

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G02B 1/04

A61L 27/00 C08F 2/50

C08F 20/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98803598.7

[43]公开日 2000年4月19日

[11]公开号 CN 1251174A

[22]申请日 1998.7.14 [21]申请号 98803598.7

[30]优先权

[32]1997.8.7 [33]US [31]08/908,229

[86]国际申请 PCT/US98/14419 1998.7.14

[87]国际公布 WO99/08136 英 1999.2.18

[85]进入国家阶段日期 1999.9.22

[71]申请人 阿尔康实验室公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 A·R·勒伯夫 M·卡拉克勒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

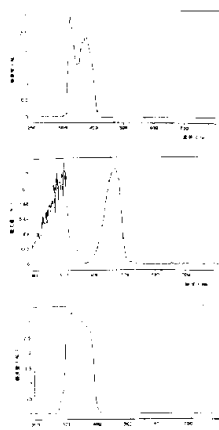
代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 制备用于眼科的高折光指数可弯曲丙烯酸类组件材料的方法

[57]摘要

一种含紫外线吸收发色团的眼科用高折光指数的可弯曲丙烯酸类组件材料,用苯甲酰磷化氧光引发剂在蓝光作用下予以固化。



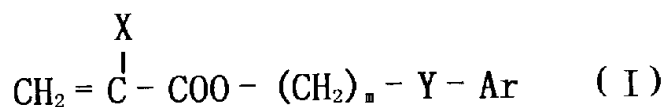
ISSN 1000-4274



权利要求书

1、制备用于眼科高折光指数可弯曲丙烯酸类组件材料的方法，包括以下步骤：

a) 制备苯甲酰基磷化氧光引发剂、紫外线吸收发色团与一种或多种具有结构式 (I) 的组件成形单体的组件成形混合物：



式中X是H 或CH₃；

m是0-10；

Y是不存在、O、S、或NR，其中R是H，CH₃，C_nH_{2n+1} (n=1-10)，i-OC₃H₇，C₆H₅或CH₂C₆H₅；和

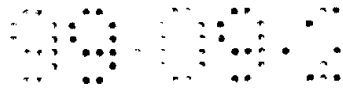
Ar 是任何非取代或可被H、CH₃、C₂H₅、正-C₃H₇、异-C₃H₇、OCH₃、C₆H₁₁、Cl、Br、C₆H₅或CH₂C₆H₅取代的芳环；和 (b) 使该混合物在蓝光源作用下足够时间以固化该组件材料。

2、权利要求1的方法，其中结构 (I) 的单体选自丙烯酸2-苯氧基乙基酯、丙烯酸2-苯硫代乙酯、丙烯酸2-苯氨基乙酯、丙烯酸苯基酯、丙烯酸苄基酯、丙烯酸2-苯基乙酯、丙烯酸3-苯基丙酯、丙烯酸4-苯基丁酯、丙烯酸4-甲基苯基酯、丙烯酸4-甲基苄基酯、丙烯酸2, 2-甲基苯基乙酯、丙烯酸2, 3-甲基苯基乙酯、丙烯酸2, 4-甲基苯基乙酯以及它们对应的甲基丙烯酸酯。

3、权利要求1的方法，其中X是H； m是2-4； Y是不存在或O；Ar是苯基。

4、权利要求3的方法，其中结构 (I) 的单体选自丙烯酸2-苯基乙酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸3-苯基丙酯、丙烯酸3-苯氧基丙酯、丙烯酸4-苯基丁酯和丙烯酸4-苯氧基丁酯。

5、权利要求1的方法，其中该组件材料的玻璃化转变温度不高于25°C



以及伸长率至少为150%。

6、权利要求1的方法，其中该组件材料中的结构(I)单体总量至少为50% (重量)。

7、权利要求6的方法，其中该组件材料中的结构(I)单体总量至少为70% (重量)。

8、权利要求1的方法，其中该组件材料中的结构(I)单体总量至少为80% (重量)。

9、权利要求6的方法，其中该组件成型混合物还包括一或多种附加组件成型单体，选自丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯；丙烯酸 C_1-C_8 环烷基酯；N-烷基丙烯酰胺，其中烷基为 C_1-C_4 烷基；丙烯酸苯氧基烷基酯，其中烷基为 C_1-C_8 ；丙烯酸甘油酯；聚环氧乙烷单丙烯酸酯和二丙烯酸酯；丙烯酸2-羟乙酯；甲基丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯；甲基丙烯酸 C_1-C_8 环烷基酯；N-烷基甲基丙烯酰胺 (其中烷基 = C_1-C_4)；甲基丙烯酸苯氧基烷基酯 (其中烷基 = C_1-C_8)；甲基丙烯酸甘油酯；聚环氧乙烷单甲基丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸2-羟乙酯；和N-乙烯基吡咯烷酮。

10、权利要求10的方法，其中附加组件成型单体的总量为45% (重量) 或低于45% (重量)。

11、权利要求1的方法，其中苯甲酰基膦化氧引发剂选自2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基膦化氧；二(2, 6-二氯苯甲酰基)-4-N-丙基苯基膦化氧；和二(2, 6-二氯苯甲酰基)-4-N-丁基苯基膦化氧。

12、权利要求11的方法，其中苯甲酰基膦化氧引发剂是2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基膦化氧。

13、权利要求1的方法，其中苯甲酰基膦化氧引发剂用量低于约3% (重量)。

14、权利要求13的方法，其中苯甲酰基膦化氧引发剂用量为约1% (重量)。

15、权利要求1的方法，其中该组件成形混合物还包括一或多种可共聚交联单体。

16、权利要求1的方法，其中蓝光源强度为约1-40 mW/cm^2 ，组件成



形混合物受藍光源作用的时间约5分钟-4小时。

17、权利要求1的方法，其中藍光源强度为约 $10-15 \text{ mW/cm}^2$ 。

18、权利要求1的方法，其中组件成形混合物包括丙烯酸2-苯乙酯和甲基丙烯酸2-苯乙酯。

19、权利要求1的方法，其中组件成形混合物包括丙烯酸2-苯乙酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯。

20、权利要求1的方法，其中组件成形混合物包括丙烯酸苯氧基乙酯和丙烯酸N-己酯。



说明书

制备用于眼科的高折光指数 可弯曲丙烯酸类组件材料的方法

技术领域

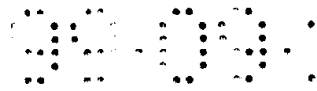
本发明涉及眼科可光聚合丙烯酸类组件材料领域。特别是，本发明涉及用苯甲酰基磷化氧引发剂在蓝光中固化的眼科用可弯曲丙烯酸类组件材料。

技术背景

用于眼科组件材料的两种最常用的聚合引发剂是热引发剂和光引发剂。典型的热引发剂，包括自由基引发剂如过氧化物，由于加热而引发聚合反应。在某些情况下，固化分为两个或三个温度阶段，以使固化按照一定的温度/时间组合表进行。使用热引发剂通常需要将单体组成，在升高的温度下保持一段时间。总固化时间通常为24小时是常见的。例如见美国专利第5, 290, 892号。

与热引发剂不同，光引发剂通常具有固化时间相对较短，可以在室温下使用，不需要高温设备或专用炉具的优点。与加热相比，光引发剂在一种或多种特定波长的光作用下活化。用于眼科透镜材料的光引发剂是已有技术，例如见美国专利5, 290, 892。

已有技术中用于固化眼科透镜聚合物的最常用的光引发剂可能是紫外光敏感的光引发剂。然而，紫外光敏感的光引发剂通常不适用于含有紫外光吸收发色团的透镜材料。眼科透镜组合物中的紫外光吸收发色团会影响对紫外光敏感的光引发剂对组合物的有效固化的能力。现在，紫外线吸收发色团经常用在眼科透镜材料中，以减少或阻断射到视网膜上的紫外线。虽然已有方法在加工过程中临时“阻断”紫外光吸收发色团以防止对紫外光引发剂的影响，但是这些方法需要在组合物固化后“解除阻塞”紫外光吸收剂。紫外光发色团可以用化学或加热的方法“解除阻塞”。通常完成“解除阻塞”可以增加4-6小时的加工时



间，使用光引发剂减少的部分时间或全部时间所产生的效益都会被抵消。

除了紫外光敏感光引发剂，可见光引发剂也是已有技术。例如，美国专利第5, 224, 957号公开了用于现场制作眼内透镜的可光聚合组合物。组合物放在普通的透镜盒中(也可以用薄塑料壳代替)，然后聚合。参考组合物中90-99.99%(重量)是至少一种多官能团丙烯酸和/或甲基丙烯酸酯。适用的酸酯包括由环氧乙烷或环氧丙烷衍生制备的双酚A或二羟基聚烷氧基双酚A。

'957号专利的组合物用吸收光波长在400-500nm的光引发剂固化。适宜的引发剂包括 α -二酮类，特别是茛醌，二苯基乙二酮和菲醌，单和二酰基膦化氧。根据'957号专利，实际优选的引发剂是“例如2, 4, 6-三甲基苯甲酰二苯膦化氧和双-(2, 6-二氯苯甲酰)-4-正-丙基苯基膦化氧或双(2, 6-二氯苯甲酰)-4-正-丁基苯基膦化氧”(卷3, 12-16行)

国际专利申请公开第W096/28762号也公开了包括丙烯酸组份的可光固化组合物。组合物含有以双酚A或双酚F量计算，特定量的二(甲基)丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，尿烷甲基丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯低聚物。光引发剂可以是“任何在适宜照射下能形成自由基的光引发剂。”适宜的种类有苯偶姻醚类；苯乙酮类；二苯基乙二酮；蒽醌；苯甲酰基膦化氧(例如，2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基膦化氧)；二苯酮。特别适于在氩离子激光中应用的光引发剂包括2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基膦化氧。

发明概述

本发明涉及制备用于眼科的含有紫外光吸收发色团和苯甲酰基膦化氧光引发剂的高折光指数可弯曲丙烯酸类组件材料。这些方法包括在蓝光源作用下活化苯甲酰基膦化氧光引发剂。

其它因素，都是以本发明发现的眼科用高折光指数可弯曲丙烯酸类组件材料为基础。这种材料含有可以在蓝光源作用下有效固化的紫外光吸收剂和苯甲酰基膦化氧引发剂，2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯



基磷化氧。相对应的，茛醌虽然在蓝光中比2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基磷化氧有较强的吸收性，但是代替苯甲酰基磷化氧作引发剂时，不能使同样的眼科用组件材料有效的固化。

附图简要说明

图1是苯甲酰基磷化氧引发剂2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基磷化氧在丙烯酸2-苯基乙酯溶剂中的紫外光-可见光光谱的例子。

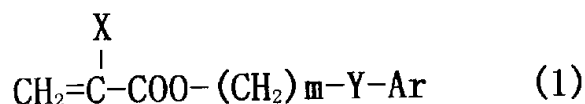
图2是 α -二酮引发剂茛醌在丙烯酸2-苯基乙酯溶剂中的紫外光-可见光光谱的例子。

图3是紫外光发色团2-(3'-甲代烯丙基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑在丙烯酸2-苯基乙酯溶剂中的紫外光-可见光光谱的例子。

本发明的详细说明和优选实施方案

此外，“高折光指数”是指在室温下用钠灯测量，折光指数为大约1.5或更高。

根据本发明，包括一种或多种具有下列式1结构的单体的用于眼科的高折光指数可弯曲丙烯酸类组件是用蓝光源和苯甲酰基磷化氧引发剂制备的。首先，制备包含苯甲酰基磷化氧引发剂，紫外光吸收剂和一种或多种具有下列式1化合物的眼科组件材料混合物。



其中 X是H或CH₃;

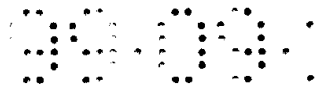
m是0-10;

Y可以没有，也可以是O, S或NR(其中R是H, CH₃, C_nH_{2n+1} (n=1-10), 异OC₃H₇, C₆H₅, 或CH₂C₆H₅)

Ar是任一种未取代的芳环或被H, CH₃, C₂H₅, 正-C₃H₇, 异-C₃H₇, OCH₃, C₆H₁₁, Cl, Br, C₆H₅或CH₂C₆H₅取代的芳环。

制备好之后，混合物置于蓝光源下足够长的时间，使仪器材料固化。

已知的如式1的单体包括(但不限于):丙烯酸-2-苯氧基乙酯, 丙烯酸2-苯硫乙酯, 丙烯酸2-苯氨乙酯, 丙烯酸苯基酯, 丙烯酸苄



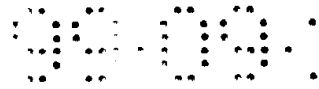
酯，丙烯酸2-苯乙酯，丙烯酸3-苯丙酯，丙烯酸4-苯丁酯，丙烯酸4-甲苯酯，丙烯酸4-甲基苄酯，丙烯酸2-2-甲基苯乙酯，丙烯酸2-3-甲基苯乙酯，丙烯酸2-4-甲基苯乙酯，及类似物，还包括它们相应的甲基丙烯酸酯。这些丙烯酸/甲基丙烯酸单体及类似物见于美国专利第5, 290, 892号，全部内容在此引为参考。

优选的式(1)单体为其中X是H；m是2-4；Y可以没有也可以是O；Ar是苯基。最优选，丙烯酸2-苯乙酯，丙烯酸2-苯氧基乙酯，丙烯酸3-苯丙酯，丙烯酸3-苯氧基丙酯，丙烯酸4-苯丁酯和丙烯酸4-苯氧基丁酯。

式1单体在本发明的眼科用高折光指数的可弯曲丙烯酸材料中的确切用量将根据式1单体的特性，所用材料中存在的其它组件成形单体的特性和想要的机械性能而变化。例如，制作可弯曲眼内透镜的聚合物，优选玻璃化温度不超过室温(如大约20-25℃)，以使透镜可以在室温下方便地弯曲或卷曲。玻璃化温度在室温下用差示扫描量热仪按照10℃/分钟的加热速率测量。此外，用于可弯曲眼内透镜的材料优选具有至少为150%的伸长率(在室温下用Instron拉力测试仪以十字头50厘米/分钟移动速度的条件测量)，以使这样的透镜必须有足够的强度而在弯曲时不出现裂纹。用于可弯曲眼内透镜时，更优选具有至少为200%伸长率的聚合物。

材料中所含含有芳族部分的单体少于约50%(重量)的材料，通常不是具有高折光指数的材料。因此，一般地，本发明的用于眼科高折光指数可弯曲丙烯酸类组件材料中含有至少50%(重量)式1单体。优选，该组件材料含有一种或多种并且总量为70%(重量)或更多，最优选，80%(重量)或更多的式1单体。

除式1单体之外，可选地在本发明组合物中还可包含其它组件成形用的单体。很多这样的眼科组件成形单体是已有技术。任何已知组件成形单体都可以使用，只要它能够与组合物中的式1单体相容，并且不会影响苯甲酰基磷化氧光引发剂在蓝光作用下固化组合物的能力。除式1单体之外，适宜的组件成形单体包括(但不限于)：丙烯酸



C₁-C₈烷基酯，丙烯酸C₁-C₈环烷基酯，N-烷基丙烯酰胺(其中烷基=C₁-C₄)，丙烯酸苯氧基烷基(其中烷基=C₁-C₈)，丙烯酸甘油酯，聚环氧乙烷单丙烯酸酯，聚环氧乙烷二丙烯酸酯，丙烯酸2-羟乙基酯和它们相应的甲基丙烯酸酯。除式1单体之外，适宜的组件成形单体还包括N-乙基吡咯烷酮。美国专利第5, 331, 073号的全部内容在此引作参考，例如含有式1单体的组件成形材料可以与适宜的组件成形单体结合。

用于本发明眼科组件成形材料中的任何其它组件成形单体用量的变化取决于式1单体的特性，可选的组件成形单体的特性，和想要的聚合眼科组件材料的机械性能。一般地，用于可弯曲眼内透镜时，本发明眼科组件材料中除式1单体之外，其它组件成形单体含量为大约45%(重量)或更少，优选大约30%(重量)或更少。

紫外光吸收发色团也用在本发明眼科组件材料中。这些发色团可以防止或阻碍紫外线对眼睛的伤害。用于眼内透镜时，紫外光吸收剂使眼内透镜的吸光程度接近眼睛本身的吸光程度。用于本发明组件材料的紫外线吸收发色团可以是任何一种能够吸收波长小于约400nm光线，而不吸收显著量可见光的化合物，并且该化合物能够与本发明材料中的组件成形单体相容。紫外线吸收化合物混合到单体混合物中，并且在单体混合物聚合时嵌入聚合物母体中。适宜的紫外线吸收化合物包括取代二苯甲酮类，如2-羟基二苯甲酮，和2-(2-羟基苯基)-苯并三唑。优选使用能够与上述仪器成形用单体共聚合的紫外线吸收化合物，以使其与聚合物母体形成共价键。这样，透过组件中的紫外线吸收化合物射到眼睛的紫外线就会最少。适宜的可共聚紫外线吸收化合物是美国专利第4, 304, 895号公开的取代2-羟基二苯甲酮和美国专利第4, 528, 311号公开的2-羟基-5-丙烯酰氧苯基-2H-苯并三唑。最优选的紫外线吸收化合物是2-(3'-甲代烯丙基-2'-羟基-5'-甲苯基)苯并三唑。

本发明组件材料中除含有组件成形单体和紫外线吸收剂，还含有光引发剂苯甲酰基磷化氧。苯甲酰基磷化氧是已有技术并且在市场上



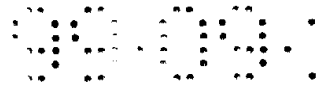
销售。苯甲酰基膦化氧引发剂的实例包括2, 4, 6-三甲基-苯甲酰基二苯基膦化氧; 双(2, 6-二氯苯甲酰)-4-N-丙基苯基膦化氧; 和双(2, 6-二氯苯甲酰)-4-N-丁基苯基膦化氧, 最优选2, 4, 6-三甲基-苯甲酰基二苯基膦化氧。工业上有BASF公司(北卡罗莱那州, Charlotte)的Lucirin[®] TPO。

本发明仪器材料中苯甲酰基膦化氧的用量取决于材料中其它成分的特性, 光的强度, 其它加工条件, 如所需的固化时间和抑制剂如氧的存在。然而, 通常苯甲酰基膦化氧引发剂的用量为大约3%或更少, 优选大约2%或更少, 最优选大约1%。

可选地本发明眼科仪器材料可以含有一种或多种可共聚交联单体。推荐使用交联单体。如果需要, 适宜的交联单体几乎包括任何含有一种以上不饱和基团的端烯不饱和化合物。适宜的交联剂包括, 如二甲基丙烯酸乙二醇酯, 二甲基丙烯酸二乙二醇酯, 二丙烯酸乙二醇酯, 丙烯酸烯丙基酯, 二甲基丙烯酸1, 3-丙二醇酯, 二甲基丙烯酸1, 6-己二醇酯, 二甲基丙烯酸1, 4-丁二醇酯, 聚环氧乙烷单丙烯酸酯, 聚环氧乙烷二丙烯酸酯及类似物。优选的交联剂是二丙烯酸1, 4-丁二醇酯(BDDA)。通常, 交联剂的用量少于大约10%(重量)或更少, 优选大约5%(重量)或更少。

吸收蓝光的化合物可选地也可包括在本发明的组件材料中。吸收蓝光的化合物例如黄色染料的用量必须不能明显影响蓝光源使苯甲酰基膦化氧引发剂活化的能力。使用吸收蓝光剂必然会增加苯甲酰基膦化氧引发剂的用量。优选, 蓝光吸收剂可与组件成型单体共聚。适宜的可聚合蓝光阻断发色团包括美国专利第5, 470, 932号中所公开的那些。

本发明组件材料的制备是按照需要的比例将组件成型单体(包括式1单体和任何其它可选择使用的组件成型单体), 紫外光吸收发色团, 和苯甲酰基膦化氧引发剂与其它适宜的成份混合。然后将混合物倒入按照眼科组件需要形状的模具中, 在蓝光作用下进行聚合反应。优选在模具中固化本发明组件材料。



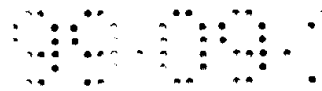
工业应用的蓝光源包括:Palatray CU蓝光设备(加州Irvine Heraeus, Kulzer公司提供), Fusion F450蓝光系统(德州Richardson, TEAMCO公司提供), 和GE 24英寸蓝色荧光灯(美国通用电器公司提供)。推荐的蓝光源是Palatray CU蓝光设备。适宜的蓝光源发射的光波范围在400-500nm, 足以活化苯甲酰基磷化氧引发剂。适宜的蓝光源也包括日光和标准的白荧光灯泡, 虽然用这些光源需要比使用发射光波在400-500nm高强度光源更长的作用时间才能完全固化。

推荐的蓝光源照射蓝光强度在大约1至大约40毫瓦/厘米², 更优选蓝光强度在大约10至15毫瓦/厘米²。如果蓝光强度太大, 会使组件材料在固化过程中收缩, 并且变黄或褪色。

本发明组件材料需要置于蓝光中进行固化的必要时间取决于多种因素, 包括组件材料成份的反应性, 被固化件的大小和质量, 所用引发剂的浓度和蓝光源的强度。一般地, 对不同的铸件, 照射时间从大约5分钟至大约4小时, 优选从大约15分钟至大约2小时。材料固化太快会影响光学性能; 交联太快会因为收缩而在交联后的聚合物内部产生应力而在应力松弛时使仪器表面扭曲。

对照射时间大约1小时或更少的情况, 装有组件材料的模具优选不要在蓝光照射后立即打开。让模具持续关闭约1小时使残余固化反应完全。

本发明制备的眼科组件材料几乎可用于任何种类的眼科透镜, 包括接触镜, 内角膜透镜和眼内透镜。本发明公开材料制造的眼科透镜可以任意设计, 但优选为能够卷曲或弯曲的眼内透镜(IOLs), 可以从相对较小的切口植入。例如IOLs的单层或多层设计是已有技术。典型的, IOL由光学层和至少一种接触层组成。光学层是起透镜的作用的部分, 接触层与光学层相连象手臂一样在眼内的适当位置固定住光学层。光学层和接触层的材料可以相同或不同。可以用传统技术使光学层与接触层相连接。在单片透镜中, 用同一片材料制造光学层和接触层。根据材料, 进行接触层切割或仿形, 从该材料生产IOL。除了眼



科透镜，本发明方法制备的材料也可用于制造其它眼科组件包括，但不限于，角膜修复和角膜植入物或环。

如果仪器例如IOL光学片层在两个聚丙烯半模中模制成型，成型和穿孔操作是很容易的。装有已固化组件材料的模具放在车床上车削出想要的形状。模具很容易固定，在去掉半模前进行穿孔作业。车削和钻孔操作在每一步之前都可以很容易地在冰箱中冷却模具/仪器至低于10℃，优选冷却至0℃以下。如果一个或两个半模过早脱落，则必须使用夹具或换用模塑材料或处理半模的表面。

本发明用下列实施例进一步说明，但不是限制本发明。

实施例

制备下表1中所示的下列混合物并将混合物转移至固化模具中：

表1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PEA							65	80						
PEMA						100	30							
MMA					100									
HEMA	99							15						
POEA									89.6		89.5	87.8		87.7
HA									10	99.65	5	10	97.8	5
NVP		75	100								5			5
苯乙烯		25		100										
EGDMA									0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
BDDA	1	1					3.2	3.2						
OMTP							1.8	1.8				1.8	1.8	1.8



PEA=丙烯酸2-苯基乙酯

PEMA=甲基丙烯酸2-苯基乙酯

MMA=甲基丙烯酸甲酯

HEMA=甲基丙烯酸2-羟乙酯

POEA=丙烯酸2-苯氧基乙酯 (通过碱性氧化铝)

HA=丙烯酸N-己酯 (通过碱性氧化铝)

NVP=N-乙烯基吡咯烷酮 (通过酸性氧化铝)

EGDMA=二甲基丙烯酸乙二醇酯

BDDA=二丙烯酸1,4-丁二醇酯

OMTP=邻甲基Tinuvin P(2-(3'-甲基烯丙基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑)

*所有的数值表示为重量份。

实施例1-14的组合物按照下面表2所给出三套数据之一固化；一种热固化体系用热引发剂Perkadox16和固化温度70℃下1小时，两种光引发剂，苝醌和Lucirin® TPO，分别使用蓝光源照射15、30和60分钟。完成固化操作后，这些模具仍保持关闭约1小时。打开模具后记录物理外观。“液体”表示样品没有表现出明显程度的固化“凝胶粘质”表示样品有一定程度固化，但仍表现为主要是液体，“凝胶”表示样品固化至松散固体，“固体”表示样品出现彻底或完全的固化。

每个样品的物理外观被记录后，将评定为“固体”的样品在丙酮中萃取。该样品称重（初始重量）后放入热（接近沸点）丙酮中两小时，然后在空气循环烘箱中干燥2小时。干燥后，样品再被称重（最后重量）。可萃取物的百分含量计算如下， $(\text{初始重量} - \text{最后重量}) / (\text{初始重量}) \times 100$ 。对评为“液体”的样品不测量重量；这些样品的%可萃取物估计是100%。对评为“凝胶粘质”或“凝胶”的样品不测重量；这些样品的%可萃取物估计是>95%。表中每一个样品的物理外观和可萃取物含量示于以下表2中。

表2

固化数据	1小时/70°C恒温箱	15/30/60分14mW/cm ² 蓝光	15/30/60分14mW/cm ² 蓝光				
引发剂(浓度)	Perkadox-16(1%)	dl-苜醌(0.5%)	Lucirin [®] TPO(0.5%)				
实施例#	固化结果						
1	固体	凝胶粘质/凝胶粘质/固体	固体/固体/固体				
2	液体	液体/液体/液体	液体/液体/液体				
3	液体	凝胶/凝胶/凝胶	固体/固体/固体				
4	液体	液体/液体/液体	液体/液体/液体				
5	固体	液体/液体/液体	液体/液体/液体				
6	固体	液体/液体/凝胶	固体/固体/固体				
7	固体	固体/固体/固体	固体/固体/固体				
8	固体	凝胶/凝胶/固体	固体/固体/固体				
9	固体	固体/固体/固体	固体/固体/固体				
10	固体	凝胶/凝胶/凝胶	凝胶/凝胶/凝胶				
11	固体	固体/固体/固体	固体/固体/固体				
12	固体	固体/固体/固体	固体/固体/固体				
13	固体	液体/液体/液体	凝胶/凝胶/凝胶				
14	固体	固体/固体/固体	固体/固体/固体				
实施例#	%丙酮可萃取物						
1	<1	>95	>95	3.0	<1	<1	<1
2	100	100	100	100	100	100	100
3	100	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	100	100	100	100	100	100	100
5	8.0	100	100	100	100	100	100
6	0.9	100	100	ND	19.9	10.7	12.1
7	8.5	ND	ND	18.8	3.2	1.9	1.9
8	6.7	>95	>95	8.8	3.9	2.2	2.1
9	8.6	6.2	6.6	6.4	4.4	5.5	3.8
10	9.2	>95	>95	>95	>95	>95	>95
11	7.5	6.8	5.5	5.3	4.4	3.9	4.1
12	20.4	48.3	22.2	11.8	6.1	5.9	5.9
13	13.2	100	100	100	>95	>95	>95
14	21.5	46.1	35.1	33.4	7.3	6.8	7.1

参考存在于样品中的组件行成形单体的类型讨论表2结果:

a) 基于(甲基)丙烯酸芳基酯的聚合物(实施例6—9, 11, 12和14)当样品缺少紫外线吸收剂(实施例9和11)时, 它们均同样在蓝光引



发剂，苝醌 (“CQ”)或Lucirin® TPO (“TPO”)存在下固化，只是TPO—固化的样品显出稍低的可萃取性。比较起来，当样品含有紫外线吸收剂时（实施例6—8，12和14），CQ引发剂的结果差得多，在所有这些情况用CQ固化的样品比用TPO固化的样品的可萃取物量明显较高。

b) 基于（甲基）丙烯酸烷基酯的聚合物（实施例5，10和13）：

当使用热引发剂时，虽然实施例5，10和13的样品都有一定程度的固化，但当用CQ或TPO作引发剂时，所有这些样品固化极差。不管存在或不存在UV吸收剂，在这些样品中CQ和TPO的性能一样很差。

c) 甲基丙烯酸羟烷基酯聚合物（实施例1）：

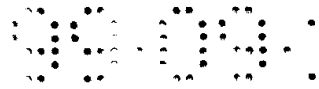
TPO引发的体系甚至在最短曝光时间（15分钟）之后也能极好地固化，而CQ引发的体系直到曝光一小时还不能良好固化，并且就是这种曝光，其可萃取物量也比在最短时间内曝光的TPO固化体系的可萃取物量高3倍。一般甲基丙烯酸2-羟乙酯（HEMA）被快速固化，而CQ引发的体系仍只是缓慢固化。

d) 乙烯基单体（实施例2—4）

苯乙烯（实施例4）和NVP/苯乙烯样品（实施例2）用任何引发剂都不能良好固化。NVP样品（实施例3）用CQ时固化差，而用TPO时固化好。但是，当用丙酮萃取时NVP样品明显溶解。断定这一结果可由聚乙烯基吡咯烷酮的非交联性做出解释。

用TPO获得的这个优异结果考虑以下事实是意外的，就是在蓝光范围内CQ比TPO有较大的光吸收能力（见图1和2）并且预期有较高的活性。另外参考图3，该图表现出在实施例中使用的紫外线吸收剂的UV-可见光谱范围。在紫外线吸收剂存在下TPO给出的结果优于CQ，这是意外的。UV-发色团（oMTP）的吸收频谱和CQ是较好分离的（对比图2和3），反之，在oMTP和TPO化合物之间出现频谱叠加（对比图1和3），因此，UV-发色团可能预见将对被光源活化的TPO的性能产生明显影响，CQ则不然。实际观察则是相反的结果（对比实施例9和11，5实施例12和14）。

测试固化时间和辐射通量对实施例7的组合物可萃取物量和机械



性能的影响。就一切情况而论，光引发剂的浓度都是0.4%。因为在CQ引发剂较大的浓度时，观察到变色（泛黄），而要对光引发剂的含量做出选择。结果示于下表3。

表3

灯*/固化 时间	%可萃取物		%AU**	10L/样片 Tg	应力 psi	%应变	模量 psi
	CQ	TPO					
GE-15分	~100	10.7	51.1	12.2/12.7	878	629	224
GE-30分	~100	2.9	44.9	12.3/12.2	979	618	229
GE-60分	~100	1.8	45.1	12.8/12.2	1014	611	266
CU-15分	~100	4.3	46.6	11.8	908	657	232
CU-30分	~100	1.9	46.6	11.8	975	654	250
CU-60分	40.6	1.5	45.6	12.9	1077	676	269
CU-120分	10.4	—	—	—	—	—	—

*灯：GE=GE20瓦/24” 蓝荧光灯；CU= Heraeus Kulzer Palatray
CU蓝光灯

*AU=吸收丙酮的重量百分比：样片置于丙酮中过夜（室温），然后样片干燥并以WR-129Mettler标度在15秒之内称重。

为了评价TPO和CQ引发剂的相对活性，实施例#7中每一引发剂的用量范围为0.4%（重量）。选择0.4%浓度的引发剂是由于使用过高含量CQ会造成有颜色产生以及可萃取物量增加等缺点；文献中记载的CQ用量范围一般为0.1%—0.5%。使用两种射线通量：3和14mW/cm²。3mW/cm²强度由GE20瓦蓝色荧光灯产生；14mW/cm²强度由PalatrayCU蓝色光源部件产生。测试出丙酮可萃取物含量和机械性能为通量和固化时间的函数关系。基于可萃取物含量计，要达到与使用TPO时相同的可萃取物含量，CQ需要比其长37倍的时间（即TPO为15分钟/3mW=CQ为120分钟/14mW/cm²）。14mW/cm²下CQ引发单体60分钟后仍有40%



以上的可萃取物量。另一方面，TPO引发体系在 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 条件下照射不到30分钟后，几乎达到了最佳可萃取物含量值（ $<5\%$ ）。这些结果考虑到CQ在蓝光光谱区域具有更高的吸收作用这一事实则更出人意料。

现已对本发明做了完整的说明，应知道，在不背离本发明精神或主要特征的前提下可以其它具体形式或改动实施本发明。因此，在所有方面应认为上述实施方案是为了说明而不是对本发明的限制。本发明的范围仅由所附权利要求书做出定义而不能以以上说明所代替。所有在权利要求书等效含义和范围内产生的变化都视为在其范围之内。

99094

说明书附图

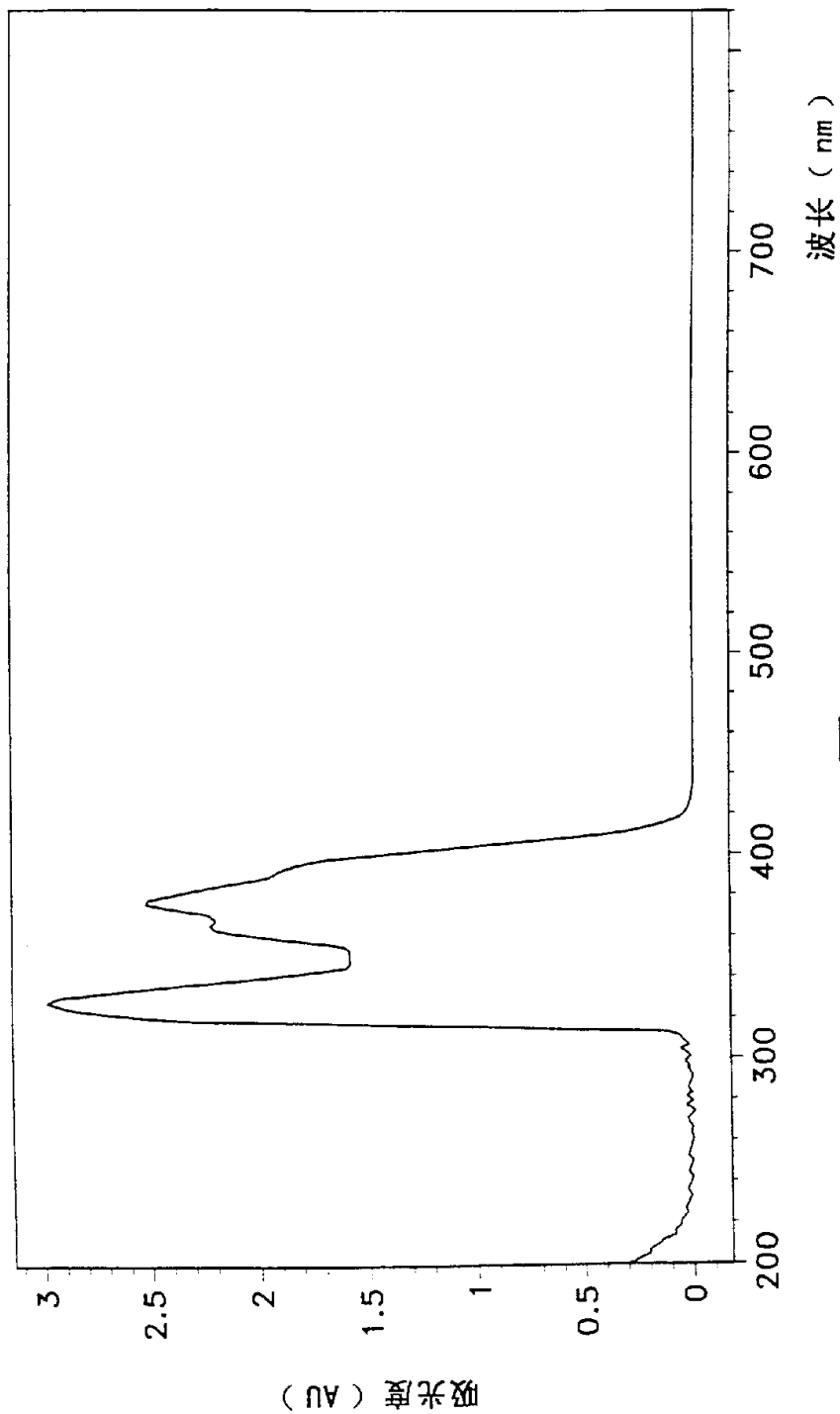


图 1

0001

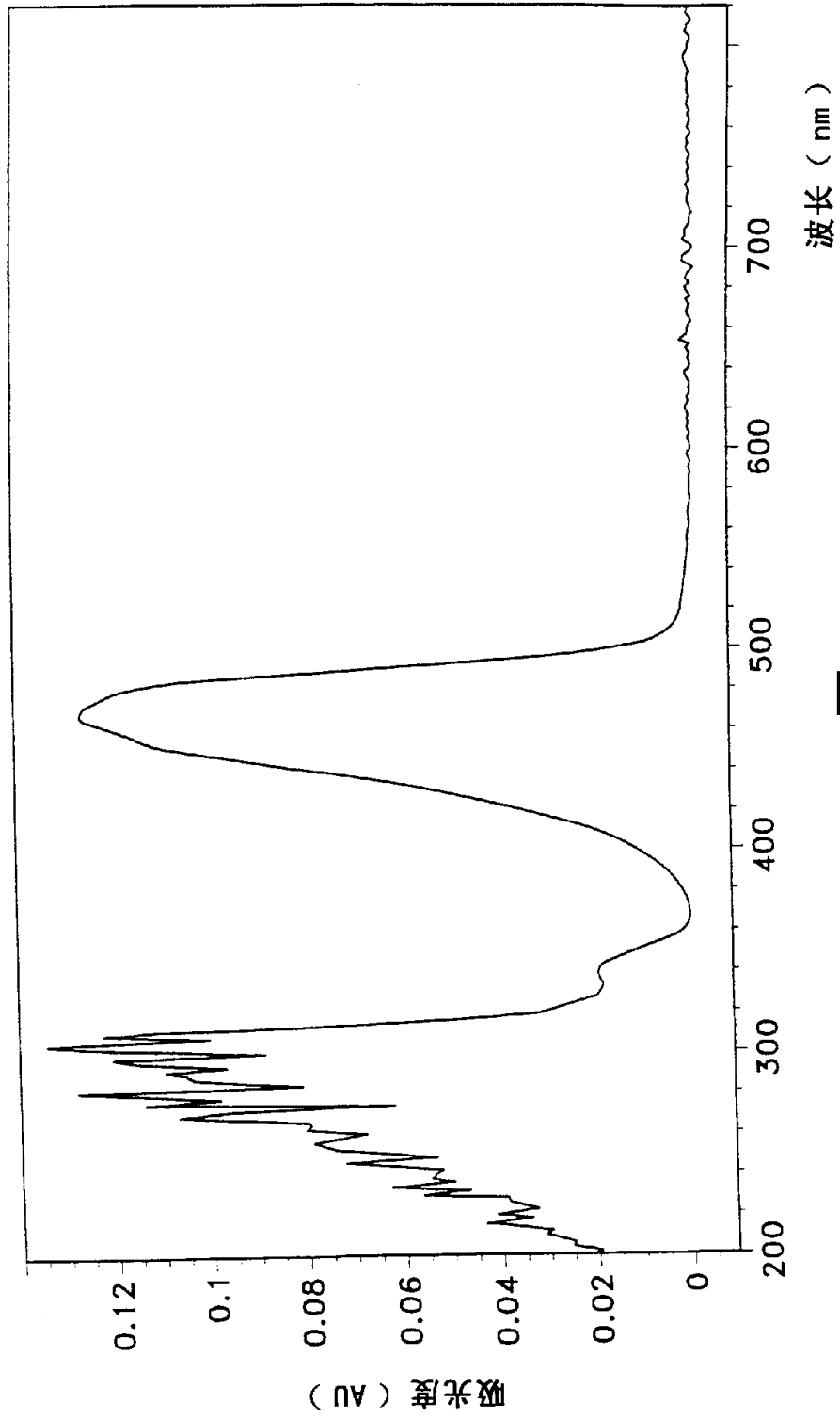


图 2

0001

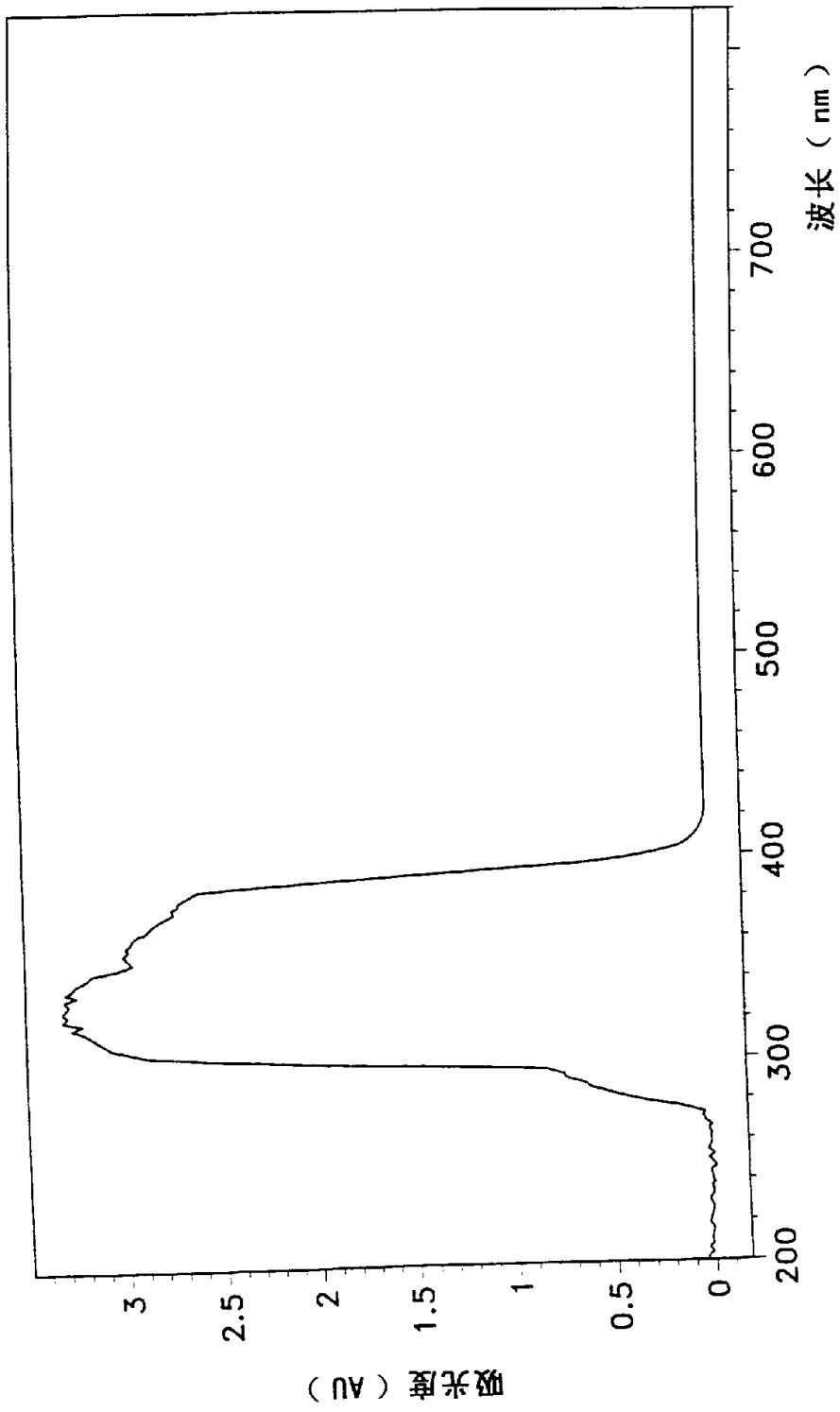


图 3