

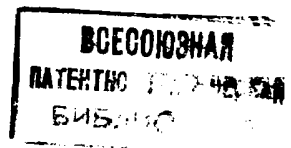


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1614766** **A3**

(51)5 G 02 C 7/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГНТ СССР



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

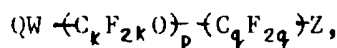
1

- (21) 3573325/23-05
(22) 17.01.83
(31) 340473
(32) 18.01.82
(33) US
(46) 15.12.90. Бюл. № 46
(71) Миннесота Майнинг энд Мануфакчуринг Компани (US)
(72) Дэвид Эльмер Райс и Джэй Вайнин Иленфельд (US)
(53) 678.765.3(088.8)
(56) 1. Патент США № 3810874, кл. 260-75H, опублик. 1975.
2. Патент США № 4085137, кл. 260-561H, опублик. 1977.
3. Патент США № 4080319, кл. 260-78TF, опублик. 1977.
4. Патент США № 4094911, кл. 260-615A, опублик. 1978.
5. Патент США № 3621079, кл. 260-885, опублик. 1975.
6. Refojo F. Permeability of dissolved Oxygen Through Contact Lenses-I. Allulose acetate Butyrate. - Cont. Intraocular leus med, I., 1974, 3(4), 27.
7. Патент США № 3950315, кл. 260-86, опублик. 1976.

2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ

(57) Изобретение относится к получению полимеров для контактных линз. Изобретение позволяет повысить проницаемость линз для кислорода за счет полимеризации телехелатного перфторполиэфирного соединения общей формулы



где Q - C₄H₅O₂, -C₃H₅, -CO₂H, OCN-C₆H₄-CH₂-NH₂, OH-, H₂CO-CH-, OCN-C₆H₅, CH₃OCO-, C₂H₅-CONH-, H₂C=CH-CH₂-, -SH, -Si(OCH₂CH₃)₃, -CN; -OSO₂CF₃; W-(CH₂)₂NH COOCH₂, CH₂COO-, CH₂CH₂NHCO-, C₃H₆NCHO-, -NHCO, C₆H₆-OCH₂-; -CH₂-, C₂H₄O-, -CH₂O, ковалентная связь, -(CH₂)₂OCOCH₂NHCOOCH₂; где R₂ - CH₃-C₆H₅, COO-, Z = -W-Q' или CF₃O-; p = 3-44; q = 1, k = 1-2. Процесс проводят в форме. Для получения сополимеров указанные соединения сополимеризуют с 2-50% метилметакрилата, N-винилпирролидона, винилиденхлорида, метакриловой кислоты или C₇H₁₅-CH₂COO-C-C₂H₅; 2-10% оксиэтилметакрилата. 2 з.п. ф-лы, 4 табл.

Изобретение относится к получению полимеров для контактных линз.

Цель изобретения - повышение проницаемости линз для кислорода.

Термин "телехелатное перфторполиэфирное соединение" означает материал, содержащий перфтороксипропиленовые звенья в основной цепи и реактивные группы, в основном известные концевые

(19) **SU** (11) **1614766** **A3**

группы, специально внедренные в основную цепь.

Полимеризацию теллехелатного соединения проводят, применяя инициаторы, которые дают свободные радикалы при приложении активирующей энергии, как обычно используют при полимеризации этиленово-ненасыщенных мономеров. Свободно-радикальные инициаторы включают известные термически активированные инициаторы, такие как органические перекиси и органические гидроперекиси. Примерами таких инициаторов являются перекись бензоила, третичный бутилпер-бензоат, диизопропилперексидкарбонат, гидроперекись кумола, азобис (изобутиронитрил) и другие. Обычно используют от примерно 0,1 до 5% по массе термического инициатора.

Для иницирования полимеризации также можно использовать фотонициаторы. Предпочтительными инициаторами являются фотонициаторы, которые ускоряют полимеризацию, когда композиция облучена. Примерами таких инициаторов являются ацилон и его производные, такие как бензон и его производные, такие как бензон, бензонметилэтер, бензонэтиловый эфир, бензонизопропиловый эфир, бензонизобутиловый эфир и альфа-метилбензон; diketоны, такие как бензил и диацетил и т.д.; кетоны, такие как ацетофенон, α, α, α -трихлорацетофенон, α, α, α -трибромацетофенон, α, α -диэтоксинацетофенон, (DEAP), 2-окси-2-метил-1-фенил-1-пропанон, 0-нитро- α, α, α -трибромацетофенон, бензофенон и p^R , p^R -тетраметилдиамнобензофенон; α -ацилоксимные сложные эфиры, такие как бензил-(0-этоксикарбонил)- α -монооксим; кетонами новые сочетания, такие как бензофенон (N-метилдиэтаноламин), бензофенон/трибутиламин и бензофенон/кетон Михлера; и бензилкетали, такие как бензилдиметилкеталь, бензилдиэтилкеталь и 2,5-дихлорбензилдиметилкеталь.

Обычно фотонициаторы используют в количествах от примерно 0,01 до 5 мас. % от массы олигомерной композиции. Когда количество менее, чем 0,01 мас. %, степень фотополимеризации становится чрезвычайно низкой. Если фотонициатор используется в избытке 5 мас. %, соответствующий улучшенный эффект не наблюдается. Предпочтительно, используется примерно 0,25-1,0% фотонициатора в полимеризуемой композиции.

Полимеризацию можно проводить в массе известными способами.

Когда активирующей энергией является ультрафиолетовый свет, облучение обычно проводят при температуре примерно 0-50°C в течение от 0,5 мин до 5 ч или более. Вслед за ультрафиолетовым излучением композицию можно нагревать при 50-100°C для завершения полимеризации.

Когда активирующей энергией является только тепло, полимеризацию обычно проводят при температуре от примерно 40 до 140°C в течение примерно от 5 до 50 ч. Полимеризацию также можно проводить стадиями. Таким образом, на первой стадии композицию можно нагревать при 40 до 60°C в течение примерно 5 до 25 ч и на второй стадии ее можно нагревать при 50-100°C в течение 5-25 ч.

Однако условия полимеризации не ограничиваются такими температурами и временем, а также применением ультрафиолета или нагревания в качестве иницирующей энергии.

Подходящие катализаторы или инициаторы термической полимеризации включают кислотные вулканизующие агенты, такие как кислоты Бронстеда и Льюиса, например, хлористый алюминий, хлористый цинк, пентафторид ртути, бис(трифторметансульфонил)метан и др.; аддукты кислоты Льюиса, такие как диэтилэтерат трифтористого бора, аддукты трифтористого бора/амин, аддукт пентахлорида ртути/анилина, оловоалкилкарбоксии соединения, такие как дибутилоловодиацетат и др.; неорганические кислоты, такие как фосфорная кислота, и основания Льюиса, такие как диэтаноламин, бензилдиметиламин и триэтиламин. Обычно используют от 1 до 5 мас. % по массе катализатора. Многие катализаторы дают экзотермические реакции и сшиваются полностью в течение нескольких часов без подведения внешнего тепла. Многие другие катализаторы, в частности аддукты амина, дают композиции, которые стабильны при хранении в течение долгих месяцев, а затем могут быть полимеризованы путем приложения тепла в течение нескольких минут до нескольких часов при температурах до 250°C.

Когда применяют активирующее излучение для полимеризации мономеров, где Q' группа является эпокси-груп-

пой, выгодно использовать фотониниатор, который выделяет кислоту Льюиса при радиации. Подходящими фотониниаторами являются арилониевые соли галогенсодержащих комплексных анионов, включающих, например, соли арилдиазония, арилгалониевые соли, такие как ароматические галониевые соли и ароматические ониеые соли-группы VIa «элементов», такие как ароматические сульфониевые соли. Примерами подходящих арилониевых солей являются: п-хлорбензолдиазоний тетрафторборат, о-нитробензолдиазоний гексафторантимонат, 2,5-диэтокси-4-п-толилтио/бензолдиазонийгексахлорфосфат, 4,4'-диметилдифенилийодонийгексафторарсенат, 4,4'-ди-трет-бутилдифенилийодонийгексафторантимонат, дифенилийодонийгексафторантимонат, 4,4'-бифенилийодонийтетрафторборат, трифенилсульфонийгексафторфосфат, фенациттетраметилсульфонийтетрафторборат, трифенилселеноний гексахлорфосфат, трифенилсульфонийгексафторантимонат, 4-фенилтиофенилдифенилсульфонийгексафторантимонат.

Полимеры для линз в соответствии с изобретением могут быть получены путем загрузки материала, который надо полимеризовать, в форму нужной конфигурации и полимеризации в форме. Таким образом, можно получить устройства нужной конечной формы. Полученное устройство можно обработать и/или отшлифовать, если желательно, используя технологию, известную из уровня техники.

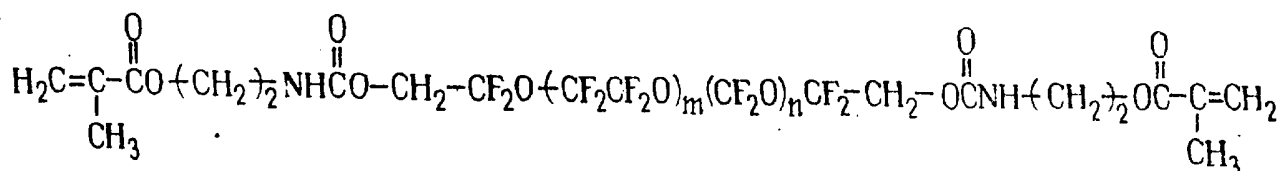
Кроме того, устройства изобретения могут быть получены путем полимеризации телехелатного перфторполиэфирного мономера в виде стержня, блока или листа с последующим вырезанием из них устройства. Эта технология применяется, когда продукт полимеризации содержит по крайней мере примерно 30 мас.% совместимого сомономера, сополимеризуемого с перфторполиэфирным

мономером. Там, где функциональности мономеров разрешают, получают термопластичный полимер, из которого формируют устройство литьем под давлением или другими методиками формования.

Изобретение иллюстрируется примерами. Все температурные значения выражены в градусах Цельсия и все части даны в частях по массе, если не указано по другому.

Пример 1. Получение телехелатного перфторполиэфирного соединения.

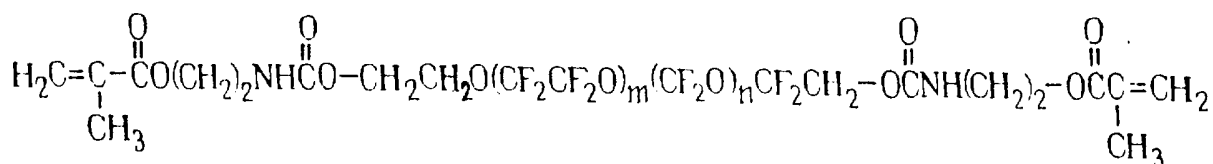
В соответствии с процедурами, описанными в [1], приготавливали телехелатный перфторполиэфирный (простой эфир) мономер с концевым гидроксильным, имеющим формулу $\text{HOCH}_2\text{-CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2\text{O-CH}_2\text{-OH}$ и эквивалентный вес гидроксила около 1050. В сосуд емкостью 250 мл загружали 222 г данного материала с концевым гидроксильным, 32,0 г 2-изоцианатэтилметакрилата и 0,14 г дилаурата дибутиллолова. Сосуд закрывали крышкой и встряхивали на механическом встряхивателе в течение 20 ч, при этом в течение первого часа отмечали мягкую экзотермию. После встряхивания инфракрасный спектр, снятый с мутного продукта реакции, показал исчезновение изоцианата. Смесь растворяли в 400 мл 1,1,2-трихлор-2,2,1-трифторэтана (Фреон-113) и последовательно промывали тремя порциями воды по 100 мл каждая. Фреон отгоняли от промытого материала, остаток встряхивали в делительной воронке с 500 мл FC-75 (перфторированный циклический простой эфир, поставляемый фирмой 3М Компани), и нижний слой периодически удаляли на протяжении двух дней до тех пор, пока больше не происходило никакого разделения. Удаление растворителя из верхнего слоя дало 214 г светлого масла (n_D^{22} 1,3337), идентифицированного с помощью ЯМР как по существу чистое телехелатное перфторполиэфирное соединение, имеющее формулу:



где m/n-ok, 0,6 и m ok, 8,0.

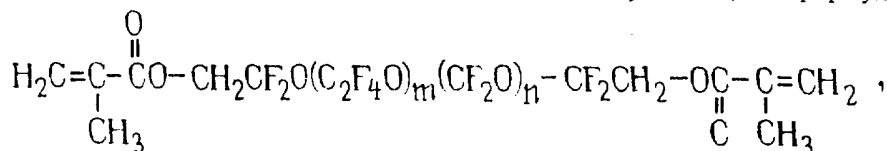
Удаление растворителя из нижнего слоя дало 37 г мутного масла

(n_D^{22} 1,3230), идентифицированного с помощью ЯМР как



непрореагировавший $\text{HOCH}_2-\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ и нефункциональный материал, имеющий перфтороксиполлимерный скелет.

Пример 2. В круглодонную колбу емкостью 25 см³, снабженную магнитной мешалкой и стоп-краном, загружали 9,8 г телехелатного перфторполиэфир-диметакрилатного мономера примера 1, 0,2 г метилметакрилата и 0,05 г α, α' -диэтоксиацетофенона. Смесь перемешивали для осуществления растворения, а затем замораживали путем погружения колбы в жидкий азот. Колбу вакуумировали в течение 5 мин под давлением 1 торр. Затем стоп-кран закрывали и колбе давали возможность подогреться до комнатной температуры. Процедуру замораживания/оттаивания осуществляли в общей сложности три раза для того, чтобы исключить растворенный кислород из телехелатного перфторполиэфирного мономера. Колбу затем переносили в мешок типа рукавицы, заполненный азотом, и часть содержащего загрузали в форму для контактных линз, проницаемых для ультрафиолетового света, с помощью шприца. После загрузки линзовой формы ее удаляли



в котором соотношение m и n было 0,6 и в котором m было около 3 и n было около 5. Мономер приготавливали по реакции перфторполиэфира (простого) с концевым гидроксидом с метакрилатом в соответствии с процедурами, описанными в [1].

Контактная линза, полученная в соответствии с процедурой примера 2, была прозрачной, несколько жесткой, имела n_D^{22} 1,360 и кислородную проницаемость 47 барреров.

Пример 5. Приготавливали ряд смесей из телехелатного перфторполиэфирного мономера примера 1 и метилметакрилата (MMA) с содержанием 0,5 мас. % α, α' -диэтоксиацетофенона

из рукавичного мешка, подвешивали в вертикальном положении и подвергали облучению от солнечной лампы RS, расположенной на расстоянии 18 см. Через 5 мин форму поворачивали на 180° и облучение продолжали еще в течение дополнительных 55 мин. Форму открывали, полимерную линзу удаляли. Она была гибкой, прозрачной, имела показатель преломления n_D^{23} 1,355 и проницаемость для кислорода 115 барреров, измеренную как описано [7].

Пример 3. Осуществляют аналогично примеру 2 с использованием 10 г телехелатного перфторполиэфирного мономера в отсутствие метилметакрилата. Полученная контактная линза была гибкой, прозрачной и имела n_D^{23} 1,344 и проницаемость для кислорода 125 барреров.

Пример 4. Телехелатный перфторполиэфирный мономер с концевым гидроксидом, имеющий ту же самую формулу, что приведена в примере 1, и имеющий гидроксильный эквивалентный вес 400, приготавливали в соответствии с процедурами, описанными в [1]. Данный материал использовали для приготовления телехелатного перфторполиэфирного мономера, имеющего формулу

и деоксигенированных (с поглощением кислорода), как описано в примере 2. Деоксигенированные смеси переносили в перчаточном мешке, заполненном азотом, с помощью шприца в индивидуальные листовые формы. Листовые формы состояли из двух стеклянных пластин (каждая размером 15x15 см), покрытых на внутренней стороне пленкой толщиной 100 микрон из поли(этиленгликоль-терефталата), которая предусматривалась как освобождаемая поверхность. Пластины размещали с промежутком между ними с помощью двух слоев черной винильной электрической ленты (общей толщиной 375 мкм), которая имела небольшие каналы на одной сторо-

не, позволяя осуществлять загрузку шприцом и давая возможность пузырькам выходить. После загрузки форм их закрепляли вместе, подвешивали в вертикальном положении и подвергали облучению от солнечной лампы RS, распо-

ложенной на расстоянии 18 см. Через 5 мин форму поворачивали на 180°С и облучение продолжали еще в течение 55 мин. Было найдено, что полученные прозрачные формованные полимеры имели свойства, приведенные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Массовое отношение фторированного полимера к MMA	$n_D^{25^*}$	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Модуль, кг/см ²	Процент удлинения **	Проницаемость для O ₂ , (барьер ***)
80/20	1,38	169	2 960	45	60
70/30	1,40	201	5 780	55	30
50/50	1,43	254	9 860	45	10

* Измеренный в соответствии с методикой ASTM D-542.

** Измеренный в соответствии с методикой ASTM D-882.

*** Измеренная в соответствии с методикой Refojo и др., приведено выше.

Пример 6. Смесь 7,0 г телехелатного перфторполиэфирного мономера примера 1, 3,0 г метилметакрилата и 0,02 г диизопропилпероксидикарбоната смешивали и деоксигенировали в соответствии с процедурой примера 2. Смесь переносили в рукавичном мешке, заполненном азотом, в стеклянный сосуд (внутренний диаметр 14 мм, длина 50 мм). Сосуд закрывали крышкой и нагревали в печи при 30°С в течение 24 ч с последующим нагреванием при 50°С в течение дополнительных 24 ч. Было найдено, что получающаяся в результате светлая полимерная пробка имела твердость по Шору D 50, и ее подвергали механической обработке с помощью общепринятых средств с получением контактных линз.

Пример 7. Осуществляли аналогично примеру 6 с использованием смеси 5,0 г телехелатного перфторполиэфирного мономера примера 1, 5,0 г метилметакрилата и 0,02 г диизопропилпероксидикарбоната. Полученную светлую пробку легко преобразовывали путем механической обработки с помощью обычных средств в контактные линзы.

Пример 8. Смачиваемость формованных полимеров примера 5, полученных из смесей телехелатного перфторполиэфирного мономера примера 1 и метилметакрилата (MMA), улучшалась путем подтверждения формовочных поверхностей действием плазмы с тлеющим разрядом

АС 60 Гц в среде гелия при низком давлении (400 мторр). До и после обработки поверхности измеряли контактные углы с водяной каплей Sessile (с использованием NRL контактного углового гониометра, модель A-100, фирмы Ramen-Hart, Inc.).

Результаты приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Массовое отношение фторированного полимера к MMA	Контактный угол°, с водой	
	перед обработкой поверхности	после обработки поверхности
80/20	87,5	69
70/30	78	56
50/50	83	49

Эти данные показывают полезность обработки тлеющим разрядом для улучшения поверхностной смачиваемости изделий (приборов), содержащих телехелатный перфторполиэфирный полимер.

Пример 9. Смесь 7,0 г телехелатного перфторполиэфирного мономера примера 1, 3,0 г метилметакрилата, 0,8 г оксиэтилметакрилата и 0,06 г α,α -дизтоксиацетофенона полимеризовали в соответствии с процедурой приме-

5

10



20

25

30

30

30



42

50



и 0,04 г α, α -дизетоксиацетофенона полимеризовали в соответствии с процедурой примера 4. Получали оптически чистый лист, полимер которого имел предел прочности при растяжении 150 кг/см², удлинение 78% и проницаемость для кислорода 96 барреров, и n_D^{23} 1,404.

Пример 16. Смесь 7,27 г телехелатного перфторполиэфирного мономера примера 1, 2,19 г метилметакрилата 0,54 г оксиэтилметакрилата и 0,05 г α, α -дизтоксиацетофенона приготавливали для полимеризации с использованием приемов замораживания/таяния, описанных в примере 2. Колбу переносили в рукавичный мешок, заполненный азотом, и часть содержимого загружали с по-

мощью шприца в форму для контактной линзы. Формованный материал был подходящим образом прозрачным по отношению к ультрафиолетовому облучению, таким образом, смесь оставляли полимеризоваться в течение 1 ч при ультрафиолетовом облучении низкой интенсивности. Полученная в результате линза была прозрачной, гибкой, свободной от пузырьков воздуха и имела кислородную проницаемость 48 барреров и p_D^{23} 1,395.

Пример 17. Полимерную пленку 70/30 примера 5 оценивали на адсорбцию сработанного (разорванного на клочки) протеина следующим образом. Приготавливали раствор, имитирующий сработанный, который содержал следующие компоненты на каждый литр водного раствора, г:

Хлористый натрий	8,4
Хлористый кальций	0,08
Фосфат натрия (рН 7,4)	1,38
Глутаминовая кислота	0,075
Лизозим	1,7
Альбумин	3,9
γ -Глобулин	1,05

Радиоактивные протеины приготавливали с помощью смещения 5 мг каждого протеина со 100 мкс; 3H - N-сукцинимидилпропионата и хранения реакционной смеси при 0°C в течение 1 ч. N-сукцинимидилпропионат, который не присоединился ковалентно к протеину, отделялся от протеина с помощью хроматографии гелепроницаемости.

Приготавливали три раствора. Каждый раствор имел только один протеиновый компонент, который был радиоактивный; два других протеиновых компонента были нерадиоактивными.

Образцы полиоксиэтилметакрилата (рНЕМА) в виде листов и 70/30 сополимера разрезали на куски размером 0,4 см² и уравнивали в солевом растворе (8,3 г хлористого натрия/1,0 л воды).

Полимерные образцы индивидуально помещали в отдельные сосуды, каждый из которых содержал 0,4 мл отработанного раствора. На верхнюю часть водного слоя наслаивали липидную смесь в количестве 20 мкл.

Липидная смесь имела следующий состав, мкг:

Бутилстеарат	0,23
Холестерилолеат	0,16
Холестерилпальминат	0,16

Трипальмитин	0,04
Цетиловый спирт	0,03
Олеиновая кислота	0,1
Лецитин	0,16

Сосуды помещали во встряхиваемый аппарат в водяной ванне, которую поддерживали при 37°C. Полимерные образцы пропитывали в течение 1 сут. В конце указанного периода времени полимерные образцы удаляли из сосудов и прополаскивали солевым раствором. Полимерный материал помещали в сцинтилляционный сосуд и исследовали на содержание трития. С помощью использования данной процедуры было определено, что количество протеина, отложенного на полимерном материале, было следующим (см. табл. 3).

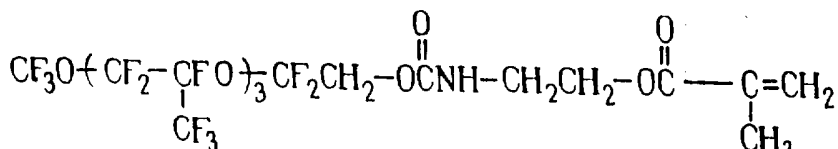
Т а б л и ц а 3

Протеин	Количество протеина мкг/см ² полимера	
	70/30 Сополимер	рНЕМА
Альбумин	0,90	3,5
γ -Глобулин	0,30	2,5
Лизозим	0,48	3,0

Эти данные показывают, что количество протеина, поглощенного 70/30 сополимером, составляет гораздо меньше, чем количество протеина, адсорбированного НЕМА.

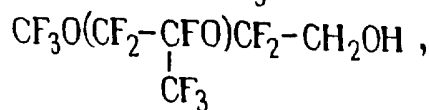
Пример 18. Смесь 7,27 г телехелатного перфторполиэфирного мономера примера 1,2, 19 г метилметакрилата, 0,54 г 2-оксиэтилметакрилата и 0,05 г 2-окси-2-метил-1-фенил-1-пропанона приготавливали для полимеризации с помощью приемов замораживания/таяния примера 2. Композицию затем полимеризовали с преобразованием в пленку, как описано в примере 5. Его предел прочности при растяжении составлял 140 кг/см², удлинение 41%, модуль эластичности 4015 кг/см², p_D^{25} 1,410. Пленка была оптически чистой и имела угол контакта с водой 47° и проницаемость для кислорода 45 барреров.

Пример 19. Смесь 4,8 г телехелатного перфторполиэфирного мономера, имеющего формулу



и 0,03 г α,α -дизтоксиацетофенона полимеризовали согласно процедуре, описанной в примере 5. Полученная в результате чистая прозрачная пленка имела кислородную проницаемость 117 барреров, n_D^{25} 1,365, предел прочности при растяжении 23,5 кг/см² и удлинение 65% и была подходящей для оптических целей.

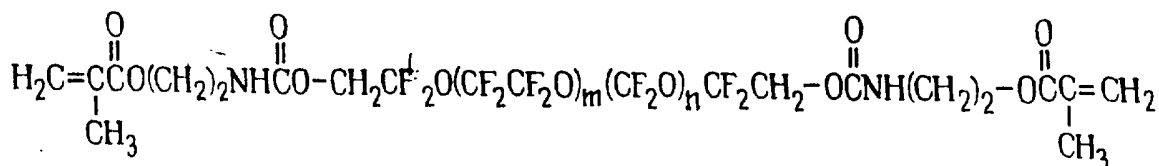
Телехелатный перфторполиэфирный мономер приготавливали с помощью реакции 2-изоцианатэтилметакрилата с



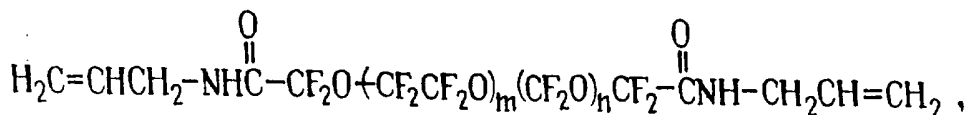
10 как описано в примере 1.

Выделенное чистое масло имело n_D^{23} 1,3449. Его идентификацию осуществлялась с помощью ЯМР.

15 П р и м е р 20. Приготавливали смесь с содержанием (а) 6,0 г телехелатного перфторполиэфирного мономера, имеющего формулу



в которой m/n составляет 0,6, $m = 8,3$, 25 а $n = 13,9$; (в) 3,0 г мономера, имеющего формулу

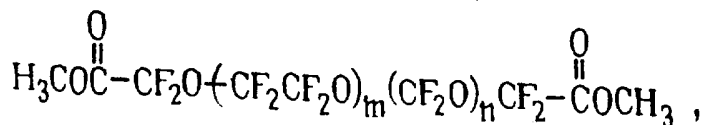


в котором $m/n = 0,6$, $m = 8,3$ и $n = 13,9$; (с) 3,0 г метилметакрилата; (д) 0,25 г α,α -дизтоксиацетофенона.

Смесь полимеризовали в соответствии с процедурой, описанной в примере 4. Получали оптически чистую пленку, которая имела предел прочности при растяжении 135 кг/см² и кислородную проницаемость 63 баррера.

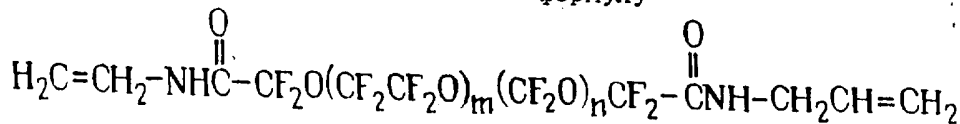
Первый из указанных выше телехелатных перфторполиэфирных мономеров

приготавливали с помощью процедуры, описанной в примере 1, по реакции перфторполиэфира с концевым гидроксильным показанной формулы, в которой $m = 8,3$, с 2-изоцианатэтилметакрилатом. Второй из двух телехелатных перфторполиэфирных мономеров приготавливали по реакции в соответствии с процедурой, описанной в примере 1, с помощью реакции аллиламина с метиловым эфиром перфторполиэфир-дикарбоновой кислоты, имеющим формулу



получение которого также описывается

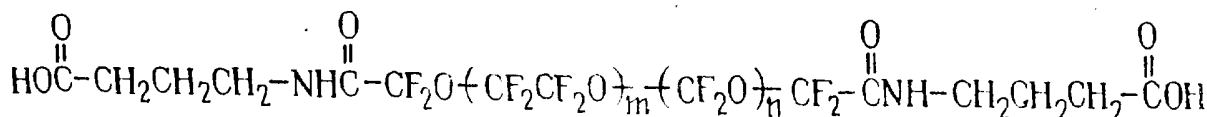
50 в [1]. Полученный диаллиламид имел формулу



55

в которой $m/n = 0,6$; $m = 8,3$ и $n = 13,9$.

П р и м е р 21. Смесь 25 г телехелатного перфторполиэфирного мономера, имеющего формулу



(имеющего эквивалентный вес 1200 и полученного в [1]) и 2,5 г эпоксиновой смолы (DEN-438, Дау Кемикал Компани) перемешивали при 100°C до тех пор, пока в результате не получили прозрачную чистую жидкость. Жидкость переносили в листовую форму из Тефлон R и дегазировали при 100°C/1 мм рт.ст. в течение 2 ч. Затем ее нагревали при 110°C в течение 48 ч.

Получающаяся в результате оптически чистая полимерная пленка имела предел прочности при растяжении 18,3 кг/см² и удлинение при разрезе 110%.

Сегмент перфторполиэфирного мономера -CF₂O-(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCF₂- сокращенно обозначается PPE.

Пример 22. Смесь 9,9 г PPE-(CONH-C₆H₃(CH₃)NCO)₂, полученного в соответствии с [1], и 0,1 г катализатора тримеризации (полученного нагреванием смеси бората тригексилгликола (7 г) и натриевой соли 2,6-ди-трет-бутил-п-крезола (2 г) в течение 15 мин при 120°C) выливали в форму и нагревали при 100°C в течение 16 ч. Получающийся в результате оптически чистый полимер имел предел прочности при растяжении 24,6 кг/см² и удлинение 180% и был пригоден для оптических целей.

Пример 23. Смесь 24 г PPE-(CH₂O₂CC₆H₄NH₂)₂ (полученного в [1]), 0,4 г циклогексантиризоцианата и 1,6 г гексаметилендиизоцианата перемешивали в химическом стакане при комнатной температуре до тех пор, пока она не становилась гомогенной. Смесь затем переносили в форму и нагревали при 80°C в течение 3 сут. Получающаяся в результате оптически чистая гибкая полимерная пленка имела следующие свойства:

Предел прочности при растяжении, кг/см ²	82,2
Удлинение, %	280
Твердость по Шору А-2	70
Проницаемость для кислорода, барьеры	190

Пример 24. Смесь 4,8 г PPE-(CH₂OH)₂, MM 2000, полученного в [1], и 0,8 г тетрафторфенилендиизоцианата перемешивали в течение 2 ч при 80°C, переносили в форму и нагревали в течение 16 ч при 80°C с последующим нагреванием в течение 24 ч при 125°C. Получающийся в результате оптически чистый гибкий полимер имел предел прочности при растяжении 68,2 кг/см² и удлинение 850% и был пригоден для использования в качестве гибкой контактной линзы.

Пример 25. Жидкая смесь 5,0 г PPE-(CH₂OCH₂CHCH₂)₂ MM 2000

(полученного в [1]) и 0,10 г катализатора (CF₃SO₂)₂CHCH₂CHBr(CO₂CH₂CH₃)₂ помещали в форму и нагревали при 90°C в течение 30 мин. Получающийся прозрачный полимер был пригоден для использования в качестве гибкой контактной линзы и имел проницаемость для кислорода 221 баррер.

Пример 26.

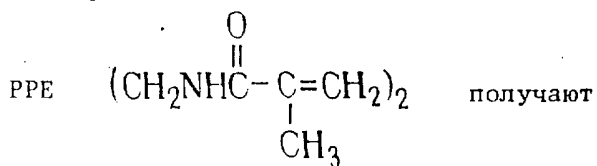
Образец PPE-(CH₂OC₆H₄OCN)₂, MM 2000, приготовленного в соответствии с [1], помещали в форму и нагревали в течение 90 мин при 150°C последующим нагреванием при 200°C в течение 135 мин. Получающаяся в результате оптически чистая пленка имела предел прочности при растяжении 42,3 кг/см² и удлинение 150%.

Пример 27. PPE-(CH₂NH₂)₂, имеющий эквивалентный вес 1140 (приготовленный в соответствии с [2]), полимеризовали в полиимид с помощью реакции со смесью диангида дицикло-(2,2,2-октан-(7)-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-метиленидифталевой ангидрида в соответствии с процедурой, описанной в [3]. Получили гибкий, термопластичный, прозрачный полиимид, который легко формовали.

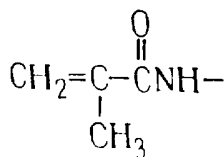
Пример 28. Иллюстрирует увеличение молекулярного веса телехелатного перфторполиэфирного мономера путем удлинения цепи. Смесь 108,0 г PPE-(CO₂CH₃)₂ [4], имеющего молекулярный вес 2160 (0,05 моль), и 1,85 г 1,3-диаминопропана (0,025 моль) меха-

нически встряхивали до тех пор, пока величина pH смеси больше не показывала никакого присутствия непрореагировавшего диамин (15-20 мин). Затем добавляли 3,05 г этаноламина (0,0500 моль). После встряхивания в течение нескольких часов величина pH смеси больше не показывала присутствия этаноламина. Акрилат данного телехелатного перфторполиэфирного мономера с удлиненной цепью и этаноламиновой торцевой пробкой приготавливали как описано в [4], с использованием 20,00 г мономера с удлиненной цепью, 1,01 г акрилоилхлорида и 2,24 г триэтиламина. Смесь 4 ч. данного мономера с удлиненной цепью, 0,49 г метилметакрилата, 0,36 г N-винилпирролидона и 0,0200 г 2-окси-2-метил-1-фенилпропан-1-она полимеризовали, как описано в примере 2, при облучении солнечной лампой RS в течение 30 мин. Получающийся в результате полимер имел приведенные ниже свойства и был пригоден для приготовления контактной линзы: предел прочности при растяжении 105 кг/см², модуль 1680 кг/см², удлинение 28% и проницаемость для кислорода 108 барреров.

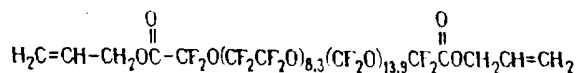
Пример 29.



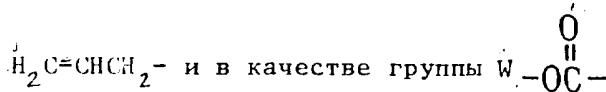
за счет добавления 1 г (0,01 моль) свежеперегнанного хлористого метакрилоила в интенсивно перемешиваемую смесь 5 мл 2 н. гидроокиси натрия, 20 мл FC-75 и 10 г PPE(CH₂NH₂)₂ (0,009 экв.), описанного в примере 27. После перемешивания в течение 3 ч водную фазу отделяют, FC-75 удаляют путем перегонки с получением желаемого продукта. Его полимеризуют в форме для литья линз аналогично примеру 2, получая полимерную линзу, которая отличается гибкостью, прозрачностью и проницаемостью для кислорода, по меньшей мере, 20 барреров. В качестве группы W в мономере содержится -CH₂-, а в качестве группы Q



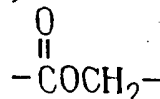
Пример 30.



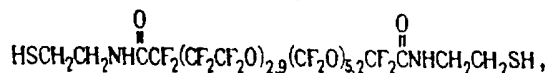
получают из соответствующего диметилового сложного эфира в соответствии со способом [1] путем сложного эфирного обмена с применением большого избытка аллилового спирта вместо 1,1,5-тригидрооктафторпентила. Полученный продукт сополимеризуют с 20 мас.% метилметакрилата в форме для литья линз с применением способа примера 2, получая гибкие, прозрачные линзы с проницаемостью для кислорода, по меньшей мере, 20 барреров. В мономере содержится в качестве Q-группы



Пример 31. Смесь из 4,8 г PPE(CH₂OH)₂ с ММ 2000, полученного в соответствии с [1], 5,0 г диметилового сложного эфира примера 30 и 3 капли ангидрида трифторметансульфоновой кислоты нагревают в металлической ванне Вуда в непрерывном потоке азота в течение 3 ч до 200°C, выдерживая эту температуру в течение 6 ч. По охлаждении реакционной смеси получают прозрачный полимер, который перерабатывают машинным способом в контактные линзы с проницаемостью для кислорода, по меньшей мере, 20 барреров. В мономере в качестве Q-группы содержится -COOH и -OH, а в качестве группы W



Пример 32.



полученный согласно способу, описанному для соединения 5 в (1), в количестве 0,005 моль, 5 г, нагревают с 1 г диметиладипата и 3 каплями ангидрида трифторметансульфоновой кислоты в постоянном потоке азота в металлической ванне Вуда при 200°C в течение 6 ч. По охлаждении получают полимер, из которого машинным способом получают контактные линзы с проницаемостью для кислорода н/м 20 барреров. В полимере в качестве группы Q содержится -SH, а в качестве группы W

Пример 33.

получают путем взаимодействия димети- 10 лового эфира

3-аминопропилтриэтоксилана. Смесь из 12,0 г этого соединения, 1,8 г тетраэтилсилката и 0,24 г дибутилолловодиацетата нагревают в плоскодонной бутылке-колбе Петри с диаметром около 8 см примерно при 90°C в потоке азота в течение приблизительно 30 мин. Продукт полимеризуется до гибкого полимера толщиной около 2 мм, из которого можно получить контактные линзы с проницаемостью для кислорода, по меньшей мере, 20 барреров. В качестве Q-группы мономер содержит $-\text{Si}(\text{OR})_3$, а в качестве группы W

Пример 34. $\text{NCCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{16}$
 $(\text{CF}_2\text{O})_{28}\text{CF}_2\text{CN}$ получают в соответст-
 вии со способом, описанным в [1].
 10 г полициклотримеризуют до поли-

получают из телехелатного перфторполиэфира с концевой гидроксильной группой (см. пример 1) путем загрузки 250-миллиметровой колбы 222 г материала с концевой гидроксильной группой, 36 г 2,4-толуолдиизоцианата и 0,14 г дибутилтин-дилаурата. Колбу закрывают и встряхивают 20 ч, затем открывают с добавлением 26 г 2-оксизетилметакрилата. Диметакрилатный мономер сополимеризуют в форме для литья линз с 20 мас. % метилметакрилата аналогично

симм.-триазина путем нагрева 10 г в уплотненной трубке с 3 каплями трифторметансульфоновой кислоты в течение 36 ч при 90°C, затем 3 ч при 160°C.

20 Полученный полимер затем применяют для получения контактных линз с про-
ницаемостью для кислорода н/м 20 барре-
ров. Используемый мономер содержит в
качестве Q-группы -CNV и ковалент-
25 ную связь в качестве группы W.

Пример 35. 5 г $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{16}(\text{CF}_2\text{O})_{28}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ (полученного в соответствии с [1]) нагревают с 1 г диметиладипата в непрерывном потоке азота при 150°C в течение 1 ч. По охлаждении получают полиэфир, из которого изготавливают линзы с проницаемостью для кислорода н/м 20 барреров. В качестве Q-группы мономер содержит $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$, а в качестве группы $\text{W}-\text{CH}_2-$.

Пример 36.

примеру 2, получая полимерную линзу с проницаемостью для кислорода н/м 20 барьеров. В мономере содержится

55 в качестве Q-группы и

в качестве группы W.

Пример 37. При повторении примера 36 с применением 0,01 г (0,1%) - 0,5 г (5,0%) α, α -дизтоксиацетофенона получают аналогичные линзы, за исключением того, что в случае составов, содержащих менее 0,25% фотоинициатора, облучение УФ-лучами производят дольше, чем примерно 2 ч.

Пример 38. При повторении примера 6 с применением 0,001 г (0,01%) вместо 0,02 г диизопропилпероксидикарбоната получают аналогичные контактные линзы. Если в качестве термического катализатора применять 0,5 г (5,0%) диизопропилпероксидикарбоната, достигают аналогичных результатов при осуществлении полимеризации на водяной бане при 30°C в течение 24 ч.

Пример 39. Пример 9 повторяли с использованием 6,3 г телехелатного перфторполиэфирного мономера согласно примеру 1, 2,7 г метилметакрилата, 1 г оксиэтилметакрилата и 1 г α, α -дизтоксиацетофенона. Полученный полимер обладает улучшенной смачиваемостью и является пригодным для изготовления контактных линз.

Пример 40. Пример 9 повторяли с использованием 6,86 г телехелатного перфторполиэфирного мономера согласно примеру 1, 2,94 г метилметакрилата, 0,2 г оксиэтилметакрилата и 0,2 г α, α -дизтоксиацетофенона. Полученный полимер обладает улучшенной смачиваемостью и является пригодным для изготовления контактных линз.

Эффективные доли фтора, используемые в смеси мономеров согласно изобретению, и проницаемость для кислорода полученных линз составлены в табл. 4.

Таблица 4

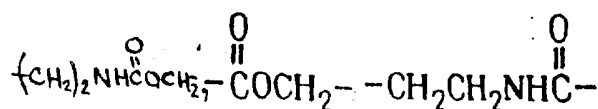
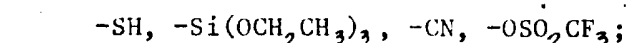
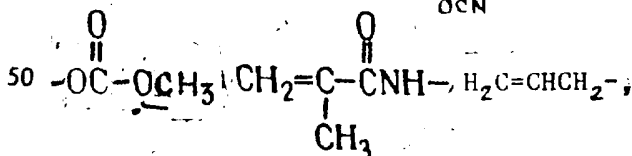
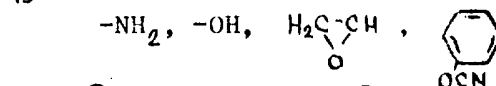
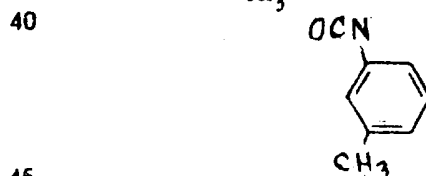
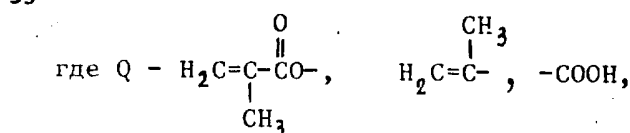
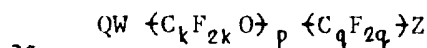
Пример	Эффективная доля F, %	Проницаемость для кислорода, баррер
1	2	3
2	50	115
3	50	125
4	49,8	47
5	40	60
	35	30
	25	10
10	55,5	53

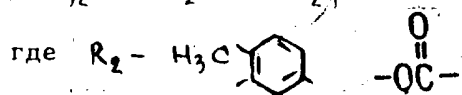
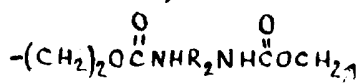
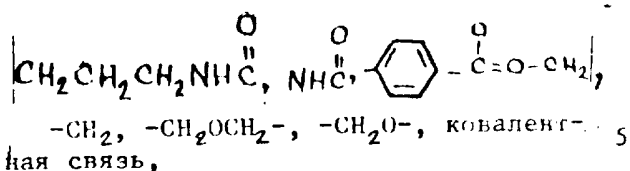
Продолжение табл. 4

	1	2	3
5	11	35	36
	12	40	140
	13	40	73
	14	39,3	95
10	15	40	96
	16	36,5	48
	18	36,5	45
	19	53,4	117
15	20	40,4	63
	23	50	190
	25	50	221
	28	50	108
20	Прототип	58-61	3,7-25

Формула изобретения

Способ получения полимеров для контактных линз путем полимеризации фторсодержащего ненасыщенного соединения, отличающийся тем, что, с целью повышения проницаемости линз для кислорода, в качестве фторсодержащего ненасыщенного соединения используют телехелатное перфторполиэфирное соединение общей формулы

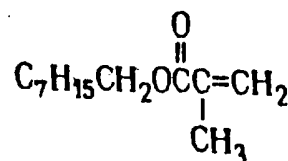




Z-WZ-W-Q или CF₃O-; p - от 3 до 44; q - 1; k - от 1 до 2, и процесс осуществляют в форме.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии 2-50% от массы мономеров

этиленненасыщенного соединения, выбранного из группы, состоящей из метилметакрилата, N-винилпирролидона, винилиденхлорида, метакриловой кислоты, соединения общей формулы



3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии 2-10% от массы мономеров оксиэтилметакрилата.

Редактор Н. Киштулинец

Составитель В. Полякова

Техред Л. Сердюкова

Корректор Л. Патай

Заказ 3901

Тираж 446

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101