

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F290/06
C08G 18/50



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96192962.6

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121429C

[22] 申请日 1996.3.22 [21] 申请号 96192962.6
[30] 优先权
[32] 1995. 4. 4 [33] AU [31] PN2159
[86] 国际申请 PCT/EP96/01257 1996.3.22
[87] 国际公布 WO96/31546 英 1996.10.10
[85] 进入国家阶段日期 1997.9.29
[71] 专利权人 诺瓦提斯公司
地址 瑞士巴塞尔
共同专利权人 联邦科学和工业研究组织
[72] 发明人 G·F·梅杰斯 B·G·雷考克
M·C·格里福思 E·乔恩
[56] 参考文献
US5115056 1992.05.19 C08F12/30
US5334681 1994.08.02 C08F12/30
审查员 裴少平

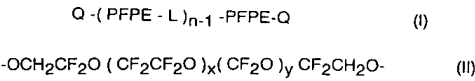
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 有两个可聚合基团的全氟烷基醚大
分子单体

[57] 摘要

描述了一种式 I 的大分子单体：式中， $n > 1$ 。
0；PFPE 可为相同的或不同的，为式 II 的聚醚：式
中， $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 和 CF_2O 单元可在整个链中无规分布
或为嵌段分布，以及其中 X 和 Y 可为相同的或不同的，
以致 PFPE 的分子量在 242 - 4000 范围内；L 为
两官能连接基；以及 Q 可为相同的或不同的，为可
聚合的基团。该大分子单体可优选用于生产隐形眼
镜。



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

1. 一种式 I 的大分子单体:



式中, $n > 1.0$;

PFPE 可为相同的或不同的, 为式 II 的全氟化的聚醚:



式中, CF_2CF_2O 和 CF_2O 单元在整个链中可无规分布或为嵌段分布, 其中 x 和 y 可为相同的或不同的, 以致 PFPE 的分子量在 242 - 4000 范围内;

L 为双官能的连接基; 以及

Q 为相同的或不同的, 为可聚合的基团。

2. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 n 在 2 - 5 范围内。

3. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 n 在 2 - 4 范围内。

4. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 Q 为含有乙烯属不饱和部分的可聚合基团。

5. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 Q 选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、丙烯酰氨基、丙烯酰氨烷基、尿烷甲基丙烯酸酯或其任何取代的衍生物。

6. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 L 为二异氰酸酯的二价残基 ($-C(O)-NH-R-NH-C(O)-$), 其中 R 为有至多 20 个碳原子的二价有机基团。

7. 根据权利要求 6 的大分子单体, 其中二价残基由选自三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI) 的二异氰酸酯得到。

8. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 x 在 0 - 20 范围内。

9. 根据权利要求 1~8 中任一项的大分子单体, 其中 x 在 8 - 12 范围内。

10. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 y 在 0-25 范围内。

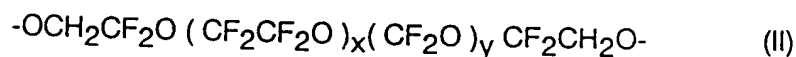
11. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 y 在 10-14 范围内。

12. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中 n 在 2-5 范围内, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMHMDI)得到的二价残基和 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基。

13. 根据权利要求 1 的大分子单体, 其中该大分子单体具有式 III 结构:

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{NHCO}-(-\text{PFPE}-\text{CONH}-\text{R}-\text{NHCO}-)_{n-1}-\text{PFPE}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$$
(式 III)

式中, PFPE 为式 II 的全氟化的聚醚



式中, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 和 CF_2O 单元在整个链中无规分布或为嵌段分布, $n > 1.0$, R 为 TMHMDI 的三甲基六亚甲基组分, 以及式中 x 在 8-10 范围内, y 在 10-14 范围内。

14. 一种生产聚合物的方法, 该法包括聚合权利要求 1 的大分子单体的步骤。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中大分子单体在至少一种溶剂存在下转化成聚合物。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中溶剂选自酯类、醇类、醚类和卤代的溶剂。

17. 根据权利要求 15 的方法, 其中溶剂选自乙酸异丙酯、乙酸叔丁酯、2-(三氟甲基)-2-丙醇、三氟三氟乙烷和全氟-1,3-二甲基环己烷。

18. 根据权利要求 14 的方法, 其中大分子单体与含有一个或多个乙烯属不饱和基团的至少一种共聚单体共聚, 不饱和基团选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、丙烯酰氨基、丙烯酰氨烷基、尿烷甲基丙烯酸酯, 或其任何取代的衍生物, 按照权利要求 1 的其他大分子单体及其混合物。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中共聚单体选自丙烯酸二氢全氟辛基酯、丙烯酸 1,1-二氢全氟丁基酯、甲基丙烯酸三(三甲基甲硅

氧基)丙基酯或丙烯酸三(三甲基甲硅氧基)丙基酯,以及含胺的共聚单体,选自甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙基酯、N, N-二甲基丙烯酰胺和 N, N-二甲基氨基乙基-丙烯酰胺,及其混合物。

20. 根据权利要求 14 的方法,其中大分子单体与至少一种共聚单体共聚,其中每一种共聚单体在聚合配方中的数量为配方重的 0-60%。

21. 根据权利要求 14 的方法,其中大分子单体与至少一种共聚单体共聚,其中每一种共聚单体在聚合配方中的数量为配方重的 0~40%。

有两个可聚合基团的全氟烷基醚大分子单体

技术领域

本发明涉及特别适用于隐形眼镜的大分子单体、聚合物和聚合材料。

背景技术

为了适合用作隐形眼镜，材料必需有各种性质，其中包括生物学惰性和化学惰性、机械稳定性、光学透明性、透氧性和眼泪润湿性。特别有利的是隐形眼镜能将氧传送到角膜并长时间是柔软的对戴用是舒适的。

隐形眼镜可分为硬质和刚性隐形眼镜，如由聚甲基丙烯酸甲酯制造的透镜；以及柔软的隐形眼镜，如由聚甲基丙烯酸 2 - 羟乙基酯制造的透镜。这两种基本类型的隐形眼镜受到各种限制。硬质和刚性隐形眼镜对戴用是不舒适的，因此，一些患者完全不能接受。虽然聚甲基丙烯酸硬质透镜实际上不能通过透镜送氧以维持角膜生理作用，但有一些类型的硬质透镜能使氧很好地通过（如硅基材料）。尽管如此，它们由于缺乏柔软性而因上述的舒适性差使应用受到限制为了更加舒适性和操作维护更方便，透镜材料的弹性模量应为 0.5 - 5.0 兆帕、优选 1.0 - 2.5 兆帕。

常规的柔软隐形眼镜的缺点是，氧通过透镜传送性差，难以维持角膜正常生理学需要。因此，它们不能长期戴用。这种透镜引发的缺氧症的临床症状包括缘充血和角膜膨胀。由隐形眼镜戴用引起的长期缺氧症可引起眼睛感染。对于长期戴用来说，最小的透氧率应为 50barrer 以上、优选 87barrer 以上。

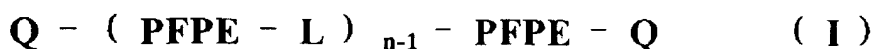
需要长期探索将柔软隐形眼镜的舒适性与足以维持角膜正常的生理学作用的透氧性结合起来的隐形眼镜材料。一方面，本发明提供符合这一需要的材料。

隐形眼镜应是舒适的，并适合长期使用。为了达到长期舒适性，透镜必需有低的弹性模量（即是柔软的）。此外，还希望它能防蛋白质、

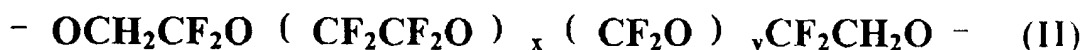
油脂、粘脱等的弄脏。但是，隐形眼镜还必需对操作维护和正常使用具有足够的耐用性。

US 4818801 公开了用作隐形眼镜的全氟聚醚聚合物。虽然由 US 4818801 公开的全氟聚醚聚合物制造的一些透镜具有极好的透氧性，但这样的透镜仍然太硬，即模数太高，以致不适用作舒适的长期戴用的隐形眼镜。发明内容

需要这样一种聚合物，它具有适用于隐形眼镜和其他应用场合的防脏性、透氧性和低模量。我们现已发现这样一种大分子单体，它适合用于制造这样的聚合物。因此，在本发明的主要方面，本发明提供一种式 I 的大分子单体：



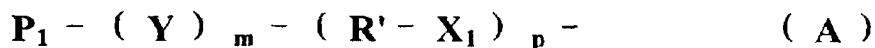
式中， $n > 1.0$ ，PFPE 可为相同的或不同的，为式 II 的全氟化的聚醚：



式中， CF_2CF_2O 和 CF_2O 单元可在整个链中无规分布或分布为嵌段； x 和 y 可为相同的或不同的，使 PFPE 的分子量在 242 - 4000 范围内； L 为双官能的连接基；以及 Q 可为相同的或不同的，为可聚合基。

优选的是， n 在 2 - 5 范围内、更优选在 2 - 4 范围内。我们已发现，由这些大分子单体生成的聚合物的弹性模量可通过改变 n 来控制。通常， n 增加使聚合物的刚性下降。

Q 为可聚合的基团，它优选包括可参与聚合反应的乙烯属不饱和部分。优选的是， Q 为式 A 的基团



式中， P_1 为一自由基可聚合基； Y 为 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHCONH-$ 、 $-OCONHCO-$ 、 $-NHCONHCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCOO-$ 或 $-OCONH-$ ； m 和 p 各自独立为 0 或 1； R' 为一有至多 20 个碳原子的有机化合物的二价基； X_1 为 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCOO-$ 或 $-OCONH-$ 。

自由基可聚合的基团 P_1 例如为有至多 20 个碳原子的链烯基、链烯基芳基或链烯基亚芳基烷基。链烯基的例子是乙烯基、烯丙基、1 - 丙

烯-2-基、1-丁烯-2-基、1-丁烯-3-基、1-丁烯-4-基、2-丁烯-3-基,以及戊烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基和十一烯基的异构体。链烯基芳基的例子是乙烯基苯基、乙烯基萘基或烯丙基苯基。链烯基亚苯基烷基的例子是邻-、间-或对-乙烯基苄基。

P_1 优选为有至多 12 个碳原子的链烯基或链烯基芳基,特别优选有至多 8 个碳原子的链烯基,特别是有至多 4 个碳原子的链烯基。

Y 优选为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 或 $-\text{CONH}-$, 特别优选 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 或 $-\text{CONH}-$, 特别是 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。

X_1 优选为 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 或 $-\text{OCONH}-$, 特别优选 $-\text{NHCOO}-$ 或 $-\text{OCONH}-$ 。

在一优选的实施方案中,下标 m 和 p 不同时为 0。如果 p 为 0,那么 m 优选为 1。

R' 优选为亚烷基、亚芳基、有 6 - 20 个碳原子的饱和的二价环脂族基团、亚芳基亚烷基、亚烷基亚芳基、亚烷基亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基。

优选的是, R' 为有至多 12 个碳原子的二价基团、特别优选有至多 8 个碳原子的二价基团。在一优选的实施方案中, R' 为有至多 12 个碳原子的亚烷基或亚芳基。 R' 的特别优选的实施方案是低碳亚烷基、特别是有至多 4 个碳原子的低碳亚烷基。

Q 选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、丙烯酰氨基、丙烯酰氧烷基、尿烷甲基丙烯酸酯或其任何取代衍生物是特别优选的。特别优选的是, Q 为式 A 的化合物,其中 P_1 为至多 4 个碳原子的链烯基, Y 为 $-\text{COO}-$, R' 为至多 4 个碳原子的亚烷基, X_1 为 $-\text{NHCOO}-$ 和 m 和 p 都为 1。

适合的取代基可选自烷基、链烯基、炔基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代链烯基、卤代炔基、卤代芳基、羟基、烷氧基、链烯氧基、芳氧基、卤代烷氧基、卤代链烯氧基、卤代芳氧基、硝基、硝基芳基、硝基杂环基、氨基、烷氨基、链烯氨基、炔氨基、芳氨基、酰基、芳酰基、链烯

酰基、芳酰基、酰氨基、烷基磺酰氧基、芳基磺酰氧基、杂环基、杂环氧基、杂环氨基、卤代杂环基、烷氧基羰基、烷硫基、烷基磺酰基、芳硫基、芳基磺酰基、氨基磺酰基、二烷基氨基和二烷基磺酰基，它们至多有10个碳原子。

在式 II 中，x 优选为 0 - 20、更优选 8 - 12，而 y 优选为 0 - 25、更优选 10 - 14。

连接基 L 可为能与羟基反应的任何二官能部分的二价残基。L 的适合前体是 α, ω -二环氧化物、 α, ω -二异氰酸酯、 α, ω -二异硫氰酸酯、 α, ω -二酰卤、 α, ω -二硫酰卤、 α, ω -二羧酸、 α, ω -二硫代羧酸、 α, ω -二酐、 α, ω -二内酯、 α, ω -二烷基酯、 α, ω -二卤化物、 α, ω -二烷基醚、 α, ω -二羟甲基酰胺。连接基优选是二异氰酸酯的二价残基 $(-C(O)-NH-R-NH-C(O)-)$ ，其中 R 为有至多 20 个碳原子的二价有机基团。

二价基团 R 例如有至多 20 个碳原子的亚烷基、亚芳基、亚烷基亚芳基、亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基、有 6 - 20 个碳原子的饱和二价环脂族基团或有 7 - 20 个碳原子的亚环烷基亚烷基亚环烷基。

在一优选实施方案中，R 为有至多 14 个碳原子的亚烷基、亚芳基、亚烷基亚芳基、亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基或有 6 - 14 个碳原子的饱和二价环脂族基团。在一特别优选的实施方案中，R 为有至多 12 个碳原子的亚烷基或亚芳基或有 6 - 14 个碳原子的饱和的二价环脂族基团。

在一优选的实施方案中，R 为有至多 10 个碳原子的亚烷基或亚芳基或有 6 - 10 个碳原子的饱和的二价环脂族基团。

在一特别优选的实施方案中，R 是由二异氰酸酯类得到的基团，例如己烷 1, 6-二异氰酸酯、2, 2, 4-三甲基己烷 1, 6-二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、亚苯基 1, 4-二异氰酸酯、甲苯 2, 4-二异氰酸酯、甲苯 2, 6-二异氰酸酯、间-或对-四甲基二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或环己烷 1, 4-二异氰酸酯。

芳基为一碳环芳族基团，它是未取代的或优选被低碳烷基或低碳烷氧基取代的。其例子是苯基、甲苯基、二甲苯基、甲氧基苯基、叔丁氧

基苯基、萘基和菲基。

亚芳基优选为亚苯基或亚萘基，它是未取代的或被低碳烷基或低碳烷氧基取代的，特别是1, 3-亚苯基、1, 4-亚苯基或甲基-1, 4-亚苯基、1, 5-亚萘基或1, 8-亚萘基。

饱和的二价环脂族基团优选为亚环烷基，如亚环己基；或亚环己基（亚低碳烷基），如亚环己基亚甲基，它是未取代的或被一个或多个低碳烷基如甲基取代的，如三甲基亚环己基亚甲基；如二价异佛尔酮基团。

对于本发明来说，除非另加规定，术语与基团和化合物相连系的“低碳”特别是表示有至多8个碳原子、优选有至多4个碳原子的基团或化合物。

低碳烷基特别是有至多8个碳原子、优选至多4个碳原子的烷基，例如为甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基或异己基。

亚烷基有至多12个碳原子，可为直链的或支链的。适合的例子是亚癸基、亚辛基、亚己基、亚戊基、亚丁基、亚丙基、亚乙基、亚甲基、2-亚丙基、2-亚丁基、3-亚戊基等。

低碳亚烷基为有至多8个碳原子、特别优选至多4个碳原子的亚烷基。特别优选的低碳亚烷基为亚丙基、亚乙基和亚甲基。

在亚烷基亚芳基或亚芳基亚烷基中的亚芳基单元优选为亚苯基，为未取代的或被低碳烷基或低碳烷氧基取代的；而亚烷基单元优选为低碳亚烷基，如亚甲基或亚乙基，特别是亚甲基。所以，这些基团优选为亚苯基亚甲基或亚甲基亚苯基。

低碳烷氧基特别是有至多8个碳原子、优选至多4个碳原子，例如为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、叔丁氧基或己氧基。

亚芳基亚烷基亚芳基优选为在亚烷基单元中有至多8个碳原子、特别是至多4个碳原子的亚苯基（低碳亚烷基）亚苯基，例如亚苯基亚乙基亚苯基或亚苯基亚甲基亚苯基。

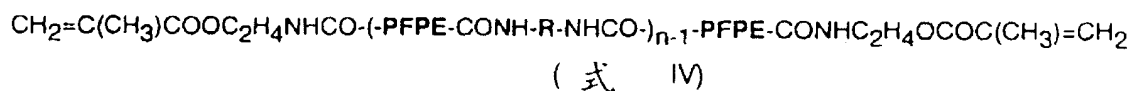
由它制得二价残基的特别优选的二异氰酸酯的一些例子包括三甲基六亚甲基二异氰酸酯（TMHMDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、亚甲基二苯基二异氰酸酯（MDI）和1, 6-六亚甲基二异氰酸酯（HMDI）。

我们已发现,通常适宜的弹性模量和透氧性可在这样的聚合物和共聚物中达到,它们由这样一些大分子单体得到,它们可制得特别适用于制造舒适的长期戴用的柔软隐形眼镜的聚合物和共聚物。

优选的大分子单体是式 I 的大分子单体,其中 n 为 2 - 5, L 为二异氰酸酯的二价残基($-C(O)-NH-R-NH-C(O)-$), 其中 R 为有至多 14 个碳原子的亚烷基、亚芳基、亚烷基亚芳基、亚芳基亚烷基或亚芳基亚烷基亚芳基,或有 6 - 14 个碳原子的饱和的二价环脂族基团, Q 为式 A 的化合物,其中 P_1 为至多 4 个碳原子的链烯基, Y 为 $-COO-$, R' 为至多 4 个碳原子的亚烷基, X_1 为 $-NHCOO-$, m 和 p 都为 1。

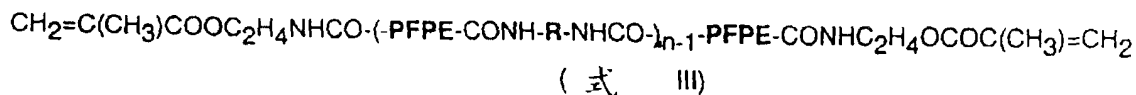
优选的大分子单体是这样一种大分子单体,其中 n 为 2 - 5, L 为三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基, Q 为甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯。

本发明优选的实施方案涉及式 IV 的大分子单体:



式中, PFPE 为这里规定的式 II 的全氟化的聚醚,其中 X 为 8 - 10, Y 为 10 - 14, $n > 1.0$, R 为有至多 12 个碳原子的亚烷基或亚芳基或有 6 - 14 个碳原子的饱和的二价环脂族基团。

在本发明一优选的实施方案中,有式 III 的大分子单体:



式中, PFPE 为这里规定的式 II 的全氟化的聚醚, $n > 1.0$, R 为 TMHMDI 的三甲基六亚甲基组分,其中 X 为 8 - 10, Y 为 10 - 14。

另一方面,本发明提供一种生产聚合物的方法。本发明的大分子单体在适合的引发剂存在下可共聚或均聚,得到透明的聚合物。

在本专业中大家熟悉的进行聚合的标准方法都可使用,优选使用自由基聚合。自由共聚合可在适宜的容器中通过用紫外线照射含有UV引发剂如苯偶姻甲基醚的单体混合物来简单地进行。将混合物照射足够长的时间,以确保单体之间进行聚合。另一方面,也可使用热引发,如偶氮双异丁腈热引发剂。

大分子单体可单独或在一种或多种溶剂存在下转化成聚合物。虽然大分子单体的结构对得到的模量有最重要的影响,但溶剂和共聚单体的选择也有影响。适合的溶剂包括选自如下的几类溶剂:酯类、醇类、醚类和卤化的溶剂。氟化的溶剂是特别适用的,它与这几类中的其他溶剂一起使用(比值为1:9至9:1)是特别希望的。在聚合混合物中溶剂的浓度为0-70%(重量)、特别是10-50%(重量)是希望的。优选的溶剂包括乙酸酯类,特别是乙酸异丙酯和乙酸叔丁酯;2-(三氟甲基)-2-丙醇;氯氟烷烃,特别是三氟三氯乙烷;以及全氟烷烃,如全氟-1,3-二甲基环己烷等。

可加入含一个或多个乙烯属不饱和基的共聚单体,它们可参与反应生成共聚物。优选的是,乙烯属不饱和基团选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、丙烯酰氨基、丙烯酰氧烷基或尿烷甲基丙烯酸酯,或其任何取代的衍生物。

存在于新型聚合物中的共聚单体可为亲水的或疏水的或其混合物。适合的共聚单体特别是那些通常用于生产隐形眼镜和生物医学材料的共聚单体。疏水共聚单体指这样一种单体,它通常得到不溶于水和可吸附10%(重量)以下水的均聚物。同样,亲水的共聚单体指这样一种单体,它通常得到溶于水或可吸附至少10%(重量)水的均聚物。

适合的疏水共聚单体是(但不限于)丙烯酸和甲基丙烯酸的 $C_1 - C_{18}$ 烷基酯和 $C_3 - C_{18}$ 环烷基酯、 $C_3 - C_{18}$ 烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、 $C_1 - C_{18}$ 烷酸乙烯基酯、 $C_2 - C_{18}$ 链烯烃、 $C_2 - C_{18}$ 卤代链烯烃、苯乙烯、(低碳烷基)苯乙烯、低碳烷基乙烯基醚、丙烯酸 $C_2 - C_{10}$ 全氟烷基酯和甲基丙烯

酸 $C_2 - C_{10}$ 全氟烷基酯和相应的部分氟化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的 $C_3 - C_{12}$ 全氟烷基乙基硫代羰基氨基乙基酯、丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基烷基硅氧烷、N-乙烯基吡啶、马来酸的富马酸、衣康酸、中康酸的 $C_1 - C_{12}$ 烷基酯等。

例如，优选丙烯腈、有 3 - 5 个碳原子的乙烯基属不饱和羧酸的 $C_1 - C_4$ 烷基酯或有至多 5 个碳原子的羧酸的乙烯基酯。

适合的疏水共聚单体的例子是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、苯乙烯、氯丁二烯、氯乙烯、二氯乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基硫代羰基氨基乙基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸六氟异丙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸三(三甲基甲硅氧基甲硅烷基丙基酯)(下文称三甲基丙烯酸酯)、丙烯酸三三甲基甲硅氧基甲硅烷基丙基酯(下文称三丙烯酸酯)、3-甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二硅氧烷和双(甲基丙烯酰氧基丙基)四甲基二硅氧烷。

疏水共聚单体的优选例子是甲基丙烯酸甲酯、三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯和丙烯腈。

适合的亲水共聚单体是(但不限于)羟基取代的低碳烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、(低碳烷基)丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、乙氧基化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、羟基取代的(低碳烷基)丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、羟基取代的低碳烷基乙烯基醚、乙烯基磺酸钠、苯乙烯磺酸钠、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-乙烯基恶唑啉、2-乙烯基-4,4'-二烷基恶唑啉-5-酮、2-和4-乙烯基吡啶、总计有 3 - 5 个碳原子的乙烯基属不饱和羧酸、氨基(低碳烷基)(这里术语“氨基”也包括季铵)、单(低碳烷基氨基)(低碳烷基)和二(低碳烷基氨基)(低碳烷基)丙烯酸

酯和甲基丙烯酸酯、烯丙基醇等。例如，优选 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、羟基取代的低碳烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、羟基取代的（低碳烷基）丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺以及总计有 3 - 5 个碳原子的乙烯属不饱和羧酸。

适合的亲水共聚单体的例子是甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、2 - 羟基丙基甲基丙烯酸三甲基铵盐酸化物（例如由 Nippon Oil 公司生产的 Blemer® QA）、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯（DMAEMA）、（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N，N - 二甲基丙烯酰胺（DMA）、烯丙基醇、乙烯基吡啶、甲基丙烯酸甘油酯、N - （1，1 - 二甲基 - 3 - 氧丁基）丙烯酰胺、N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮（NVP）、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

优选的亲水共聚单体是甲基丙烯酸 2 - 羟基丙基三甲基铵盐酸化物、甲基丙烯酸 2 - 羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、N，N - 二甲基丙烯酰胺和 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮。

如上所述，适合的共聚单体包括丙烯酸含氟的和含硅的烷基酯和亲水共聚单体，对于熟悉本专业的技术人员来说，它们可在很宽的范围内从可得到的材料及其混合物中选择。特别优选的共聚单体包括丙烯酸二氢全氟烷基酯，如丙烯酸二氢全氟辛基酯和丙烯酸 1，1 - 二氢全氟丁基酯；丙烯酸三氢全氟烷基酯；丙烯酸四氢全氟烷基酯；甲基丙烯酸三（三甲基甲硅氧基）丙基酯或丙烯酸三（三甲基甲硅氧基）丙基酯；以及含胺的共聚单体，如甲基丙烯酸 N，N - 二甲基氨基乙基酯、N，N - 二甲基丙烯酰胺和 N，N - 二甲基 - 氨基乙基丙烯酰胺。单个共聚单体加到配方中的优选范围为配方的 0 - 60 %（重量）、最优选 0 - 40 %（重量）。式 I 的大分子单体的混合物也可用来生产含或不含其他共聚单体的适合共聚物。

如果需要，可加入交联剂如多不饱和的交联共聚单体来增强聚合物网络。在这种情况下，使用术语经交联的聚合物。所以，本发明还涉及一种含有式（I）的大分子单体与至少一种乙烯属共聚单

体（如果需要）和与至少一种交联共聚单体的聚合产物的经交联的聚合物。

典型的交联共聚单体的例子是（甲基）丙烯酸烯丙基酯、二（甲基）丙烯酸低碳亚烷基二醇酯、聚二（甲基）丙烯酸低碳亚烷基二醇酯、二乙烯基醚、二乙烯基砜、二乙烯基苯和三乙烯基苯、三（甲基）丙烯酸三甲丙烷酯、四（甲基）丙烯酸季戊四醇酯、二（甲基）丙烯酸双酚 A、亚甲基双（甲基）丙烯酰胺、邻苯二甲酸三烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。

如果使用交联共聚单体，使用的数量为预计的聚合物总重的 0.05 - 20 %、优选 0.1 - 10 %、更优选 0.1 - 2 %。

根据本发明的另一方面，用这里所规定的方法生产这样一种聚合物，其中聚合物含有至少一种这里规定的大分子单体。

根据本发明的另一方面，提供一种由如上所述的聚合物或共聚物制造的柔软的隐形眼镜。根据次要实施方案，提供一种含有至少一种如上述规定的式（I）的大分子单体和至少一种如上述规定的式（I）的大分子单体的隐形眼镜，不同的是后一大分子单体的 $n=1.0$ 。柔软的隐形眼镜是其表面为不同曲率半径的聚合物圆片。半径结合聚合物的折射指数来选择，以致得到所需的光学校正，以及透镜的内表面与戴用者的角膜的外形相配。它们通常在盐水中销售。透镜的表面可任选用本专业大家熟悉的方法通过涂层来改性，如等离子体聚合、更亲水的聚合物的辉光放电或接枝。

作为例子，在这样的透镜的制造中，将适当数量的可聚单体、溶剂（如果需要的话）和光引发剂混合在一起，制成聚合混合物。然后用氮气吹扫聚合混合物，并将所需数量的聚合混合物分送到聚丙烯模的凹面半模中。将模密闭并夹紧，将组件放入装有 UV 灯的 UV 辐照室中。按所需的时间进行辐照，然后分开模的两半。在适当的溶剂中（如异丙醇或乙酸叔丁酯/氟化的溶剂混合物）萃取经聚合的透镜。然后用醇（如异丙醇）充分地交换溶剂，再用盐水交换，得到产品透镜。

按本发明生产的聚合物可用常规的模塑和本专业已知的加工

技术制成其他适用的制品。已知本发明聚合物的视觉透明性，它们可用于组织培养设备、光学仪器、显微镜载片等。

整个说明书和权利要求书，除非需另加说明，”含有“一词及其其他表达方式应理解为意味着包括所述的整体或整体中的一组，但不排除任何其他整体或整体中的一组。

具体实施方式 本发明将在以下非限制性实施例中作进一步描述。如果不另加说明，所有的份数以重量表示。温度以摄氏度表示。大分子单体和聚合物的分子量为数均分子量。

实施例 1

该实施例说明式 I 的大分子单体的制备 ($n=2.9$)，其中 Q 为甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯得到的二价残基 (TMHMDI)，X 为 10 和 Y 为 12。将 100 克羟基数为 55.4 的市售羟基端接的 PFPE (Minnesota Mining and Manufacturing Company, St Paul, Minnesota, USA 以商品名 Z-DOL 销售) 装入 250 毫升有搅拌棒的烧瓶中。再将 6.76 克经蒸馏的三甲基六亚甲基二异氰酸酯加入。将烧瓶剧烈振荡数分钟，然后将 0.06 克二月桂酸二丁基锡加入。振荡数分钟后，将混合物搅拌过夜。在头半小时观测到缓和放热。16 小时后，进行红外光谱分析，以确定异氰酸酯完全消耗。然后将 5.36 克新鲜的经蒸馏的甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯加到反应混合物中。再次将烧瓶剧烈振荡数分钟，然后将混合物搅拌过夜。进行红外光谱分析，以确定异氰酸酯消耗掉。

这一步骤为一般步骤，通过调节化学计量，可以制备其他的式 I 的大分子单体 ($n>1$) 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基。

实施例 2

将以下的组合物放在聚丙烯圆片模 (0.1 毫米厚)，并在 365 纳米 UV 灯产生的射线上聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=2.9$)，其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸

根合乙基酯得到的残基， L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯（ TMHMDI ）得到的二价残基， X 为 10， Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量 2000：	60 份
全氟 - 1， 3 - 二甲基环己烷	20 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

聚合完全后，将聚合物圆片脱模，在真空炉中在 30℃ 下干燥过夜，然后在 50/50（体积/体积）三氯三氟乙烷/乙酸异丙酯（ IPAc ）中、在室温下萃取 24 小时。再次将圆片在真空炉中干燥过夜。对制得的清洁的聚合物平圆片测量透氧性，为 311barrer。模量为 0.86 兆帕。

实施例 3

将以下组合物放在聚丙烯透镜模中，并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体（ $n=2.9$ ），其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基， L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯（ TMHMDI ）产生的二价残基， X 为 10， Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000	60 份
丙烯酸二氢全氟辛基酯	20 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

脱模后，用实施例 2 的步骤萃取透镜。对制得的清洁聚合物透镜测量透氧性，为 274barrer。模量为 1.59 兆帕。

实施例 4

将以下组合物装入聚丙烯透镜模（ 0.1 毫米厚 ）中，并在 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体（ $n=2.0$ ），其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基， L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯（ TMHMDI ）得到的二价残基， X 为 10， Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000	60 份
--------------	------

1, 1, 2 - 三氯三氟乙烷	20 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

聚合完全后, 将聚合物透镜脱模, 在真空炉中、在 30 ℃ 下干燥过夜, 在乙酸异丙酯 (IPAc) 中, 在室温下萃取 24 小时。然后在盐水中水合以前再次在真空下将圆片干燥几天。对制得的清洁聚合物透镜测量透氧性, 为 155barrer。模量为 4.1 兆帕。

实施例 5

将以下组合物装入聚丙烯圆片模 (0.1 毫米厚) 中, 并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=3.0$), Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基、L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基, X 为 10, Y 为 12 和 PFPE 的标称分子量为 2000

1, 1, 2 - 三氯三氟乙烷	20 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

脱模后, 用实施例 4 的步骤萃取和水合圆片。对制得的清洁的聚合物平圆片测量透氧性, 为 157barrer。模量为 0.54 兆帕。与实施例 4 相比, 大分子单体的分子量越高得到更希望的低模量, 它对戴用的眼睛更舒适。

这一实施例与以下的对比配方进行了比较, 后者使用不属于本发明部分的大分子单体。这一对比说明包括式 I 的大分子单体 ($n>1$) 选择的好处, 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基。

对比例 1

将以下组合物放在聚丙烯圆片模 (0.1 毫米厚) 中, 并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=1$), 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸

根合乙基酯得到的残基, X 为 10, Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000 60 份

乙酸异丙酯 40 份

苯偶姻甲基醚 0.1 份

对制得的清洁聚合物平圆片测量透氧性, 为 168barrer。模量为 10 兆帕。该材料由于其高模量不适合用作长期戴用的柔软隐形眼镜。

实施例 6

将以下组合物放在聚丙烯圆片模中, 并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=3.0$), 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 产生的二价残基, X 为 10, Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000 54 份

式 I 的大分子单体 ($n=2.0$), 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基, X 为 10, Y = 12, PFPE

的标称分子量为 2000 6 份

1, 1, 2 - 三氯三氟乙烷 20 份

乙酸异丙酯 20 份

苯偶姻甲基醚 0.1 份

脱模后, 用实施例 4 的步骤萃取聚合物圆片。对制得的清洁聚合物平圆片测量透氧性, 为 366barrer。模量为 0.92 兆帕。

实施例 7

将以下的组合物放在聚丙烯透镜模 (0.1 毫米厚), 并在 365 纳米 UV 灯产生的射线上聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=2.9$), 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基, X 为 10, Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量 2000 27 份

乙酸 1, 1 - 二氢全氟辛基酯	36 份
丙烯酸 3 - [3,3,3-三甲基-1,1-双(三甲基硅氧基)- 二硅氧烷基] - 丙基酯(三丙烯酸酯	13 份
甲基丙烯酸 2 - 乙氧基酯	14 份
乙酸异丙酯	10 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

聚合完全后, 将聚合物透镜脱模, 在真空炉中在 30 ℃ 下干燥过夜和在乙酸异丙酯 (IPAc) 中室温萃取过夜, 然后置于 50/50 (体积/体积) IPAc/异丙醇 (IPA) 的混合物中 3 小时、最后再置于纯 IPA 中 3 小时。在硅烷中水合数天以前, 再次将透镜在真空炉中干燥过夜。萃取后, 对制得的清洁的聚合物透镜测量透氧性, 为 165barrer. 模量为 0.71 兆帕。

实施例 8

将以下的组合物放在聚丙烯透镜模 (0.1 毫米厚), 并在 365 纳米 UV 灯产生的射线上聚合 3 小时。

式 I 的大分子单体 (n=2.9), 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基, X 为 10, Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量 2000	45 份
丙烯酸 1, 1 - 二氢五氟丁基酯	27 份
二甲基氧乙基丙烯酰胺	8 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.3 份

聚合完全后, 将生成的透镜脱模, 在真空炉中在 30 ℃ 下干燥过夜, 然后在室温下、在三氯三氟乙烷中萃取 3 小时, 然后放入乙酸叔丁酯 (t-BuAc) 中过夜, 在 50/50 的乙酸叔丁酯 (IPAc) / 异丙醇 (IPA) 的混合物中 3 小时后, 最后在纯 IPA 中 3 小时。在硅烷中水合数天以前, 在真空炉中、30 ℃ 下干燥过夜。对制得的清洁的聚合物透镜测量透氧性, 为 85barrer, 模量为 2.24 兆帕。含水量为 15 %。

实施例 9

将以下组合物放在聚丙烯圆片模（0.1 毫米厚）中，并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体（ $n=4.0$ ），其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯（TMHMDI）产生的二价残基，X 为 10，Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000	60 份
丙烯酸甲基氨基乙酯	20 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

脱模后，用实施例 7 的步骤萃取和水合圆片。对制得的清洁聚合物平圆片测量透氧性，为 115barrer。模量为 1.55 兆帕。含水量为 15 %。

实施例 10

将以下的组合物放在聚丙烯透镜模（0.1 毫米厚），并在 365 纳米 UV 灯产生的射线上聚合 16 小时。

式 I 的大分子单体（ $n=4.0$ ），其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯（TMHMDI）得到的二价残基，X 为 10，Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量 2000	43 份
二甲基丙烯酰胺	15 份
丙烯酸二氢全氟辛基酯	22 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

聚合完全后，将生成的透镜脱模，在真空炉中在 30 °C 下干燥过夜，并在室温下、在三氯三氟乙烷（TCTFE）中萃取 3 小时。然后将它们放入 50/50（体积/体积）的 TCTFE/乙酸异丙酯（IPAc）的混合物中过夜，在纯 IPAc 中 1 小时，在 50/50（体积/体积）的 IPAc/异丙醇（IPA）的混合物中 1 小时，最后在纯 IPA 中 1 小时。然后在硅烷中水合数天以前，再在真空中干燥过夜。对

制得的清洁的聚合物透镜测量透氧性，为 71barer。模量为 0.96 兆帕。含水量为 16 %。

实施例 11

将以下组合物放在聚丙烯透镜模中，并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 3 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=2.0$)，其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 产生的二价残基，X 为 10，Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000	50 份
丙烯酸 1,1-二氢全氟辛基酯	17 份
甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯	17 份
乙酸异丙酯	17 份
苯偶姻甲基醚	0.3 份

脱模后，用实施例 8 的步骤萃取和水合透镜。对制得的清洁聚合物透镜测量透氧性，为 83barrer。模量为 2.5 兆帕。含水量为 9 %。

上述结果可与以下配方得到的结果相比，后者使用本发明范围以外的大分子单体。

对比例 2

将以下的组合物放入聚丙烯透镜模中，并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 3 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=1.0$)，其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基，X 为 10，Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000	50 份
丙烯酸 1, 1 - 二氢全氟辛基酯	17 份
甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯	17 份
乙酸异丙酯	17 份
苯偶姻甲基醚	0.3 份

脱模后，用实施例 8 的步骤萃取和水合透镜。对制得的清洁聚

合物透镜测量透氧性，为 67barrer。模量为 5.6 兆帕。水含量为 5 %。

实施例 12

将以下的组合物放在聚丙烯圆片模，并在 365 纳米 UV 灯产生的射线上聚合 3 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=2.9$)，其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基， L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基， X 为 10， Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量 2000	50 份
丙烯酸 1,1-二氢全氟辛基酯	17 份
甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯	17 份
乙酸异丙酯	17 份
苯偶姻甲基醚	0.3 份

聚合完全后，将制得的透镜脱模，在真空炉中在 30 °C 下干燥过夜，然后在室温下、在 FC 75 (由 Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M) 提供的全氟化溶剂) 中萃取 3 小时，然后放在乙酸叔丁酯 (t-BuAc) 中过夜，在 50/50 的 t-BuAc/异丙醇 (IPA) 混合物中 3 小时，最后在纯 IPA 中 3 小时后。在硅烷中水合数天以前，将透镜在真空炉中、30 °C 下干燥过夜。对制得的清洁聚合物透镜测量透氧性，为 80barrer。模量为 1.4 兆帕。含水量为 10 %。

实施例 13

将以下组合物放在聚丙烯透镜模中，并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 3 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=4.0$)，其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基， L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 产生的二价残基， X 为 10， Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000	50 份
丙烯酸 1,1-二氢全氟辛基酯	17 份
甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯	17 份

乙酸异丙酯	17 份
苯偶姻甲基醚	0.3 份

脱模后，用实施例 12 的步骤萃取和水合透镜。对制得的清洁聚合物透镜测量透氧性，为 90barrer。模量为 0.79 兆帕。含水量为 16 %。

实施例 14

将以下的组合物放在聚丙烯透镜模，并在 365 纳米 UV 灯产生的射线上聚合 3 小时。

式 I 的大分子单体 ($n=2.9$)，其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基，X 为 10，Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量 2000	34 份
丙烯酸 1，1 - 二氢全氟丁酯	28 份
二甲基氨基乙基丙烯酰胺	9 份
甲基丙烯酸 2 - 乙氧基乙酯	9 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.3 份

聚合完全后，将制得的透镜脱模，在真空炉中在 30 °C 下干燥过夜，然后在三氯三氟乙烷 (TCTFE)、在室温下萃取 3 小时，放在乙酸叔丁酯 (t-BuAc) 中过夜，最后在纯异丙醇中 3 小时。在硅烷中水合数天以前，将透镜在真空炉中、30 °C 下干燥过夜。对制得的清洁聚合物透镜测量透氧性，为 53barrer。模量为 1.05 兆帕。含水量为 18 %。

实施例 15

将以下组合物放在聚丙烯透镜模中，并在由 365 纳米 UV 灯产生的射线下聚合 14 小时。(所有份数按重量计)。

式 I 的大分子单体 ($n=2.9$)，其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基，L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 产生的二价残基，X 为 10，Y 为 12 和 PFPE 的标称分子量为 2000

60 份

苯偶姻甲基醚

0.1 份

溶剂

见表 1 所用的份数

脱模后，用上述实施例 2 的步骤萃取透镜。对制得的清洁聚合物透镜测量模量，结果列入表 I。

表 I 聚合时所用溶剂对聚合物性质的影响

样品说明	在三氯三氟乙烷中的膨胀因子	模量(兆帕)
“高模量”溶剂 (E>1.5 兆帕)		
无溶剂	1.19	2.09
40 % 全氟-1,3-二甲基环己烷	1.24	1.76
40 % 三氯三氟乙烷	1.29	未测定(硬)
“低模量”溶剂 (E<1.5 兆帕)		
40 % IPAc (乙酸异丙酯)	1.38	太软不能处理
20 % 三氯三氟乙烷/20% IPAc	1.38	0.8
20 % 全氟-1,3-二甲基环己烷/20% IPAc	1.34	0.82
40 % 2-(三氟甲基)-2-丙醇	1.34	1.23
40 % 乙酸叔丁酯	1.38	0.64
20 % 乙酸叔丁酯 20 % IPAc	1.33	0.82

实施例 16

该实施例说明如何可通过以下步骤相对独立于透氧性来改变模量：调节以下组合物的混合物中式 I 的大分子单体的比例，将组合物放入聚丙烯圆片模（0.1 毫米厚）中，并在由 365 纳米 UV 灯

产生的射线下载聚合 16 小时。

一种式 I 大分子单体 (混合物 $n=1.0$ 和 4.0) (按表 II 所示的比例), 其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基, X 为 10, Y 为 12 和 PFPE

的标称分子量为 2000	60 份
全氟 - 1, 3 - 二甲基环己烷	20 份
乙酸异丙酯	20 份
苯偶姻甲基醚	0.1 份

该实施例使用式 I 的大分子单体 ($n=4.0$) (其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基) 与式 I 的大分子单体 ($n=1.0$) (其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基) 按不同的比例掺混的混合物。脱模后, 用上述实施例 2 的步骤萃取平圆片。对制得的清洁聚合物圆片测量透氧性。式 I 的大分子单体 ($n=1.0$) (其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基) 的使用不是本发明的一部分; 但它与式 I 的大分子单体 ($n>1$) (其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基, L 为由三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHMDI) 得到的二价残基) 组合使用是本发明一特别的实施方案。结果列入表 II。

表 II

式 I 大分子 单体 (n=1) 份 重	式 I 大分子 单体 (n=4) 份 重	式 I(n=4) 与 式 I(n=1) 比	透氧性(barrer)	模量 (兆帕)
22	38	1.73	292	2.2
20	40	2.00	315	1.9
18	42	2.33	311	2.2
16	44	2.75	298	1.8
14	46	3.29	351	1.4
12	48	4.00	352	1.6
10	50	5.00	368	1.1

该实施例表明, 通过提高式 I 的大分子单体 ($n=4.0$) (其中 Q 为由甲基丙烯酸异氰酸根合乙基酯得到的残基和 L 为由三甲基六亚甲基二异氰酯 (TMHMDI) 得到的二价残基) 的比例可相对独立于透氧性来降低模量。

熟悉本专业的技术人员应当理解, 在这里描述的本发明可容许不同于具体描述的各种变通方案和改进。应当理解, 本发明包括所有这些在本发明的实质和范围内的变通方案和改进。本发明还包括在本说明书中涉及的或说明的所有步骤、特征、组合物和化合物, 以及任何两个或两个以上所述步骤或特征的任何组合和所有组合。