции. Раствор в хлороформе концентрировали примерно при 40°C и затем дополнительно концентрировали примерно при 90°C с целью удаления остаточной воды. Полученный ПДМС макро-инициатор разбавляли примерно 500 мл петролейного эфира, фильтровали и концентрировали с помощью роторного испарителя, получали примерно 150,32 г продукта. ИК-ФП анализ продукта показывает присутствие пиков поглощения, характерных для феноловых групп и ПДМС групп. ИК-ФП анализ показал присутствие пиков вблизи 3456, 2963, 2904, 1666, 1601, 1446, 1409, 1260, 1089, 1021, 868, 800 см⁻¹. УФ-видимый анализ макро-инициатора в этаноле показал присутствие пиков сильного поглощения с максимумами при 220 нм, 274 нм и плечом в области 320-360 нм, характерным для производных фенола.

20 Пример 38

Реакция ПДМС, терминированного эпоксидными группами, с 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон.

Готовили раствор, включающий 120,08 г 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетона (Irgacure 2959 фирмы CIBA) в примерно 1 л хлороформа. Раствор, содержащий 380,74 г терминированного эпоксидными группами ПДМС (DMSE 21 фирмы Gelest), растворенного в примерно 500 мл хлороформа, смешивали с раствором в хлороформе, содержащим 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон. Добавляли еще 500 мл хлороформа и реакционную смесь нагревали до получения гомогенной смеси. Добавляли к раствору, содержащему 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон и терминированный эпоксидными группами ПДМС, тетрагидрофурановый комплекс бортрифторида (3,121 г), и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре примерно 4 ч, а затем нагревали до примерно 40°C. После нагревания в течение 24 ч примерно при 40°C реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение примерно 24 ч. Затем реакционную смесь экстрагировали 10% раствором карбоната натрия (2×500 мл). Затем реакционную смесь тщательно экстрагировали в большом открытом контейнере порциями горячей воды объемом 1 л до того момента, пока количество промывных вод составило примерно 24 л. ИК-ФП применяли для периодического анализа хлороформенного слоя в процессе экстракции. Хлороформ удаляли с помощью роторного испарения примерно при 35°C. Затем дополнительно концентрировали примерно при 95°C. Полученный ПДМС макро-инициатор разбавляли примерно 1000 мл петролейного эфира, фильтровали и концентрировали с помощью роторного испарителя, получали 161,03 г продукта. ИК-ФП анализ продукта показывает присутствие пиков поглощения, характерных для феноновых групп и ПДМС групп. ИК-ФП анализ показал присутствие пиков вблизи 3456, 2963, 2904, 1666, 1602, 1574, 1509, 1447, 1413, 1373, 1314, 1259, 1164, 1087, 1020, 865, 800 см⁻¹. УФ-видимый анализ макроинициатора в этаноле показал присутствие пиков сильного поглощения с максимумами при 220 нм, 274 нм и плечом в области 320-360 нм, характерным для производных фенола.

Пример 39

ПДМС макро-инициатор (22,5826 г) из примера 37 соединяли с ДМА (22,5651 г), ММА (5,3851 г) и примерно 500 мл этилацетата в пластиковом стакане объемом 1 л. Образец помещали на мешалку и перемешивали до гомогенного состояния. Стакан помещали в пластиковый пакет, который надували азотом и затем сдували, процедуру повторяли три раза. Образец облучали излучением УФ-А при перемешивании в течение примерно 6 ч. Этилацетат заменяли на этанол. Реакционную смесь концентрировали до массы примерно 76 г. Продукт реакции осаждали путем смешивания этанольного раствора с водой в количестве 500 мл. Продукт отделяли от растворителей и промывали 4×250 мл петролейного эфира. Остаточный петролейный эфир удаляли на роторном испарителе и продукт растворяли в этаноле. Этанольный раствор концентрировали и отливали пленку на диск из NaCl. Пленку сушили в токе азота примерно 2 мин. Максимумы пиков в спектре ИК-ФП наблюдались при следующих значениях: 3374, 2963, 1721, 1684, 1641, 1558, 1500, 1452, 1401, 1358, 1321, 1297, 1261, 1164, 1094, 1023, 954, 864 и 801 см⁻¹.

Пример 40

Образец из примера 39 соединяли с 5,3523 г ИЭМ и 0,2805 г дилаурата дибутилолова, а затем нагревали при примерно 40°C. Удаление NCO из звеньев ИЭМ отслеживали с помощью ИК-ФП. После того как группы NCO перестали быть видимыми при исследовании методом ИК-ФП, в реакционную смесь прибавляли дополнительные дозы ИЭМ (4,205 г). Прибавление продолжали до того момента, когда поглощение группами NCO перестает быть видимым с помощью ИК-ФП. Добавляли в реакционный сосуд примерно 50 мл этанола и нагревание продолжали до тех пор, пока поглощение группами NCO переставало быть видимым с помощью ИК-ФП. Раствор сополимера концентрировали на роторном испарителе до получения общей массы примерно 75 г. Полученный раствор смешивали затем с деионизированной водой в количестве примерно 500 мл. Полученный осадок вымачивали в воде в течение ночи. Водную смесь затем отделяли от твердого продукта. Соплимер промывали 4 раза порциями по 250 мл петролейного эфира и затем упаривали на роторном испарителе. Соплимер смешивали с этанолом в количестве примерно 200 мл, и затем концентрировали на роторном испарителе. Пленку получали размазыванием сополимера по диску из NaCl и сушили пленку в токе азота. ИК-ФП анализ пленки показал присутствие пиков в следующих областях: 3374, 2963, 1721, 1684, 1641, 1558, 1500, 1452, 1401, 1358, 1321, 1297, 1261, 1164, 1094, 1023, 954, 864 и 801 см⁻¹.

Пример 41

Макро-инициатор ПДМС (22,5827 г) из примера 37 соединяли с ДМА (22,5971 г), ММА (5,3380 г) и примерно 500 мл этилацетата в пластиковом стакане объемом 1 л. Образец помещали на пластину мешалки и перемешивали до гомогенного состояния. Стакан помещали в пластиковый пакет и подавали в пакет азот, а затем удаляли, такую процедуру повторяли трижды. После облучения примерно при 3,6 мВт/см в течение примерно 4,5 ч реакционную смесь анализировали методом ИК-ФП. Пленку выливали на NaCl и затем сушили в токе азота примерно 2 мин. В спектре ИК-ФП наблюдали следующие пики: 3482, 2963, 1726, 1641, 1497, 1456, 1414, 1400, 1357, 1261, 1095, 1024, 865 и 802 см⁻¹. После облучения всего в течение примерно 6 часов реакционную смесь упаривали на роторном испарителе при температуре примерно 40°C. К образцу добавляли свежий этилацетат и образец упаривали до почти сухого состояния. Образец растворяли в этилацетате в количестве примерно 200 мл.

Пример 42

Удлинение цепи по реакции продукта из примера 41 с диизоцианатом (HDI) с последующей реакцией с ИЭМ

Образец из примера 41 соединяли с 0,3178 г гексаметилендиизоцианата (HDI), 0,0798 г дилаурата дибутилолова. Добавляли дополнительное количество этилацетата, чтобы довести общую массу смеси до примерно 250 г. Смесь нагревали при примерно 40°C, до тех пор, когда изоцианатная группа переставала быть видимой с помощью ИК-ФП. Затем сополимер функционализировали путем добавления 5,0226 г ИЭМ, 0,2233 г дилаурата дибутилолова и 9 мг 4-гидрокси-ТЕМРО к реакционной смеси с последующим нагреванием примерно при 40°C. Дополнительные количества ИЭМ добавляли к реакционной смеси до тех пор, пока изоцианатная группа продолжала быть видимой с помощью ИК-ФП. Добавляли в реакционный сосуд примерно 50 мл этанола и нагревание продолжали до тех пор, когда поглощение группы NCO переставало быть видимым с помощью ИК-ФП. Раствор сополимера упаривали на роторном испарителе так, что собирали примерно 100 мл растворителя. Добавляли свежий этанол и образец упаривали до массы примерно 105 г. Раствор сополимера распределяли по центрифужным пробиркам объемом 50 мл и промывали порциями по 25 мл воды. Продукт далее промывали водой до тех пор, пока количество промывных вод не составило примерно 500 мл. Затем сополимер промывали 4 раза порциями по 250 мл петролейного эфира. Петролейный эфир удаляли из образца и добавляли примерно 200 мл этанола. Раствор сополимера концентрировали на роторном испарителе до массы остаточного образца, составляющей примерно 30 г. Раствор сополимера смешивали с деионизированной водой в количестве примерно 250 мл. Образец помещали в центрифужные пробирки и центрифугировали с целью отделения воды от твердого осадка. Твердый осадок промывали порциями по 25 мл воды до тех пор, пока количество промывных вод составило 250 мл. Сополимер растворяли примерно в 75 мл этанола и затем упаривали на роторном испарителе. Свежий этанол добавляли еще два раза, каждый раз подвергая раствор упариванию на роторном испарителе. Концентрация сополимера в этаноле составила примерно 64%, что определяли на основании данных гравиметрического анализа. Выделено всего примерно 17,79 г раствора сополимера (64% в этаноле).

Пример 43

Реакция терминированного эпоксидной группой ПДМС с 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетонам

Готовили раствор, включающий 15,8824 г 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетона (Irgacure 2959 фирмы CIBA) и 300 мл хлороформа. Терминированный эпоксидными группами ПДМС (DMSE-E21 фирмы Gelest) (49,92 г) добавляли к раствору кетона. Реакционную смесь перемешивали примерно при 25°C и добавляли 0,2960 г тетрагидрофуранового комплекса бортрифторида. Смесь перемешивали примерно при 25°C в течение примерно 7 часов и затем нагревали до примерно 40°C в течение примерно 24 ч. Реакционную смесь экстрагировали 10% раствором карбоната натрия (3×150 мл) и экстрагировали водой (3×150 мл). Реакционную смесь концентрировали на роторном испарителе, разбавляли примерно 500 мл воды и подвергали дистилляции. Получали примерно 200 мл мутного дистиллята, и дистилляцию прекращали. Образец, оставшийся в качестве кубового остатка, переносили в делительную воронку и водный слой отделяли от маслянистого слоя (ПДМС-макро-инициатор). Водный слой промывали гексанами и промывную жидкость добавляли к органическому слою. Гексановый раствор, содержащий ПДМС макро-инициатор, тщательно экстрагировали горячей водой в большом открытом контейнере.

Гексановый раствор, содержащий ПДМС макро-инициатор, разбавляли этилацетатом (примерно 700 мл), сушили над сульфатом магния и отфильтровывали. Растворители удаляли из ПДМС макро-инициатора с помощью роторного испарителя. Образец ПДМС макро-инициатора разделяли и помещали в две пробирки для центрифуги объемом 50 мл. Примерно 25 мл гексанов добавляли к каждому образцу, а затем проводили встряхивание и центрифугирование. Жидкость удаляли из центрифужных пробирок и растворитель удаляли роторным испарением, получали примерно 35 г продукта. ИК-ФП анализ образца показал присутствие пиков, характерных для феноновых и ПДМС группировок. Выбранные ИК-ФП пики наблюдались в следующих областях: 3400, 2963, 1666, 1601, 1412, 1260, 1093, 1023 и 800 см^{-1} .

Пример 44

ПДМС макро-инициатор из примера 43 (16,0535 г) соединяли с ДМА (26,0529 г) и примерно 460 мл этилацетата в пластиковом стакане. Помещали в реакционную смесь якорь магнитной мешалки и стакан помещали в пластиковый пакет. Пакет надували азотом и затем сдували, процедуру повторяли несколько раз. Смесь облучали примерно при 3,3 мВт/см^2 УФ-А излучением при перемешивании в течение примерно 6 ч.

Пример 45

Раствор сополимера из примера 44 смешивали с ИЭМ (4,0755 г), дилауратом дибутилолова (0,2215 г) и затем нагревали примерно при 40°C. После того, как группа NCO переставала быть видимой при ИК-анализе, добавляли дополнительное количество ИЭМ (1,0137 г) к реакционной смеси и продолжали нагревание. Этилацетат заменяли этанолом, для этого отгоняли этилацетат на роторном испарителе, а затем неоднократно добавляли этанол и проводили отгонку на роторном испарителе. Образец концентрировали по примерно 100 г, а затем осаждали путем смешивания с петролейным эфиром. Образец выделяли из растворителей, промывали петролейным эфиром, растворяли в этаноле и упаривали до примерно 59%. Этанол заменяли на 1-пропанол путем добавления 1-пропанола к раствору сополимера с последующим неоднократным упариванием на роторном испарителе. Пленку выливали на диск из NaCl и затем сушили в токе азота в течение примерно 3 мин. ИК-ФП анализ пленки показывает присутствие пиков в области 3504, 2929, 1717, 1639, 1498, 1457, 1431, 1401, 1356, 1297, 1261, 1142, 1096, 1058 и 804 см^{-1} .

Пример 46

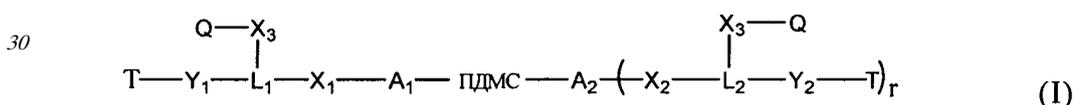
Состав для линз готовили смешиванием 4,3869 г раствора сополимера из примера 41 с 0,0675 г Darcwe 1173 и 0,2051 г этанола. Пластиковые формы для линз наполняли примерно 75 мкл состава и облучали примерно при 4,4 мВт/см^2 излучением УФ-А в течение примерно 15 мин. Извлекали линзы, экстрагировали и стерилизовали, как описано в табл. 1. Отмечено, что полученные линзы хрупкие.

Формула изобретения

1. Актически-сшиваемый линейный полисилоксановый сополимер, включающий, по меньшей мере, один линейный полисилоксановый сегмент, по меньшей мере, на одной из двух концевых реакционноспособных групп которого прикреплена одна гидрофильная полимерная цепь через связывающую группу и, по меньшей мере, одна этиленненасыщенная группа, соединенная ковалентной связью со связывающей группой, причем гидрофильная цепь состоит из одного или более мономерных звеньев, выбранных из группы, включающей звенья N-винил-2-пирролидона (NBП), N,N-диметилакриламида (ДМА), диметиламиноэтилметакрилата, диметиламиноэтилакрилата, винилового

спирта, диметиламиноэтилметакриламида, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет) акрилата, средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, N-винил-N-метилизопропиламида, N-винил-N-метилацетамида и смесей перечисленного, причем полисилоксановый сополимер получают путем а) смешивания, по меньшей мере, одного гидрофильного винилового мономера и/или винилацетата с генерирующим радикалы полисилоксаном, содержащим, по меньшей мере, одну феноновую группу и, по меньшей мере, одну первую функциональную группу, с получением способной к полимеризации композиции, где генерирующий радикалы полисилоксан получают путем реакции между полидиметилсилоксаном, терминированным эпокси-группами, и феноновым соединением, выбранным из группы, включающей гидроксциклогексилфенилкетон, 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон, 2-гидроксиацетофенон, гидрохлорид 2-аминоацетофенона, 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон, где гидрофильный виниловый мономер выбран из группы, включающей N-винил-2-пирролидон, N,N-диметилакриламид, диметиламиноэтилметакрилат, диметиламиноэтилакрилат, диметиламиноэтилметакриламид, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат, средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, N-винил-N-метилизопропиламид, N-винил-N-метилацетамид, и смесей перечисленного; б) облучения композиции ультрафиолетовым (УФ) излучением с получением полисилоксанового сополимера с удлиненной цепью, включающего первую функциональную группу и, по меньшей мере, одну гидрофильную полимерную цепочку, начинающуюся от части феноновой группы, связанной с полисилоксановым сополимером; и в) ковалентного присоединения этиленненасыщенной группы к полисилоксановому сополимеру с удлиненной цепочкой с помощью осуществления реакции между ним и функционализированным по этиленовой связи виниловым мономером, содержащим вторую функциональную группу, которая является сореагентом по отношению к первой функциональной группе.

2. Полисилоксановый сополимер по п.1, который определяется формулой (I)

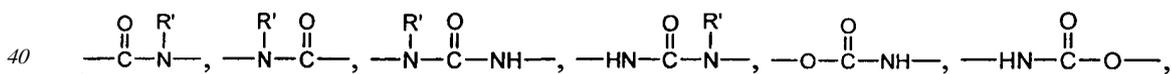


в которой

r представляет собой целое число, составляющее 0 или 1;

A₁ и A₂ независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный C₁-C₁₀алкиленовый двухвалентный радикал;

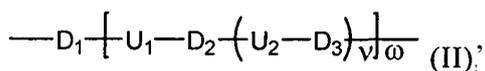
X₁, X₂ и X₃ независимо друг от друга представляют собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей непосредственную связь, -O-, -N-,



-S-C(=O)-NH-, и -NH-C(=O)-S-, в которых R' представляет собой H или C₁-C₈алкил;

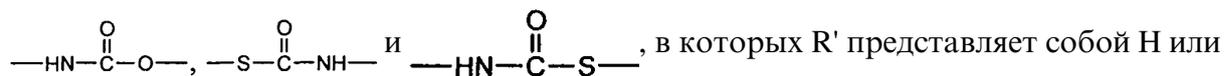
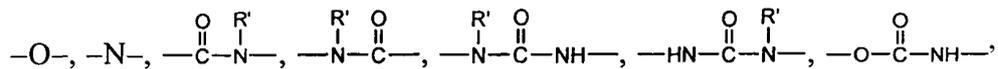
L₁ и L₂ независимо друг от друга представляют собой $-\text{CH}-$ или $-\text{N}-$;

ПДМС представляет собой двухвалентный радикал полисилоксана, соответствующий формуле (II)

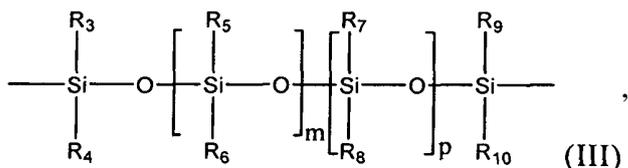


в которой

v составляет 0 или 1, ω представляет собой целое число от 0 до 5, U_1 и U_2 независимо друг от друга представляют собой двухвалентный радикал, соответствующий формуле $\text{---R}_1\text{---X}_4\text{---E---X}_5\text{---R}_2\text{---}$, в которой R_1 и R_2 независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный $C_1\text{---}C_{10}$ алкиленовый двухвалентный радикал, X_4 и X_5 независимо друг от друга представляют собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей

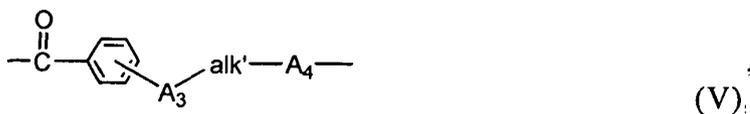


$C_1\text{---}C_8$ алкил, E представляет собой алкильный бирадикал, циклоалкильный бирадикал, алкилциклоалкильный бирадикал, алкиларильный бирадикал или арильный бирадикал, содержащий от 1 до 40 атомов углерода, которые могут быть связаны с основной цепью посредством простой эфирной, тио- или аминовых групп, D_1 , D_2 и D_3 независимо друг от друга представляют собой двухвалентную группу, соответствующую формуле (III)



в которой R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 и R_{10} независимо друг от друга представляют собой $C_1\text{---}C_8$ алкил, $C_1\text{---}C_4$ алкил или $C_1\text{---}C_4$ алкоксизамещенный фенил, фтор($C_1\text{---}C_{18}$ алкил), циано($C_1\text{---}C_{12}$ алкил), $\text{---alk---(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---OR}_{11}$, в которой «alk» представляет собой $C_1\text{---}C_6$ алкиленовый двухвалентный радикал, R_{11} представляет собой $C_1\text{---}C_6$ алкил и n представляет собой целое число от 1 до 10, m и p независимо друг от друга представляют собой целое число от 2 до 698 и $(m+p)$ составляет от 5 до 700;

Y_1 и Y_2 независимо друг от друга представляют собой двухвалентный радикал, соответствующий формуле (IV) или (V)



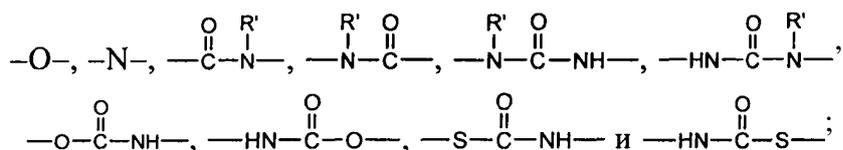
в которых:

R_{12} и R_{13} независимо друг от друга представляют собой водород, $C_1\text{---}C_8$ алкил, $C_1\text{---}C_8$ циклоалкил, или $C_1\text{---}C_8$ арил, или R_1 и R_2 совместно представляют собой $\text{---(CH}_2)_q\text{---}$, где q представляет собой целое число, составляющее от 2 до 6,

alk' представляет собой линейный или разветвленный $C_1\text{---}C_{10}$ алкиленовый двухвалентный радикал,

A и A_4 независимо друг от друга представляют собой ---O--- , ---NR'--- или ---S--- ;

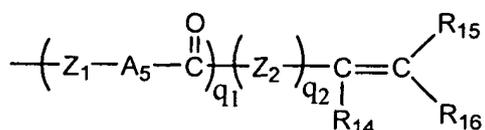
A₃ представляет собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей



Q представляет собой органический радикал, содержащий этиленненасыщенную группу; и

T представляет собой одновалентную гидрофильную полимерную цепочку, состоящую из мономерных звеньев от одного или более гидрофильных виниловых мономеров, выбранных из группы, включающей N-винил-2-пирролидон (NBП), N,N-диметилакриламид (ДМА), диметиламиноэтилметакрилат, диметиламиноэтилакрилат, диметиламиноэтилметакриламид, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат, средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, N-винил-N-метилизопропиламин, N-винил-N-метилацетамид и виниловый спирт.

3. Полисилоксановый сополимер по п.2, в котором Q представляет собой этиленненасыщенную группу формулы (VI)



(VI)

в которой Z₁ и Z₂ независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный C₁-C₁₂алкиленовый двухвалентный радикал, незамещенный фениленовый двухвалентный радикал, C₁-C₄алкил- или C₁-C₄алкоксилзамещенный фениленовый двухвалентный радикал или C₇-C₁₂аралкиленовый двухвалентный радикал; A₅ представляет собой -O- или -NH-; q₁ и q₂ независимо друг от друга представляют собой целое число, составляющее 0 или 1; R₁₄ представляет собой водород, C₁-C₄алкил или галоген; R₁₅ и R₁₆ независимо друг от друга представляют собой водород, C₁-C₄алкил, фенил, карбоксил или галоген.

4. Полисилоксановый сополимер по п.3, в котором T представляет собой: одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья N-винил-2-пирролидона (NBП); одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья N,N-диметилакриламида (ДМА), диметиламиноэтилметакрилата, диметиламиноэтилакрилата и/или диметиламиноэтилметакриламида; одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилата, имеющие средневзвешенную молекулярную массу от 200 до 1500; одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья N-винил-N-метидизопропиламида или N-винил-N-метилацетамида; или одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья винилового спирта.

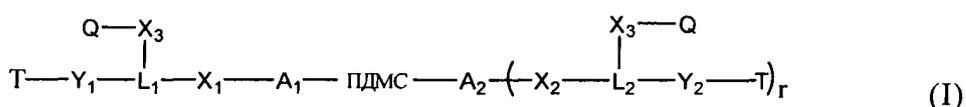
5. Контактная линза на основе силиконового гидрогеля, включающая материал на основе силиконового гидрогеля и подвешенные гидрофильные полимерные цепочки, которые ковалентно закреплены с полимерной матрицей материала на основе силиконового гидрогеля, причем материал на основе силиконового гидрогеля получают путем полимеризации материала для получения линз, включающего актинически-сшиваемый линейный полисилоксановый сополимер по п.1, причем актинически-сшиваемый линейный полисилоксановый сополимер включает, по меньшей мере, один линейный полисилоксановый сегмент, по меньшей мере, на одной из двух концевых

реакционноспособных групп которого прикреплена гидрофильная полимерная цепь через связывающую группу, и, по меньшей мере, одна этиленненасыщенная группа соединена ковалентной связью со связывающей группой, причем подвешенные гидрофильные полимерные цепочки являются производными от актинически-

5 сшиваемого полисилоксанового сополимера, причем подвешенные гидрофильные полимерные цепочки в составе материала на основе силиконового гидрогеля способны обеспечивать гидрофильную поверхность контактной линзы из силиконового гидрогеля без обработки поверхности, осуществляемой после отверждения.

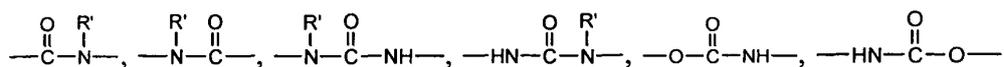
6. Контактная линза на основе силиконового гидрогеля по п.5, в которой актинически-
10 сшиваемый линейный полисилоксановый сополимер получают путем а) смешивания, по меньшей мере, одного гидрофильного винилового мономера и/или винилацетата с генерирующим радикалы полисилоксаном, содержащим, по меньшей мере, одну феноновую группу и, по меньшей мере, одну первую функциональную группу, с получением способной к полимеризации композиции, где гидрофильный виниловый
15 мономер выбран из группы, включающей N-винил-2-пирролидон, N,N-диметилакриламид, диметиламиноэтилметакрилат, диметиламиноэтилакрилат, диметиламиноэтилметакриламид, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат, средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, N-винил-N-метилизопропиламид, N-винил-N-метилацетамид, и смесей перечисленного; б)
20 облучения композиции ультрафиолетовым (УФ) излучением с получением полисилоксанового сополимера с удлиненной цепью, включающего первую функциональную группу и, по меньшей мере, одну гидрофильную полимерную цепочку, начинающуюся от части феноновой группы, связанной с полисилоксановым сополимером; и в) ковалентного присоединения этиленненасыщенной группы к
25 полисилоксановому сополимеру с удлиненной цепочкой с помощью осуществления реакции между ним и функционализированным по этиленовой связи виниловым мономером, содержащим вторую функциональную группу, которая является сореагентом по отношению к первой функциональной группе.

7. Контактная линза на основе силиконового гидрогеля по п.5 или 6, в которой
30 актинически-сшиваемый линейный полисилоксановый сополимер определяется формулой (I)



35 в которой
r представляет собой целое число, составляющее 0 или 1;
A₁ и A₂ независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный C₁-C₁₀алкиленовый двухвалентный радикал;

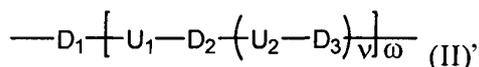
40 X₁, X₂ и X₃ независимо друг от друга представляют собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей непосредственную связь, -O-, -N-,



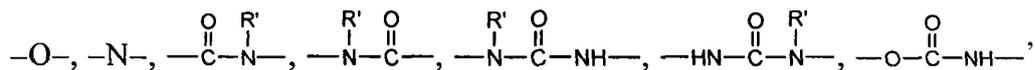
45 $-\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$, и $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-$, в которых R' представляет собой H или C₁-C₈алкил;

L₁ и L₂ независимо друг от друга представляют собой $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$ или $-\overset{|}{\text{N}}-$;

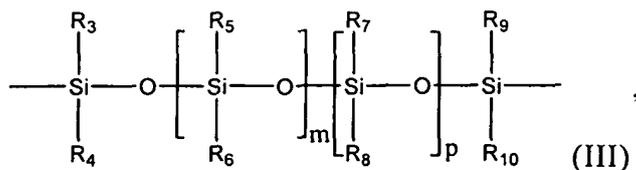
ПДМС представляет собой двухвалентный радикал полисилоксана, соответствующий формуле (II)



5 в которой ν составляет 0 или 1, ω представляет собой целое число от 0 до 5, U_1 и U_2 независимо друг от друга представляют собой двухвалентный радикал, соответствующий формуле $\text{---R}_1\text{---X}_4\text{---E---X}_5\text{---R}_2\text{---}$, в которой R_1 и R_2 независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{---C}_{10}$ алкиленовый двухвалентный радикал, X_4 и X_5 независимо друг от друга представляют собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей

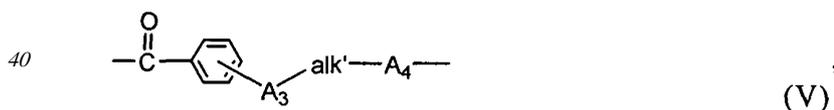


15 $\text{---NH---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---}, \text{---S---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---NH---}$ и $\text{---NH---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---S---}$, в которых R' представляет собой H или $\text{C}_1\text{---C}_8$ алкил, E представляет собой алкильный бирадикал, циклоалкильный бирадикал, алкилциклоалкильный бирадикал, алкиларильный бирадикал или арильный бирадикал, содержащий от 1 до 40 атомов углерода, которые могут быть связаны с основной цепью посредством простой эфирной, тио- или амино группой, D_1 , D_2 и D_3 независимо друг от друга представляют собой двухвалентную группу, соответствующую формуле (III)



25 в которой R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 и R_{10} независимо друг от друга представляют собой $\text{C}_1\text{---C}_8$ алкил, $\text{C}_1\text{---C}_4$ алкил или $\text{C}_1\text{---C}_4$ алкоксизамещенный фенил, фтор($\text{C}_1\text{---C}_{18}$ алкил), циано($\text{C}_1\text{---C}_{12}$ алкил), $\text{---alk---(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---OR}_{11}$, в котором «alk» представляет собой $\text{C}_1\text{---C}_6$ алкиленовый двухвалентный радикал, R_{11} представляет собой $\text{C}_1\text{---C}_6$ алкил и n представляет собой целое число от 1 до 10, m и p независимо друг от друга представляют собой целое число от 2 до 698 и $(m+p)$ составляет от 5 до 700;

35 Y_1 и Y_2 независимо друг от друга представляют собой двухвалентный радикал, соответствующий формуле (IV) или (V)



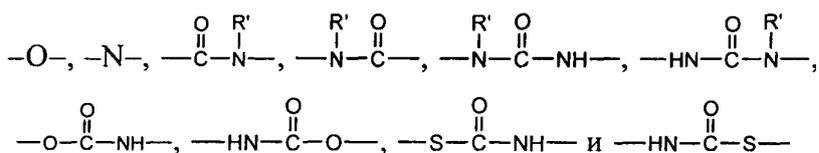
в которых:

45 R_{12} и R_{13} независимо друг от друга представляют собой водород, $\text{C}_1\text{---C}_8$ алкил, $\text{C}_1\text{---C}_8$ циклоалкил, или $\text{C}_1\text{---C}_8$ арил, или R_1 и R_2 совместно представляют собой $\text{---(CH}_2)_q\text{---}$, где q представляет собой целое число, составляющее от 2 до 6,

alk' представляет собой линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{---C}_{10}$ алкиленовый двухвалентный радикал,

A и A₄ независимо друг от друга представляют собой -O-, -NR'- или -S-;

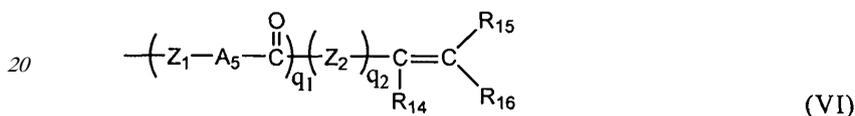
A₃ представляет собой связывающую группу, выбранную из группы, включающей



Q представляет собой органический радикал, содержащий этиленненасыщенную группу; и

10 T представляет собой одновалентную гидрофильную полимерную цепочку, состоящую из мономерных звеньев от одного или более гидрофильных виниловых мономеров, выбранных из группы, включающей N-винил-2-пирролидон (NВП), N,N-диметилакриламид (ДМА), диметиламиноэтилметакрилат, диметиламиноэтилакрилат, диметиламиноэтилметакриламид, C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилат, 15 средневзвешенная молекулярная масса которого составляет от 200 до 1500, N-винил-N-метилизопропиламид, N-винил-N-метилацетамид и виниловый спирт.

8. Контактная линза из силиконового гидрогеля по п.7, в которой Q представляет собой этиленненасыщенную группу, имеющую формулу (VI)



в которой Z₁ и Z₂ независимо друг от друга представляют собой линейный или разветвленный C₁-C₁₂алкиленовый двухвалентный радикал, незамещенный фениленовый 25 двухвалентный радикал, C₁-C₄алкил- или C₁-C₄алкоксилзамещенный фениленовый двухвалентный радикал или C₇-C₁₂аралкиленовый двухвалентный радикал; A₅ представляет собой -O- или -NH-; q₁ и q₂ независимо друг от друга представляют собой целое число, составляющее 0 или 1; R₁₄ представляет собой водород, C₁-C₄алкил или 30 галоген; R₁₅ и R₁₆ независимо друг от друга представляют собой водород, C₁-C₄алкил, фенил, карбоксил или галоген.

9. Контактная линза из силиконового гидрогеля по п.5, 6, 7 или 8, в которой материал для получения линзы на основе силиконового гидрогеля дополнительно включает, по 35 меньшей мере, один компонент, выбранный из группы, включающей силиконсодержащий виниловый мономер, силиконсодержащий макромер, силиконсодержащий преполимер, гидрофильный виниловый мономер, гидрофобный виниловый мономер, гидрофильный преполимер, агент, обеспечивающий сшивку, антибактериальный агент, агент переноса цепи, радикальный инициатор, поглотители УФ-излучения, ингибиторы, наполнители, агенты видимого оттенения, биологически 40 активный агент, способную к вымыванию смазку и комбинацию перечисленного.

10. Контактная линза из силиконового гидрогеля по п.5, 6, 7, 8 или 9, которая имеет, по меньшей мере, одно свойство, выбранное из группы, включающей проницаемость для кислорода, составляющую, по меньшей мере, примерно 35 барреров, диффузионный коэффициент Ionoflux, D, составляющий, по меньшей мере, примерно 1,5×10⁻⁶ мм/мин, 45 модули упругости от примерно 0,3 до примерно 1,5 МПа, содержание воды предпочтительно от примерно 15 до примерно 60%, средний угол контакта с водой примерно 70 градусов или менее и комбинацию перечисленного.

11. Контактная линза из силиконового гидрогеля по п.5, 6, 7, 8, 9 или 10, в которой

Т представляет собой: одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья N-винил-2-пирролидона (НВП); одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья N,N-диметилакриламида (DMA), диметиламиноэтилметакрилата, диметиламиноэтилакрилата и/или
5 диметиламиноэтилметакриламида; одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья C₁-C₄алкоксиполиэтиленгликоль(мет)акрилата, имеющие средневзвешенную молекулярную массу от 200 до 1500; одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую звенья N-винил-N-метилизопропиламида, N-винил-N-метилацетамида; или одновалентную гидрофильную полимерную цепь, включающую
10 звенья винилового спирта.

15

20

25

30

35

40

45