

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08J 7/04
G02B 1/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91111179.4

[45]授权公告日 2000年1月5日

[11]授权公告号 CN 1048025C

[22]申请日 1991.11.27 [24]颁证日 1999.10.2

[21]申请号 91111179.4

[30]优先权

[32]1990.11.27 [33]US [31]618,441

[73]专利权人 博士伦有限公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 小·P·L·瓦林特

审查员 李茂家

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 姜建成

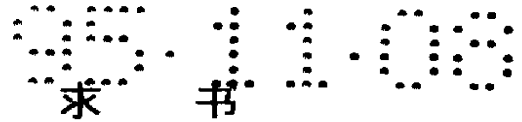
权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚合物物品的表面涂布

[57]摘要

聚合物物品表面改性的方法,该方法包括使该聚合物物品浸没于可聚合的表面活性剂、交联剂和自由基引发剂的水分散液中,并使该浸没物暴露在紫外光下,在该物品上形成一种永久的交联表面涂层。本申请也公开了用这种方法制备的涂布物品,这种方法尤其适合于涂布隐形眼镜。

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



1. 聚合物物品表面的改性方法，该方法包括将该聚合物物品浸没于可聚合表面活性剂、交联剂和自由基引发剂的水分散液中，并使该浸没物暴露在紫外光下，在该物品上形成一种永久的交联表面涂层。

2. 权利要求 1 的方法，其中可聚合表面活性剂是一种由如下通式表示的表面活性大单体，



式中 A 是至少一种烯键不饱和亲水单体，B 是至少一种烯键不饱和疏水单体，C 是一种官能链转移剂，D 是一个烯键不饱和端基，y 在 0.1 至 0.9 的范围内，且 $x + y = 1$ 。

3. 权利要求 2 的方法，其中 A 是从烯键不饱和的聚氧化烯、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸羟基乙酯和 N-烷基-N-乙基乙酰胺组成的一组中选择的。

4. 权利要求 2 的方法，其中 A 是从如下一组中选择的一种烯键不饱和聚氧化烯：(甲基)丙烯酸化的聚氧化烯、(甲基)丙烯酰胺基聚氧化烯、苯乙烯基聚氧化烯、链烯基聚氧化烯、碳酸乙烯酯聚氧化烯、和氨基甲酸乙烯酯聚氧化烯。

5. 权利要求 2 的方法，其中 A 是甲基丙烯酸甲氧聚氧乙酯。

6. 权利要求 3 的方法，其中 A 是甲基丙烯酸聚-N-乙基吡咯烷酮酯。

7. 权利要求 3 的方法，其中 A 是甲基丙烯酸聚-N,N-二甲基丙烯酰胺酯。

8. 权利要求 2 的方法，其中 B 选自如下一组：(甲基)丙烯酸烷酯、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、碳酸烷酯·乙烯酯、烷基氨基甲酸乙

烯酯、(甲基)丙烯酸氟烷酯、N-氟烷基(甲基)丙烯酰胺、碳酸正氟烷酯·乙烯酯、N-氟烷基氨基甲酸乙烯酯、含硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、碳酸乙烯酯、氨基甲酸乙烯酯、苯乙烯类单体、和(甲基)丙烯酸聚环氧丙烷酯。

9. 权利要求 8 的方法, 其中苯乙烯类单体选自如下一组: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基-氟苯乙烯、和对叔丁基二氟苯乙烯。

10. 权利要求 8 的方法, 其中 B 是甲基丙烯酸 1-H, 1-H, 5-H-八氟戊酯。

11. 权利要求 2 的方法, 其中 C 是从巯基羧酸、巯基醇和氨基硫醇组成的一组中选择的。

12. 权利要求 11 的方法, 其中 C 是硫代乙醇酸。

13. 权利要求 11 的方法, 其中 C 是 2-巯基乙醇。

14. 权利要求 11 的方法, 其中 C 是 2-氨基乙硫醇。

15. 权利要求 12 的方法, 其中 D 是由甲基丙烯酸缩水甘油酯提供的甲基丙烯酸酯端基。

16. 权利要求 13 的方法, 其中 D 是由甲基丙烯酰氟提供的甲基丙烯酸酯端基。

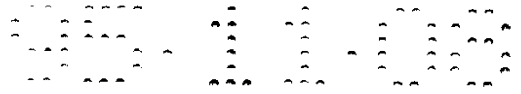
17. 权利要求 13 的方法, 其中 D 是由异氰酸根合甲基丙烯酸乙酯提供的甲基丙烯酸酯端基。

18. 权利要求 14 的方法, 其中 D 是由异氰酸根合甲基丙烯酸乙酯提供的甲基丙烯酸酯端基。

19. 权利要求 13 的方法, 其中 D 是由氟甲酸乙烯酯提供的乙烯基端基。

20. 权利要求 14 的方法, 其中 D 是由甲基丙烯酰氟提供的甲基丙烯酸酯端基。

21. 权利要求 14 的方法, 其中 D 是由氟甲酸乙烯酯提供的乙烯



基端基。

22. 权利要求 1 的方法, 其中聚合物物品是一种隐形眼镜。

23. 权利要求 22 的方法, 其中隐形眼镜是一种水凝胶隐形眼镜。

24. 权利要求 22 的方法, 其中隐形眼镜是一种刚性可透气镜片。

25. 权利要求 22 的方法, 其中隐形眼镜是一种聚硅氧烷弹性体隐形眼镜。

26. 权利要求 1 的方法, 其中交联剂选自一组有两个或多个可聚合基团的疏水分子。

27. 权利要求 26 的方法, 其中交联剂选自一组有两个或多个(甲基)丙烯酸酯基团的疏水分子。

28. 权利要求 26 的方法, 其中交联剂选自一组有两个或多个(甲基)丙烯酰胺基团的疏水分子。

29. 权利要求 26 的方法, 其中交联剂是二甲基丙烯酸新戊二醇酯。

30. 权利要求 1 的方法, 其中水分散液含有一种摩尔浓度为 $0.1 \sim 0.0001$ 的可聚合表面活性剂、 $1 \sim 10^{-4}$ 份(重量)交联剂、和 $0.1 \sim 10^{-4}$ 份(重量)自由基引发剂。

31. 表面改性的聚合物物品, 其制备方法是将该物品浸没于可聚合表面活性剂、交联剂和自由基引发剂的水分散液中, 并使该浸没物暴露在紫外光下, 在该物品上形成一种永久的交联表面涂层。

32. 权利要求 31 的表面改性聚合物物品, 其中该物品是一种隐形眼镜。

说明书

聚合物物品的表面涂布

本发明涉及固体材料表面改性，更具体地说，涉及使用可聚合表面活性剂进行这样的改性。

表面结构和组成决定固体材料的很多物理性质和最终用途。润湿、摩擦、起静电和粘合等特性受表面特征影响很大。尤其重要的是这样的表面特征对生物相容性的影响。因此，表面特征的改变对生物技术应用具有特殊意义。于是，为了进行固体表面，尤其是聚合物物品表面的改性，需要寻找改进的方法。

无规、接枝、聚合的表面活性剂一直被用来使该表面活性剂从一种水分散液吸附到聚合物物品表面进行疏水聚合物表面改性。Lee, J. H., Interactions of PEO-Containing Polymeric Surfactants with Hydrophobic Surfaces, 犹他大学 (1988) (以下简称“Lee”)。Lee——尤其涉及减少血浆蛋白在疏水表面上的吸收——公开了通过疏水甲基丙烯酸酯 (甲基丙烯酸己酯或甲基丙烯酸月桂酯)、亲水甲基丙烯酸酯 (甲基丙烯酸聚环氧乙烷酯) 和甲基丙烯酸甲酯的无规自由基共聚进行的聚合物表面活性剂合成。

Akashi, M., 等人“有疏水主链和亲水支链的接枝共聚物。IV. 水溶性低聚乙烯基吡咯烷酮大单体的共聚研究。” J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 27, pp. 3521-3530 (1989) (以下简称“Akashi”) 论述了通过羧基末端的低聚乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸

甲酯或苯乙烯的无规自由基共聚制备的两亲物。描述了乙烯基苯基末端和甲基丙烯酰末端的低聚乙烯基吡咯烷酮大单体的合成。

可聚合表面活性剂已被用来改变聚合物在水溶液中的性质。例如，Schulz等人“丙烯酰胺和表面活性剂大单体的共聚物：合成和溶液性质，”Polymer, Vol. 28, pp. 2110-2115 (1987年11月) (以下简称“Schulz”)描述了大单体表面活性剂，其中表面活性剂特性是通过在水溶性聚环氧乙烷链上添加一种小的疏水官能度(如壬基苯酚)实现的。美国专利4,075,411中公开了有关材料和方法。

可聚合表面活性剂也已被用来改变固体的表面性质。用于这一目的的一类材料是类脂类(非聚合物材料)，通过添加各种不同官能度，例如甲基丙烯酸酯基团[Ringsdorf, H., 等人, “可聚合类脂类中的亲水间隔基：从本体聚合类脂类形成生物膜模型，”J. Am. Chem. Soc., Vol. 107, pp. 4134-4141 (1985)]和各种乙烯基基团[Ringsdorf, H., 等人, “带有羧碳链的饱和和可聚合两亲物。单分子层和脂质体方面的研究，”J. Am. Chem. Soc., Vol. 106, pp. 7687-7692 (1984)]使其具有可聚合能力。这些可聚合类脂表面活性剂已被用来制备用于生物膜模型(通常称为聚合物脂质体)的形成和稳定的脂质体。

多官能可聚合表面活性剂也已用于涂料中，以改变聚合物物品的表面性质。见欧洲专利申请No. 153,133(以下简称“Regen”)。Regen公开的较好可聚合表面活性剂是多官能类脂类。Regen认为，单官能可聚合表面活性剂对于聚合物物品表面的改性是无效的。美国专利No. 3,541,138中公开了其它多官能可聚合表面活性剂。

Regen的目的是克服Langmuir-Blodgett工艺，尤其当应用于更复杂的表面形态时的局限性。可聚合表面活性剂当然已被用于langmuir-

Blodgett薄膜。这些多分子层表面活性剂系集在微石印术及其它光电子学系统中得到利用。见Fendler, J. II., “从苯乙烯官能化表面活性剂形成聚合单分子层,” *Colloids and Surfaces*, Vol. 35, pp.343-351 (1989)。

隐形眼镜习惯上是用三种通用技术——旋切、静态浇铸和旋转浇铸——之一生产的。也已知有各种组合。例如，可以用静态或旋转浇铸形成半成品钮状物（有一个最终的镜片表面），第二个镜片表面可以用旋切产生。静态和旋转浇铸的优点是镜片生产所用加工步骤比旋切少。用两种模塑技术中的任意一种，镜片的前表面和后表面都可以一步形成。静态浇铸是通过利用两个模具表面做到这一点的；旋转浇铸做到这一点则是先利用一个模具表面来形成前表面，并利用旋转液体单体所产生的力形成后表面。

用模塑法生产镜片时面临的难题之一，是在不损伤镜片表面的情况下实现镜片脱模。镜片粘合现象是聚合期间模具表面和单体混合物之间化学相互作用的结果。在解决这一难题的方案中有美国专利4,534,916，其办法是在单体混合物中添加（不可聚合的）表面活性剂。据报道，添加这种表面活性剂因减少了脱模（特别是干凝胶镜片脱模）造成的表面缺陷数目，所以改善了镜片的表面质量。

916号专利力求通过减少脱模期间的镜片损伤来提高表面质量。其它专利则想通过表面改性更直接地提高表面质量。例如，美国专利4,546,123是使（不可聚合的）表面活性剂分子与水凝胶镜片表面发生共价接合。

用于制备具有受控结构的接枝共聚物的大单体技术是众所周知的。大单体或大分子单体（macromer）是分子量范围为数百至数万、其端基

之一已官能化而能发生进一步聚合的聚合物。Milkovich, Chiang 和 schultz叙述了各种大分子单体的合成和应用。见R. Milkovich, M. T. Chiang 美国专利 3,842,050 (1974); Schultz, G. O. 和 Milkovich, R., J. App. Polym. Sci., 27, 4773 (1982); Schultz, G. O. & Milkovich, R., J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 22,1633 (1984)。

Yamashita, Y.: “含氟接枝共聚物的合成与应用,” Polymer Bull., 5, 335-340 (1981); “官能接枝共聚物的大单体技术合成及其特征”, J. Appl. Polym. Sci., 36, 193-199(1981); “N-羟乙基-N-甲基甲基丙烯酰胺的合成及其在大单体合成中的应用”, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 19,629-636 (1981); (以下简称“Yamashita”)提出了制备大分子单体的方法以及使用大分子单体制备接枝共聚物。Yamashita 在一种能控制最终大分子单体的分子量也能提供官能端基的有效链转移剂存在下使用自由基聚合。例如, 硫代乙醇酸就是一种有效的链转移剂, 它能提供一个羧酸官能端基。这个端基随后能与例如甲基丙烯酸缩水甘油酯反应, 给出一个末端甲基丙烯酸酯可聚合基团。Yamashita 使用MMA (即甲基丙烯酸甲酯) 大分子单体制备了带有聚MMA接枝的丙烯酸氟烷酯接枝共聚物。Yamashita没有提到用大单体技术进行可聚合表面活性剂的合成。

现已发现, 聚合物物品的表面性质可通过下述方法进行改性: 使该物体浸入一种由可聚合表面活性剂、交联剂和自由基引发剂组成的水分散液中, 然后使该浸没物暴露于紫外光下, 结果在该物品上形成一层永久的交联表面涂层。同那些只使用多官能可聚合表面活性剂的工艺相比, 本发明提供了更大的适应性。虽然任何一种可聚合表面活性剂都可以使

用，但较好的一类可聚合表面活性剂是用如下通式表示的新型表面活性大单体：



式中A是至少一种烯键不饱和亲水单体，B是至少一种烯键不饱和疏水单体，C是一种官能链转移剂，D是一种烯键不饱和端基，y是约0.1~约0.9的范围内，且 $x + y = 1$ 。

“(甲基)丙烯酸酯”或“(甲基)丙烯酰胺”这样一些概念在此用来指明任选的甲基取代。因此，(甲基)丙烯酸甲酯包括丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯，而N-烷基(甲基)丙烯酰胺包括N-烷基丙烯酰胺和N-烷基甲基丙烯酰胺。

可用于实施本发明的可聚合表面活性剂包括熟悉本技术领域的人员所了解的很多可聚合表面活性剂中的任何一种。这样的表面活性剂的实例包括：链烯二酸的单氟烷酯，2-(甲基)丙烯酰胺基-2-烷基乙烷-1-磺酸； α, ω -(甲基)丙烯酰胺基链烷酸；卤化二甲基十六烷基[11-(甲基丙烯酰氧基)十一烷基]铵；0,0-二甲基磷酸二甲基十六烷基[11-(甲基丙烯酰氧基)十一烷基]铵；1-棕榈酰-2-[11-(甲基丙烯酰氧基)十一烷基]-sn-甘油基-3-胆碱磷酸；1,2-二[11-(甲基丙烯酰氧基)十一烷基]-sn-甘油基-3-胆碱磷酸；1,2-二(十七碳-10,12-二炔酰)-sn-甘油基-3-胆碱磷酸；1,2-二(二十一碳-10,12-二炔酰)-sn-甘油基-3-胆碱磷酸；1,2-二(二十六碳-10,12-二炔酰)-sn-甘油基-3-胆碱磷酸；磷酸氢二[10-(甲基丙烯酰氧基)癸酯]；卤化二[11-(甲基丙烯酰氧基)十一烷基]二甲基铵；和0,0-二甲基磷酸二[11-(甲基丙烯酰氧基)十一烷基]

二甲基铵。

可用于本发明工艺尤其好的可聚合表面活性剂，是如下通式所描述的
的表面活性大单体：



式中A是至少一种烯键不饱和亲水单体，B是至少一种烯键不饱和疏水
单体，C是一种官能链转移剂，D是一种烯键不饱和端基，y在约0.1
~约0.9的范围内，且 $x + y = 1$ 。

适用的烯键不饱和亲水单体（上式中的“A”）包括烯键不饱和的
聚氧化烯，聚丙烯酰胺，聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯醇，聚（甲基丙烯
酸羟基乙酯）或聚（HEMA），和N-烷基-N-乙烯基乙酰胺。烯
键不饱和可由（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺、苯乙烯基、链烯
基、碳酸乙烯酯和氨基甲酸乙烯酯等基团提供。较好的亲水大单体包括
分子量200~10,000的甲基丙烯酸甲氧聚氧乙烯酯，更好的是
分子量范围为200~5,000的甲基丙烯酸甲氧聚氧乙烯酯，最好的
是分子量范围为400~5,000的甲基丙烯酸甲氧聚氧乙烯酯。
另一些较好的亲水大单体包括分子量为500~10,000的甲基丙
烯酸聚N-乙烯基吡咯烷酮酯。更好的是分子量为500~5,000
的甲基丙烯酸聚N-乙烯基吡咯烷酮酯，最好的是分子量1000~
5000的甲基丙烯酸聚N-乙烯基吡咯烷酮酯。其它较好的亲水大单
体包括分子量500~10,000的甲基丙烯酸聚N,N-二甲基丙
烯酰胺酯。更好的是分子量500~5000的甲基丙烯酸聚N,N-
二甲基丙烯酰胺酯，最好的是分子量1000~5000的甲基丙烯酸
聚N,N-二甲基丙烯酰胺酯。

适用的烯键不饱和疏水单体（上式中的“B”）包括（甲基）丙烯

酸烷酯，N-烷基（甲基）丙烯酰胺，碳酸烷酯·乙烯酯，烷基氨基甲酸乙烯酯，（甲基）丙烯酸氟烷酯，N-氟烷基（甲基）丙烯酰胺，碳酸正氟烷酯·乙烯酯，N-氟烷基氨基甲酸乙烯酯，含硅氧烷的（甲基）丙烯酸酯，（甲基）丙烯酰胺，碳酸乙烯酯，氨基甲酸乙烯酯，苯乙烯类单体 [选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基-氯苯乙烯或对叔丁基二氯苯乙烯] 和（甲基）丙烯酸聚氧丙烯酯。较好的疏水单体包括甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸十二烷酯，甲基丙烯酸八氟戊酯，甲基丙烯酸全氟辛酯，甲基丙烯酰氧丙基三（三甲基硅烷氧基）硅烷（TRIS）。

官能链转移剂（上式中的“C”）控制共聚物的分子量，并为随后可聚合基团的加成提供适当的官能度。适用的官能链转移剂包括巯基羧酸，巯基醇（也称为羟基硫醇）和氨基硫醇。较好的链转移剂包括硫代乙醇酸，2-巯基乙醇和2-氨基乙硫醇。链转移剂与共聚中所用全部单体的摩尔比，约0.01~约3较好，约0.02~约2更好，还更好的是约0.05~约1。

烯键不饱和端基（上式中的“D”）的选择决定于官能链转移剂的官能团。例如，如果链转移剂含有一个羧酸基团，则甲基丙烯酸缩水甘油酯可提供一个甲基丙烯酸酯端基。如果链转移剂含有羟基或氨基官能度，则异氰酸根合甲基丙烯酸乙酯或（甲基）丙烯酰氯可提供一个甲基丙烯酸酯端基，氟甲酸乙烯酯可提供一个乙烯基端基。对于熟悉本技术领域的人来说，其它组合将是显而易见的。

改变亲水单体与疏水单体的比例会使由这种表面活性大分子单体制成的聚合物物体的表面性质发生变化。例如，当制备含有本发明的某些表面活性大分子单体的隐形眼镜时，已发现较高数量的亲水成分最适合

镜片的脱模特性。但也发现最佳临床性能是用相对较低数量的亲水成分得到的。因此，一特定比例的选择将取决于该聚合物物品最终追求的特定表面性质。然而，一般来说， y 在约 0.1 ~ 约 0.9 的范围较好，在约 0.3 ~ 约 0.9 的范围更好，还更好的是在约 0.5 ~ 约 0.8 的范围。

用以衍生表面活性大分子单体的无规共聚物，是在一种官能链转移剂存在下使至少一种烯键不饱和疏水单体和至少一种烯键不饱和亲水单体发生共聚制备的。这种无规共聚物是通过自由基机理生成的，使用广泛种类的已知自由基催化剂，例如二酰基过氧化物（如过氧化苯甲酰）；二烷基过氧化物（如二叔丁基过氧化物）；酮过氧化物（如过氧化甲乙酮）；和容易水解的过酯（如过乙酸叔丁酯，过苯甲酸叔丁酯，二过邻苯二甲酸二叔丁酯）。一类特别有用的过氧引发剂是有机的氢过氧化物，例如氢过氧化枯烯，氢过氧化甲乙酮，叔丁基过氧化氢等。引发剂的使用浓度应为总配方的约 0.01 ~ 约 10%（重量），约 0.1 ~ 约 5% 较好。另一类引发剂包括含碳基的紫外活化自由基发生剂，例如苯乙酮，二苯酮，和苯偶姻醚。其它适用的紫外（UV）引发剂和引发剂混合物对于熟悉本技术领域的人来说将是显而易见的。本工艺可以使用溶剂。溶剂选择将取决于所使用的共聚单体的溶解度参数，而且应选择能使所有聚合物成分充分增溶的溶剂。较好的溶剂包括四氢呋喃，二噁烷，氯仿，二氯甲烷，甲醇及这些溶剂的混合物。

本发明的涂布方法中所采用的交联剂必须是疏水的。本发明的目的是要使一种疏水聚合物表面具有亲水性。疏水交联剂的使用保证能最大限度覆盖这样的表面。此外，水溶液中可聚合表面活性剂对疏水交联剂的增溶，提供了一种混合更充分的表面活性剂和交联剂混合物，因而提

供更有效的表面涂布。

适用于本发明的交联剂是具有两个或多个可聚合基团的疏水分子。这些可聚合基团将是烯键不饱和的。这种烯键不饱和可以由(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯基、乙烯基或其它链烯基官能度提供。适用的交联剂实例包括：甲基丙烯酸烯丙酯，二(甲基丙烯酸)乙二醇酯，二乙烯基亚乙基醚，二(甲基丙烯酸)新戊二醇酯，二乙烯基苯和1,3-二(4-甲基丙烯酰氧丁基)四甲基硅氧烷。

本发明的聚合物涂层是通过自由基机理形成的，使用了广泛种类的已知自由基催化剂，例如二酰基过氧化物(如过氧化苯甲酰)；二烷基过氧化物(如二叔丁基过氧化物)；酮过氧化物(如过氧化甲乙酮)；和容易水解的过酯(如过乙酸叔丁酯，过苯甲酸叔丁酯，二过邻苯二甲酸二叔丁酯)。一类特别有用的过氧引发剂是有机氢过氧化物，例如氢过氧化枯烯，氢过氧化甲乙酮，叔丁基过氧化氢等。这些引发剂的使用浓度应为总配方的约0.01~约10% (重量)，为约0.1~约5%较好。另一类引发剂包括含羰基的紫外活化自由基发生剂，例如苯乙酮、二苯酮及苯偶姻醚。其它适用的紫外引发剂和引发剂混合物对于具有本门技术常识的人将是显而易见的。

本发明的表面涂料用如下方法涂布到聚合物物品上：把该物品浸没于可聚合表面活性剂、交联剂和自由基引发剂的一种水分散液中，并使该浸液暴露于紫外光下。该水分散液中可聚合表面活性剂的浓度超过该表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)较好。CMC是溶液中表面活性剂分子开始缔合成聚集体的浓度[M. J. Rosen, "表面活性剂和界面现象", Wiley-Interscience: 纽约, 1989, p.109]。一般来说，该摩尔浓度在约0.1~约 10^{-4} 的范围。该水分散液中交联剂浓度典

型地在约 $1 \sim 10^{-4}$ 份（重量）的范围。该水分散液中自由基引发剂浓度典型地在约 $0.1 \sim 10^{-4}$ 份（重量）的范围。

其表面可用这些技术改性的聚合物物品包括具有广泛种类组成和形状的聚合物。在本发明的研究中特别涉及的聚合物物品是隐形眼镜，所寻求的特定表面改性是要增加表面润湿性又不有损该聚合物材料本来有益的总体性质（尤其是透氧性）。尽管本发明大单体的应用将通过具体组合成隐形眼镜作进一步说明，但要理解的是，本发明大单体的应用并不受此限制。

其表面可用本发明大单体进行有益改性的一类隐形眼镜是软水凝胶镜片。此类镜片惯用的单体系统采用一种亲水单烯类单体（即单烯键不饱和单体）和一种多烯类（通常为二烯类）单体（如一种能起交联剂作用的多烯键不饱和化合物），其数量足以不使所形成的亲水性水凝胶增溶，但不足以破坏其亲水性质。亲水单烯类单体的混合物也用作为交联剂混合物。可与这种亲水单体共聚的其它单体也用来调节这种聚合物材料的各种性质，这在本技术范围内是众所周知的。

亲水单体实例包括（甲基）丙烯酸和一种有一个可酯化羟基和至少一个额外羟基的醇生成的水溶性单酯，例如（甲基）丙烯酸的单和聚（亚烷基）二醇单酯，如单（甲基）丙烯酸乙二醇酯，单（甲基）丙烯酸二甘醇酯，单（甲基）丙烯酸丙二醇酯，单（甲基）丙烯酸二丙二醇酯等；N-烷基和N，N-二烷基取代的（甲基）丙烯酰胺，如N-甲基（甲基）丙烯酰胺，N，N-二甲基（甲基）丙烯酰胺等；N-乙基吡咯烷酮和烷基取代的N-乙基吡咯烷酮；（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；不饱和胺类；丙烯酸烷氧乙酯；它们的混合物；及本技术领域已知的其它化合物。

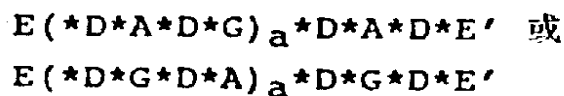
用作交联剂的二官能或更高级多官能化合物的实例是二乙烯基苯，二(甲基)丙烯酸乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸丙二醇酯，和三乙醇胺、甘油、季戊四醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、甘露糖醇及山梨糖醇等多元醇的(甲基)丙烯酸酯。进一步的实例包括N，N-亚甲基二(甲基)丙烯酰胺，磺化二乙烯基苯和二乙烯基砜。

其它可共聚单体的实例是疏水(甲基)丙烯酸酯，例如，(甲基)丙烯酸烷酯，其中烷基部分含1~5个碳原子。

虽然软的亲水凝胶型镜片可用本发明的大单体改性，但更为有益的是从一种含有至少一种硅氧烷单体和至少一种亲水单体的配方制备的镜片的改性。属于这类材料的有软隐形眼镜配方(水凝胶和非水凝胶两种)和硬透气性隐形眼镜配方。

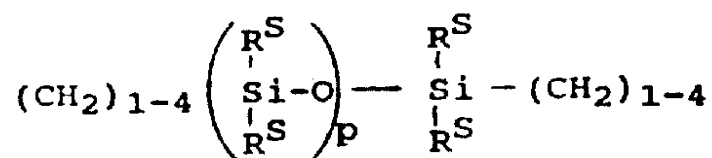
较好的软水凝胶配方详见美国专利申请序号07/363,662(1989年6月7日备案)和07/364,204(1989年5月2日备案)，它们的全部内容列为本文参考文献。有用配方的其它实例详见美国专利4,136,250；4,740,533；4,711,943；4,189,546和4,153,641。

一类目前较好的水凝胶配方含有如下通式的预聚物：



式中

A表示选自如下一组通式所代表的一个二价聚合物基，



其中 R^{S} 表示一个烷基或一个有 1 ~ 3 个碳原子的短链氟代烷基；和

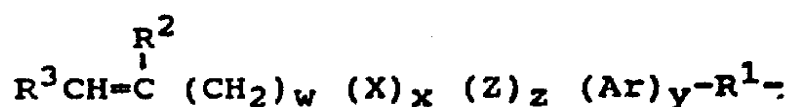
P 提供 4 0 0 ~ 1 0 . 0 0 0 的链段重量；

D 表示一个烷二基，一个烷环烷二基，一个环烷二基，一个烷芳二基或一个芳二基，有 6 ~ 3 0 个碳原子；

G 表示一个烷二基，一个环烷二基，一个烷环烷二基，一个芳二基或一个烷芳二基，有 1 ~ 4 0 个碳原子，在主链上可以有醚键、硫键或胺键；

* 表示氨基酯基键或脲基键；及

E 和 E' 表示由如下化学通式代表的可聚合不饱和有机基团



式中 R^1 表示 1 ~ 1 0 个碳原子的二价亚烷基；

R^2 表示 - H 或 - CH_3 ；

R^3 表示 - H 或 1 ~ 6 个碳原子的烷基或者 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{Y}-\text{R}^4$ 基，其中 Y 是 - O - ， - S - 或者 - NH - ， R^4 表示 1 ~ 1 2 个碳原子的烷基；

x 表示 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ， 或 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ；

z 表示 $-O-$ ， $-S-$ ，或 $-NH-$ ；

Ar 表示 6 ~ 30 个碳原子的芳基；

a 至少为 1；

w 是 0 ~ 6；

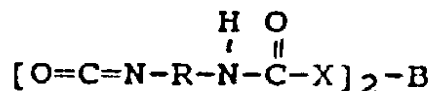
x 是 0 或 1；

y 是 0 或 1；及

z 是 0 或 1。

可用于制备这些氨基预聚物的异氰酸酯包括二异氰酸甲苯酯，二异氰酸 4，4'-联苯酯，二异氰酸 4，4'-二亚苯基甲烷酯，二异氰酸对亚苯酯，二异氰酸联茴香胺酯，二异氰酸 1，5-亚萘酯，二异氰酸 4，4'-二苯醚酯，二异氰酸 4，4'-二环己基甲烷酯，1，3-二(异氰酸根合甲基)环己烷，二异氰酸环己酯，二异氰酸四氯亚苯酯，二异氰酸异佛尔酮酯，和 3，5-二乙基-4，4'-二异氰酸根合二苯甲烷。

可以使用的其它二异氰酸酯是使以伯胺或仲胺封端的多胺或者多元醇与过量的上述任何一种二异氰酸酯反应生成的较高分子量二异氰酸酯。一般来说，这些高分子量二异氰酸酯将具有如下通式



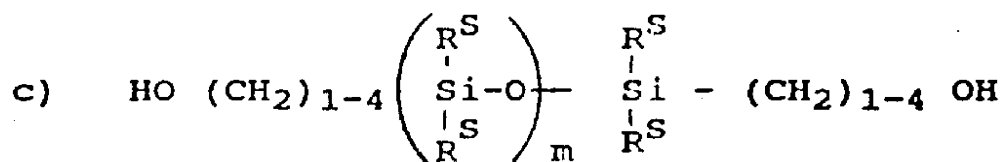
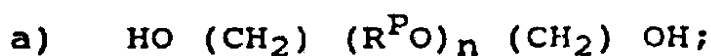
式中 R 是 2 ~ 20 个碳原子的二价有机基团，x 是 $-O-$ 或 $-NR'-$ ，其中 R' 是 $-H$ 或一个低级烷基，B 是一个二价有机基团。

这种二异氰酸酯与低分子量二醇反应，例如 2，2-(4，4'-二羟基二苯基)丙烷(即双酚 A)，4，4'-异亚丙基二环己醇(即氧化双酚 A)，乙氧基化双酚 A，丙氧基化双酚 A，2，2-(4，4'

—二羟基二苯基)戊烷, α, α' —(4, 4'—二羟基二苯基)—对二异丙基苯, 1, 3—环己二醇, 1, 4—环己二醇, 1, 4—环己烷二甲醇, 双环和三环二醇, 例如, 4, 8—二(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷, 新戊二醇, 1, 4—丁二醇, 1, 3—丙二醇, 1, 5—戊二醇, 二甘醇, 三甘醇等。

这些硬链段通过与其它刚性链段形成氢键而缔合, 在最终聚合物或共聚物中形成硬的区域结构。在该硬的区域结构内缔合的程度可通过控制各链段之间形成氢键的数量来加以改变, 控制办法是 1) 增加软链段的分子量, 减少该预聚物中硬链段的总(重量)含量, 或者 2) 使用相对软的、更长链的二醇, 或使用以伯胺或仲胺封端的低分子量化合物而不使用二醇与二异氰酸酯结合, 减少该硬链段中氢键密度的数量。

然后, 使这些硬链段与一种以两个活泼氢, 通常为羟基进行 α, ω —封端的相对高分子量聚合物反应。这些链段形成该预聚物的所谓软链段。可以使用各种类型的高分子量聚合物, 一般包括如下通式的聚合物



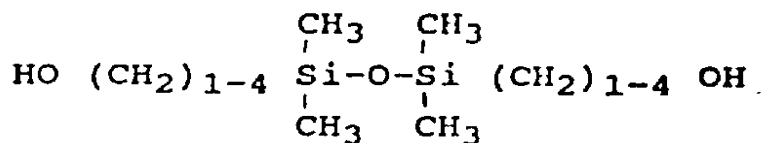
通式 a) 代表聚氧亚烷基二醇。这些二醇包括从下列环氧化物制备的聚合物: 环氧乙烷, 1, 2—环氧丙烷, 1, 2—环氧丁烷, 1, 2—环氧癸烷, 1, 2—环氧辛烷, 2, 3—环氧降冰片烷, 1, 2—环氧—

3-乙氧基丙烷, 1, 2-环氧-3-苯氧基丙烷, 2, 3-环氧丙基-4-甲氧苯基醚, 四氢呋喃, 1, 2-环氧-3-环己氧基丙烷, 螺[4.4]二氧己烷, 1, 2-环氧-5-己烯, 1, 2-环氧乙基苯, 1, 2-环氧-1-甲氧基-2-甲基丙烷, 苄氧基环氧丙烷等, 及它们的组合。

这一类的较好聚合物是分子量为 2000、3000、4000 及以上的聚丙二醇, 和分子量大于 2000 的聚环氧乙烷·聚环氧丙烷嵌段共聚物。

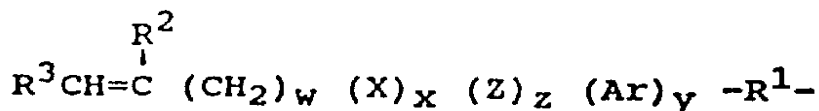
通式 b) 代表有 α, ω -活泼氢的聚醚。这类聚合物可按照美国专利 3, 810, 874 中所述进行合成。一般地说, 这些聚合物的分子量应在 400 和 10, 000 之间。

通式 c) 代表 α, ω -二(羟烷基)封端的聚硅氧烷, 为了本发明之目的, 其分子量应在 400 ~ 10, 000 范围内。这些聚硅氧烷可通过在酸性条件下使如下通式的二硅氧烷与环聚二甲硅氧烷反应进行合成:



此外, 这种二硅氧烷也可用二甲氧基二甲基硅烷或二乙氧基二甲基硅烷代替, 以产生 α, ω -二羟基封端的聚硅氧烷。

这种预聚物中使用的封端单体一般用下式代表



定义同上。使阶段 B 反应产物与在单体的非丙烯酸酯或非甲基丙烯酸酯部分含有一个羟基或胺基的过量适用丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯反应，以形成上式的封端。适用的封端单体包括丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸氨基乙酯，甲基丙烯酸 3-羟基丙酯，甲基丙烯酸氨基丙酯，丙烯酸羟己酯，甲基丙烯酸叔丁胺基乙酯，双酚 A 和 / 或双酚 B 的单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯。

氨酯预聚物用两种通用合成方法生成。一种方法产生硬-软-硬预聚物，而第二种方法产生软-硬-软预聚物。

用来产生硬-软-硬氨酯预聚物的流程分三个阶段。在第一阶段（阶段 A），2 摩尔当量的二异氰酸酯与约 1 摩尔当量低分子量二醇反应。如果这些二醇用符号 $\blacklozenge G \blacklozenge$ 代表，其中 \blacklozenge 表示羟基，G 代表该二醇化合物的其余部分，而二异氰酸酯官能化合物用 $\bullet D \bullet$ 代表，其中 \bullet 代表一个异氰酸根，则阶段 A 反应可示意地表示如下：



其中 \bullet 表示氨酯键或脲基键。阶段 A 产生一种所谓“硬”链段。如同熟悉聚合物化学的人们所知道的，产物 $\bullet D \bullet G \bullet D \bullet$ 是所有反应产物分子的数学平均。实际反应的反应产物将含有 $\bullet O \bullet$ 和 $\bullet D (\bullet G \bullet D)_c \bullet G \bullet D \bullet$ ， $C \geq 2$ 。这些式子也是数值平均。

阶段 B 涉及半摩尔当量 α ， ω -二醇封端长链聚合物与阶段 A 反应产物的反应。如果 $\blacklozenge A \blacklozenge$ 代表该长链二醇，则阶段 B 反应是



在阶段 C，来自阶段 B 的反应产物与一摩尔过量的一种封端单体反

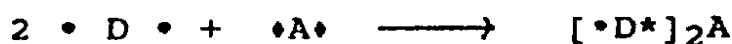
应，该单体有：1) 羟基或胺基官能度；及 2) 某种可聚合不饱和度。如果这种封端用符号 E ◆ 代表，其中 ◆ 是 -OH 或 -NH₂ 或 -NH-，则反应一般按如下进行



任选地，阶段 B 可以用摩尔过量的 ◆ A ◆ 进行，产生通式 $(D \bullet G \bullet D \bullet A) \bullet a \bullet D \bullet G \bullet D \bullet$ 的多嵌段聚合物，其中 a 至少为 1。这种反应产物会在上述阶段 C 中被封端。

第二种通用合成方案，用所述的相同命名法，可由如下通式表示：

阶段 A



阶段 B



阶段 C



一般来说，其中每个反应阶段都要一直进行到该反应步骤完成为止。阶段 A 和 B 中反应物的反应进展可以通过酸碱滴定监测。异氰酸酯含量是从储备溶液二丁胺及其与二异氰酸酯反应中间体的反应产物之间酸当量的差计算的。反应也用 A T R - I R (衰减全反射红外光谱法) 监测，

以表明 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 存在的 1700 cm^{-1} 峰和表明 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 消耗的 2250 cm^{-1}

峰的出现与消失情况。

这种预聚物的合成可以净相进行或在溶液中进行。可使用范围广泛的非质子传递溶剂来合成本发明的预聚物。可用于这种合成的溶剂包括甲苯，二氯甲烷，苯，环己烷，己烷，庚烷等。较好的溶剂是甲苯，二氯甲烷及它们的混合液。

这些预聚物前体的反应可在聚氨酯反应催化剂的存在或不存在下进行，这样的催化剂在本技术领域是众所周知的。在二异氰酸酯首先与短链（2~30个碳原子）二醇反应，尤其在使用芳族二异氰酸酯的情况下，预聚物合成的第一步进行得非常快，甚至不存在任何催化剂时也是如此。事实上，在二异氰酸酯和短链二醇反应这一步骤期间，为了避免最大限度减少副反应，需要控制温度。

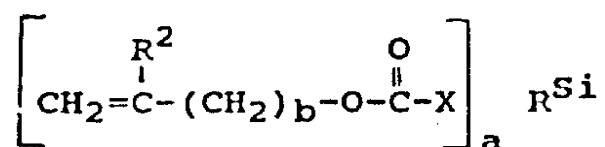
较好的是，按照本发明，预聚物合成的第一步在约100℃以下进行，在约60℃~约90℃的范围内最为合适。此后，反应的第二步在大致相同的温度进行，在约40℃~70℃的范围内进行较好。预聚物生成的最后一步在约室温至约100℃进行较好，约40℃~约50℃的窄范围最好。熟悉本门技术的人将会明白，对于每一各自反应系统都要选择最佳反应条件，如温度和持续时间，才能达到既产生有利的反应速度又不促成不希望的副反应的条件。

属于适用于预聚物生成的催化剂有锡盐和有机锡酯，如二月桂酸二丁基锡，叔胺，如三乙二胺，及其它公认的催化剂，如1,4-二氮杂(2,2,2)双环辛烷(DABCO)。

这些含硅氧烷预聚物可以和各种亲水单体共聚产生软水凝胶隐形眼镜。适合于这种用途的亲水单体包括甲基丙烯酸2-羟乙酯，N-乙烯基吡咯烷酮，(甲基)丙烯酰胺，乙烯基乙酰胺，及其它烯键不饱和亲

水单体。也可以添加另外的共聚用单体来增强润湿性或改变其它性质，这些对熟悉本技术领域的人通常是熟悉的。

另一种目前较好的水凝胶配方包含如下通式所示含硅氧烷的碳酸乙烯酯或氨基甲酸乙烯酯预聚物：



式中 X 表示一个 -O-、-S- 或 -NR³- 二价基团；

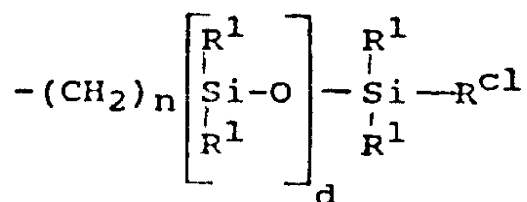
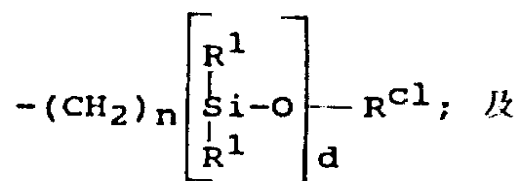
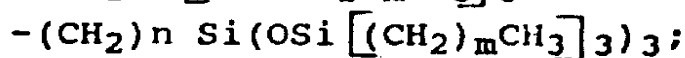
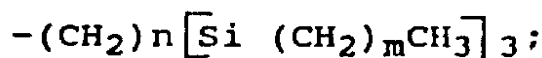
R^{Si} 表示一个含硅氧烷的有机基团；

R² 表示 -H 或 -CH₃；

a 是 1, 2, 3 或 4；及

b 是 0 或 1。

适用的含硅氧烷有机基团 (R^{Si}) 包括下列：



式中 R¹ 表示一个一价有机基团，例如一个含有 1 ~ 6 个碳原子的烷基，或一个含有 1 ~ 6 个碳原子的氧烷基；

R^{C1} 表示 $-(CH_2)_p-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH_2$,

P 是 1 ~ 6 ; 及

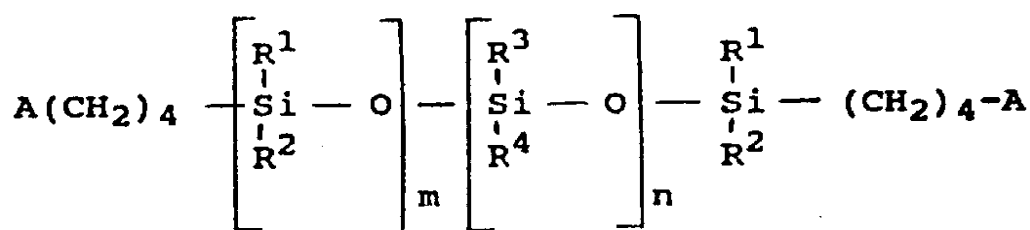
d 是 1 ~ 2 0 0 , 且

其中 n 是 1 , 2 , 3 或 4 , m 是 0 , 1 , 2 , 3 , 4 或 5 。

含硅氧烷的碳酸乙烯酯/氨基甲酸乙烯酯单体具体包括碳酸 3 - [三(三甲基硅烷氧基)硅烷基]丙酯·乙烯酯; 1, 3 - 二[4 - (乙烯基氧代羰基)丁 - 1 - 基]四甲基二硅氧烷; 碳酸 3 - (三甲基硅烷基)丙酯·乙烯酯; 碳酸叔丁基二甲基硅氧基乙酯·乙烯酯; 碳酸三甲基硅烷基甲酯·乙烯酯; 碳酸三甲基硅烷基乙酯·乙烯酯; 碳酸 2, 2, 2 - 三氟乙酯·乙烯酯; 碳酸叔丁酯·乙烯酯; 碳酸 3 - [三(三甲基硅烷氧基)硅烷基]丙酯·乙烯酯; 2, 2, 2 - 三氟乙基氨基甲酸乙烯酯; 1, 1, 1, 3, 3, 3 - 六氟 - 2 - 丙基氨基甲酸乙烯酯; 3 - (乙烯基氧代羰基)丙基[三(三甲基硅烷氧基)硅烷]; 3 - [三(三甲基硅烷氧基)硅烷基]丙基氨基甲酸乙烯酯; “V₂D₂₀”, 即碳酸 2, 2, 2 - 三氟 - 1 - 苯基乙酯·乙烯酯; 碳酸 1 - 金刚烷酯·乙烯酯, 碳酸 1 - 金刚烷乙酯·乙烯酯; 及 1 - 金刚烷氨基甲酸乙烯酯。

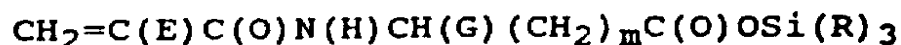
较好的非水凝胶软隐形眼镜配方是含氟代侧链和内润湿剂的可聚合聚硅氧烷混合物。适合需要的其他成分如增韧剂、交联剂及其它辅助改性剂, 详见美国专利 4, 8 1 0, 7 6 4, 其全部内容列为本文参考文献。

在本发明实施方案中采用的可聚合氟代聚硅氧烷用如下通式表示:



式中A表示一个活化不饱和基团，R¹和R²独立地表示有1~6个碳原子的烷基或者苯基；R³和R⁴独立地表示有1~6个碳原子的烷基，苯基，或有1~6个碳原子的氟代烷基，先决条件是R³或R⁴中至少一个是有1~6个碳原子的氟代烷基；m+n至少为1；且n至少为1。

可用于本发明实施方案的内润湿剂（“亲水单体”）包括N-链烯酰氨基酸三烷基硅烷酯（以下简称“NATA”）（详见美国专利No. 4,652,622），其通式为



式中

E是H或CH₃，

G是(CH₂)_xC(O)OSi(R)₃或H，

R是CH₃，C₂H₅或C₃H₇，

m是1~15的整数，

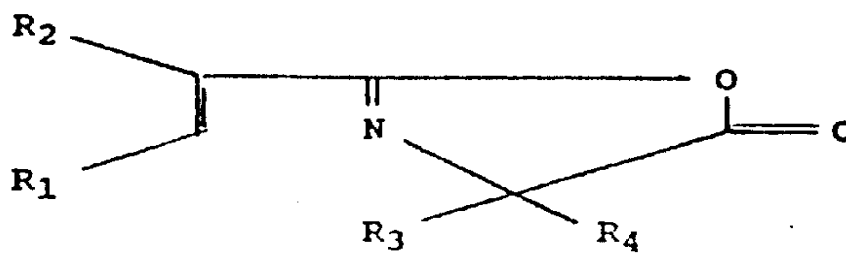
x是1~10的整数，且

m+x是1~15的整数。

丙烯酰和甲基丙烯酰一羧和二羧氨基酸（以下简称NAA）赋与聚硅氧烷聚合物以理想的表面润湿特征，但在聚合完成之前会从硅氧烷单体混合物中析出。NAA可被改性成更容易结合到聚硅氧烷聚合物中的三烷

基硅烷酯。较好的NATA是N-甲基丙烯酰谷氨酸三甲基硅烷酯，N-甲基丙烯酰谷氨酸三乙基硅烷酯，N-甲基丙烯酰-6-氨基己酸三甲基硅烷酯，N-甲基丙烯酰氨基十二烷酸三甲基硅烷酯，和N-甲基丙烯酰天冬氨酸二(三甲基硅烷酯)。

较好的内润湿剂是如下通式的噁唑酮，



式中

R_1 和 R_2 独立地表示H或 CH_3 ；且

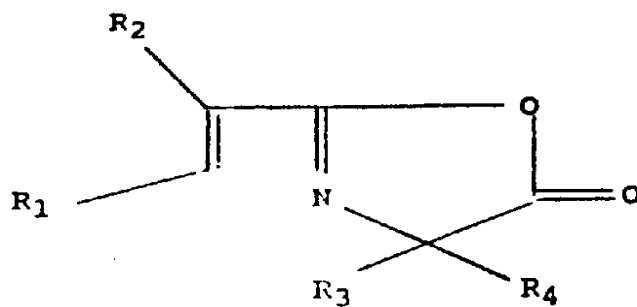
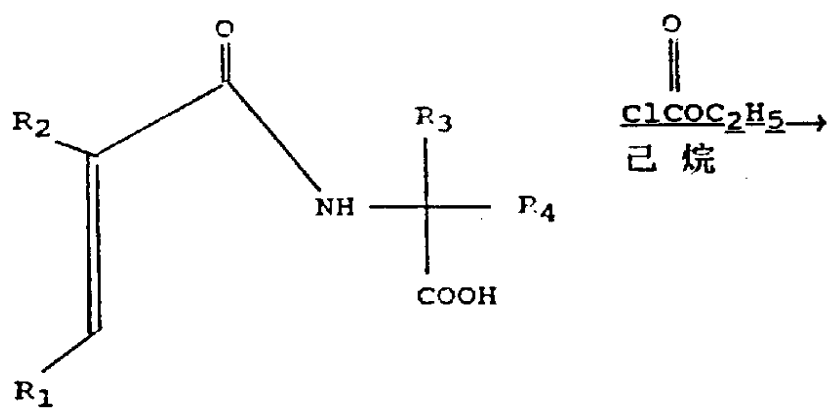
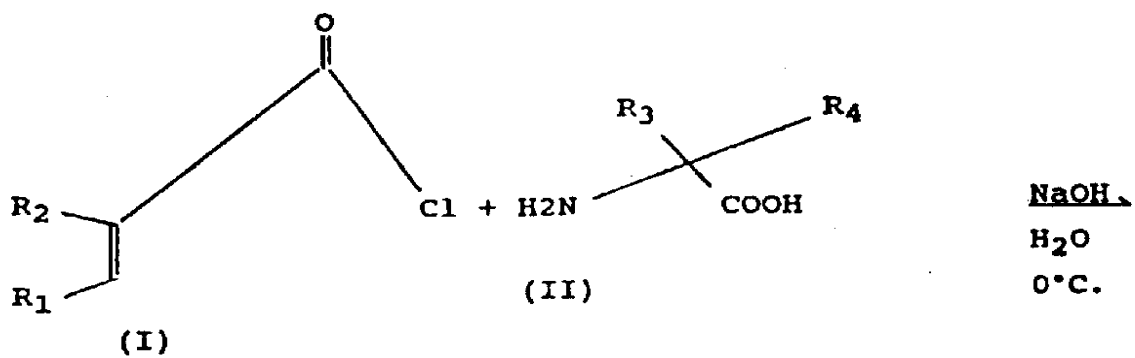
R_3 和 R_4 独立地表示甲基或环己基。

这些较好的内润湿剂具体包括2-异丙烯基-4,4-二甲基-2-噁唑啉-5-酮(IPDMO)，2-乙烯基-4,4-二甲基-2-噁唑啉-5-酮(VDMO)，环己烷螺-4'-(2'-异丙烯基-2'-噁唑-5'-酮)(IPCO)，环己烷螺-4'-(2'-乙烯基-2'-噁唑-5'-酮)(VCO)，和2-(1-丙烯基)-4,4-二甲基噁唑-5-酮(PDMO)。

这些较好的内润湿剂有两个使其成为特别理想的润湿剂的重要特征：(1)它们是相对非极性的，且可与疏水单体(聚硅氧烷和增韧剂)相容，和(2)它们在温和水解时被转化成高极性的氨基酸，从而具有明显润湿特征。当在其它成分存在下聚合时，生成共聚物。这些内润湿剂通过碳-碳双键与聚硅氧烷单体封端作用，并与增韧剂作用，生成在生

物医学器件，尤其隐形眼镜中特别有用的共聚物材料。

这些噁唑酮是按照如下一般反应步骤制备的：



第一步是氨基酸的Shotten-Bauman酰化。这一步完成时，就利用丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯引进可聚合官能度。

适合于实施本发明的刚性可透气隐形眼镜配方是硅氧烷基共聚物，在许多已知的配方中它们可由甲基丙烯酸的硅氧烷基烷酯及其它丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或衣康酸酯单体制备。详见美国专利4,424,328；4,463,149；4,664,479；和4,686,267。

本发明用以下实例进一步说明，这些实例旨在作为例证，而不是加以限制。

实例 1

1-乙基-2-吡咯烷酮的聚合

将蒸馏的1-乙基-2-吡咯烷酮(NVP)40克，2-巯基乙醇2.80克的偶氮二异丁腈(AIBN，用乙醇重结晶)0.59克与100毫升无水四氢呋喃(THF)一起置于250毫升三颈烧瓶中。该烧瓶还装有一个机械搅拌器和一个回流冷凝器。用缓慢氮气流使该溶液脱氧15分钟。在氮气氛下回流24小时后，在60兆赫核磁共振(NMR)谱(6.5~7.0ppm)中无乙烯基质子可检出。用2升无水乙醚使羟基末端的聚合物沉淀。将固体溶于200毫升THF中，重复进行两次沉淀。在减压下干燥白色固体，得29.37克(69%得率)。

实例 2

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)大单体的合成

在一个装有磁力搅拌器、回流冷凝器和加料漏斗的250毫升三颈烧瓶中，使(实例1的)羟基末端PVP9.0克溶于90毫升氯仿。加入二月桂酸二丁基锡32.5毫克和丁基化羟基甲苯(BHT)2.1

毫克。滴加 0.86 克甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯 (ICEM) 的 10 毫升 CHCl_3 溶液。滴加之后将该溶液加热回流。3 小时后, 用红外分析未检出 ICEM。然后, 将反应混合物缓缓加入 6 升无水乙醚中, 收集固体。重复使 PVP 大单体从乙醇沉淀到 4 升乙醚中。在 30°C 减压干燥后, 大单体的得量是 7.1 克 (78%)。Mn (数均分子量) 和 Pd (多分散性) 数值是 1,986 和 1.4 (相对于聚乙二醇标准)。

实例 3

OF PMA 和 PVP 大单体的共聚

将甲基丙烯酸 1H, 1H, 5H-八氟戊酯 (OF PMA) 0.75 克, (实例 2) PVP 大单体 5.0 克, 2-巯基乙醇 105 微升和 AIBN (用乙醇重结晶) 8.2 毫克与 100 毫升无水四氢呋喃 (THF) 一起置于 250 毫升三颈烧瓶中。该烧瓶还装有一个机械搅拌器和一个回流冷凝器。用缓慢氮气流使该溶液脱氧 15 分钟。在氮气氛下回流 20 小时后, 用 2 升无水乙醚使羟基末端的聚合物沉淀。将该固体溶于 200 毫升 THF 中, 重复沉淀一次。白色固体减压干燥得 4.14 克, 产率 7.2%。

实例 4

N, N-二甲基丙烯酰胺 (DMA) 的聚合

将蒸馏的 DMA 20 克, 2-巯基乙醇 280 微升, 和 AIBN (用乙醇重结晶) 0.33 克与 100 毫升无水四氢呋喃 (THF) 一起置于 250 毫升三颈烧瓶中。该烧瓶还装有一个机械搅拌器和一个回流冷凝器。用缓慢的氮气流使该溶液脱氧 15 分钟。在氮气氛下回流 20 小时后, 在 60 兆赫 NMR 谱 (6.5 ~ 7.0 ppm) 中未检出乙烯基质子。用 2 升无水乙醚使羟基末端的聚合物沉淀。把固体溶于 100

毫升 THF，重复进行沉淀。白色固体在 30℃ 减压干燥。得量为 15.5 克。M_n（数均分子量），M_w（重均分子量）和 P_d（多分散性）数值为 6,700, 11,318 和 1.7（相对于聚乙二醇标准）。

实例 5

DMA 大单体的制备

在一个装有磁力搅拌器、回流冷凝器和加料漏斗的 250 毫升三颈烧瓶中，使（实例 4 的）羟基末端共聚物 1.2 克溶于 90 毫升氯仿中。加入二月桂酸二丁基锡 36.9 毫克和丁基化羟基甲苯（BHT）10.2 毫克。滴加 0.30 克甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯（ICEM）的 10 毫升氯仿溶液。加入之后，将溶液加热回流。48 小时后，用红外分析未检出 ICEM。然后，将反应混合物缓慢加入 2 升无水乙醚中，收集固体。重复第二次沉淀，随后在 30℃ 减压干燥。大单体得量为 8.6 克。M_n、M_w 和 P_d 数值是 4,400, 7,900 和 1.8（相对于聚乙二醇标准）。

实例 6

OFPMA 和 DMA 大单体的共聚

将 OFPMA 1.2 克，DMA 大单体（实例 5）6.7 克，2-巯基乙醇 105 微升，AIBN（用乙醇重结晶）8 毫克，与 100 毫升无水四氢呋喃（THF）一起置于 250 毫升三颈烧瓶中。该烧瓶还装有一个磁力搅拌器和一个回流冷凝器。用缓慢的氮气流使该溶液脱氧 15 分钟。在氮气氛下回流 7.2 小时之后，共聚物的转化率是 4.4%（用近红外分析）。加入 2.5 毫克 AIBN 和回流 4.8 小时（总共 120 小时），共聚物的转化率为 6.0%。在 2 升无水乙醚中沉淀，然后减压干燥，得 6 克共聚物，M_n、M_w 和 P_d 数值为 4,600, 8,100

和 1.8 (相对于聚乙二醇 (PEG) 标准)。

实例 7 ~ 10

甲基丙烯酸 1H, 1H, 5H-八氟戊酯和单甲基 丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯的共聚

实例 7

将 9.1 克单甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 1000 酯溶于 100 毫升甲苯中，制备成溶液。将该溶液小心转移至一个装有磁力搅拌器和冷凝器的 250 毫升三颈烧瓶中。向其中加入 9.1 克甲基丙烯酸 1H, 1H, 5H-八氟戊酯 (OFPMA)、1.26 克蒸馏的硫代乙醇酸 (TGA) 和 0.071 克偶氮二异丁腈 (AIBN)。AIBN 使用前用乙醇重结晶。然后用氮气使该溶液脱氧 15 分钟，而后将溶液置于无源氮气层之下。在 60°C 搅拌 16 小时之后，用近红外 (NIR) 分析测定百分转化率为 95 ~ 98%。用相对于聚苯乙烯的空间排阻色谱法 ("SEC") 和端基滴定法测定数均分子量。M_n 值分别为 2,902 和 1,815。结果列于表 I 中。

实例 8 ~ 9

使用较高相对量的单甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 1000 酯，重复实例 7 的步骤。在实例 9 中用 THF 代替甲苯作为溶剂。结果列于表 I。

实例 10

用单甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 5000 酯重复实例 7 的步骤，并使用 THF 作为溶剂。结果列于表 I 中。

表 I 酸末端共聚物

实例号	类型	组成	溶剂	回流时间	M _n	M _w	P _d
7	OFPMA/Peo 1K	80/20	甲苯	16小时	2902	5370	1.8
8	OFPMA/Peo 1K	70/30	甲苯	72小时	2300	3400	1.44
9	OFPMA/Peo 1K	50/50	THF	24小时	3163	5287	1.7
10	OFPMA/Peo 5K	80/20	THF	24小时	12.6K	9400	1.34

实施例 1 1

3 - (甲基丙烯酰氧基) 丙基三 (三甲基硅烷氧基) 硅烷和单甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 1 0 0 0 酯的共聚

将 7 . 1 克单甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 1 0 0 0 酯溶于 1 0 0 毫升甲苯中, 制成溶液。将该溶液仔细转移至一个装有磁力搅拌器和冷凝器的 2 5 0 毫升三颈烧瓶中。向其中加入 1 2 . 8 克 3 - (甲基丙烯酰氧基) 丙基三 (三甲基硅烷氧基) 硅烷 (T R I S), 1 . 0 克蒸馏的硫代乙醇酸 (T G A) 和 0 . 0 5 9 克偶氮二异丁腈 (A I B N)。A I B N 使用前用乙醇重结晶。然后用氮气使该溶液脱氧 1 5 分钟, 而后置于无源氮气层之下。在 6 0 °C 搅拌 1 6 小时之后, 用近红外 (N I R) 分析测定百分转化率为 9 5 ~ 9 8 %。用相对于聚苯乙烯的空间排阻色谱法和端基滴定法测定数均分子量。M_n 值分别为 2 , 8 9 5 和 2,083。共聚物的多分散性是 1 . 5。

实例 1 2 ~ 1 7

甲基丙烯酸 1 H, 1 H, 5 H - 八氟戊酯和单甲基丙烯酸甲氧基聚

乙二醇酯的共聚

实例 1 2

将 OFPMA 15 克, 单甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 1000 酯 50 克, 2-巯基乙醇 2.34 克和 AIBN (用乙醇重结晶) 0.164 克与 500 毫升 THF 和甲醇 (MeOH) 的 1:1 混合液一起置于 1 升三颈烧瓶中。该烧瓶还装有一个磁力搅拌器和一个回流冷凝器。搅拌该混合物, 直至所有试剂均溶于溶液中。然后, 用缓慢氮气流使该溶液脱氧 15 分钟。在氮气氛下回流 72 小时之后, 共聚物的转化率为 99+% (用 NIR 分析)。用闪蒸法除去溶剂, 剩下一种粘稠的油状物, 当静置时形成一种蜡状固体。相对于聚苯乙烯测定 Mn、Mw 和 Pd 的数值 (Mn = 3,700, Mw = 6,300, Pd = 1.72)。结果列于表 II。

实例 1 3 ~ 1 7

用表 II 所示不同分子量和相对数量的单甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯重复实例 1 2 的步骤, 该表也综合了所得到的结果。

表 II

羟基末端共聚物

实例号	类型	组成	转化率 %(NIR)	回流时间 (小时)	Mn	Mw	Pd
12	OFPMA/Peo 400	50/50	95	48	2190	3400	1.56
13	OFPMA/Peo 1K	50/50	99	72	3700	6300	1.72
14	OFPMA/Peo 5K	80/20	90	72	10.5K	16.1K	1.52

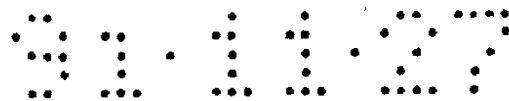


表 II (续)

实例号	类型	组成	转化率 %(NIR)	回流时间 (小时)	M _n	M _w	P _d
15	OFPMA/Peo 5K	50/50	75	65	10K	12.6K	1.27
16	OFPMA/Peo 2K	50/50	79	65	-	-	-
17	OFPMA/Peo 2K	80/20	95	48	3900	4800	1.22

实例 18 ~ 21

表面活性大单体制备

实例 18

将蒸馏的甲基丙烯酸缩水甘油酯 1.83 克, 对甲氧基苯酚 (MEHQ) 2.5 毫克和两滴 N, N-二甲基十二烷胺加到实例 7 的溶液中。将混合物在氮气氛下回流 5 小时。溶液用稀碳酸钠溶液洗涤 3 次, 用水洗涤 1 次。有机层用硫酸镁干燥, 甲苯用减压闪蒸法除去。残留物 18.12 克 (产率 85%) 为粘稠黄色大单体, 其 M_n 值为 3,353 (用相对于聚苯乙烯的 SEC 法测定) 和 3,416 (用气相渗透法 (VPO) 测定)。大单体的多分散性 (P_d) 是 1.9。结果综合于表 III 中。

实例 19 ~ 21

用实例 8 ~ 10 的溶液重复实例 18 的步骤。分离实例 9 ~ 10 的共聚物, 重新溶解于二噁烷中用于表面活性大单体制备。所得结果列于表 III 中。

表 III 表面活性大单体

实例号	类型	组成	溶剂	回流时间	M n	M w	P d
18	OFPMA/Peo 1K	80/20	甲苯	5小时	3353	6493	1.9
19	OFPMA/Peo 1K	70/30	甲苯	5小时	2057	4587	2.2
20	OFPMA/Peo 1K	50/50	二噁烷	5小时	2545	4351	1.7
21	OFPMA/Peo 5K	80/20	二噁烷	5小时	8142	12K	1.5

实例 2 2 ~ 2 7

表面活性大单体制备

实例 2 2

在一个装有磁力搅拌器、回流冷凝器和加料漏斗的 5 0 0 毫升三颈烧瓶中，使羟基末端的共聚物 4 1 . 7 4 4 克（来自实例 1 2）溶于 2 2 5 毫升 T H F 中。加入二月桂酸二丁基锡 1 . 5 7 克和丁基化羟基甲苯 1 0 毫克。滴加 1 . 9 8 克甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯（I C E M）的 2 5 毫升 C H C l₃ 溶液。滴加之后将该溶液加热回流。1 6 小时后用红外分析检出 0 . 2 % I C E M。加入甲醇 5 毫升与微过量的 I C E M 反应。然后用闪蒸法除去氟仿。残留物在高真空下过夜，以除去残留溶剂，得 4 2 . 4 克蜡状半固体。相对于聚苯乙烯标准，测定 M n、M w 和 P d 的数值。结果综合于表 IV 中。

实例 2 3 ~ 2 7

用实例 1 3 ~ 1 7 的羟基末端共聚物（溶于氟仿中）重复实例 2 2 的步骤。结果列于表 IV 中。

表 IV 表面活性大单体

实例号	类型	组成	溶剂	回流时间 (小时)	M _n	M _w	P _d
22	OFPMA/Peo 400	50/50	THF	16	2500	4600	1.8
23	OFPMA/Peo 1K	50/50	CHCl ₃	16	4000	6700	1.69
24	OFPMA/Peo 5K	80/20	CHCl ₃	12	4100	4500	1.12
25	OFPMA/Peo 5K	50/50	CHCl ₃	16	9900	12.5K	1.26
26	OFPMA/Peo 2K	50/50	CHCl ₃	16	-	-	-
27	OFPMA/Peo 2K	80/20	CHCl ₃	16	3800	4500	1.19

实例 2 8

表面活性大单体制备

将蒸馏的甲基丙烯酸缩水甘油酯 1.58 克、对甲氧基苯酚 (MEHQ) 2.8 毫克和两滴 N, N-二甲基十二烷胺加到实例 1 1 的溶液中。该混合物在氮气氛下回流 5 小时。溶液用稀碳酸钠溶液洗涤 3 次, 用水洗涤 1 次。有机层用硫酸镁干燥, 用减压闪蒸法除去甲苯。得残留物 17.64 克 (产率 84%), 为粘稠半固体大单体, 其 M_n 值为 1, 593 (相对于聚苯乙烯, 用 SEC 法测定) 和 1, 913 (用气相渗透法 (VPO) 测定)。该大单体的多分散性是 1.6。

实例 2 9

表面活性大单体制备

在一个装有磁力搅拌器、回流冷凝器和加料漏斗的 250 毫升三颈

烧瓶中，使羟基末端的共聚物 3.14 克（实例 3）溶于 90 毫升氯仿中。加入 3 滴二月桂酸二丁基锡和 3 毫克丁基化羟基甲苯。滴加 8.9 微升甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯（ICEM）的 10 毫升 CHCl_3 溶液。加入之后，将溶液加热回流。12.5 小时后，用红外分析不能检出 ICEM。然后，将反应混合物缓缓加到 2 升无水乙醚中，收集固体。在 30℃ 减压干燥，得到大单体 3 克。M_n、M_w 和 P_d 值为 4,900, 5,900 和 1.2（相对于聚乙二醇标准）。

实例 30

表面活性大单体制备

在一个装有磁力搅拌器、回流冷凝器和加料漏斗的 250 毫升三颈烧瓶中，使羟基末端共聚物 4.5 克（来自实例 6）溶于 90 毫升氯仿中。加入二月桂酸二丁基锡 2 滴和丁基化羟基甲苯 3 毫克。滴加 9.3 微升甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯（ICEM）的 10 毫升 CHCl_3 溶液。加入之后，将溶液加热回流。20 小时之后，用红外分析可检出痕量 ICEM。然后，将反应混合物缓缓加入 2 升无水乙醚中，收集固体。在 30℃ 减压干燥后，得到大单体 3.14 克。M_n、M_w 和 P_d 值为 4,900, 8,900 和 1.8（相对于 PEG 标准）。

实例 31 ~ 42

用威廉米悬片技术测定表面张力

大单体溶液用蒸馏水配成 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ 摩尔浓度。在一台 Wettek SFA-212 型仪器上用威廉米悬片技术测定每个溶液的表面张力。测试溶液放进一个夹套烧杯中，该烧杯已用铬酸/硫酸清洗 40 分钟、用清水漂洗、在 120℃ 干燥过夜。按如下收集数据：按下列条件将一块玻璃盖片（经火焰净化）浸入每个溶液数次：

平台速度 0.16 毫米/秒
 浸没深度 20.0 毫米
 温度 34 ± 1 °C

用WETTEK 12 软件进行数据分析。结果列于以下表 V。

表 V 表面张力数据

实例号	大单体 实例号	摩尔浓度	温度 °C	表面张力 10 ⁻³ 牛顿/米
31	7	10 ⁻²	34	32.3
32	7	10 ⁻³	34	34.8
33	7	10 ⁻⁴	34	46.8
34	5	10 ⁻³	23	36.3
35	5	10 ⁻⁴	23	46.2
36	5	10 ⁻⁵	23	57.5
37	5	10 ⁻⁶	23	66.8
38	6	10 ⁻²	23	31.8
39	6	10 ⁻³	23	34.3
40	6	10 ⁻⁴	23	38.7
41	6	10 ⁻⁵	23	53.1
42	6	10 ⁻⁶	23	65.9

实例 4 3

聚亚胺酯单体混合物

从二异氰酸异佛尔酮酯、二甘醇、聚硅氧烷二醇（分子量3,000）制备且用甲基丙烯酸 2 - 羟基乙酯封端的氨酯预聚物与下列物质混合：甲基丙烯酰氧丙基三（三甲基硅烷氧基）硅烷（T R I S），N，N - 二甲基丙烯酰胺（D M A），正己醇，苯偶姻甲醚（B M E）。比例如下：

氨酯预聚物	3 5 份
T R I S	3 5 份
D M A	3 0 份
正己醇	4 0 份
B M E	0 . 2 份

然后，将所形成的透明混合物通过一个 1 . 2 微米过滤器过滤到一个干净的玻璃管形瓶中。

实例 4 4

隐形眼镜浇铸模塑

前模表面和后模表面在空气中用静电去离子化法净化，转移到一种惰性（氮）气氛中。然后，前模在惰性气氛下用 4 0 ~ 8 0 微升单体混合物（实例 4 3）装满，并放置在浇铸板上。然后将后模定位。一旦该浇铸板放满，就将顶板对准，并向下拉紧到 21 厘米 - 千克的程度。然后，将浇铸板在 4 0 0 0 微瓦 / 厘米² 的紫外光下（氧含量 < 5 0 p p m）放置 1 小时。含有镜片的半模分开之后放入乙醇和水的 7 0 / 3 0（体积比）溶液或 1 0 0 % 乙醇中。把镜片和溶液放 5 0 °C 的超声槽中进行脱模。然后把镜片转移到无水乙醇中。一小时后，将溶剂换成新鲜乙醇，

静置 4 8 小时。然后用水萃取法除去乙醇。

实例 4 5

聚亚胺酯隐形眼镜的表面涂布

0.1 毫摩尔实例 1 8 的表面活性大单体、0.007 克二甲基丙烯酸新戊二醇酯和 0.0038 克 BME 在 100 毫升脱氧蒸馏水中于室温下搅拌 1 小时配制成溶液。将按实例 4 4 所述方法制备的一个隐形眼镜放在一个 10 毫升镜片瓶中，在手套箱中于氮气氛下使该瓶充满溶液。该瓶用聚四氟乙烯衬里瓶塞和卷缩封条密封，将其侧放，用 2500 微瓦/厘米² 的紫外光照射 2 小时。把镜片从瓶中取出，用蒸馏水洗涤，在乙醇中萃取 2 小时，并在蒸馏水中煮沸 2.5 小时。然后将镜片用缓冲盐水溶液封存在一个瓶中。

实例 4 6

聚亚胺酯隐形眼镜的表面涂布

0.1 毫摩尔实例 2 0 的表面活性大单体，0.01 克二甲基丙烯酸新戊二醇酯和 0.003 克 BME 在 100 毫升脱氧蒸馏水中于室温搅拌 1 小时，配制成溶液。将按照实例 4 4 所述方法制备的一个隐形眼镜放在一个 10 毫升镜片瓶中，在手套箱中氮气氛下使该瓶充满该溶液。该瓶用聚四氟乙烯衬里瓶塞和卷缩封条密封，将其侧放，用 2500 微瓦/厘米² 的紫外光照射 2 小时。将镜片从瓶中取出，用蒸馏水洗涤，用乙醇萃取 2 小时，再用蒸馏水煮沸 2.5 小时。然后将镜片用缓冲盐水溶液密封在一个瓶中。

实例 4 7

聚硅氧烷 (SIL - TECH) 隐形眼镜的表面涂布

0.1 毫摩尔实例 1 8 的表面活性大单体、0.007 克二甲基丙

烯酸新戊二醇酯和0.003克BME在100毫升脱氧蒸馏水中于室温下搅拌1小时制备成溶液。将一个SiL-TECH聚硅氧烷弹性体隐形眼镜（可从Bausch & Lomb Incorporated购买）放在一个10毫升镜片瓶中，在手套箱中氮气氛下将该瓶充满上述溶液。该瓶用聚四氟乙烯衬里瓶塞和卷缩封条密封，将其侧放，用2500微瓦/厘米²的紫外光照射2小时。把镜片从该瓶中取出，用蒸馏水洗涤，在1:1乙醇:异丙醇中萃取3小时。然后将镜片用缓冲盐水溶液密封在一个瓶中。

实例 4 8

表面活性大单体的隐形眼镜表面接触角分析

对实例47表面涂布的镜片的接触角进行测定，并同未处理镜片（对照）进行比较。三个涂布镜片的平均接触角是38°，而对照样品为46°。

实例 4 9

临床评估

五位受试者各戴一只实例45的隐形眼镜，并在另一只眼戴一只对照隐形眼镜（实例44的未涂布镜片）。戴1小时后，分析这些镜片的表面润湿特性和表面沉积。润湿性分级尺度为0~4，其中0级是2/3以上的前镜片表面未被泪膜润湿，4级则代表完全（100%）被泪膜润湿。沉积尺度也分成0~4级，其中0级代表没有表面沉积，4级则代表多处0.5毫米直径或更大的沉积。结果是润湿性为2.8级，沉积为1.2级，这比实例44的未涂布对照镜片好得多，其润湿性和沉积数值分别为1.0和1.8。