



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166340 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201980079720.2

(22) 申请日 2019.09.30

(30) 优先权数据

1859125 2018.10.02 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.06.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2019/052303 2019.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/070423 FR 2020.04.09

(71) 申请人 眼科公司

地址 法国维勒潘特

申请人 上阿尔萨斯大学

(72) 发明人 让-弗朗索瓦·斯顿博

罗曼·贾古

让-弗朗索瓦·吕米尼

索菲·比思塔卡 范尼·考姆斯

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有

限公司 11270

代理人 张铮铮 浦彩华

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

(54) 发明名称

水凝胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及可交联的组合物,包括:A)至少一种可聚合单体或可聚合单体的混合物或可聚合单体和可聚合大分子单体的混合物,带有至少一个丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团;B)平均具有超过1个羟基的至少一种多元醇,选自:低聚甘油,线性、支化和超支化聚甘油,或超支化聚甘油和选自低聚甘油和线性、支化和超支化聚甘油的多元醇的混合物,所述羟基被带有丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的基团所官能化;C)能够通过热、氧化还原或光化学途径引发聚合的自由基引发剂或自由基引发剂的混合物;和D)任选地至少一种添加剂,选自抗氧化剂,物化性能调节剂,促进、调节和/或控制透氧性的试剂,增塑剂,润湿剂,润滑剂,粘度调节剂,增容剂,着色剂,滤光剂,抗菌剂,治疗剂和抗细菌生物膜

剂。本发明还涉及能够形成水凝胶聚合物的已交联的组合物,水凝胶,制备已交联的组合物的方法,和能够通过该方法获得的制品。

权利要求书5页 说明书21页

1. 一种可交联的组合物,包括:

A) 带有至少一个丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的至少一种可聚合单体或可聚合单体的混合物或单体和可聚合大分子单体的混合物;

B) 平均具有超过1个羟基的至少一种多元醇,选自:低聚甘油,线性、支化和超支化聚甘油,或超支化聚甘油与选自低聚甘油和线性、支化和超支化聚甘油的多元醇的混合物;所述羟基被带有丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的基团所官能化;

C) 能够通过热、氧化还原或光化学途径引发聚合的自由基引发剂或自由基引发剂的混合物;和

D) 任选地,至少一种添加剂,选自抗氧化剂,物化性能调节剂,促进、调节和/或控制透氧性的试剂,增塑剂,润湿剂,润滑剂,粘度调节剂,增容剂,着色剂,滤光剂,抗菌剂,治疗剂和抗细菌生物膜剂。

2. 一种能够形成水凝胶聚合物的已交联的组合物,所述已交联的组合物由以下项的交联来得到:

A) 带有至少一个丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的至少一种可聚合单体或可聚合单体的混合物或单体和可聚合大分子单体的混合物;

B) 平均具有超过1个羟基的至少一种多元醇,选自:低聚甘油,线性、支化和超支化聚甘油,或超支化聚甘油和选自低聚甘油和线性、支化和超支化聚甘油的多元醇的混合物;所述羟基被带有丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的基团所官能化;

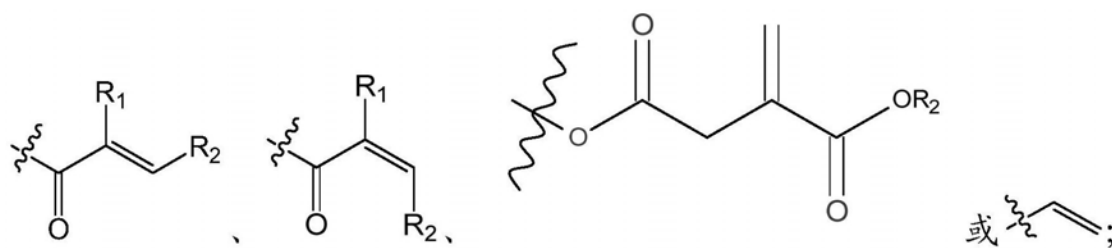
C) 能够通过热、氧化还原或光化学途径引发聚合的自由基引发剂或自由基引发剂的混合物;和

D) 任选地至少一种添加剂;所述至少一种添加剂选自:抗氧化剂;物化性能,例如杨氏模量、断裂伸长率和断裂应力的调节剂;用于促进、调节和/或控制透氧性的试剂;增塑剂;润湿剂;润滑剂;降粘剂;增容剂;着色剂;滤光剂;抗菌剂;治疗剂和抗细菌生物膜的试剂。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,官能化的超支化聚甘油由分子量为546g/mol至100000g/mol的超支化聚甘油来获得,并且具有0.3至1.0的支化度(DB)。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述超支化聚甘油是支化度在0.3至1.0之间的树枝化聚甘油或超支化聚甘油,或超支化聚甘油和低聚甘油的混合物或超支化聚甘油和线性聚甘油的混合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其中,官能化的超支化聚甘油中的可聚合C=C官能团选自丙烯酸类基团、甲基丙烯酸类基团、马来酸类基团、富马酸类基团、衣康酸类基团、柠康酸类基团或以下结构的乙烯基:



其中,  $\text{R}_1$  代表H或甲基;  $\text{R}_2$  代表氢、直链或支链  $\text{C}_{1-6}$  烷基或  $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_{2A}$ , 其中,  $\text{R}_{2A}$  代表H或任选被一个或多个羟基取代的直链或支链  $\text{C}_{1-6}$  烷基;  $\text{R}_3$  代表H、直链或支链  $\text{C}_{1-20}$  烷基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物, 其中, 在组分B) 中, 丙烯酸类或甲基丙烯酸类的可聚合  $\text{C}=\text{C}$  官能团选自: 丙烯酸; 甲基丙烯酸; (甲基) 丙烯酸烷基酯及其衍生物, 例如, 2-羟乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA), 2-羟乙基丙烯酸酯 (HEA), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酰胺, N,N-二甲基-二丙酮丙烯酰胺, 2-磷酸酰氧基乙基甲基丙烯酸酯, 单-、二-、三-、四-、五聚乙二醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N-二甲胺, N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N,N-三甲胺, N-(3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基)-N,N-二甲胺, N-甲基丙烯酰胺, 3-羟丙基甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸丙酯, 丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸戊酯, 甲基丙烯酸戊酯, N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基) 丙烯酰胺, 2-乙基-2-(羟基-甲基)-1,3-丙二醇三甲基丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酸丁酯, 2-羟丁基甲基丙烯酸酯, 3-羟基-2-萘基甲基丙烯酸酯, N-(甲酰基甲基) 丙烯酰胺, 2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯, 4-叔丁基-2-羟基环己基甲基丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯、丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯的(甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯, 和选自4-[(a)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯) 和4-[(a)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯) 的化合物。

7. 根据权利要求6所述的组合物, 其中, 所述可聚合  $\text{C}=\text{C}$  官能团是(甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯。

8. 根据权利要求7所述的组合物, 其中, 所述(甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯选自甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯和丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯或它们的混合物。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物, 其中, 组分A) 选自:

丙烯酸或甲基丙烯酸以及(甲基) 丙烯酸烷基酯及其衍生物, 例如, 2-羟乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA), 2-羟乙基丙烯酸酯 (HEA), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 甲基丙烯酰胺, N,N-二甲基-二丙酮丙烯酰胺, 2-磷酸酰氧基乙基甲基丙烯酸酯, 单-、二-、三-、四-、五-聚乙二醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N-二甲胺, N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N,N-三甲胺, N-(3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基)-N,N-二甲胺, N-甲基丙烯酰胺, 3-羟丙基-甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸丙酯, 丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸戊酯, 甲基丙烯酸戊酯, N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基) 丙烯酰胺, 2-乙基-2-(羟基-甲基)-1,3-丙二醇三甲基丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酸丁酯, 2-羟丁基甲基丙烯酸酯, 3-羟基-2-萘基甲基丙烯酸酯, N-(甲酰基甲基) 丙烯酰胺, 2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯, 4-叔丁基-2-羟基环己基甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸-2-异氰酸酯乙基酯、丙烯酸-2-异氰基乙基酯的(甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯, 4-[(a)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯) 或4-[(a)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯);

马来酸类和富马酸类单体；例如马来酸、马来酸酐、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的马来酸酯，以及富马酸、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的富马酸酯；

衣康酸类单体；例如衣康酸、衣康酸酐、衣康酸二甲酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的衣康酸酯；

柠康酸类单体；例如柠康酸、柠康酸酐、柠康酸二甲酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的柠康酸酯；

可含有硅氧烷或硅烷官能团的(甲基)丙烯酸类单体；例如，三(三甲基硅氧基)硅基丙基甲基丙烯酸酯，二(三甲基硅氧基)甲基硅基丙基甲基丙烯酸酯，五甲基二硅氧烷丙基甲基丙烯酸酯，三(三甲基硅氧基)硅基丙氧基乙基甲基丙烯酸酯，三(三甲基硅氧基)硅基丙基甲基丙烯酸酯，三(三甲基硅氧基)硅基丙基甘油甲基丙烯酸酯，苯基四甲基-二硅氧烷基乙基丙烯酸酯，3-甲基丙烯酰氧基丙基双(三甲基硅氧基)甲基硅烷，甲基-二(三甲基硅氧基)甲基丙烯酰氧基甲基硅烷，(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基双(三甲基硅氧基)甲基硅烷，3-丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷，3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷，3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲基乙氧基硅烷，3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基双(三甲基硅氧基)甲基硅烷，三三甲基硅氧基硅基丙基甲基丙烯酸酯，双(甲基丙烯酰氧基丙基)四甲基二硅氧烷，丙烯酰氧基甲基三甲基硅烷，对-(叔丁基二甲基硅氧基)苯乙烯，1,3-双(3-甲基丙烯酰氧基丙基)四(三甲基硅氧基)二硅氧烷，3-三甲基硅基炔丙基甲基丙烯酸酯，3-(三甲氧基硅基)丙基丙烯酸酯，

可含有硅氧烷或硅烷官能团的乙烯基类单体；例如，乙烯基(氯甲基)二甲氧基硅烷，乙烯基乙氧基硅烷-丙基乙氧基硅氧烷，乙烯基三(1-甲氧基-2-丙氧基)硅烷，乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三异丙氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基三氯硅烷，乙烯基三叔丁氧基硅烷，o-(乙烯基氧基丁基)-n-三乙氧基硅基丙基氨基甲酸酯，乙烯基甲基二甲氧基硅烷，乙烯基甲基二乙氧基硅烷，乙烯基二甲基乙氧基硅烷，3-[三(三甲基硅氧基)硅基]丙基乙烯基氨基甲酸酯，三乙氧基硅基丙基马来酸或1,3,5-三乙烯基-1,1,3,5,5-五甲基三硅氧烷；

氟化的丙烯酸和甲基丙烯酸类单体；例如，二氢全氟辛基丙烯酸酯，1,1-二氢全氟丁基丙烯酸酯，三氢全氟烷基丙烯酸酯，四氢全氟烷基丙烯酸酯，三(三甲基硅基氧基)丙基甲基丙烯酸酯，全氟己基乙基硫代羰基氨基乙基甲基丙烯酸酯，三氟乙基甲基丙烯酸酯，六氟异丙基甲基丙烯酸酯，六氟丁基甲基丙烯酸酯，三氟乙基甲基丙烯酸酯；

有机硅烷预聚物化合物；例如， $\alpha$ ,  $\omega$ -双甲基丙烯酰氧基-丙基聚二甲基硅氧烷，乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷，乙烯基封端的二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物，乙烯基封端的三氟丙基甲基硅氧烷共聚物，乙烯基封端的二乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物，乙烯基封端的乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物，乙烯基封端的乙烯基-硅氧烷共聚物，三(聚二甲基硅氧基)硅基丙基甲基丙烯酸酯，聚硅氧烷基(甲基)丙烯酸酯，聚二甲基硅氧烷封端的甲基丙烯酰氧基丙基，1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，2-(二乙烯基甲基硅基)乙基三乙氧基硅烷或1,3-二乙烯基-1,3-二苯基-1,3-二甲基二硅烷；

氟化的/硅烷或氯化的/硅烷混合的化合物；例如，氟甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷，3-丙烯酰氧基丙基甲基二氯硅烷，3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷，3-甲基丙烯酰

氧基丙基三氯硅烷;

硅烷/异氰酸酯化合物,例如,3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷;和

乙烯基类单体;例如,N-乙烯基内酰胺,如N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),N-乙烯基-N-甲基乙酰胺(VMA),N-乙烯基-N-乙基乙酰胺,N-乙烯基-N-乙基甲酰胺,N-乙烯基甲酰胺,N-2-羟乙基乙烯基氨基甲酸酯,N-羧基-丙氨酸N-乙烯基酯,优选 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (N-乙烯基-N-甲基乙酰胺(VMA))。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合物,其中,所述引发剂是至少一种UV引发剂、热引发剂和/或氧化还原引发剂,选自以下:

选自包括以下项的组的光化学引发剂:2-羟基-4-丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮,2-羟基-4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基)丙氧基二苯甲酮;二苯甲酮,苯乙酮,乙酰苯酮,甲基乙基酮,苯戊酮,苯己酮,C-苯基苯丁酮,对吗啉对苯丙酮,二苯并环庚酮,4-吗啉二苯甲酮,4-吗啉脱氧安息香,对二乙酰基苯,4-氨基二苯甲酮,对甲氧基苯乙酮,3-甲基蒽醌,叔丁基蒽醌,蒽醌的酯,苯甲醛,9-乙酰基菲,2-乙酰基菲,10-硫杂蒽酮,3-乙酰基菲,3-乙酰基吡啶,9-芴酮,1-茛酮,1,3,4-三乙酰基苯,9-噻吨酮,9-咕吨酮,2,4-二甲基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,2,4-二异丙基噻吨酮,2,4-二氯噻吨酮,苯甲酸,苯甲酸异丁基醚,苯甲酸四氢吡喃醚,苯甲酸甲醚,苯甲酸乙醚,苯甲酸丁醚,苯甲酸异丙醚,氯咕吨酮,7-H-苯甲酸甲醚,苯并[de]蒽-7-酮,1-萘甲醛,4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮,4-苯基二苯甲酮,4-氯二苯甲酮,4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮,1-萘乙酮,2-萘乙酮,1-苯甲酰基环己烷-1-醇,2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮,2,2-二甲氧基-2-苯乙酮,2,2-二乙氧基-2-苯乙酮,1,1-二氯苯乙酮、1-羟基苯乙酮,苯乙酮二甲基缩醛,邻甲氧基二苯甲酮,三苯基膦,三邻甲苯基膦,苯并[a]蒽-7,12-二酮,2,2-二乙氧基苯乙酮,例如苄基二甲基缩醛的苄基缩醛,2-甲基-1-4-(甲硫基)苯基-2-吗啉丙烷-1-酮,如2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌的蒽醌,2,3-丁二酮;

选自包括以下项的组的光引发剂:苯乙醛酸的酯,以及其与另外一种苯乙醛酸的酯的组合或者与诸如苯甲酸或胺的光聚合促进剂的组合;

选自包括以下项的组的热引发剂:2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈),2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈),过硫酸钾,过氧化二苯甲酰,过氧化环己酮,过氧化二叔丁酯,乙酰基过氧化环己基磺酰,二异丙基过碳酸酯,过氧化叔丁酯或苯频哪醇,过氧化二叔丁基,过氧化氢异丙苯,二异丙苯过氧化物,叔丁基过苯甲酸酯,以及例如2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基和4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基的羟基化N-氧化物胺;

选自包括以下项的组的氧化还原引发剂体系:氧化剂,例如AIBN;过氧化物,例如,过氧化氢,过氧化苯甲酰,叔丁基过氧化氢,对甲苯过氧化氢,过硫酸铵,过硫酸钠,过硫酸钾;还原剂,例如抗坏血酸,亚硫酸氢钠,N,N,N',N'-四甲基乙二胺甲醛,亚硫酸钠, $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{CO}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 金属盐,例如亚硫酸铁;以及N,N-二烷基苯胺,例如N,N-二甲基对甲苯胺。

11. 一种水凝胶:

所述水凝胶能够通过使根据权利要求2至10中任一项或权利要求中任一项所述的已交联的组合物在水或水性溶液水合/溶胀来得到;或,

通过在水可混溶的质子溶剂或非质子溶剂的存在下,使根据权利要求1或权利要求3至10中任一项所述的可交联的组合物聚合,然后用过量的水或水性溶液替换溶剂来得到;或

通过在水或水性溶液的存在下,使权利要求1或权利要求3至10中任一项所述的可交联的组合物聚合来得到。

12. 一种用于制备根据权利要求2所述的已交联的组合物方法,所述方法为在存在或不存在质子溶剂的情况下,优选在不存在溶剂的情况下,使以下项发生反应:

A) 带有至少一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、柠康酸酯、苯乙烯或乙烯基型的可聚合C=C官能团的至少一种可聚合单体或可聚合单体的混合物或单体与可聚合大分子单体的混合物;

B) 平均具有超过1个羟基的至少一种多元醇,选自:低聚甘油,线性、支化和超支化聚甘油,或超支化聚甘油与选自低聚甘油和线性、支化和超支化聚甘油的多元醇的混合物;所述羟基被带有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、柠康酸酯、苯乙烯或乙烯基类型的可聚合C=C官能团的基团所官能化;

C) 能够通过热、氧化还原或光化学途径引发聚合的自由基引发剂或自由基引发剂的混合物;和

D) 任选地,至少一种添加剂,选自抗氧化剂,调节物化性能如杨氏模量、断裂伸长率和断裂应力的试剂,透氧促进剂,增塑剂,润湿剂,润滑剂,粘度调节剂,增容剂,着色剂,滤光剂,抗菌剂,治疗剂和抗细菌生物膜的试剂。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,官能化的超支化聚甘油以组分A)至D)总重量的0.1重量%至99.99重量%的比例存在,或者其中,所述引发剂以组分A)至D)总重量的0.02重量%至5重量%的比例存在。

14. 根据权利要求12或13所述的方法,所述方法进一步包括使已交联的组合物成型的步骤。

15. 一种根据权利要求12至14中任一项所述的方法能够获得的制品。

16. 根据权利要求15所述的制品,所述制品选自隐形镜片或人工晶状体、贴片、植入物或敷料。

17. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物或水凝胶用于制造医疗器材的用途,或作为感兴趣的化合物载体的用途,或者生物医学、化妆品或健康相关的应用,所述感兴趣的化合物选自治疗活性成分、维生素、营养物、去污剂或润滑剂。

18. 超支化聚甘油作为用于制造隐形镜片或人工晶状体的交联剂、共聚单体或主要单体的用途,所述超支化聚甘油包含平均超过1个被可聚合C=C官能团的基团,优选至少2个被可聚合C=C官能团的羟基。

## 水凝胶组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可交联的组合物和已交联的组合物,以及从已交联的组合物开始能够获得的水凝胶。

[0002] 本发明在生物相容性材料领域,特别是在隐形眼镜领域中发现了工业应用。

[0003] 在下面的描述中,方括号([ ])中的参考文献涉及文本末尾给出的参考文献列表。

### 背景技术

[0004] 佩戴在眼睛上的隐形眼镜,用于矫正视力缺陷,例如,近视、散光或远视。然而,人眼需要保持一定水平的水合作用(hydration)和氧气循环。因此,与眼睛接触的镜片必须满足一定的要求,包括但不限于良好的氧气渗透性、良好的舒适性、良好的保水性或亲水性。

[0005] 隐形眼镜可以分为两类:硬性隐形眼镜;以及,软性隐形眼镜,例如水凝胶镜片或硅酮水凝胶(Silicone hydrogel)镜片。

[0006] 水凝胶是一种水合化的交联聚合物体系,其含有处于平衡状态的水量。水凝胶通常可渗透氧气且是生物相容,这使得其成为生产生物医学器材,特别是隐形镜片或人工晶状体的优选材料。水凝胶软性镜片通常由有限数量的基础单体制成。选择哪种基础单体将取决于镜片制造商希望提升的最终性能:

- [0007] • 随水含量或硅酮含量的增加,更好的透氧性,
- [0008] • 更好的抗脂质沉积性,特别是抗蛋白质沉积性,
- [0009] • 随着水含量的增加,更好的抗脱水性。

[0010] 通常,在聚合物隐形镜片的生产中,使镜片前体的可聚合组合物聚合以形成隐形镜片产品,然后对该产品进行处理以形成水合隐形眼镜片。例如,镜片可以通过成型技术制备,该技术为将可聚合的前体组合物放入所需形状的模具中,在该模具中,可聚合组合物聚合而形成隐形镜片。聚合可以通过将由可聚合前体组成的可聚合树脂暴露于紫外光或热来进行。在镜片前体组合物聚合后,使其与模具部件分开,并从模具中移出聚合的隐形镜片,即从模具部件中吊出或取出聚合的隐形镜片。

[0011] 传统的水凝胶隐形镜片通常是镜片前体组合物的聚合产物,该前体组合物包含亲水性单体,例如2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)、甲基丙烯酸(MAA)和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),其还可包含用于改善某些性能(例如,保水性和机械性能)的非反应性添加剂,例如,聚乙烯醇或聚(乙烯醇)(PVA)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和聚乙二醇(PEG)及它们的组合。前体组合物通常还包含一种或多种催化剂和交联剂。

[0012] 最近,为了进一步增加透氧性,已经开发了新一代聚合物。这些材料基于官能化有硅氧烷基团的(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯单体与亲水性共聚单体(例如,HEMA)的共合作用。从这些材料开始生产的镜片最初设计用于能够长期使用,以可以连续佩戴15到30天,每天24小时。尽管已经成功地增加了透氧性,但这些新材料仍然有局限性,例如,粘附性,或脂质和蛋白质的沉积以及干燥,这些降低了眼睛的舒适性。

[0013] 因此,需要真正克服现有技术的缺点、缺陷和障碍的新材料,该新材料特别在透氧

性、含水量、失水量、杨氏模量、离子渗透性、拉伸强度、断裂伸长率、摩擦系数和表面粗糙度方面具有特别有益的性能。

## 发明内容

[0014] 经过广泛的研究后,申请人成功地开发了一种满足上述需求的新材料,因此,其特别适用于制造隐形镜片。

[0015] 令人惊讶的是,申请人成功地制备了透明水凝胶,该水凝胶能够在水性介质中溶胀,具有良好的耐干性,并且相对于现有材料,显示出非常有利的性质,申请人尤其利用由低聚甘油或聚甘油组成的新型官能化的聚合物,尤其是利用线性、支化或超支化的聚甘油,或者超支化聚甘油与低聚甘油的混合物或者与线性聚甘油的混合物作为主要聚合物组分或作为次要聚合物组分。

[0016] 这些新的聚合物带来了优点,这是因为它们是高度官能化的,从而具有能够使它们用作例如交联剂和/或用作亲水性物质以及其水合状态下具有高透氧性的多种性能。

[0017] 可以想到大量的组合来使用大量的分子对聚合物进行官能团化,从而获得由作用于水凝胶的物化性质和生物性质的多种官能团组成的水凝胶材料。

[0018] 有利的是,医疗器件是生物相容的,特别是适合与眼睛接触,并且是亲水性的。该水凝胶在透氧性、含水量、失水量、杨氏模量、离子渗透性、拉伸强度、断裂伸长率、摩擦系数和表面粗糙度方面也具有特别有利的性能。

[0019] 因此,本发明首先涉及一种可交联的组合物,该可交联的组合物包括以下组分或由以下组分组成:

[0020] A) 带有至少一个丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的至少一种可聚合单体或可聚合单体的混合物或者单体与可聚合大分子单体的混合物;

[0021] B) 平均具有超过1个羟基的至少一种多元醇,选自:低聚甘油,线性、支化和超支化聚甘油,超支化聚甘油与选自低聚甘油的多元醇和线性、支化和超支化聚甘油的多元醇的混合物;所述羟基被带有丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的基团所官能化;

[0022] C) 能够通过热、氧化还原或光化学途径引发聚合的自由基引发剂或自由基引发剂的混合物;和

[0023] D) 任选地,至少一种添加剂,选自抗氧化剂,物化性能(例如,杨氏模量、断裂伸长率和断裂应力)调节剂,用于促进、调节和/或控制透氧性的试剂,增塑剂,润湿剂(例如,PVP、PVA和PEG),润滑剂(例如,透明质酸),粘度调节剂,增容剂,着色剂,滤光剂,抗菌剂,治疗剂和抗细菌生物膜的试剂。

[0024] 关于组分A),在本发明的意义上,“可聚合单体”是指可具有至少一个可聚合反应性端基官能团的任何单体。它可以是单种单体,或不同单体的混合物,例如,2种不同类型的单体,或3种不同类型的单体,或4种不同类型的单体,或超过4种不同类型的单体。

[0025] 在本发明的意义上,“可聚合大分子单体”是指具有可聚合反应性端基官能团的任何低聚物(也被称为单遥爪大分子单体,monotelechelic macromonomers),或两个可聚合反应性端基官能团的任何低聚物(也被称为 $\alpha, \omega$ -二遥爪低聚物)或超过两个可聚合官能

团,通常是三个或四个可聚合官能团的任何低聚物。

[0026] 在单体和大分子单体的混合物的情况下,它可以是包括至少一种类型的单体和至少一种类型的大分子单体的混合物。例如,混合物中可存在1种或2种或3种或4种或4种以上的单体,以及1种或2种或3种或4种或4种以上的大分子单体。例如,它可以是包含单体HEMA (A) 且能够与官能化的超支化聚甘油 (B) 反应的混合物。

[0027] 单体与大分子单体的比例可由本领域技术人员根据待制备的水凝胶材料的所需性能进行调整。

[0028] 在组分A) 中,代表可聚合C=C官能团的烯键不饱和基团可选自丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、丙烯酰胺类或乙烯基官能团。

[0029] 组分A) 特别可以是双异官能团的。在这种情况下,它可以是例如包括1个丙烯酸类基团和1个甲基丙烯酸类基团的化合物,或上述基团的任何其它组合的化合物。

[0030] 在组分A) 中,单体或大分子单体可以包括1个或多个,例如2个或超过2个氟化、硅烷和/或硅氧烷基团。

[0031] 单体或大分子单体可以选自例如:

[0032] 丙烯酸或甲基丙烯酸以及(甲基) 丙烯酸烷基酯及其衍生物,例如,2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA),2-羟乙基丙烯酸酯(HEA),甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酰胺,N,N-二甲基-二丙酮丙烯酰胺,2-磷酸酰氧基乙基甲基丙烯酸酯(2-phosphatoethylmethacrylate),单-、二-、三-、四-、五-聚乙二醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N-二甲胺,N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N,N-三甲胺,N-(3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基)-N,N-二甲胺,N-甲基丙烯酰胺,3-羟丙基甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸丙酯,丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸戊酯,甲基丙烯酸戊酯,N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基) 丙烯酰胺,2-乙基-2-(羟基-甲基)-1,3-丙二醇三甲基丙烯酸酯,(甲基) 丙烯酸丁酯,2-羟丁基甲基丙烯酸酯,3-羟基-2-萘基甲基丙烯酸酯、N-(甲酰基甲基) 丙烯酰胺,2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯、4-叔丁基-2-羟基环己基甲基丙烯酸酯,或(甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯(例如甲基丙烯酸-2-异氰酸酯乙基酯,丙烯酸-2-异氰基乙基酯,其商购可得,或者也可以根据文献US20010005738 ([1]) 中记载的方法合成),或者为选自记载于文献W02017150786 ([2]) 的4-[(a)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯) 或4-[(a)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基] 苯基-2-甲基丙烯酸酯) 的化合物,并且这些最后列出的化合物的含量可高达丙烯酸酯或者丙烯酸酯的混合物的约5mol %;

[0033] 马来酸类和富马酸类单体;例如马来酸,马来酸酐,马来酸二甲酯,马来酸二乙酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的马来酸酯,以及富马酸、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的富马酸酯;

[0034] 衣康酸类单体;例如,衣康酸,衣康酸酐,衣康酸二甲酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的衣康酸酯;

[0035] 柠康酸类单体;例如,柠康酸,柠康酸酐,柠康酸二甲酯或其中烷基链包括3至20个碳原子的更高级的柠康酸酯;

[0036] 可含有硅氧烷或硅烷官能团的(甲基) 丙烯酸单体;例如,三(三甲基硅氧基) 硅基丙基甲基丙烯酸酯,二(三甲基硅氧基) 甲基硅基丙基甲基丙烯酸酯,五甲基二硅氧烷丙基

甲基丙烯酸酯,三(三甲基硅氧基)硅基丙氧基乙基甲基丙烯酸酯,乙基氨基甲酸三(三甲基硅氧基)硅基丙基甲基丙烯酸酯,三(三甲基硅氧基)硅基丙基甘油甲基丙烯酸酯,苯基四甲基-二硅氧烷基乙基丙烯酸酯,3-甲基丙烯酰氧基丙基双(三甲基硅氧基)甲基硅烷,甲基二(三甲基硅氧基)甲基丙烯酰氧基甲基硅烷,(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基双(甲基硅氧基)甲基硅烷,3-丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷,3-丙烯酰氧基丙基三氯硅烷,3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲基乙氧基硅烷,3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,甲基丙烯酰氧基丙基双(三甲基硅氧基)甲基硅烷,三三甲基硅氧基硅基丙基甲基丙烯酸酯,双(甲基丙烯酰氧基丙基)四甲基二硅氧烷,丙烯酰氧基甲基三甲基硅烷,对-(叔丁基二甲基硅氧基)苯乙烯,1,3-双(3-甲基丙烯酰氧基丙基)四(三甲基硅氧基)二硅氧烷,3-三甲基硅基炔丙基甲基丙烯酸酯,3-(三甲氧基硅基)丙基丙烯酸酯;

[0037] 可含有硅氧烷或硅烷官能团的乙烯基单体;例如,乙烯基(氯甲基)二甲氧基硅烷,乙烯基乙氧基硅氧烷-丙基乙氧基硅氧烷,乙烯基三(1-甲氧基-2-丙氧基)硅烷,乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三异丙氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三氯硅烷,乙烯基三叔丁氧基硅烷,o-(乙烯基氧基丁基)-n-三乙氧基硅基丙基氨基甲酸酯,乙烯基甲基二甲氧基硅烷,乙烯基甲基二乙氧基硅烷,乙烯基二甲基乙氧基硅烷,3-[三(三甲基硅氧基)硅基]丙基乙烯基氨基甲酸酯,三乙氧基硅基丙基马来酸或1,3,5-三乙基-1,1,3,5,5-五甲基三硅氧烷;

[0038] 氟化丙烯酸和甲基丙烯酸单体;例如,二氢全氟辛基丙烯酸酯,1,1-二氢全氟丁基丙烯酸酯,三氢全氟烷基丙烯酸酯,四氢全氟烷基丙烯酸酯,三(三甲基甲硅基氧基)丙基甲基丙烯酸酯,全氟己基乙基硫代羰基氨基乙基甲基丙烯酸酯,三氟乙基甲基丙烯酸酯,六氟异丙基甲基丙烯酸酯,六氟丁基甲基丙烯酸酯,三氟乙基甲基丙烯酸酯;

[0039] 有机硅烷预聚物化合物;例如, $\alpha$ , $\omega$ -双甲基丙烯酰氧基-丙基聚二甲基硅氧烷,乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷,乙烯基封端的二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,乙烯基封端的三氟丙基甲基硅氧烷共聚物,乙烯基封端的二乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,乙烯基封端的乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,乙烯基封端的乙烯基-硅氧烷共聚物,三(聚二甲基硅基氧基)硅基丙基甲基丙烯酸酯,聚硅氧烷基(甲基)丙烯酸酯,聚二甲基硅氧烷封端的甲基丙烯酰氧基丙基,1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,2-(二乙基甲基硅基)乙基三乙氧基硅烷或1,3-二乙基-1,3-二苯基-1,3-二甲基二硅烷;

[0040] 氟化/硅烷或氯化/硅烷混合的化合物,例如,氟甲基丙烯氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷,3-丙烯氧基丙基甲基二氯硅烷,3-丙烯氧基丙基三氯硅烷,3-甲基丙烯氧基丙基三氯硅烷;

[0041] 硅烷/异氰酸酯化合物,例如,3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷;和

[0042] 乙烯基单体;例如,N-乙烯基内酰胺,如N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),N-乙烯基-N-甲基乙酰胺(VMA),N-乙烯基-N-乙基乙酰胺,N-乙烯基-N-乙基甲酰胺,N-乙烯基甲酰胺,N-2-羟乙基乙烯基氨基甲酸酯,N-羧基-丙氨酸N-乙烯基酯,优选 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (N-乙烯基-N-甲基乙酰胺(VMA))。

[0043] 优选地,组分A)为2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)或下文给出的实施例中所示的那些。

[0044] 组分A)在组合物中可以以约0.10重量%至99.90重量%的水平存在,例如,在

10.00重量%至99.00重量%之间或在50.00重量%至90.00重量%之间。

[0045] 在本发明的意义上,“多元醇”是指具有至少两个羟基的任何有机化合物。

[0046] 在本发明的意义上,“低聚甘油”是指甘油的聚合物,其平均聚合度为2至7,而且进一步地,低聚甘油可以被官能化,具有线性、支化或超支化的结构。

[0047] 在本发明的意义上,“聚甘油”是指甘油的聚合物,其平均聚合度大于7。例如,它可以是分子量为546g/mol至100000g/mol之间,优选为546g/mol至20000g/mol之间,更特别是2000g/mol至5000g/mol之间,其中,不包括分子量为546g/mol的聚甘油。

[0048] 聚甘油可以通过本领域技术人员已知的任何方法获得,例如,在存在催化剂的情况下,存在或不存在溶剂的情况,由引发剂引发的单体聚合。平均聚合度必须严格大于7,例如,8至270,例如,15至70。

[0049] 在本发明的意义上,“线性聚甘油”是指包含线性键合的甘油残基骨架的甘油聚合物,每个单体单元仅通过醚键与其它两个单体单元化学键合。

[0050] 在本发明的意义上,“支化聚甘油”是指由通过醚键结合在一起的甘油单元组成的甘油聚合物,其分子量可以为546g/mol至100000g/mol,例如,546g/mol至10000g/mol,或800g/mol至6000g/mol,其中,不包括546g/mol。支化聚甘油可具有例如大于或等于8的聚合度(DP),1.1至5,例如1.1至1.8的分散度,以及依据Frey等人(Acta Polym.1997.48,30([3]))定义的0.05至0.3的支化度(DB)。

[0051] 在本发明的意义上,“超支化聚甘油”是指由通过醚键结合在一起的甘油单元组成的甘油聚合物,其分子量可以为546g/mol至100000g/mol,例如,546g/mol至10000g/mol,或800g/mol至6000g/mol,其中,不包括546g/mol。超支化聚甘油可以具有例如大于8的聚合度(DP),1.1至5的分散度,以及依据Frey等人([1])的定义的0.3至0.8的支化度(DB),并且甚至通过聚合后改性,支化度(DB)经掺杂达到1.0。例如,超支化聚甘油可以是树枝状聚甘油或者支化度在0.3至0.7之间的超支化聚甘油,或者超支化聚甘油和低聚甘油或线性聚甘油的混合物。超支化聚甘油可以通过本领域技术人员已知的任何技术获得,例如,通过Sunder等人(“Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization”,Macromolecules 1999,32,13,4240-4246([5]))描述的方法来获得平均分子量高达6000g/mol的超支化聚甘油,并且通过Kainthan等人(“Synthesis,Characterization,and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols”,Macromolecules 2006,39,22,7708-7717([6]))描述的方法来获得平均分子量高于6000g/mol的超支化聚甘油。

[0052] 超支化聚甘油的数均分子量和重均分子量可以通过尺寸排阻色谱(SEC)和/或<sup>1</sup>H NMR波谱法来确定。

[0053] 通常,支化度(DB)可以使用现有技术的常规方法,例如反门控<sup>13</sup>C NMR来确定。

[0054] 在本发明的意义上,“树枝状聚合物”是指由从单个组成单元发出的一个或多个树枝化基元(dendron)组成的分子,树枝化基元是具有单个自由价或焦点单元分子,仅包括树枝状和末端性质的重复组成单元,其中自由价(焦点单元)到任何一个末端单元的每条路径包括相同数量的重复组成单元。聚甘油树状大分子是一种单分散的甘油大分子,其形状类似于树枝,并且其结构对称。

[0055] 组分B)可以以可交联的组合物重量的0.1%至99.99%的水平存在。

[0056] 超支化聚甘油可以通过本领域技术人员已知的任何方法获得,例如通过使用一种或多种单官能或多官能引发剂,使缩水甘油或甘油碳酸酯的开环聚合来获得,诸如

[0057] • 一元醇;例如甲醇,丁醇,苯酚及其衍生物,苯甲醇,1-十二烷醇,1-十四烷醇,1-十六醇,单烷基醚二醇(例如,乙二醇单乙醚)或聚乙二醇单烷基醚(例如,聚乙二醇单乙醚);

[0058] • 二元醇,例如,乙二醇,二甘醇,三甘醇,聚乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,2-丁二醇,1,3-丁二醇,2,3-丁二醇,1,2-戊二醇,1,3-戊二醇,1,4-戊二醇,1,5-戊二醇,2,3-戊二醇,2,4-戊二醇,1,2-己二醇,1,3-己二醇,1,4-己二醇,1,5-己二醇,1,6-己二醇,2,5-己二醇,1,2-庚二醇,1,7-庚二醇,1,8-辛二醇,1,2-辛二醇,1,9-壬二醇,1,10-癸二醇,1,2-癸二醇,1,12-十二烷二醇,1,2-十二烷二醇,1,5-己二烯-3,4-二醇,环戊烷二醇,环己二醇,肌醇及其衍生物,(2)-甲基-2,4-戊二醇,2,4-二甲基-2,4-戊二醇,2-乙基-1,3-己二醇,2,5-二甲基-2,5-己二醇,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇,频哪醇,二丙二醇,1,4-丁二醇,六亚甲基二醇,双酚A,双酚F,双酚S,二甘醇,三甘醇,二丙二醇,三丙二醇,聚乙二醇HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H或聚丙二醇HO(CH[CH<sub>3</sub>]CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-H(其中n是大于或等于4的整数)或上述两种或多种化合物的混合物;

[0059] • 三元醇或官能度大于3的多元醇,例如,甘油,二甘油,三甘油,四甘油,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,二-三羟甲基丙烷,山梨醇;

[0060] • 羟基封端的低聚物,例如由环氧乙烷和/或环氧丙烷开环加成到季戊四醇、三羟甲基丙烷和甘油的反应得到的乙氧基化的季戊四醇和丙氧基化的季戊四醇、乙氧基化的三羟甲基丙烷和丙氧基化的三羟甲基丙烷、乙氧基化或丙氧基化的甘油。乙氧基化或丙氧基化程度通常分别为每个OH基团0.1至10个环氧乙烷单元或环氧丙烷单元。分子量通常为100g/mol至1000g/mol。优选可以使用乙氧基化的三羟甲基丙烷、乙氧基化的甘油和乙氧基化的季戊四醇;

[0061] • “星形”分子,具有至少三个臂,包含聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段,例如,可使用乙氧基化的或丙氧基化的山梨糖醇和糖类,降解的淀粉,聚乙烯醇。

[0062] • 引发剂,例如,水,甲胺,乙胺,丙胺,丁胺,十二烷胺,肉豆蔻胺,棕榈胺,硬脂胺,苯胺,苄胺,邻甲苯胺或对甲苯胺,α,β-萘胺,氨,乙二胺,丙二胺,1,4-丁二胺,1,2-己二胺,1,3-己二胺,1,4-己二胺,1,5-己二胺或1,6-己二胺,以及邻苯二胺、间苯二胺和对苯二胺,2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺,2,2'-二氨基二苯甲烷、2,4-二氨基二苯甲烷和4,4'-二氨基二苯甲烷,2,2'-二氨基二环己基甲烷、2,4-二氨基二环己基甲烷和4,4'-二氨基二环己基甲烷,二甘醇二胺,二乙烯三胺,三乙烯四胺,双官能或三官能聚(丙二醇)二胺(Jeffamines);

[0063] • 氨基醇,例如二乙醇胺,二丙醇胺,二异丙醇胺,三乙醇胺,三(羟甲基)氨基甲烷或二异丙基乙醇胺;

[0064] • 含官能团的化合物,例如,烯丙醇,烯丙基甘油,10-十一碳烯醇,10-十一碳胺,二苄胺。

[0065] 然后,可以使用合适的试剂(例如,选自碱金属及其氢化物、醇盐和氢氧化物的试剂)使引发剂部分去质子化。优选地,使用金属或金属的醇盐,例如,甲醇钾(MeOK)。也可尤其使用碳酸钾作为甘油碳酸酯聚合的催化剂。

[0066] 可使用其他分子来催化聚合,例如,醇化物,有机金属,金属盐和叔胺。在醇化物中,则使用碱金属的醇化物,例如,甲醇钠,异丙醇钾,甲醇钾。也可以使用四烷基铵氢氧化物,例如,四甲基氢氧化铵;碱金属的氢氧化物,例如,氢氧化钠和氢氧化钾;金属盐,例如,其中金属处于常规氧化价态的基于铁、铅、铋、锌和/或锡的有机和/或无机化合物,例如:铁(II)氯化物、铁(III)氯化物、铋(III)2-乙基己酸盐、铋(III)辛酸盐、铋(III)萘酸盐、氯化锌、锌2-乙基己酸盐、锡(II)辛酸盐、锡(II)乙基己酸盐、锡(II)棕榈酸盐、锡(IV)二丁基二月桂酸盐(DBTL),锡(IV)二丁基二氯化物或铅辛酸盐;脒,例如,2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶。

[0067] 还可以使用具有10至20个碳原子和任选地具有羟基侧基的长链脂肪酸的碱金属盐。最后,叔胺,例如三乙胺,三丁胺,二甲基苄胺,二乙基苄胺,吡啶,甲基吡啶,二环己基甲胺,二甲基环己胺,N,N,N',N'-四甲基二氨基乙醚,双(二甲基氨基丙基)-脲,N-甲基-和N-乙基吗啉,N-椰油吗啉,N-环己基吗啉,N,N,N',N'-四甲基乙二胺,N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺,N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺,五甲基二亚乙基三胺,N-甲基哌啶,N-二甲基氨基乙基哌啶,N,N'-二甲基哌嗪,N-甲基-N'-二甲基氨基哌嗪,1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳-7-烯(DBU),TBD(1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯),1,2-二甲基咪唑,2-甲基咪唑,N,N-二甲基咪唑-3-苯乙胺,DABCO或1,4-二氮杂双环-(2,2,2)辛烷,双(N,N-二甲基氨基乙基)己二酸酯;链烷醇胺类型的化合物,例如,三乙醇胺,三异丙醇胺,N-甲基-和N-乙基-二乙醇胺,二甲基氨基乙醇,2-(N,N-二甲基氨基乙氧基)乙醇,N,N',N''-三-(二烷基氨基烷基)六氢三嗪,例如,N,N',N''-三-(二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪和/或(二甲基氨基乙基)醚。

[0068] 反应可以在溶剂存在的情况下进行,溶剂例如为脂肪族,脂环族或芳族溶剂(例如,十氢化萘,甲苯或二甲苯),或醚(例如,甘醇二甲醚,二甘醇二甲醚或三甘醇二甲醚)。或者,反应可以本体进行,例如,在40℃至140℃之间,优选在95℃以半间歇方式进行,通过将单体缓慢地加入反应介质中来控制。

[0069] 超支化聚甘油也可以通过共聚来得到,其它官能化的单体可以带有选自以下的至少一个基团:氟化基团,硅烷,硅氧烷和卤代化合物,例如氧化丙烯,氧化乙烯,氧化丁烯,表氯醇,乙烯基环氧乙烷,缩水甘油烯丙基醚,甲基丙烯酸缩水甘油酯,异丙基缩水甘油醚,苯基缩水甘油醚,2-乙基己基缩水甘油醚,十六烷基缩水甘油醚,萘基缩水甘油醚,叔丁基二甲基甲硅烷基-(R)-(-)-缩水甘油醚,苄基缩水甘油醚,环氧-3-苯氧基丙烷,联苯基缩水甘油醚,炔丙基缩水甘油醚,n-烷基缩水甘油醚,还包括官能化的环氧乙烷,例如γ-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷,γ-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷,γ-缩水甘油氧丙基-双(三甲氧基硅基)-甲基硅烷和3-(双(三甲氧基硅基)甲基)-丙基缩水甘油醚,缩水甘油醚,缩水甘油丁基醚,缩水甘油壬基苯基醚,氟化和全氟化环氧乙烷,例如六氟环氧丙烷,2,3-二氟-2,3-双-三氟甲基-环氧乙烷,2,2,3-三氟-3-五氟乙基-环氧乙烷,2,3-二氟-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷,2-氟-2-五氟乙基-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-十氟-7-氧杂-双环[4.1.0]庚烷,2,3-二氟-2-三氟甲基-3-五氟乙基-环氧乙烷,2,3-二氟-2-九氟丁基-3-三氟甲基-环氧乙烷,2,3-二氟-2-七氟丙基-3-五氟乙基-环氧乙烷,2-氟-3-五氟乙基-2,3-双-三氟甲基-环氧乙烷,2,3-双-五氟乙基-2,3-双三氟甲基-环氧乙烷,2,3-双-三氟甲基-环氧乙烷,2-五氟乙基-3-三氟甲基-环氧乙

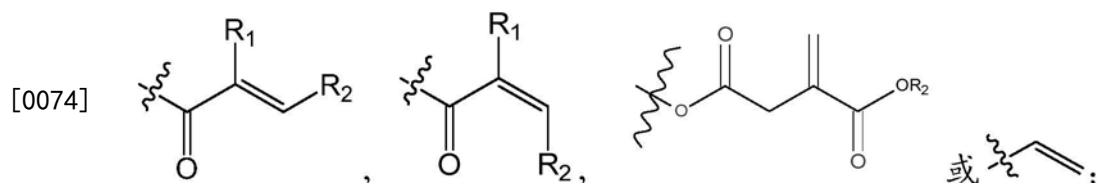
烷,2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷,2-九氟丁基-3-五氟乙基-环氧乙烷,2,2-双-三氟甲基-环氧乙烷,2-七氟异丙基环氧乙烷,2-七氟异丙基环氧乙烷,2-九氟丁基环氧乙烷,2-十三氟己基环氧乙烷,2-五氟乙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3,3-双-三氟甲基-环氧乙烷,2-氟-3,3-双(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-2-三氟甲基-环氧乙烷,2-氟-3-七氟丙基-2-(1,2,2,2-四氟-1-三氟甲基-乙基)-3-三氟甲基-环氧乙烷和2-(1,2,2,3,3,3-六氟-1-三氟甲基-丙基)-2,3,3-三氟甲基-环氧乙烷。

[0070] 这些类型的化合物或基团可以通过共聚原位引入或通过改性引入。

[0071] 优选地,聚甘油是超支化聚甘油。

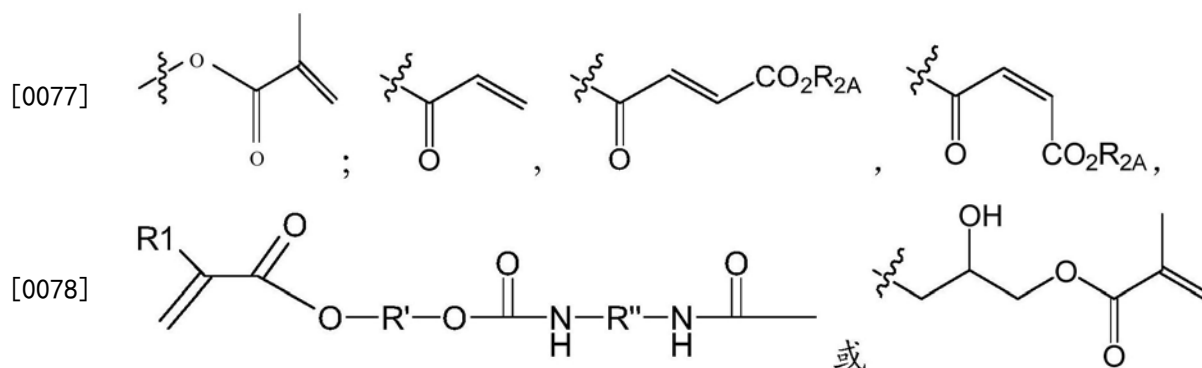
[0072] 特别当组分B)是官能化的超支化聚甘油时,其可作为交联剂、共聚单体或主要单体存在于组合物中。一旦被官能化,例如,用乙烯基或丙烯酸反应性官能团,例如,丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯官能团,特别是(甲基)丙烯酸异氰酸根合烷基酯(例如,甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯和丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯),马来酸酯,富马酸酯,衣康酸酯,柠康酸酯和反应性乙烯基来官能化,它可以用作交联剂。功能性单体还可以改善材料的物理化学性能,例如硅氧烷、硅烷和氟化类型的单体。

[0073] 官能化的超支化聚甘油上的可聚合C=C官能团可选自丙烯酸,甲基丙烯酸,马来酸,富马酸,衣康酸或以下乙烯基结构:



[0075] 其中 $R_1$ 表示氢或甲基; $R_2$ 表示氢、直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基或 $-C(=O)OR_{2A}$ ,其中, $R_{2A}$ 表示氢或任选地被一个或多个羟基取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基; $R_3$ 表示氢、直链或支链 $C_{1-20}$ 烷基。

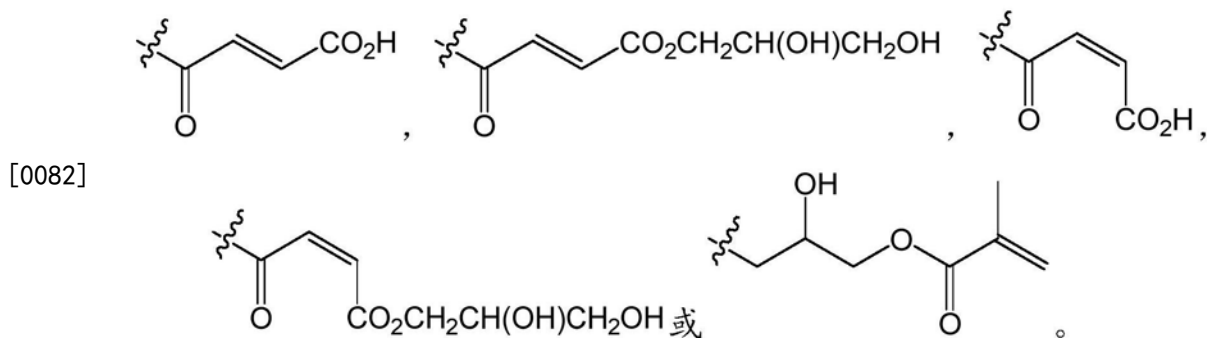
[0076] 官能化的超支化聚甘油上的可聚合C=C官能团可以选自以下结构:



[0079] 其中:

[0080] •  $R_1$ 表示H或 $CH_3$

[0081] •  $R_{2A}$ 表示氢或任选地被一个或多个羟基取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基,优选地,



[0083] • R' 和R'' 独立地表示具有2至20个碳原子的饱和或不饱和、取代或未取代的直链或支链亚烷基,具有3至20个碳原子的饱和或不饱和、取代或未取代的亚环烷基,具有6至20个碳原子的取代或未取代的亚芳基,具有7至20个碳原子的亚芳基-亚烷基,杂环基或任选地通过醚、硫醚、酯、胺或酰胺结构结合在一起的两个或多个上述基团的任何直链或支链序列。

[0084] 官能化可以通过本领域技术人员已知的任何方法来完成,例如,在惰性气体下,优选在25℃至200℃的温度下,更特别地在60℃至90℃的温度下,在存在或不存在极性溶剂的情况下,通过缓慢、受控地添加官能化剂来例如以半间歇方式进行。为了用作交联剂,多元醇(例如,聚甘油)必须具有大于1,优选大于或等于2的平均官能度,并且超支化聚甘油分子上的羟基数可以高达100%。

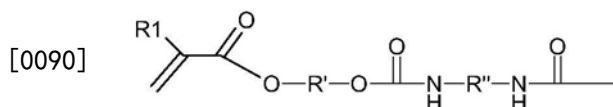
[0085] 例如,纯聚甘油或缩水甘油和额外的环氧乙烷单体的共聚物,可以通过羟基官能团与选自以下的试剂进行加成反应或缩合反应而被官能化:

[0086] -马来酸酐和马来酸衍生物,例如,马来酸酯和富马酸酯。它可以是例如,马来酸二甲酯、马来酸二乙酯或其中R是含有3至20个碳原子的烷基的更高级的马来酸酯,富马酸,富马酸二甲酯,富马酸二乙酯或其中R是含有3至20个碳原子的烷基的更高级的富马酸酯。用酸酐进行的官能化反应可以在0℃至120℃下进行。用马来酸或马来酸酯或富马酸酯进行的反应可以在90℃至200℃的温度、存在或不存在酯化或酯交换催化剂以及本领域技术人员熟悉的条件下进行,

[0087] -衣康酸酐及其衍生物,例如,衣康酸、衣康酸二甲酯或其中R是含有3至20个碳原子的烷基的更高级的衣康酸酯。用酸酐进行的官能化反应可以在0℃至120℃下进行。用衣康酸或衣康酸酯进行的反应可以在90℃至200℃的温度,存在或不存在酯化或酯交换催化剂以及在本领域技术人员熟悉的条件下进行,

[0088] -柠康酸酐及其衍生物,例如,柠康酸、柠康酸二甲酯或其中R是含有3至20个碳原子的烷基的更高级的柠康酸酯。用酸酐进行的官能化反应可以在0℃至120℃下进行。用柠康酸或柠康酸酯进行的反应可以在90℃至200℃的温度,存在或不存在酯化或酯交换催化剂以及在本领域技术人员熟悉的条件下进行,

[0089] - (甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯,例如,甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯,丙烯酸-2-异氰酸根合乙基酯。这些(甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯是商购可得的,或者也可以根据文献US20010005738 ([1]) 中记载的方法来合成。用(甲基) 丙烯酸异氰酸根合烷基酯官能化的聚甘油会产生以下基团:



[0091] 其中：

[0092] • R1表示H或CH<sub>3</sub>

[0093] • R' 和R''独立地表示具有2至20个碳原子的饱和或不饱和、取代或未取代的直链或支链亚烷基，具有3至20个碳原子的饱和或不饱和、取代或未取代的亚环烷基，具有3至20个碳原子的取代或未取代的亚芳基，具有4至20个碳原子的亚芳基，杂环基或任选地通过醚、硫醚、酯、胺或酰胺结构结合在一起的两个或多个上述基团的任何直链或支链序列。

[0094] 优选地，在组分B)中，丙烯酸类或甲基丙烯酸酯类的可聚合C=C官能团选自丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯及其衍生物，例如，2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)，2-羟乙基丙烯酸酯(HEA)，甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酰胺，N,N-二甲基-二丙酮丙烯酰胺、2-磷酸酰氧基乙基甲基丙烯酸酯，单-、二-、三-、四-、五聚乙二醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N-二甲胺，N-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-N,N,N-三甲胺，N-(3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基)-N,N-二甲胺，N-甲基丙烯酰胺，3-羟丙基甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸丙酯，丙烯酸丙酯，甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸戊酯，甲基丙烯酸戊酯，N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺，2-乙基-2-(羟基-甲基)-1,3-丙二醇三甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸丁酯，2-羟丁基甲基丙烯酸酯，3-羟基-2-萘基甲基丙烯酸酯，N-(甲酰基甲基)丙烯酰胺，2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯，4-叔丁基-2-羟基环己基甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸异氰酸根合烷基酯(例如，2-异氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯、2-异氰酸根合乙基丙烯酸酯)，和选自4-[(a)-苯基二氮烯基]苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基]苯基-2-甲基丙烯酸酯)和4-[(a)-苯基二氮烯基]苯基-2-甲基丙烯酸酯(4-[(E)-苯基二氮烯基]苯基-2-甲基丙烯酸酯)的化合物。优选地，它是(甲基)丙烯酸异氰酸根合烷基酯，例如选自2-异氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯和2-异氰酸根合乙基丙烯酸酯及其混合物。

[0095] 在酸酐与聚甘油的OH官能团反应后产生酸官能团的情况下，或者在用二酸来进行官能化的情况下，残余的羧酸官能团然后可以与环氧硅烷，氟代的环氧化物，(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，单环氧类型(例如，缩水甘油)，可用作如上定义的共聚单体的环氧乙烷或任何其它任何式的单环氧化合物的环氧官能团反应：



[0097] 该反应通过羧酸官能团的反应导致酯键的形成。基团R的性质将允许调整多元醇，特别是聚甘油的性能。

[0098] 或者，威廉姆森(Williamson)醚化反应可以通过烯丙基卤化物在羟基官能团上的反应来实施，但也可以通过在氢氧化钠存在情况下，通过相转移进行烷基化来实现，如Journal of the American Society(2000)122,2954-2955([4])中所描述的。

[0099] 在另一实施方式中，具有至少1个不饱和键，优选2个不饱和键官能化的超支化聚甘油可额外地用选自氟化基团、硅氧烷和硅烷的基团通过上文涉及组分A)所描述的反应来官能化。在该实施方式中，在用不饱和基团官能化之前或之后，它可以是羟基端基上的环氧官能团的直接反应。或者，它可以是通过特别是与马来酸酐、衣康酸酐和柠檬酸酐的官能化

反应生成的羧酸官能团上的反应。

[0100] 关于组分C),该引发剂可以是紫外、热或氧化还原引发剂,例如:

[0101] -羟基二苯甲酮类的光化学引发剂,例如2-羟基-4-丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮,2-羟基-4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基)丙氧基二苯甲酮;二苯甲酮,苯乙酮,乙酰苯酮,甲基乙基酮,苯戊酮,苯己酮,C-苯基苯丁酮,对吗啉对苯丙酮,二苯并环庚酮,4-吗啉二苯甲酮,4-吗啉脱氧安息香,对二乙酰基苯,4-氨基二苯甲酮,对甲氧基苯乙酮,3-甲基蒽醌,叔丁基蒽醌,蒽醌的酯,苯甲醛,9-乙酰基菲,2-乙酰基菲,10-硫杂蒽酮,3-乙酰基菲,3-乙酰基吡啶,9-芴酮,1-茛酮,1,3,4-三乙酰基苯,9-噻吨酮,9-咕吨酮,2,4-二甲基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,2,4-二异丙基噻吨酮,2,4-二氯噻吨酮,苯甲酸,苯甲酸异丁基醚,苯甲酸四氢吡喃醚,安息香甲醚,安息香乙醚,安息香丁醚,安息香异丙醚,氯杂蒽酮,7-H-安息香甲醚,苯并[de]蒽-7-酮(benzodeanthracen-7-one),1-萘甲醛,4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮,4-苯基二苯甲酮,4-氯二苯甲酮,4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮,1-萘乙酮,2-萘乙酮,1-苯甲酰基环己烷-1-醇,2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮,2,2-二甲氧基-2-苯乙酮,2,2-二乙氧基-2-苯乙酮,1,1-二氯苯乙酮、1-羟基苯乙酮,苯乙酮二甲基缩醛,邻甲氧基二苯甲酮,三苯基膦,三邻甲苯基膦,苯并[a]蒽-7,12-二酮(benzaanthracene-7,12-dione),2,2-二乙氧基苯乙酮,苕基缩醛(例如,苕基二甲基缩醛),2-甲基-1-4-(甲硫基)苯基-2-吗啉丙烷-1-酮,蒽醌(例如,2-甲基蒽醌,2-乙基蒽醌,2-叔丁基蒽醌,1-氯蒽醌,2-戊基蒽醌),2,3-丁二酮;

[0102] -引起很少或不引起发黄的光引发剂,例如,苯乙醛酸的酯,上述各种光引发剂的组合,以及光引发剂与光聚合促进剂(例如,苯甲酸或胺)的组合;

[0103] -热引发剂,腈类,例如2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)或2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈);过氧化物类热引发剂,例如,过硫酸钾、过氧化二苯甲酰、过氧化环己酮、过氧化二叔丁酯、乙酰基过氧化环己基磺酰、二异丙基过碳酸酯、过氧化叔丁酯或苯频哪醇,过氧化二叔丁基,过氧化氢异丙苯,二异丙苯过氧化物,叔丁基过苯甲酸酯,或羟基化N-氧化物胺,如2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基和4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基;

[0104] -氧化还原引发剂体系,允许聚合反应在低温下进行,例如:氧化剂,包括偶氮衍生物(例如AIBN),过氧化物(例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、对甲苯过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾);还原剂(例如抗坏血酸,亚硫酸氢钠,N,N,N',N'-四甲基乙二胺甲醛,亚硫酸钠); $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的金属盐(例如,特别是硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4$ )和N,N-二烷基苯胺(例如,N,N-二甲基对甲苯胺)。

[0105] 滤光剂可选自用于保护眼睛免受可见光区或近可见光区的辐射影响的滤光剂,例如,紫外滤光剂、紫外吸收剂或蓝光滤光剂、光致变色化合物和红外滤光剂或具有特定吸收谱带的可见光滤光剂。适用于根据本发明的可交联的组合物的滤光剂可以是任何合适的商购可得的滤光剂,例如,用于保护眼睛免受可见光区或近可见光区的辐射影响的滤光剂,例如,紫外滤光剂、紫外吸收剂或蓝光滤光剂、光致变色化合物和红外滤光剂或具有特定吸收谱带的可见光滤光剂。它可以是例如AEHB(丙烯酰氧基乙氧基羟基苯甲酮)。此外,紫外吸收剂可以是在紫外线范围(320~380nm)内具有高吸收的任何紫外吸收剂,而超过380nm则相对透过。通常,如果紫外吸收剂存在于本发明的组合物中,其以反应物的0.5至1.5重量%,

例如,1重量%的量存在。有利的是,抗紫外剂可以在聚合后的水合步骤中加入到水凝胶中。

[0106] 本发明进一步涉及一种能够形成水凝胶聚合物的已交联的组合物,所述已交联的组合物由以下项的交联产生:

[0107] A) 带有至少一个丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的至少一种可聚合单体或可聚合单体的混合物或单体与可聚合大分子单体的混合物;

[0108] B) 平均具有超过1个羟基的至少一种线性、支化或超支化聚甘油或超支化聚甘油和线性、支化或超支化聚甘油的混合物,其中所述羟基被带有丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的基团所官能化;

[0109] C) 能够通过热、氧化还原或光化学途径引发聚合的自由基引发剂或自由基引发剂的混合物;和

[0110] D) 任选地,至少一种添加剂,所述至少一种添加剂选自抗氧化剂,物化性能(例如,杨氏模量,断裂伸长率和断裂应力)调节剂,用于促进、调节和/或控制透氧性的试剂,增塑剂,润湿剂,润滑剂,粘度调节剂,增容剂,着色剂,滤光剂,治疗剂,抗菌剂和抗细菌生物膜的试剂。

[0111] 组分A)、B)、C)和D)如上文涉及可交联的组合物中所述。

[0112] 可以用本发明的已交联的组合物来形成凝胶,该已交联的组合物包括:组分A);以该已交联的组合物重量计,0.10至99.99%的组分B);以及,0.05wt%至5wt%的组分C)。

[0113] 本发明还涉及一种水凝胶,其可通过以下方法获得:

[0114] -通过使如上限定的已交联的组合物在水或水性溶液中水合/溶胀来得到,或,

[0115] -在水可混溶的质子溶剂或非质子溶剂的存在下,使可交联的组合物聚合,然后用过量的水或水性溶液替换溶剂来得到,或

[0116] -在水或水性溶液存在下,使可交联的聚合物聚合来得到。

[0117] 本领域技术人员可根据溶胀所需的时间来调整水合/溶胀步骤的持续时间。该步骤可以在室温(即,约25°C)下例如进行12小时。

[0118] 有利的是,水性溶液可以包括感兴趣的化合物,该感兴趣的化合物选自治疗活性成分、维生素或润滑剂。它们可以是例如:生育酚,生育酚是非常有效的抗氧化剂,用于治疗慢性前葡萄膜炎;或透明质酸,用于治疗或预防眼睛干燥。

[0119] 本发明还涉及一种制备本发明的已交联的组合物方法,包括在存在或不存在质子溶剂的情况下,优选在不存在溶剂的情况下,使以下项发生反应:

[0120] A) 带有至少一个丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的至少一种可聚合单体或可聚合单体的混合物或单体与可聚合大分子单体的混合物;

[0121] B) 平均具有超过1个羟基的至少一种多元醇,选自:低聚甘油,线性、支化和超支化聚甘油,或超支化聚甘油与选自低聚甘油的多元醇和线性、支化和超支化聚甘油的多元醇的混合物;所述羟基被带有丙烯酸类、甲基丙烯酸类、马来酸类、富马酸类、衣康酸类、柠康酸类、苯乙烯或乙烯基类的可聚合C=C官能团的基团所官能化;

[0122] C) 能够通过热、氧化还原或光化学途径引发聚合的至少一种自由基引发剂或自由

基引发剂的混合物;和

[0123] D) 任选地,至少一种添加剂,选自抗氧化剂,物化性质(例如,杨氏模量,断裂伸长率和断裂应力)调节剂,透氧性促进剂,增塑剂,润湿剂,润滑剂,粘度调节剂,增容剂,着色剂,滤光剂,抗菌剂,治疗剂和抗细菌生物膜的试剂。组分A)、B)、C)和D)如上文涉及可交联的组合物中所述。

[0124] 在这种方法中:

[0125] -当使用非质子溶剂时,它可以选自极性非质子溶剂,例如,氯仿,二甲基甲酰胺,二氯甲烷,乙腈和二甲基亚砷,或者它们中至少两种的混合物,

[0126] -当使用质子溶剂时,它可以选自水、甲醇和乙醇。

[0127] 在这种方法中,特别是当组分B)是官能化的超支化聚甘油时,其可以以组分A)至D)总重量的0.1至99.99重量%的比例存在。

[0128] 在这种方法中,引发剂可以以组分A)至D)总重量的0.02至5重量%的比例存在,优选以0.02至2重量%的比例存在。

[0129] 有利的是,这种方法可以进一步包括使已交联的组合物成型的步骤。成型步骤可以通过铸件成型、块料成型(以便通过车削切削加工)、离心浇铸或增材剂制造来实施,优选在惰性气氛中实施。

[0130] 该方法可以在0℃至150℃,优选为0℃至120℃的温度下实施。在此温度范围内,最低温度,即,从0℃到约60℃,涉及氧化还原体系。光聚合发生在室温或稍高的温度下,例如,15℃至39℃。从40℃开始,可以使用热引发体系。

[0131] 该方法可以进一步包括退火步骤,优选在20℃至200℃,优选60℃至160℃的温度下进行。该步骤可以进行合适的时间,例如,1分钟至48小时。

[0132] 该方法可以进一步包括以下步骤:

[0133] -使根据本发明的已交联的组合物在水或水性溶液中水合/溶胀,或,

[0134] -在水可混溶的质子溶剂或非质子溶剂的存在下,使根据本发明的可交联的组合物聚合,然后用过量的水或水性溶液替换溶剂,或

[0135] -在水或水性溶液存在下,使根据本发明的可交联的组合物聚合。

[0136] 如上所述,水性溶液可以包含感兴趣的化合物,该感兴趣的化合物选自治疗活性成分、维生素,营养物,去污剂或润滑剂(例如,透明质酸)。

[0137] 本发明还涉及一种可通过如上定义的制备已交联的组合物方法来获得的制品。该制品可以是医疗器件,例如,隐形镜片或人工晶状体,贴片,植入物或敷料。

[0138] 本发明还涉及如上定义的根据本发明的组合物或水凝胶在制造医疗器件(例如隐形镜片或人工晶状体,贴片,植入物或敷料)中的用途。

[0139] 本发明进一步涉及如上定义的根据本发明的组合物或水凝胶用于作为感兴趣的化合物载体的用途,其中所述感兴趣的化合物选自治疗活性成分,维生素,营养物,去污剂或润滑剂。

[0140] 本发明还涉及超支化聚甘油作为用于制造隐形镜片或人工晶状体的交联剂、共聚单体或主要单体的用途,所述超支化聚甘油包含平均超过1个被可聚合C=C官能团的基团,优选至少2个被可聚合C=C官能团的羟基。

[0141] 本发明还涉及根据本发明的组合物或水凝胶在生物医学、化妆品或健康相关应用

中的用途。例如，它们可以应用于外科手术器械，活性成分释放，组织工程，敷料，器官培养，生物组织，植物储水器，香料扩散器，止污剂，用于细菌的培养基，婴儿尿布中的液体吸收剂，女性卫生产品和失禁吸收产品。

[0142] 在能够由本发明的组合物或水凝胶释放的活性成分中，我们可以提及任何已知的活性成分，例如，所有类别的抗炎剂（例如NSAID或皮质类固醇），所有类别的抗生素中的单种形式或组合形式，所有类别的抗青光眼药物中的单种形式或组合形式，所有类别的抗过敏药物，所有类别的治疗近视进展的药物（例如，抗胆碱能药），治疗老花眼的药物，更通常地说，涉及眼部疾病的治疗，包括整个眼睛及其附属物，即，眼睑，动眼肌，泪腺及其分泌物和眼眶。

[0143] 在能够由本发明的组合物或水凝胶释放的非药物物质中，我们可以提及，例如，维生素、营养物（例如，抗氧化剂）、新陈代谢的保护物或用于清洁晶状体的试剂，例如抗细菌生物膜的试剂，抗真菌剂，抗过敏剂或抗病毒剂。

### 具体实施方式

[0144] 在阅读了以下出于说明目的给出的实施例后，其他优点对于本领域技术人员来说将是显而易见的。

[0145] 实施例

[0146] 缩略语列表：

[0147] AIBN：偶氮二异丁腈

[0148] HPG：超支化聚甘油

[0149] TMP：三羟甲基丙烷

[0150] MeOK：甲醇钾

[0151] MA：马来酸酐

[0152] IA：衣康酸酐

[0153] IEA：异氰酸酯丙烯酸乙酯

[0154] f：分子的官能度，即，每个（大）分子中的平均反应性官能团数量。

[0155] %f：每个（大）分子中官能化的OH的摩尔百分比

[0156] DMF：N,N-二甲基甲酰胺

[0157] HEMA：2-羟乙基甲基丙烯酸酯

[0158] EWC：水凝胶中以重量百分比（%）计的水含量

[0159] 实施例中所采用的性能测定

[0160] 极谱法测定氧气可渗透性 (Dk)

[0161] 极谱法基于电化学中的常规设置，包括浸入在0.1M的电解质(KCl)溶液中的3个电极：由金制成的工作电极(WE)、由铂制成的反电极(CE)和Ag/AgCl参比电极(RE)。将水凝胶置于工作电极的表面，然后将氧气注入电化学池中，并测量电流的变化(WE表面处的氧气氧化)。测量的电流强度将取决于穿过水凝胶的氧气量。

[0162] 对每个样品进行三次测试，取三次分析的平均值。

[0163] 用于这些分析的恒电位仪是DropSens $\mu$ STAT 400。

[0164] 机械性能的测定

[0165] 使用装配有DBBMTCL 50kg测试池的拉伸试验机 (M500-30AT), 测定以下机械性能: 杨氏模量、断裂应力和断裂伸长率。

[0166] 对于10mm的钳口间距, 将水合化样品的尺寸标准化为宽度为3mm; 每次新的分析都会测量厚度。预载荷为0.1N, 以产生等于20mm/min的变型速度, 整个过程在室温下进行。所有样品至少评估3次, 并用WinTest软件计算数据的平均值。

[0167] 表面性能的测定

[0168] 还通过包括以下的多种技术来分析所开发的材料: (a) 测量润湿性, (b) 用原子力显微镜 (AFM) 测量表面粗糙度, 和 (c) 用摩擦计测量摩擦系数。

[0169] (a) 测量润湿性

[0170] 在KRUSS DSA 100测定仪上, 使用固体上滴法 (drop-on-solid method) 通过测量水在材料上的接触角来测定表面性能。简而言之, 将蒸馏水滴 (2 $\mu$ L) 布置在材料表面, 用摄像机测量液滴与材料表面的平衡角 (以 $^{\circ}$ 为单位)。使用DropShapeAnalysis软件获得10次测量数据的平均值。

[0171] (b) 用原子力显微镜 (AFM) 测量表面粗糙度

[0172] 在布鲁克 (Bruker) 的Dimension EDGE仪器上进行AFM分析。该分析是在轻敲模式下进行。使用具有Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>尖端 (Bruker, Ref: RFESP)、3N/m的力水平来产生相位、振幅和高度的图像。高度的照片使得我们能够找到R (max)、Ra和Rq, 它们分别定义为样品表面上确定的最大高度、平均表面粗糙度和平均平坦表面的标准偏差。以20 $\mu$ m、10 $\mu$ m、5 $\mu$ m和1 $\mu$ m的长度对样品进行分析, 以产生400 $\mu$ m<sup>2</sup>、100 $\mu$ m<sup>2</sup>、25 $\mu$ m<sup>2</sup>和1 $\mu$ m<sup>2</sup>的扫描区域。用纳米显微镜分析软件处理数据, 并与商业镜片进行比较。

[0173] (c) 用摩擦计测量摩擦系数

[0174] 上述测量在CSM仪器摩擦计上进行。在0.5N的法向力下, 以1cm/s的速度使用直径为10mm的钢球。对每个样品进行3次分析, 并计算3次分析的平均值。样品为膜的形式, 在室温下于液体介质 (水或生理盐水溶液) 中进行上述分析。

[0175] UV透射率分析

[0176] 用UV分光光度计测定透射率。将镜片放置在装有盐水溶液的池中。将该池放在样品室中。将仅装有盐水溶液的池置于参比室中。

[0177] 记录在200nm和780nm之间光谱 (以透射率%表示)。对样品进行3次分析, 并留存在550nm处3次测量的平均值。

[0178] 含水量和溶胀度

[0179] 通过测量凝胶在干燥状态和水合化状态下的重量, 使用公式1和2来确定含水量和溶胀度。

[0180] 去除表面多余水分, 然后独立称重水合化状态的凝胶。然后, 将凝胶在80 $^{\circ}$ C的烘箱中干燥至少6小时, 并再次称重。该过程重复3次, EWC值是3次测量的平均值。

[0181] 实施例A: 合成M<sub>n</sub> = 2487g  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>的超支化聚甘油

[0182] 将三羟甲基丙烷 (TMP; 1当量, 3.417g) 和以25%在甲醇中的甲醇钾 (MeOK; 0.3当量, 2.126g) 放入250mL的三颈烧瓶中。

[0183] 然后, 将烧瓶置于70 $^{\circ}$ C的旋转蒸发器中, 直至TMP完全溶解, 然后, 将旋转蒸发器置于真空下以去除甲醇。

[0184] 然后,将装有反应物的三颈烧瓶放入恒温控制在95℃的油浴中,其中设置在氮气流下的搅拌桨(300rpm)。一旦反应器达到温度,用蠕动泵以3.6mL/h的速度加入缩水甘油(35.5eq,60.03g)。

[0185] 一旦缩水甘油的加入结束,将反应混合物在95℃下搅拌2h,以确保缩水甘油的完全转化。将获得的聚合物溶解在甲醇中,中和并用离子交换树脂Amberlite®去离子化,然后在丙酮中沉淀两次。

[0186] 通过尺寸排阻色谱(SEC)和<sup>1</sup>H NMR波谱法对获得的超支化聚甘油进行表征。

[0187]  $\delta$  (ppm), MeOD: 4.92 (OH); 3.56 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n-2</sub>; 1.36 (CH<sub>2</sub>, TMP); 0.87 (CH<sub>3</sub>, TMP)。

[0188] 实施例B: 合成M<sub>n</sub>=2440g·mol<sup>-1</sup>的超支化聚甘油

[0189] 通过根据表1改变反应物的比例,使用与实施例A中相同的方案来生产平均分子量为2440g·mol<sup>-1</sup>的超支化聚甘油。

[0190] 实施例C: 合成M<sub>n</sub>=4037g·mol<sup>-1</sup>的超支化聚甘油

[0191] 根据表1改变反应物的比例,通过使用与实施例1中相同的方案来生产平均分子量为4037g·mol<sup>-1</sup>的超支化聚甘油。

[0192] 实施例D: 合成M<sub>n</sub>=4550g·mol<sup>-1</sup>的超支化聚甘油

[0193] 根据表1改变反应物的比例,通过使用与实施例1中相同的方案来生产平均分子量为4550g·mol<sup>-1</sup>的超支化聚甘油。

[0194] 表1: 超支化聚甘油的合成条件

| [0195] | 聚甘油的<br>实施例 | M <sub>n</sub> 理论值<br>(g/mol) | M <sub>n</sub> 实际值<br>(g/mol) | TMP 重量<br>(g) | MeOK 重量<br>(g) | 缩水甘油重量<br>(g) |
|--------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|----------------|---------------|
|        | A           | 2487                          | 2760                          | 3.417         | 2.126          | 60.03         |
|        | B           | 2440                          | 2945                          | 2.9           | 1.79           | 49.98         |
|        | C           | 4037                          | 4200                          | 5.21          | 3.65           | 151.61        |
|        | D           | 4550                          | 5990                          | 1.523         | 3.22           | 50.08         |

[0196] 实施例1: 用马来酸酐官能化超支化聚甘油 (HPG) 以获得每HPG大分子f=9的官能度

[0197] 将预先纯化并在真空下干燥的超支化聚甘油(来自实施例A的HPG: 2.128g)放入125mL的双颈烧瓶中。

[0198] 然后,将装有反应物的双颈烧瓶放入恒温控制在80℃的油浴中,其中设置在氮气流下的搅拌桨(300rpm)。一旦反应器达到温度,一次性加入马来酸酐(0.584g)。

[0199] 通过<sup>1</sup>H NMR波谱法监测反应,并且当反应混合物中不再存在任何马来酸酐时,停止反应。

[0200] 实施例2和3: 根据表2改变反应物的比例,通过相同的方案来获得不同的官能度

[0201] 表2: 用马来酸酐官能化超支化聚甘油 (HPG) 的条件

| [0202] | 实施例 | HPG编号 | m <sub>HPG</sub> (g) | m <sub>马来酸酐</sub> (g) | 官能度f | %官能化的OH |
|--------|-----|-------|----------------------|-----------------------|------|---------|
|        | 1   | A     | 2.128                | 0.584                 | 9    | 22      |
|        | 2   | D     | 2.092                | 0.550                 | 14.5 | 18      |
|        | 3   | C     | 2.1                  | 0.710                 | 14.5 | 25      |

[0203] 其中f:分子的官能度,即,每个(大)分子中平均的反应性官能团数量。实施例4:用衣康酸酐官能化聚甘油(HPG)以获得每HPG大分子f=2.5的官能度

[0204] 将预先纯化并在真空下干燥的聚甘油(来自实施例B的HPG:2.046g)放入125mL的双颈烧瓶中。

[0205] 然后,将装有反应物的双颈烧瓶放入恒温控制在110℃的油浴中,其中设置在氮气流下的搅拌桨(300rpm)。一旦反应器达到温度,一次性加入衣康酸酐(0.291g)。

[0206] 通过<sup>1</sup>H NMR波谱法监测反应,并且当反应混合物中不再存在任何衣康酸酐时,停止反应。

[0207] 一旦反应结束,将化合物在甲醇中透析3次,持续4h,然后,在室温下真空蒸发甲醇。

[0208] 用<sup>1</sup>H NMR波谱法表征干的聚合物。

[0209] 实施例5至11,16和17:根据表3改变反应物的比例,通过相同的方案来获得不同的官能度

[0210] 表3:用衣康酸酐官能化HPG的条件

| 实施例 | HPG 编号 | m <sub>HPG</sub> (g) | m <sub>衣康酸酐</sub> (g) | 官能度 f | %官能化的 OH |
|-----|--------|----------------------|-----------------------|-------|----------|
| 4   | B      | 2.046                | 0.291                 | 2.5   | 6        |
| 5   |        |                      |                       | 2.5   | 6        |
| 6   | D      | 2.224                | 0.212                 | 3.3   | 4        |
| 7   | A      | 2.177                | 0.649                 | 5.6   | 15       |
| 8   | A      | 2.035                | 0.295                 | 2     | 5        |
| 9   | A      | 2.465                | 1.206                 | 10.4  | 27       |
| 10  | A      | 1.943                | 0.282                 | 2     | 5        |
| 11  | B      | 1.95                 | 0.188                 | 1.7   | 4        |
| 16  | B      | 2.4                  | 0.179                 | 2     | 4        |
| 17  |        | 2.4                  | 0.179                 |       |          |

[0212] 实施例12:用异氰酸酯丙烯酸乙酯官能化聚甘油(HPG),以获得每HPG大分子f=2的官能度

[0213] 将预先纯化并在真空下干燥的聚甘油(来自实施例A的HPG:2.046g)放入125mL的双颈烧瓶中。

[0214] 然后,将装有反应物的双颈烧瓶置于室温下,其中设置在氮气流下的搅拌桨(300rpm)。加入催化剂月桂酸二丁基锡(0.018g)和1.5mL预先蒸馏的二甲基甲酰胺(DMF)。

[0215] 一旦混合物混合均匀,加入异氰酸酯丙烯酸乙酯(0.271g)

[0216] 通过<sup>1</sup>H NMR波谱法监测反应,并且当反应混合物中不再存在任何异氰酸酯丙烯酸乙酯时,停止反应。

[0217] 实施例13和14:根据表4改变反应物的比例,通过相同的方案来获得不同的官能度

[0218] 表4:用异氰酸酯丙烯酸乙酯官能化HPG的条件

| 实施例 | HPG编号 | m <sub>HPG</sub> (g) | m <sub>异氰酸酯丙烯酸乙酯</sub> (g) | f   | %官能化的OH |
|-----|-------|----------------------|----------------------------|-----|---------|
| 12  | A     | 2.401                | 0.271                      | 2   | 5       |
| 13  | A     | 2.424                | 0.986                      | 7   | 18      |
| 14  | C     | 2.118                | 0.263                      | 3.7 | 6       |

[0220] 实施例A1:基于马来酸酐官能化的聚甘油和2-羟乙基甲基丙烯酸酯本体制备凝胶

的方法

[0221] 在瓶中称量来自实施例1的马来酸酐官能化的聚甘油(交联剂)(0.363g,36.3重量%),然后,加入2-羟乙基甲基丙烯酸酯(0.632g,63.2重量%)和热引发剂:AIBN(0.005g,0.5重量%)。将混合物在高速混合机中以2500rpm的速度均匀混合30s。一旦均质化,使用微量移液器,将0.2mL的混合物引入到聚丙烯模具中。关闭模具,然后,将该模具置于预热至80℃的烘箱中2小时。2小时后,趁热将材料从模具中取出,然后进行表征。

[0222] 实施例A2和A3:通过相同的方案依据表5来获得具有不同重量百分比的马来酸酐官能化的聚甘油和HEMA的配方

[0223] 表5:基于HEMA和马来酸酐官能化的聚甘油的凝胶配方

| [0224] | 实施例 | 官能化 HPG<br>编号 | f    | %官能化的<br>OH | wt%的官能<br>化的 HPG | wt%的<br>HEMA | wt%的<br>AIBN |
|--------|-----|---------------|------|-------------|------------------|--------------|--------------|
|        | A1  | 1             | 9    | 22          | 36.3             | 63.2         | 0.5          |
|        | A2  | 2             | 14.5 | 18          | 8.3              | 81.2         | 0.5          |
|        | A3  | 3             | 14.5 | 18          | 22               | 77.5         | 0.5          |

[0225] 实施例A4:基于衣康酸酐官能化的聚甘油和甲基丙烯酸-2-羟乙基酯来本体制备凝胶的方法

[0226] 在瓶中称量来自实施例4的衣康酸酐官能化的聚甘油(交联剂)(0.281g,28.1重量%),然后,加入2-羟乙基甲基丙烯酸酯(0.714g,71.4重量%)和热引发剂:AIBN(0.005g,0.5重量%)。将混合物在高速混合机中以2500rpm的速度均质化30s。一旦均质化,使用微量移液器,将0.2mL的混合物加入到聚丙烯模具中。关闭模具,然后,将该模具置于预热至80℃的烘箱中2小时。2小时后,趁热将材料从模具中取出,然后进行表征。

[0227] 实施例A5至A11,A16:根据表6,通过相同的方案来获得具有不同重量百分比的衣康酸酐官能化的聚甘油和HEMA的配方

[0228] 实施例A17:基于衣康酸酐官能化的聚甘油,2-羟乙基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸来本体制备凝胶的方法

[0229] 在瓶中称量来自实施例4的衣康酸酐官能化的聚甘油(交联剂)(0.100g,10重量%),然后,加入2-羟乙基甲基丙烯酸酯(0.875g,85.7重量%),甲基丙烯酸(共聚单体)(0.02g,2重量%)和热引发剂:AIBN(0.005g,0.5重量%)。将混合物在高速混合机中以2500rpm的速度均质化30s。一旦均质化,使用微量移液器,将0.2mL的混合物加入到聚丙烯模具中。关闭模具,然后,将该模具置于预热至80℃的烘箱中2小时。2小时后,趁热将材料从模具中取出,然后进行表征。

[0230] 表6:基于HEMA和衣康酸酐官能化的聚甘油的凝胶配方

| [0231] | 实施例 | 官能化的<br>HPG<br>编号 | f | %官能化<br>的 OH | wt%的官<br>能化的<br>HPG | wt%的<br>HEMA | wt%的<br>AIBN | wt%的甲<br>基丙烯酸 |
|--------|-----|-------------------|---|--------------|---------------------|--------------|--------------|---------------|
|        |     |                   |   |              |                     |              |              |               |

[0232]

|     |    |      |    |      |      |     |   |
|-----|----|------|----|------|------|-----|---|
| A4  | 4  | 2.5  | 6  | 28.1 | 71.4 | 0.5 | / |
| A5  | 5  | 2.5  | 6  | 4.8  | 94.7 | 0.5 | / |
| A6  | 6  | 3.3  | 4  | 17.6 | 81.9 | 0.5 | / |
| A7  | 7  | 5.6  | 15 | 5    | 94.5 | 0.5 | / |
| A8  | 8  | 2    | 5  | 10   | 89.5 | 0.5 | / |
| A9  | 9  | 10.4 | 27 | 10   | 89.5 | 0.5 | / |
| A10 | 10 | 2    | 5  | 20   | 79.5 | 0.5 | / |
| A11 | 11 | 1.7  | 4  | 11.3 | 88.2 | 0.5 | / |
| A16 | 16 | 2    | 4  | 10   | 89.5 | 0.5 | / |
| A17 | 17 | 2    | 4  | 10   | 87.5 | 0.5 | 2 |

[0233] 实施例A12:基于丙烯酸异氰酸乙酯官能化的聚甘油和甲基丙烯酸-2-羟乙基酯,以在本体中制备凝胶的方法

[0234] 在瓶中称量来自实施例12的异氰酸酯丙烯酸乙酯官能化的聚甘油(交联剂)(0.091g,9.1重量%),然后,加入2-羟乙基甲基丙烯酸酯(0.904g,90.4重量%)和热引发剂:AIBN(0.005g,0.5重量%)。将混合物在高速混合机中以2500rpm的速度均质化30s。一经均质化,使用移液器,将0.2mL的混合物加入聚丙烯模具中。关闭模具,然后,将该模具置于预热至80℃的烘箱中2小时。2小时后,趁热将材料从模具中取出,然后进行表征。

[0235] 实施例A13和A14:通过相同的方案依据表7来获得具有不同重量百分比的异氰酸酯丙烯酸乙酯官能化的聚甘油和HEMA的配方

[0236] 表7:包括异氰酸酯丙烯酸乙酯官能化的聚甘油和HEMA的各种凝胶配方

[0237]

| 实施例 | 官能化<br>HPG 编号 | f   | %官能化的<br>OH | wt%的官能<br>化的 HPG | wt%的<br>HEMA | wt%的<br>AIBN |
|-----|---------------|-----|-------------|------------------|--------------|--------------|
| A12 | 12            | 2   | 5           | 9.1              | 90.4         | 0.5          |
| A13 | 13            | 7   | 18          | 4.5              | 95           | 0.5          |
| A14 | 14            | 3.7 | 6           | 4.8              | 94.7         | 0.5          |

[0238] 实施例15:基于2-羟乙基甲基丙烯酸酯和三乙二醇二甲基甲基丙烯酸酯(TEGDMA)来本体制备凝胶的方法,用作参比样品

[0239] 在瓶中称量2-羟乙基甲基丙烯酸酯(0.990g,99%重量),然后,加入三乙二醇二甲基甲基丙烯酸酯(0.005g,0.5%重量)和热引发剂:AIBN(0.005g,0.5%重量)。将混合物在高速混合机中以2500rpm的速度均质化30s。一旦均质化,使用微量移液器,将0.2mL的混合物加入到聚丙烯模具中。关闭模具,然后,将该模具置于预热至80℃的烘箱中2小时。2小时后,趁热将材料从模具中取出,然后进行表征。

[0240] 实施例A18:通过相同的方案依据表8来获得具有不同TEGDMA和HEMA重量百分比的配方

[0241] 表8:含TEGDMA和HEMA的各种凝胶配方

[0242]

| 实施例 | f | wt%的TEGDMA | wt%的HEMA | wt%的AIBN |
|-----|---|------------|----------|----------|
| A15 | 2 | 0.5        | 99       | 0.5      |
| A18 | 2 | 0.5        | 99       | 0.5      |

[0243] 表9:在蒸馏水和磷酸盐缓冲溶液(pH=7.4,渗透压=280mOsm)中测定的水凝胶的含水量(以%表示的EWC)

[0244]

| 实施例 | EMC(水) | EMC(磷酸盐缓冲液) |
|-----|--------|-------------|
|-----|--------|-------------|

|     |    |    |
|-----|----|----|
| A1  | 71 | /  |
| A2  | 53 | /  |
| A3  | 44 | /  |
| A4  | 61 | /  |
| A5  | 52 | /  |
| A6  | 57 | /  |
| A7  | 43 | 44 |
| A8  | 50 | 50 |
| A9  | 43 | 48 |
| A10 | 50 | /  |
| A11 | 44 | /  |
| A12 | 49 | 46 |
| A13 | 42 | 42 |
| A15 | 41 | 39 |
| A18 | 40 | 41 |

[0245] 表10:在环境空气中,水含量(以%表示的EWC)随着凝胶在蒸馏水中的溶胀与暴露时间的函数变化(测试的水凝胶的尺寸:直径23mm;厚度500 $\mu$ m)

| 实施例 | 在蒸馏水中的保水量(EWC) |       |       |        |
|-----|----------------|-------|-------|--------|
|     | 0min           | 30min | 76min | 131min |
| A1  | 71             | 69    | 65    | 57     |
| A4  | 61             | 56    | 44    | 31     |
| A15 | 42             | 38    | 31    | 25     |
| A18 | 41             | 33    | 27    | 14     |

| 实施例 | 在蒸馏水中的保水量(EWC) |       |       |       |
|-----|----------------|-------|-------|-------|
|     | 0min           | 15min | 30min | 60min |
| A16 | 56             | 52    | 48    | 29    |
| A17 | 52             | 51    | 46    | 32    |
| A18 | 41             | 36    | 33    | 29    |

[0248] 表11:在环境空气中,水含量(以%表示的EWC)随着凝胶在磷酸缓冲溶液中的溶胀与暴露时间的变化(测试的水凝胶的尺寸:直径23mm;厚度500 $\mu$ m)

| 实施例 | 在缓冲溶液中的保水量(EWC) |       |       |       |
|-----|-----------------|-------|-------|-------|
|     | 0min            | 15min | 30min | 60min |
| A16 | 51              | 49    | 44    | 28    |
| A17 | 59              | 56    | 52    | 39    |
| A18 | 40              | 36    | 32    | 15    |

[0250] 表12:失水量达到10%( $T_{10}$ )和50%( $T_{50}$ )所需的时间

| 实施例 | $T_{10}$ (min) | $T_{50}$ (min) |
|-----|----------------|----------------|
| A1  | 82             | 251            |
| A4  | 30             | 128            |

|     |    |    |
|-----|----|----|
| A18 | 20 | 98 |
|-----|----|----|

[0252] 表13:各种配方的机械性能

|        |     |          |            |           |
|--------|-----|----------|------------|-----------|
| [0253] | 实施例 | 模量 (MPa) | 断裂应力 (MPa) | 断裂伸长率 (%) |
|        | A3  | 0.558    | 1.035      | 240       |
|        | A6  | 0.893    | 0.608      | 269       |
|        | A7  | 0.58     | 0.788      | 319       |
|        | A10 | 0.566    | 0.558      | 314       |
|        | A12 | 0.94     | 1.475      | 358       |
|        | A13 | 1.11     | 0.769      | 164       |
|        | A15 | 0.772    | 0.798      | 333       |

[0254] 表14:透氧度

|        |     |         |
|--------|-----|---------|
| [0255] | 实施例 | Dk (巴勒) |
|        | A3  | 21.3    |
|        | A11 | 12.3    |
|        | A13 | 12.4    |
|        | A15 | 15.8    |

[0256] 文献列表

[0257] 1.US20010005738.

[0258] 2.WO2017150786.

[0259] 3.Frey et al.,Acta Polym.1997,48,30.

[0260] 4.Journal of the American Society (2000) 122,2954-2955.

[0261] 5.Sunder et al.: "Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization", Macromolecules 1999,32,13, 4240-4246.

[0262] 6.Kainthan et al.: "Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols", Macromolecules 2006,39,22,7708-7717.