



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103038698 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201180037133. 0

(22) 申请日 2011. 07. 20

(30) 优先权数据

61/369, 107 2010. 07. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/044618 2011. 07. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/015639 EN 2012. 02. 02

(73) 专利权人 诺华股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 N·T·塞缪尔 J·D·普鲁伊特

D·吴 S·库尤

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

G02C 7/04 (2006. 01)

C08L 83/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007255014 A1, 2007. 11. 01, 全文.

EP 1856562 B1, 2010. 11. 10, 全文.

US 2001016241 A1, 2001. 08. 23, 全文.

US 2001025198 A1, 2001. 09. 27, 全文.

审查员 孙钦青

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

制备 UV 吸收性眼用透镜的方法

(57) 摘要

本文描述了制备 UV 吸收性接触透镜的具有成本效率和时间效率的方法。与涉及使包含 UV 吸收性乙烯基单体的透镜形成组合物共聚合的 UV 吸收性接触透镜传统制备方法相反, 本发明方法涉及使具有第二反应性官能团的 UV 吸收性化合物共价附着于其中和 / 或其上具有第一反应性官能团的预成型接触透镜上。

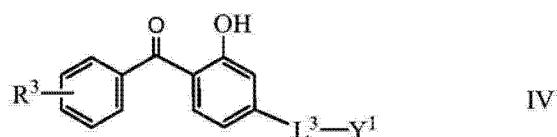
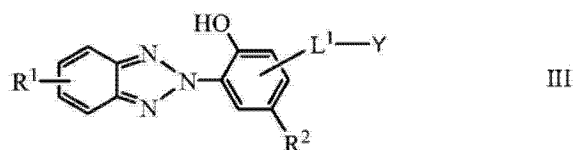
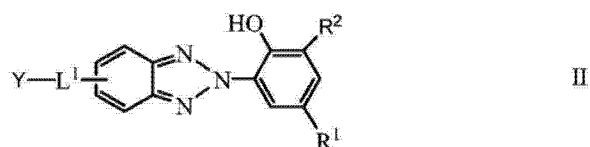
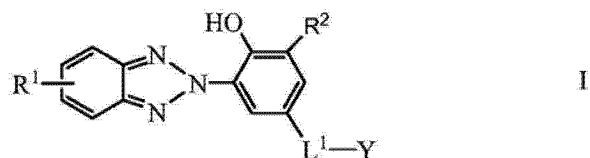
1. 生产 UV 吸收性接触透镜的方法,其包括如下步骤:

(1) 得到包含聚合物基体的接触透镜,所述聚合物基体包含各自具有第一反应性官能团的反应性乙烯基单体单元;和

(2) 通过使接触透镜与含有具有 UV 吸收性结构部分和对第一反应性官能团呈共反应性的第二反应性官能团的 UV 吸收性化合物的溶液接触以形成共价键而使 UV 吸收性结构部分通过反应性乙烯基单体单元的第一反应性官能团共价附着于聚合物基体上,其中第一和第二反应性官能团中的一个为吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基、氮丙啶基团或其组合,同时另一基团为氨基或硫羟基基团或二者,

其中所述 UV 吸收性结构部分为苯并三唑结构部分、二苯甲酮结构部分或其组合,

其中步骤 (2) 中的 UV 吸收性化合物包含式 I、II、III 或 IV 化合物:



其中:

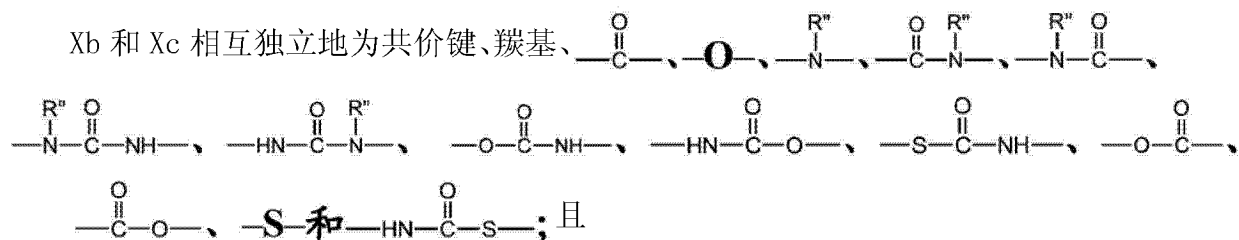
R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为氢、 C_1 - C_{12} 线性或支化烷基、卤素、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{24} 烷基芳基、 C_7 - C_{24} 芳基烷基或 C_1 - C_{12} 线性或支化烷氧基;

L^1 和 L^3 相互独立地为共价键或 $-X_a-E_1-X_b-E_2-X_c-$ 的二价基团,其中 X_a 为共价键、 $-O-$ 、羰基 $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)$ 、 $-(R^aO)_n-$ 的二价基团, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-O-$, 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}''}{\text{N}}-$, 其中 R'' 为 H 或 C_1 - C_8 烷基,其中 R^a 为线性或支化 C_1 - C_{12} 亚烷基且 n 为 1-10,

E_1 和 E_2 相互独立地为共价键、 $-(R^aO)_n-$ 的二价基团, $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$,

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-O-$, 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}''}{\text{N}}-$ 、 C_1 - C_{12} 线性或支化亚烷基二价基团、具有至多 40 个碳原子的环烷基二价基团、具有至多 40 个碳原子的烷基环烷基二价基团、具有至多 40 个碳原子的烷基芳基二价基团、具有至多 40 个碳原子的芳基亚烷基二价基团,或具有式 $-\text{C}(\text{O})\text{L}^2\text{C}(\text{O})-$

的二羰基,其中 L^2 为 C_1-C_{12} 线性或支化亚烷基二价基团,且



Y 和 Y^1 相互独立地为吡内酯基团、环氧基、异氰酸酯基团、氮丙啶基团、硫羟基,或 $-\text{NHR}$ 的氨基,其中 R 为氢或 C_1-C_{20} 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中第一反应性官能团选自吡内酯基团、环氧基、异氰酸酯基团、氮丙啶基团及其组合。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中接触透镜通过在模具中使包含反应性乙烯基单体的透镜配制剂聚合而获得,所述反应性乙烯基单体选自含吡内酯乙烯基单体、含环氧基乙烯基单体、含异氰酸酯乙烯基单体、含氮丙啶乙烯基单体及其组合。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中所述反应性乙烯基单体以基于透镜配制剂约 0.05 至约 6.0 重量%的量存在于透镜配制剂中。

5. 根据权利要求 3 的方法,其中接触透镜的聚合物基体包含吡内酯、环氧基、异氰酸酯或氮丙啶基团或其组合,其中 UV 吸收性化合物包含一种或多种式 I、II、III 或 IV 的化合物,其中 Y 和 Y^1 为 $-\text{NHR}$ 的氨基,其中 R 为氢或 C_1-C_{20} 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述 UV 吸收性化合物包含式 I、II 或 III 的化合物,其中 Y 为 $-\text{NHR}$ 的氨基,其中 R 为氢或 C_1-C_{20} 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中 UV 吸收性化合物的溶液通过将 UV 吸收性化合物溶于水、水与水溶混性有机溶剂的混合物、或有机溶剂中而制备。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中将所述 UV 吸收性化合物溶于水与一种或多种有机溶剂的混合物、或有机溶剂中。

9. 根据权利要求 7 的方法,其中使接触透镜经受选自如下的一种或多种方法:透镜萃取、水合、表面处理、包装在含有包装溶液的透镜包装中、灭菌及其组合。

10. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中接触透镜为软接触透镜。

11. 根据权利要求 7 的方法,其中接触透镜为软接触透镜。

12. 根据权利要求 10 的方法,其中所述软接触透镜为硅水凝胶接触透镜。

13. 根据权利要求 11 的方法,其中所述软接触透镜为硅水凝胶接触透镜。

14. 通过根据权利要求 1-7 中任一项的方法生产的接触透镜。

制备 UV 吸收性眼用透镜的方法

[0001] 本发明涉及制备能阻断紫外线(“UV”)辐射,由此一定程度地保护眼睛以防 UV 辐射导致的损害的眼用透镜(包括接触透镜和眼内透镜)的方法。本发明还提供根据本发明方法制备的 UV 吸收性眼用透镜。

背景技术

[0002] 通常,接触透镜全体通过所谓的铸造模塑方法制备,所述方法涉及使包含乙烯基单体(vinyllic monomer)和/或乙烯基大分子单体的透镜形成组合物在模具中进行热-或 UV 诱导的自由基聚合。UV 诱导的聚合方法通常是优选的,因为它的加工周期比热诱导的聚合方法更短。在某些应用中,理想的是将 UV 吸收剂并入眼用透镜中。一种路线是使可聚合 UV 吸收剂与其它透镜形成乙烯基单体和/或大分子单体共聚使得 UV 吸收剂共价附着于共聚物上。包含共价连接于其 UV 吸收性结构部分上的烯属不饱和基团的可共聚苯并三唑、二苯甲酮和三嗪 UV 吸收剂是已知且先前已使用的。然而,存在与使用已知可聚合 UV 吸收剂有关的几个缺点。首先,UV 吸收剂并入透镜中的效率可能不确定。第二,透镜形成组合物中存在的 UV 吸收剂可降低可用于引发聚合的 UV 射线的量并可甚至降低 UV 吸收剂共价并入所得透镜中的效率。通常必须将未反应的 UV 吸收剂在一种或多种萃取方法中从透镜中除去。第三,UV 吸收剂可导致透镜形成组合物的无效或不稳定的光聚合。

[0003] 因此,仍需要制备 UV 吸收性接触透镜的成本有效方法。

[0004] 发明概述

[0005] 本文描述了用于制备 UV 阻隔性(或 UV 吸收性)眼用透镜的方法。本发明方法包括如下步骤:得到眼用透镜,其聚合物基体包含各自具有第一反应性官能团的反应性乙烯基单体单元;和通过使眼用透镜与含有具有 UV 吸收性结构部分和对第一反应性官能团呈共反应性的第二反应性官能团的 UV 吸收性化合物的溶液接触以形成共价连接而使 UV 吸收性结构部分通过反应性乙烯基单体单元的第一反应性官能团共价附着于聚合物基体上,其中第一和第二反应性官能团中的一个为吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基、或氮丙啶基团,同时另一基团为氨基(伯或仲氨基)、羧酸或硫羟基基团。

[0006] 本发明的优点部分描述于以下说明书中,部分会由说明书中获悉,或可通过以下所述方面的实践学习到。以下所述优点通过所附权利要求书中特别指出的元素和组合实现和获得。应当理解前文一般性描述和下文的详细描述都仅为示例性和解释性的且不是限制性的。

[0007] 发明详述

[0008] 在公开和描述本方法以前,应当理解下文所述方面不限于具体化合物、步骤或用途,因而当然可变化。还应当理解本文所用术语仅用于描述具体方面且不意欲为限定性的。

[0009] 在本说明书和以下的权利要求书中,参考大量术语,应定义所述术语具有如下含义:

[0010] 必须指出,除非本文中另外清楚地指出,如说明书和所附权利要求书中所用,单数形式“一个/一种(a/an)”和“该(the)”包括复数对象。因此,例如提及“单体”包括两种

或更多种这类单体的混合物,等。

[0011] “任选”或“任选地”意指随后描述的事件或情形可能发生或可能不发生,且该描述包括事件或情形发生的情况和它不发生的情况。

[0012] 除非另外定义,本文所用所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中的技术人员通常理解的相同含义。如本公开内容所用,除非另外说明,以下术语应当理解具有如下含义。

[0013] 如本文所用,“眼用透镜”指接触透镜(硬或软)或眼内透镜。

[0014] “接触透镜”指可放在佩戴者眼睛上或眼内的结构。接触透镜可校正、改善或改变使用者的视力,但未必是这种情况。“硅水凝胶接触透镜”指包含硅水凝胶材料的接触透镜。

[0015] “水凝胶”或“水凝胶材料”指当完全水化时可吸收至少 10 重量%水的聚合物材料。

[0016] “硅水凝胶”指含有硅氧烷的水凝胶,其通过包含至少一种含硅氧烷单体或至少一种含硅氧烷大分子单体或至少一种可交联的含硅氧烷预聚物的可聚合组合物共聚而得到。

[0017] “乙烯基单体”指具有一个唯一烯属不饱和基团的低分子量化合物。低分子量通常意指小于 700 道尔顿的平均分子量。

[0018] “乙烯基大分子单体”指包含一个或多个烯属不饱和基团的中和高分子量化合物。中和高分子量通常意指大于 700 道尔顿的平均分子量。

[0019] 术语“烯键式不饱和基团”或“烯属不饱和基团”以宽泛的意义用于本文中并意欲包括任何含有至少一个 $>C=C<$ 基团的基团。典型烯属不饱和基团包括但不限于(甲基)

丙烯酰基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 和/或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}=\text{CH}_2$)、烯丙基、乙烯基($\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}_2$)、苯乙烯基或其它含 $C=C$ 基团。

[0020] 如本文所用,关于可聚合组合物、预聚物或材料的固化、交联或聚合的“光化”意指固化(例如交联和/或聚合)通过光化辐射如 UV 辐射、电离辐射(如 γ 射线或 X 射线辐射)、微波辐射等进行。热固化或光化固化方法是本领域技术人员熟知的。

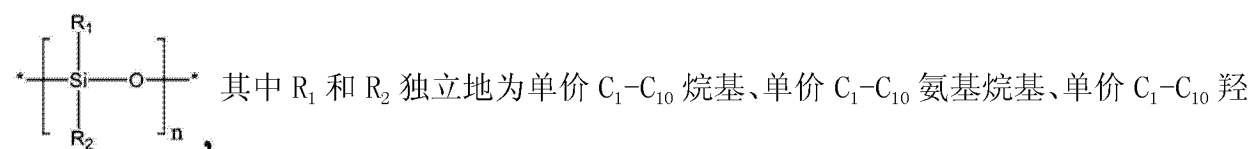
[0021] 术语“(甲基)丙烯酰胺”指甲基丙烯酰胺和/或丙烯酰胺。

[0022] 术语“(甲基)丙烯酸酯”指甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。

[0023] 如本文所用“亲水性乙烯基单体”指可聚合形成水溶性或可吸收至少 10 重量%水的均聚物的乙烯基单体。

[0024] “疏水性乙烯基单体”指可聚合形成不溶于水并可吸收小于 10 重量%水的均聚物的乙烯基单体。

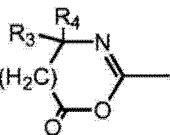
[0025] 如本文所用“聚硅氧烷”指包含至少一种如下的二价基团的化合物或链段:



烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 醚、 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 氟烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 氟醚或 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 芳基, $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OR}_3$, 其中 alk 为 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 亚烷基二价基团, R_3 为氢或 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 烷基, 且 m 为 1-10 的整数; n 为 2 或更高的整数。

[0026] 如本文所用术语“氨基”具有式 $-\text{NHR}$, 其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 未被取代或取代的、线性或支化烷基。

[0027] 如本文所用术语“吡内酯基团”指具有式 $p(H_2C)$ 的官能团,其中 p 为 0 或 1;



R_3 和 R_4 独立地可以为具有 1-14 个碳原子的烷基、具有 3-14 个碳原子的环烷基、具有 5-12 个环原子的芳基、具有 6-26 个碳和 0-3 个硫、氮和 / 或氧原子的芳烃基,或 R_3 和 R_4 与和它们连接的碳一起可形成含有 4-12 个环原子的碳环。

[0028] “预聚物”指可光固化或热固化(例如交联和 / 或聚合)以得到分子量比起始聚合物高得多的交联和 / 或聚合聚合物的起始聚合物。

[0029] “含硅氧烷预聚物”指含有硅氧烷的预聚物。

[0030] 除非另外具体指出或除非试验条件另外说明,如本文所用聚合材料(包括单体材料或大分子单体材料)的“分子量”指重均分子量。

[0031] “聚合物”意指通过使一种或多种单体交联或聚合而形成的材料。

[0032] 本发明一般性地涉及制备 UV 吸收性接触透镜的具有成本效率和时间效率的方法。与涉及使包含 UV 吸收性乙烯基单体的透镜形成组合物共聚合的 UV 吸收性接触透镜传统制备方法相反,本发明方法涉及使 UV 吸收性结构部分在透镜固化步骤以后共价附着于接触透镜的聚合物基体上。本发明部分地基于这一发现:一对反应性官能团之间,例如吡内酯基团与氨基或硫羟基之间、环氧基与氨基或硫羟基之间、氮丙啶基团与氨基或硫羟基之间,或异氰酸酯基团与氨基或硫羟基之间相对快的偶联反应可容易地用于使具有第二反应性官能团的 UV 吸收性化合物共价附着于其中和 / 或其上具有第一反应性官能团的接触透镜上。

[0033] 一对反应性官能团之间的偶联反应是常用于形成共价键的条件下熟知的反应。例如,氨基 $-NHR$ 与吡内酯基团反应形成键 $(-C(O)NH-CR_3R_4-(CH_2)_p-C(O)-NR-)$, 与环氧基或氮丙啶基团反应形成胺键 $(C-NR)$, 与异氰酸酯基团反应形成脲键 $(-NR-C(O)-NH-)$; 硫羟基 $(-SH)$ 与吡内酯基团在催化剂的存在下反应形成键 $(-C(O)NH-CR_3R_4-(CH_2)_p-C(O)-S-)$, 与环氧基或氮丙啶反应形成硫醚键 $(-S-)$, 与异氰酸酯反应形成硫代氨基甲酸酯键 $(-N-C(O)-S-)$ 。

[0034] 本发明可提供如下优点。首先,UV 吸收性结构部分并入接触透镜的聚合物基体中在使透镜形成组合物在模具中固化以后进行,由此可克服先前在“背景技术”部分中描述的使用 UV 吸收性乙烯基单体的缺点。第二,整个方法基于湿化学,由此不需要干燥接触透镜。UV 吸收性化合物加入到本发明接触透镜中和 / 或上可例如通过将接触透镜浸入溶液中一段时间而实现。这种方法可容易地在全自动、大量生产环境中执行。

[0035] 在一个方面中,本发明提供生产 UV 吸收性接触透镜的方法,其包括如下步骤:得到包含聚合物基体的眼用透镜,优选接触透镜,所述聚合物基体包含各自具有第一反应性官能团的反应性乙烯基单体单元;和通过使接触透镜与含有具有 UV 吸收性结构部分和对第一反应性官能团呈共反应性的第二反应性官能团的 UV 吸收性化合物的溶液接触以形成共价键而使 UV 吸收性结构部分通过反应性乙烯基单体单元的第一反应性官能团共价附着于聚合物基体上,其中第一和第二反应性官能团中的一个为吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基、氮丙啶基团或其组合,同时另一基团为氨基(伯或仲氨基)、羧酸基团或硫羟基基团。

[0036] 根据本发明,接触透镜可以为任何接触透镜,包括软和硬接触透镜。优选的软接触

透镜为硅水凝胶接触透镜。

[0037] 本领域技术人员已知如何制备接触透镜。例如接触透镜可以在例如如美国专利 No. 3, 408, 429 所述常规“旋转铸造模塑”, 或通过如美国专利 Nos. 4, 347, 198 ; 5, 508, 317 ; 5, 583, 463 ; 5, 789, 464 ; 和 5, 849, 810 所述静态形式的全铸造模塑方法中生产。在铸造模塑中, 通常将透镜配制剂分散于模具中并在模具中固化 (即聚合和 / 或交联) 以制备接触透镜。对于优选的硅水凝胶接触透镜的生产, 用于接触透镜的铸造模塑的透镜配制剂通常包含至少一种选自如下的组分: 含硅氧烷乙烯基单体、含硅氧烷乙烯基大分子单体、亲水性乙烯基单体、亲水性乙烯基大分子单体、疏水性乙烯基单体及其组合。硅水凝胶接触透镜配制剂还可包含本领域技术人员已知的其它必须组分。接触透镜的聚合物基体在铸造模塑方法期间由透镜配制剂中的可聚合组分形成。根据本发明, 透镜配制剂中的至少一种可聚合组分 (即乙烯基单体和乙烯基大分子单体) 包含选自如下的第一反应性官能团: 氨基、吡内酯基团、异氰酸酯基团、环氧基、氮丙啶基团及其组合。

[0038] 任何合适的含硅氧烷乙烯基单体或大分子单体可用于本发明中。优选的含硅氧烷乙烯基单体的实例包括但不限于 N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]-(甲基)丙烯酰胺、N-[三(二甲基丙基甲硅烷氧基)-甲硅烷基丙基]-(甲基)丙烯酰胺、N-[三(二甲基苯基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]-(甲基)丙烯酰胺、N-[三(二甲基乙基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]-(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基-3-(3-(双(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯酰胺; N-(2-羟基-3-(3-(双(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基)丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(双(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(双(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; N-(2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯酰胺; N-(2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基)丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; N-[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N-[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯酰胺; N,N-双[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺; 3-甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二硅氧烷、三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯 (TRIS)、(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基双(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷)、(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基-2-(2-羟基乙氧基)-丙氧基)丙基双(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷、N-2-甲基丙烯酰氧基乙基-0-(甲基-双-三甲基甲硅烷氧基-3-丙基)甲硅烷基氨基甲酸酯、3-(三甲基甲硅烷基)丙基乙烯基碳酸酯、3-(乙烯氧基羰基硫基)丙基-三(三甲基-甲硅烷氧基)硅烷、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙烯基氨基甲酸酯、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基烯丙基氨基甲酸酯、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙烯基碳酸酯、叔丁基二甲基-甲硅烷氧基乙基乙烯基碳酸酯; 三甲基甲硅烷基乙基乙烯基碳酸酯和三甲基甲硅烷基甲基乙烯基碳酸酯)。最优选的式 (1) 的含硅氧烷 (甲基) 丙烯酰胺单体为 N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]丙烯酰

胺、TRIS、N-[2-羟基-3-(3-(叔丁基二甲基甲硅烷基)丙氧基)丙基]丙烯酰胺。

[0039] 一类优选的含硅氧烷乙烯基单体或大分子单体为含聚硅氧烷的乙烯基单体或大分子单体。这类乙烯基单体或大分子单体的实例为具有各种分子量的单甲基丙烯酸化或单丙烯酸化聚二甲基硅氧烷(例如单-3-甲基丙烯酰氧基丙基封端的、单丁基封端聚二甲基硅氧烷或单-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)丙基封端的、单丁基封端聚二甲基硅氧烷);具有各种分子量的二甲基丙烯酸化或二丙烯酸化聚二甲基硅氧烷;碳酸乙烯酯封端聚二甲基硅氧烷;氨基甲酸乙烯酯封端聚二甲基硅氧烷;具有各种分子量的乙烯基封端聚二甲基硅氧烷;甲基丙烯酰胺封端聚二甲基硅氧烷;丙烯酰胺封端聚二甲基硅氧烷;丙烯酸酯封端聚二甲基硅氧烷;甲基丙烯酸酯封端聚二甲基硅氧烷;双-3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基丙基聚二甲基硅氧烷;N,N,N',N'-四(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)- α , Ω -双-3-氨基丙基-聚二甲基硅氧烷;聚硅氧烷基烷基(甲基)丙烯酸单体;选自 US 5,760,100(通过引用将其全部并入本文中)所述大分子单体 A、大分子单体 B、大分子单体 C 和大分子单体 D 的含硅氧烷大分子单体;甲基丙烯酸缩水甘油酯与氨基官能聚二甲基硅氧烷的反应产物;羟基官能化的含硅氧烷乙烯基单体或大分子单体;美国专利 Nos. 4,136,250、4,153,641、4,182,822、4,189,546、4,343,927、4,254,248、4,355,147、4,276,402、4,327,203、4,341,889、4,486,577、4,543,398、4,605,712、4,661,575、4,684,538、4,703,097、4,833,218、4,837,289、4,954,586、4,954,587、5,010,141、5,034,461、5,070,170、5,079,319、5,039,761、5,346,946、5,358,995、5,387,632、5,416,132、5,451,617、5,486,579、5,962,548、5,981,675、6,039,913 和 6,762,264(通过引用将其全部并入本文中)公开的含聚硅氧烷大分子单体;美国专利 Nos. 4,259,467、4,260,725 和 4,261,875(通过引用将其全部并入本文中)公开的含聚硅氧烷大分子单体。也可以使用由聚二甲基硅氧烷和聚氧化烯组成的二嵌段和三嵌段大分子单体。例如技术人员可使用甲基丙烯酸酯封端聚氧化乙烯-嵌段-聚二甲基硅氧烷-嵌段-聚氧化乙烯以增强透氧性。合适的单官能羟基官能化含硅氧烷乙烯基单体/大分子单体和合适的多官能羟基官能化含硅氧烷乙烯基单体/大分子单体由 Gelest, Inc, Morrisville, PA 市购。

[0040] 另一类优选的含硅氧烷乙烯基大分子单体为包含亲水性链段和疏水性链段的含硅预聚物。任何合适的具有亲水性链段和疏水性链段的含硅氧烷预聚物可用于本发明中。这类含硅氧烷预聚物的实例包括共有美国专利 Nos. 6,039,913、7,091,283、7,268,189 和 7,238,750、7,521,519;共有美国专利申请公开 Nos. US 2008-0015315 A1、US 2008-0143958 A1、US 2008-0143003 A1、US 2008-0234457 A1、US 2008-0231798 A1,和共有美国专利申请 Nos. 61/180,449 和 61/180,453 所述那些;通过引用将其全部的全部内容并入本文中。

[0041] 任何合适的亲水性乙烯基单体可用于本发明中。亲水性乙烯基单体的实例为但不是详细穷举:羟基取代的(甲基)丙烯酸低级烷基(C_1 - C_3)酯、羟基取代的低级烷基乙烯基醚、 C_1 - C_3 烷基(甲基)丙烯酰胺、二-(C_1 - C_3 烷基)(甲基)丙烯酰胺、具有亚甲基作为可聚合基团的吡咯烷酮衍生物、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-乙烯基噁唑啉、2-乙烯基-4,4'-二烷基噁唑啉-5-酮、2-和 4-乙烯基吡啶、氨基(低级烷基)-(其中术语“氨基”还包括季铵)、(甲基)丙烯酸单(低级烷基氨基)(低级烷基)酯和二(低级烷基氨基)(低级烷基)酯、烯丙醇、N-乙烯基 C_1 - C_3 烷基酰胺、N-乙烯基-N- C_1 - C_3 烷基酰胺、

重均分子量为至多 1500 的 C_1 - C_4 烷氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯等。

[0042] 优选的亲水性乙烯基单体的实例为 N,N-二甲基丙烯酰胺 (DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺 (DMMA)、2-丙烯酰氨基羟基乙酸、3-丙烯酰氨基-1-丙醇、N-羟乙基丙烯酰胺、N-[三(羟甲基)甲基]-丙烯酰胺、N-甲基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、5-甲基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、5-乙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-异丙基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-异丙基-5-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-正丁基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、1-叔丁基-3-亚甲基-2-吡咯烷酮、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA)、丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEA)、丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯 (HPMA)、三甲基铵甲基丙烯酸 2-羟基丙基酯氢氯化物、甲基丙烯酸氨基丙基酯氢氯化物、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 (DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯 (GMA)、N-乙烯基-2-吡咯烷酮 (NVP)、烯丙醇、乙烯基吡啶、重均分子量为至多 1500 的 C_1 - C_4 烷氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基异丙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、烯丙醇、N-乙烯基己内酰胺及其混合物。

[0043] 任何合适的疏水性乙烯基单体可用于本发明中。优选的疏水性乙烯基单体的实例为（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸仲丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、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、偏二氯乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙醚、全氟己基乙基-硫代-羰基-氨基乙基-甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸六氟异丙基酯、甲基丙烯酸六氟丁基酯、上述含硅氧烷乙烯基单体及其混合物。最优选，可聚合物组合物包含松散疏水性乙烯基单体。优选的松散疏水性乙烯基单体包括但不限于上述那些优选的含硅氧烷乙烯基单体、（甲基）丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、具有 3-8 个硅原子的含聚硅氧烷乙烯基单体及其组合。

[0044] 必须理解透镜形成组合物还可包含如本领域技术人员已知的各种组分，例如交联剂、可见度着色剂（例如染料、颜料或其混合物）、抗微生物剂（例如优选银纳米颗粒）、生物活性试剂、可浸出润滑剂、可浸出眼泪稳定剂及其混合物。

[0045] 根据本发明，接触透镜的聚合物基体的各自具有第一反应性官能团的反应性乙烯基单体单元衍生自用于制备接触透镜的透镜配制剂或用于制备含硅氧烷乙烯基大分子单体或预聚物的可聚合组合物中的反应性乙烯基单体（即含氨基、含吡内酯、含环氧基、含异氰酸酯或含氮丙啶的乙烯基单体，或其两种或更多种这类乙烯基单体的组合），所述可聚合组合物又用于制备接触透镜的透镜配制剂中。如本文所用，涉及乙烯基单体的术语“反应性”意指乙烯基单体具有烯属不饱和基团和选自氨基、吡内酯基团、环氧基、异氰酸酯基团和氮丙啶基团的反应性官能团。

[0046] 含氨基乙烯基单体的实例包括但不限于（甲基）丙烯酸 C_1 - C_6 氨基烷基酯、（甲基）丙烯酸 C_1 - C_6 烷基- C_1 - C_6 氨基烷基酯、烯丙胺、 C_1 - C_6 氨基烷基（甲基）丙烯酰胺、 C_1 - C_6 烷基- C_1 - C_6 氨基烷基（甲基）丙烯酰胺、二- C_1 - C_6 氨基烷基（甲基）丙烯酰胺、二- C_1 - C_6 烷基- C_1 - C_6 氨基烷基（甲基）丙烯酰胺或其组合。

[0047] 含吡内酯乙烯基单体的实例包括但不限于 2- 乙烯基 -4, 4- 二甲基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4, 4- 二甲基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 乙烯基 -4- 甲基 -4- 乙基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4- 甲基 -4- 丁基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 乙烯基 -4, 4- 二丁基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4- 甲基 -4- 十二烷基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4, 4- 二苯基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4, 4- 五亚甲基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4, 4- 四亚甲基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 乙烯基 -4, 4- 二乙基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 乙烯基 -4- 甲基 -4- 壬基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4- 甲基 -4- 苯基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 异丙烯基 -4- 甲基 -4- 苄基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮、2- 乙烯基 -4, 4- 五亚甲基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮和 2- 乙烯基 -4, 4- 二甲基 -1, 3- 噁唑啉 -6- 酮, 其中 2- 乙烯基 -4, 4- 二甲基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮 (VDMO) 和 2- 异丙烯基 -4, 4- 二甲基 -1, 3- 噁唑啉 -5- 酮 (IPDMO) 为优选的含吡内酯乙烯基单体。

[0048] 含环氧基乙烯基单体的实例包括但不限于 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基烯丙基缩水甘油醚、缩水甘油基 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸 C_1 - C_6 羟烷基酯二缩水甘油醚 (例如 (甲基) 丙烯酸 4- 羟丙基酯缩水甘油醚、(甲基) 丙烯酸羟丙基酯缩水甘油醚、(甲基) 丙烯酸羟乙基酯缩水甘油醚)、缩水甘油基 (甲基) 丙烯酰胺、二缩水甘油基 (甲基) 丙烯酰胺、乙基丙烯酸缩水甘油基酯、衣康酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸甲基缩水甘油酯、3, 4- 环氧基 -1- 乙烯基环己烷, 和 US 5, 677, 398 (通过引用将其全部并入本文中) 所述那些。

[0049] 含异氰酸酯乙烯基单体的实例包括但不限于 (甲基) 丙烯酸异氰酸根合 - C_1 - C_6 烷基酯。

[0050] 含氮丙啶乙烯基单体的实例包括但不限于 (甲基) 丙烯酸氮丙啶基 C_1 - C_{12} 烷基酯 (例如 (甲基) 丙烯酸 2-(1- 氮丙啶基) 乙基酯、(甲基) 丙烯酸 3-(1- 氮丙啶基) 丙基酯、(甲基) 丙烯酸 4-(1- 氮丙啶基) 丁基酯、(甲基) 丙烯酸 6-(1- 氮丙啶基) 己基酯或 (甲基) 丙烯酸 8-(1- 氮丙啶基) 辛基酯) 和 US 3, 974, 131 (通过引用将其全部并入本文中) 公开的那些氮丙啶基乙烯基单体 (例如二甘醇单 - (甲基) 丙烯酸酯单 -2- 氮丙啶基丙酸酯)。

[0051] 可聚合组合物可通过将所有所需组分溶于本领域技术人员已知的任何合适溶剂中而制备, 条件是所用溶剂不会显著地与含吡内酯乙烯基单体或大分子单体的吡内酯结构部分反应。优选的溶剂的实例包括但不限于四氢呋喃、三丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、乙二醇正丁基醚、酮 (例如丙酮、甲乙酮等)、二甘醇正丁基醚、二甘醇甲基醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚二丙二醇二甲基醚、聚乙二醇、聚丙二醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸异丙酯、二氯甲烷、2- 丁醇、1- 丙醇、2- 丙醇、薄荷醇、环己醇、环戊醇和外降冰片、2- 戊醇、3- 戊醇、2- 己醇、3- 己醇、3- 甲基 -2- 丁醇、2- 庚醇、2- 辛醇、2- 壬醇、2- 癸醇、3- 辛醇、降冰片、叔丁醇、叔戊醇、2- 甲基 -2- 戊醇、2, 3- 二甲基 -2- 丁醇、3- 甲

基-3-戊醇、1-甲基环己醇、2-甲基-2-己醇、3,7-二甲基-3-辛醇、1-氯-2-甲基-2-丙醇、2-甲基-2-庚醇、2-甲基-2-辛醇、2-2-甲基-2-壬醇、2-甲基-2-癸醇、3-甲基-3-己醇、3-甲基-3-庚醇、4-甲基-4-庚醇、3-甲基-3-辛醇、4-甲基-4-辛醇、3-甲基-3-壬醇、4-甲基-4-壬醇、3-甲基-3-辛醇、3-乙基-3-己醇、3-甲基-3-庚醇、4-乙基-4-庚醇、4-丙基-4-庚醇、4-异丙基-4-庚醇、2,4-二甲基-2-戊醇、1-甲基环戊醇、1-乙基环戊醇、1-乙基环戊醇、3-羟基-3-甲基-1-丁烯、4-羟基-4-甲基-1-环戊醇、2-苯基-2-丙醇、2-甲氧基-2-甲基-2-丙醇、2,3,4-三甲基-3-戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇、2-苯基-2-丁醇、2-甲基-1-苯基-2-丙醇和3-乙基-3-戊醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-甲基-2-丙醇、叔戊醇、异丙醇、1-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基丙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基丙酰胺、N-甲基吡咯烷酮及其混合物。

[0052] 用于制备接触透镜的透镜模具是本领域技术人员熟知的，并例如用于铸造模塑或旋转铸造中。例如模具（用于铸造模塑的）通常包含至少两个模具段（或部分）或半模，即第一和第二半模。第一半模限定第一模塑（或光学）表面，第二半模限定第二模塑（或光学）表面。配置第一和第二半模以彼此接受使得透镜形成空穴在第一模塑表面与第二模塑表面之间形成。半模的模塑表面为模具的空穴形成表面并与透镜形成材料直接接触。

[0053] 生产用于将接触透镜铸造模塑的模具段的方法通常是本领域技术人员熟知的。本发明方法不限于形成模具的任何具体方法。事实上，任何形成模具的方法可用于本发明中。第一和第二半模可通过各种技术如注塑或旋切形成。形成模具的合适方法的实例公开于美国专利 Nos. 4, 444, 711, Schad ;4, 460, 534, Boehm 等人 ;5, 843, 346, Morrill ;和 5, 894, 002, Boneberger 等人 中，也通过引用将其并入本文中。

[0054] 本领域中已知用于制备模具的基本所有材料可用于制备用于制备接触透镜的模具。例如，可使用聚合材料如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、**Topas**[®] COC 品级 8007-S10（乙烯与降冰片烯的透明无定形共聚物，来自 Ticona GmbH of Frankfurt, 德国和 Summit, New Jersey）等。可使用容许 UV 光透过的其它材料，例如石英玻璃和蓝宝石。

[0055] 在优选实施方案中，使用可重复使用的模具并将硅水凝胶透镜形成组合物在光化辐射的空间限制下光化固化以形成硅水凝胶接触透镜。优选的可重复使用的模具的实例为 1994 年 7 月 14 日提交的美国专利申请 Nos. 08/274, 942、2003 年 12 月 10 日提交的 10/732, 566、2003 年 11 月 25 日提交的 10/721, 913，和美国专利 No. 6, 627, 124 所公开的那些，通过引用将它们的全部内容并入本文中。可重复使用的模具可由石英、玻璃、蓝宝石、CaF₂、环烯烃共聚物（例如来自 Ticona GmbH of Frankfurt, 德国和 Summit, New Jersey 的 **Topas**[®] COC 品级 8007-S10（乙烯与降冰片烯的透明无定形共聚物），来自 Zeon Chemicals LP, Louisville, KY 的 **Zeonex**[®] 和 **Zeonor**[®]）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、来自 DuPont (Delrin) 的聚甲醛、来自 G. E. Plastics 的 **Ultem**[®]（聚醚酰亚胺）、**PrimoSpire**[®] 等。

[0056] 在优选实施方案中，用于制备接触透镜的透镜配制剂含有基于透镜配制剂约 0.05 至约 6.0 重量%，优选约 0.2 至约 5 重量%，更优选约 0.5 至约 3%，最优选约 0.8 至约 2.5 重量%的量的反应性乙烯基单体，其中反应性乙烯基单体选自含吡内酯乙烯基单体、含环

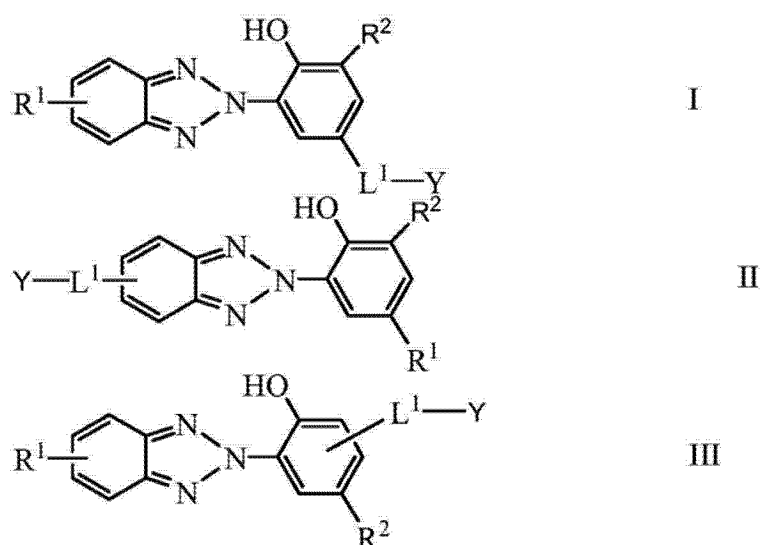
氧基乙烯基单体、含氮丙啶乙烯基单体、含异氰酸酯乙烯基单体、及其组合（反应性乙烯基单体优选为含吡内酯乙烯基单体或含环氧基乙烯基单体或二者，更优选为含吡内酯乙烯基单体）。由这种透镜配制剂制备的透镜包含含有各自具有选自如下的反应性官能团的反应性单体单元的聚合物基体：吡内酯、环氧基、异氰酸酯和氮丙啶基，优选吡内酯和环氧基。

[0057] 根据本发明，UV 吸收性结构部分可以为苯并三唑结构部分、二苯甲酮结构部分、三嗪结构部分或其组合，其中苯并三唑结构部分或二苯甲酮结构部分或二者为优选的 UV 吸收性结构部分，苯并三唑结构部分为最优选的 UV 吸收性结构部分。

[0058] 包含 UV 吸收性结构部分和反应性官能团的 UV 吸收性化合物可用于本发明中，所述反应性官能团选自氨基、吡内酯基团、环氧基、异氰酸酯基团、氮丙啶基团及其组合。

[0059] 可用于本发明中的具有苯并三唑结构部分的优选 UV 吸收性化合物由式 I、II 或 III 表示：

[0060]



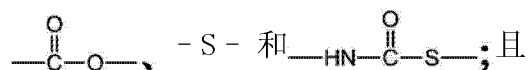
[0061] 其中：

[0062] R^1 和 R^2 相互独立地为氢、 C_1 - C_{12} 线性或支化烷基、卤素 (Cl 或 Br)、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{24} 烷基芳基、 C_7 - C_{24} 芳基烷基，或 C_1 - C_{12} 线性或支化烷氧基；

[0063] L^1 为共价键或 $-X_a-E_1-X_b-E_2-X_c-$ 的二价基团，其中 X_a 为共价键、 $-O-$ 、羰基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$)， $-(R^aO)_n-$ 的二价基团， $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ ，或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ ，其中 R'' 为 H 或 C_1 - C_8 烷基，其中 R^a 为线性或支化 C_1 - C_{12} 亚烷基且 n 为 1-10， E_1 和 E_2 相互独立地为共价键， $-(R^aO)_n-$ 的二价基团， $-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ ，或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ ， C_1 - C_{12} 线性或支化亚烷基二价基团、具有至

多 40 个碳原子的环烷基二价基团、具有至多 40 个碳原子的烷基环烷基二价基团、具有至多 40 个碳原子的烷基芳基二价基团、具有至多 40 个碳原子的芳基亚烷基二价基团，或具有式 $-C(O)L^2C(O)-$ 的二羰基，其中 L^2 为 C_1 - C_{12} 线性或支化亚烷基二价基团，且 X_b 和 X_c 相互

独立地为共价键、羰基、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-O-$ 、 $-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ 、 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 、 $-S-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、



[0064] Y 为吡内酯基团、环氧基、异氰酸酯基团、氮丙啶基团、硫羟基, 或 —NHR 的氨基, 其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。

[0065] 式 I、II 或 III 的含氨基 UV 吸收性化合物的实例包括但不限于 2-(2'-羟基-3'-氨基甲基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-氨基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-(3-氨基丙氧基)苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-乙基氨基苯基)-5-氯-苯并三唑。或者, 式 I、II 或 III 的含氨基 UV 吸收性化合物可根据本领域技术人员已知的迈克尔加成或硫醇-烯反应而由含苯并三唑乙烯基单体制备, 通过使其烯属不饱和基团与氨基硫醇 (例如 2-氨基乙烷硫醇) 反应。含苯并三唑乙烯基单体的实例包括但不限于 2-(2-羟基-5-乙烯基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-5-丙烯酰氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氨基甲基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氨基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氨基苯基)-5-甲氧基苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基丙基-3'-叔丁基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯酰氧基丙基苯基)苯并三唑。含苯并三唑乙烯基单体可根据美国专利 Nos. 3, 299, 173, 4, 612, 358, 4, 716, 234, 4, 528, 311 (通过引用将其全部并入本文中) 所述程序制备。

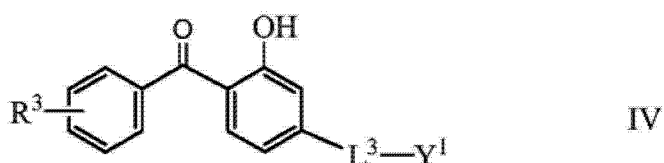
[0066] 其中 Y 为吡内酯基团、环氧基或异氰酸酯基团的式 I、II 或 III 的 UV 吸收性化合物可由具有一个羟基烷氧基或氨基的苯并三唑化合物制备, 通过使它与过量摩尔当量的二-吡内酯化合物、二-环氧化合物或二-异氰酸酯化合物在本领域技术人员熟知的常规偶联反应条件下反应。

[0067] 二-环氧化合物的实例为新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚和二丙二醇二缩水甘油醚。这类二环氧化合物是市售的 (例如来自 Nagase Chemtex Corporation 的那些 DENACOL 系列二环氧化合物)。 $\text{C}_{10}\text{—C}_{24}$ 二-吡内酯化合物的实例包括美国专利 No. 4, 485, 236 (通过引用将其全部并入本文中) 所述那些。 $\text{C}_4\text{—C}_{24}$ 二异氰酸酯可用于本发明中。二异氰酸酯包括但不限于异佛尔酮二异氰酸酯、六甲基-1,6-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、1,4-亚苯基 4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,3-双-(4,4'-异氰酸根合甲基)环己烷、环己烷二异氰酸酯及其组合。

[0068] 在式 I、II 或 III 中, Y 优选为吡内酯基团、硫羟基或 —NHR 的氨基, 其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 未被取代或取代的、线性或支化的烷基, 更优选为 —NHR 的氨基, 其中 R 如上所定义。

[0069] 可用于本发明中的具有二苯甲酮结构部分的优选 UV 吸收性化合物由式 IV 表示:

[0070]



[0071] 其中:

[0072] R^3 为氢、 C_1 - C_{12} 线性或支化烷基、卤素、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{24} 烷基芳基、 C_7 - C_{24} 芳基烷基, 或 C_1 - C_{12} 线性或支化烷氧基;

[0073] L^3 为共价键或 $-X_a-E_1-X_b-E_2-X_c-$ 的二价基团, 其中 X_a 为共价键、 $-O-$ 、羰基

$(-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-)$, $-(R^aO)_n-$ 的二价基团, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$, 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$, 其中 R'' 为 H 或 C_1 - C_8 烷基, 其中

R^a 为线性或支化 C_1 - C_{12} 亚烷基且 n 为 1-10, E_1 和 E_2 相互独立地为共价键, $-(R^aO)_n-$ 的二

价基团, $-N\text{---}N-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$, 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$, C_1 - C_{12} 线性或支化亚烷基二价基团、具有至

多 40 个碳原子的环烷基二价基团、具有至多 40 个碳原子的烷基环烷基二价基团、具有至

多 40 个碳原子的烷基芳基二价基团、具有至多 40 个碳原子的芳基亚烷基二价基团, 或具有

式 $-C(O)L^2C(O)-$ 的二羰基, 其中 L^2 为 C_1 - C_{12} 线性或支化亚烷基二价基团, 且 X_b 和 X_c 相互

独立地为共价键、羰基、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-O-$ 、 $-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ 、 $-N^{R''}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ 、 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 、 $-S-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 、 $-S-$ 和 $-HN-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-S-$; 且

[0074] Y^1 为吡内酯基团、环氧基、异氰酸酯基团、氮丙啶基团、硫羟基, 或 $-NHR$ 的氨基, 其中 R 为氢或 C_1 - C_{20} 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。

[0075] 在式 IV 中, Y^1 优选为吡内酯基团、硫羟基或 $-NHR$ 的氨基, 其中 R 为氢或 C_1 - C_{20} 未被取代或取代的、线性或支化的烷基, 更优选为 $-NHR$ 的氨基, 其中 R 为氢或 C_1 - C_{20} 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。

[0076] 式 IV 的含氨基 UV 吸收性化合物可根据本领域技术人员熟知的迈克尔加成或硫醇-烯反应而由含二苯甲酮乙烯基单体制备, 通过使其烯属不饱和基团与氨基硫醇 (例如 2-氨基乙烷硫醇) 反应。含二苯甲酮乙烯基单体的实例包括但不限于 2-羟基-4-丙烯酰氧基烷氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲基丙烯酰氧基烷氧基二苯甲酮、烯丙基-2-羟基二苯甲酮和 2-羟基-4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮。含二苯甲酮乙烯基单体可根据美国专利 Nos 3, 162, 676 (通过引用将其全部并入本文中) 所述程序制备或可由商业供应商得到。所得式 IV 含氨基 UV 吸收性化合物然后可直接用于本发明或通过使式 IV 含氨基 UV 吸收性化合物与过量摩尔当量的二-吡内酯化合物、二-环氧基化合物或二-异氰酸酯化合物在本领域技术人员熟知的常规偶联反应条件下反应而制备式 IV 的 UV 吸收性化合物, 其中 Y^1 为吡内酯基团、环氧基或异氰酸酯基团。

[0077] 用于处理接触透镜和赋予它所需 UV 吸收能力的 UV 吸收性化合物溶液可通过将 UV 吸收性化合物溶于水、水与水溶混性有机溶剂的混合物、有机溶剂或一种或多种有机溶剂的混合物中而制备。优选将 UV 吸收性化合物溶于水与一种或多种有机溶剂的混合物、有机溶剂或一种或多种有机溶剂的混合物中。认为含有至少一种有机溶剂的溶剂体系可使硅水凝胶接触透镜溶胀使得硅水凝胶接触透镜中更多的反应性官能团如氨基、吡内酯、环氧基、异氰酸酯或氮丙啶基团或其组合可以更接近 UV 吸收性化合物的共反应性基团以使它有效地加入接触透镜中。任何有机溶剂, 包括甲醇、乙醇和上述其它溶剂可用于制备 UV 吸收性化合物的溶液。

[0078] 在优选实施方案中,待处理的接触透镜的聚合物基体包含吡内酯、环氧基、异氰酸酯,或氮丙啶基团或其组合,优选吡内酯、环氧基或氮丙啶基团或其组合,更优选吡内酯或环氧基团或其组合,最优选吡内酯基团,同时 UV 吸收性化合物包含一种或多种式 I、II、III 或 IV,优选式 I、II 或 III 的化合物,其中 Y 和 Y¹ 为 -NHR 的氨基,其中 R 为氢或 C₁-C₂₀ 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。优选在该实施方案中,UV 吸收性化合物包含式 I、II 或 III 化合物,其中 Y 为 -NHR 的氨基,其中 R 为氢或 C₁-C₂₀ 未被取代或取代的、线性或支化的烷基。

[0079] 接触透镜与 UV 吸收性化合物溶液接触可以以本领域技术人员已知的任何方式进行。优选的接触方法是将接触透镜浸入溶液或用溶液喷淋接触透镜,前者是优选的。接触透镜与 UV 吸收性化合物溶液的接触时间可持续至多约 10 分钟,优选约 2 至约 360 秒。应当理解如本领域技术人员所知,在接触 UV 吸收性化合物溶液以前,可使其中和 / 或其上具有反应性官能团的接触透镜经受用萃取溶剂萃取以从模制透镜中除去未聚合的组分。或者,萃取步骤可在将 UV 吸收性化合物并入接触透镜中以后进行。

[0080] 可使根据本发明方法得到的接触透镜进一步经受选自如下的一种或多种方法:透镜萃取、水合、表面处理、封装在含有包装溶液的透镜包装中、灭菌(例如通过压热器)及其组合。

[0081] 另一方面,本发明提供根据上述本发明方法制备的 UV 吸收性接触透镜。

[0082] 先前的公开内容能使本领域技术人员实践本发明。可作出对本文所述各个实施方案的各种改进、变化和组合。为了更好地使读者理解具体实施方案及其优点,提出对以下实施例的参考。说明书和实施例意欲被认为是示例性的。

[0083] 尽管已使用了具体术语、器件和方法描述了本发明的各种实施方案,但这种描述仅用于说明目的。所用措辞为描述而不是限制性措辞。应当理解本领域技术人员可不偏离以下权利要求书所述本发明精神或范围地作出改变和变化。另外,应当理解各个实施方案的方面可全部或部分地互换或可以以任何方式组合和 / 或一起使用。因此,所附权利要求书的精神和范围应不限于本文所含优选变化方案的描述。

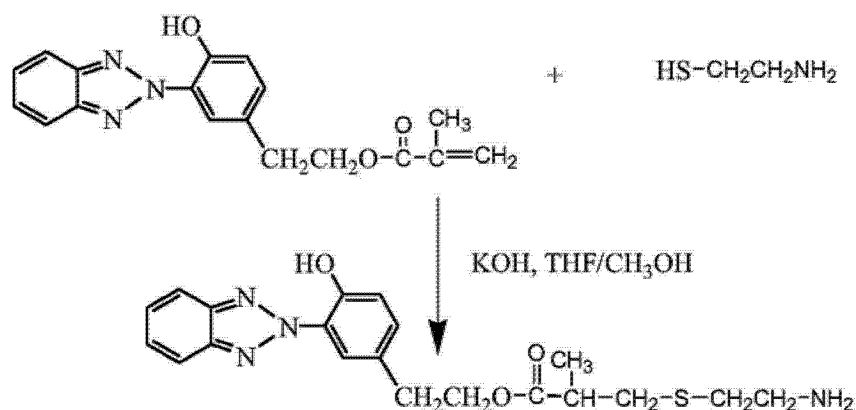
[0084] 试剂的缩写:

[0085] DCM:二氯甲烷;TEA:三乙胺;D-MAP:4-(二甲基氨基)吡啶;DCC:N,N-二环己基碳二亚胺;HMPA:六甲基磷酰胺;THF:四氢呋喃;AIBN:2,2-偶氮双异丁腈;NBS:N-溴代琥珀酰亚胺;Norbloc:甲基丙烯酸 2-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]乙酯;Tris-Am:N-[三(三甲基甲硅烷氧基)-甲硅烷基丙基]丙烯酰胺;DMA:N,N-二甲基丙烯酰胺;DC 1173:Darocur1173;VDMA:2-乙烯基-4,4-二甲基吡内酯;MBA:亚甲基双丙烯酰胺;DMPC:1,2-二肉豆蔻酰-sn-甘油-3-磷酸胆碱;L-PEG:N-(羰基-甲氧基聚乙二醇-2000)-1,2-二硬脂酰-sn-甘油-3-磷酸乙醇胺,钠盐);1-PrOH:1-丙醇。

[0086] 实施例 1

[0087] 该实施例阐述根据如以下示意图 1 所示迈克尔加成的本发明氨基官能化 UV 吸收性化合物的制备:

[0088]



[0089] 氨基官能化 Norbloc 的制备。

[0090] Norbloc 由 Aldrich 得到 (Cat#413437-100G)。盐酸半胱胺由 Fluka 得到 (Cat#30078)。0.1N 碘水溶液由 Acros 得到 (Cat#124220010)。

[0091] 在 2 升三颈圆底烧瓶中,将 40.0g (123.7 毫摩尔) Norbloc 溶于 800mL THF 中。在分开的烧瓶中,将 15.46g (136.1 毫摩尔) 盐酸半胱胺溶于 25mL 甲醇中。使用添加漏斗,将半胱胺 HCl 溶液随着搅拌逐滴加入反应烧瓶中。在反应时间期间将反应混合物在氮气下吹扫。当添加完成时,将反应混合物加热至 35℃。当反应混合物达到所需温度时,通过注射器从反应混合物中取出 0.25mL 试样。将试样放入 10mL 烧瓶中并用 5mL 的 50/50 异丙醇 / 甲苯溶液稀释,用稀乙酸酸化,然后用 0.1N 碘水溶液滴定以测定反应的起始硫醇含量。使用添加漏斗将 85mL 的 2N 氢氧化钾溶液加入反应混合物中以使它为碱性。将反应混合物在氮气下在 35℃ 下混合。反应进程通过重复碘滴定监控以测定所有可用硫醇被消耗的时间。对于完全的硫醇消耗,反应可耗费至多 65 小时。当硫醇完全消耗时,将反应混合物冷却至室温并转移至 4 升分液漏斗中。将 400mL 的 THF 加入漏斗中。将反应混合物用 1L 盐水萃取 2 次。抛弃水相,并将有机相经硫酸镁干燥。过滤溶液并在旋转式蒸发器上除去溶剂。所得产物为清澈的粘性荧光黄色液体。反应收率为约 54.0g (90%)。

[0092] 表征

[0093] 氨基官能化 Norbloc (产物) 通过 ¹H-NMR 表征;产物与原料之间的光谱对比显示甲基丙烯酸酯质子在 5.5 和 6.1ppm 下消失。产物的官能度还通过氨基团滴定测定;结果显示 2.21meq/g (理论 2.5meq/g) 的氨基官能度。产物纯度还通过 HPLC 分析测定;在 335nm 的检测波长下,氨基官能化 Norbloc 具有比甲基丙烯酸酯原料更短的停留时间。通过 HPLC 分析,典型纯度的产物为 85-95% 氨基官能材料,其中 Norbloc (原料) 作为主要杂质。

[0094] Norbloc 和胺官能化 Norbloc 的 UV 光谱显示迈克尔加成反应不显著影响 Norbloc 的 UV 吸收特性。

[0095] 进行重复合成以显示轻微规模放大的合成的再现性。证实重复产物与先前合成产物相同。

[0096] 实施例 2

[0097] 该实施例产生具有末端甲基丙烯酸酯基团的链增长的聚二甲基硅氧烷乙烯基大分子单体 (CE-PDMS 大分子单体) 的合成:

[0098] 在第一步骤中,通过使 49.85 克 α, ω-双 (2-羟基乙氧基丙基)-聚二甲基硅氧烷与 11.1g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 在 150g 干甲乙酮 (MEK) 中在 0.063g 二月桂

酸二丁锡 (DBTDL) 的存在下反应而将 α, ω -双(2-羟基乙氧基丙基)-聚二甲基硅氧烷 ($M_n = 2000$, Shin-Etsu, KF-6001a) 用异佛尔酮二异氰酸酯封住。反应保持在 40°C 下 4.5 小时, 形成 IPDI-PDMS-IPDI。在第二步骤中, 将 164.8 克 α, ω -双(2-羟基乙氧基丙基)-聚二甲基硅氧烷 ($M_n = 3000$, Shin-Etsu, KF-6002) 和 50g 干 MEK 的混合物逐滴加入 IPDI-PDMS-IPDI 溶液中, 向其中加入另外 0.063g 的 DBTDL。反应器保持在 40°C 下 4.5 小时, 形成 HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH。然后将 MEK 在降低的压力下除去。在第三步骤中, 通过加入 7.77g 甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯 (IEM) 和另外 0.063g 的 DBTDL 而在第三步骤中将末端羟基用甲基丙烯酰氧基乙基封住, 形成 IEM-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-IEM。

[0099] 或者, CE-PDMS 可如下制备。将 240.43g 的 KF-6001 加入装配有搅拌器、温度计、低温恒温器、滴液漏斗和氮气/真空入口接管的 1 升反应器中, 然后通过施加高真空 (2×10^{-2} 毫巴) 而干燥。然后在干氮气气氛下, 将 320g 蒸馏 MEK 加入反应器中, 并将混合物彻底搅拌。将 0.235g 的 DBTDL 加入反应器中。在将反应器加热至 45°C 以后, 将 45.86g 的 IPDI 在温和搅拌下通过添加漏斗经 10 分钟加入反应器中。反应在 60°C 下保持 2 小时。然后加入溶于 452g 蒸馏 MEK 中的 630g KF-6002, 并搅拌直至形成均匀溶液。加入 0.235g 的 DBTDL, 将反应器在干氮气覆盖下在 55°C 下保持过夜。第二天, 通过闪蒸除去 MEK。将反应器冷却, 然后将 22.7g 的 IEM 装入反应器中, 其后加入 0.235g 的 DBTDL。在 3 小时以后, 加入另外 3.3g 的 IEM, 并使反应进行过夜。下一天, 将反应混合物冷却至 18°C 以得到 CE-PDMS 大分子单体。

[0100] 实施例 3

[0101] 该实施例阐述将具有氨基的典型化合物并入接触透镜中的本发明方法。

[0102] 透镜配制剂的制备。透镜配制剂通过将实施例 2 中制备的 CE-PDMS 大分子单体和如表 1 所列其它组分溶于叔戊醇中而制备。注意: 首先加入以下所述所有组分并使其溶解。将 VDMA 加入配制剂中, 转动 ~ 1 小时, 然后立即浇铸。

[0103] 表 1

[0104]

配制剂 编号	CE-PDMS (%)	Tris-Am (%)	DMA (%)	叔戊醇 (%)	DC1173 (%)	VDMA (%)	MBA (%)
对照	30.9	25.3	17.5	22.6	1.0	-	0.2
试验	30.9	25.3	17.5	22.6	1.0	2.5	0.2

[0105] 透镜的制备。将聚丙烯透镜模具的阴模部分用约 $75 \mu\text{L}$ 如上制备的透镜配制剂填充, 并将模具用聚丙烯透镜模具的阳模部分 (基线模具) 封闭。接触透镜通过将封闭的模具在装配有具有约 $3.61\text{mW}/\text{cm}^2$ 的顶部光强度和约 $3.54\text{mW}/\text{cm}^2$ 的底部光强度的 Phillips 灯 (40 瓦, F405) 的双面 UV 固化箱中固化约 5 分钟而得到。

[0106] 典型化合物的并入。将以上制备的固化透镜 (对照透镜和试验透镜) 从模具中脱模, 在甲乙酮 (MEK) 中萃取 324 秒, 然后浸入 DI 水中总计约 180 秒, 并包装在含有约 $1\text{mg}/\text{ml}$ 俾斯麦棕 Y 染料 (Sigma Catalogue#861111) 的磷酸盐缓冲盐水中并压热处理。在压热处

理以后,将透镜浸入约 50mL 新鲜 1- 丙醇中 10 分钟。重复这种浸渍程序一次,然后随着搅拌保留在新鲜 1- 丙醇中 2 天以从透镜基体中除去吸收的染料分子。对照透镜显示出透镜基体中非常少量的残余染料。试验透镜清楚地显示来自染料的强烈红橙色。染料通过染料中的伯胺基团与存在于透镜的聚合物基体中的吡内酯基团反应而共价附着于透镜上。

[0107] 实施例 4

[0108] 该实施例阐述将实施例 1 中制备的 UV 吸收性化合物并入接触透镜中的本发明方法。

[0109] 透镜配制剂的制备

[0110] 透镜配制剂通过将实施例 2 中制备的 CE-PDMS 大分子单体和表 2 中所列其它组分溶于 1-PrOH 中而制备。表 2 所示浓度为重量%。

[0111] 注意:首先加入以下所述所有组分并使其溶解。将 VDMA 加入配制剂中,转动~ 1 小时,然后立即浇铸。(甲基)丙烯酸缩水甘油酯可以为 VDMA 的取代物将环氧基引入硅水凝胶接触透镜的聚合物基体中以稍后并入氨基官能化 Norbloc。

[0112] 表 2

[0113]

	透镜配制剂			
	对照 A	I	II	III
CE-PDMS	30.9	30.9	31.5	31.5
Tris-Am	25.3	25.3	20.5	20.5
DMA	17.5	17.5	23.0	23.0
MBA	0.2	0.2		
CuP			0.1	0.1
L-PEG			0.5	0.5
VDMA		2.5	0.75	0.75
DC 1173	1.0	1.0	1.0	1.0
1-PrOH			22.6	22.6
叔戊醇	22.6	22.6		

[0114] 透镜的制备. 将聚丙烯透镜模具的阴模部分用约 75 μ L 如上制备的透镜配制剂填充,并将模具用聚丙烯透镜模具的阳模部分(基线模具)封闭。接触透镜通过将封闭的模具在装配有具有约 3.61mW/cm² 的顶部光强度和约 3.54mW/cm² 的底部光强度的 Phillips 灯(40 瓦, F405) 的双面 UV 固化箱中固化约 5 分钟而得到。

[0115] 或者,透镜通过在类似于美国专利 Nos. 7, 384, 590 的图 1-6 和 7, 387, 759 (图 1-6) 所示模具的可重复使用模具中由以上制备的透镜配制剂铸造模塑而制备。模具包含由 CaF₂ 制成的阴半模和由 PMMA 制成的阳半模。UV 辐射源为具有 328nm 截止滤光器(cut-off filter)、强度为约 16mW/cm² 的 Hamamatsu 灯。将模具中的透镜配制剂用 UV 辐射照射约 30

秒。

[0116] 将以上制备的固化透镜（对照 A 和试验透镜 I、II 和 III）从模具中脱模。将脱模的透镜连续地浸入如表 3 所示一系列浴中。MEK 中的氨基官能化 Norbloc, Norbloc-NH₂（实施例 1 中制备）用于并入 UV 吸收剂。然后, 将透镜包装在磷酸盐缓冲盐水 (PBS) 或含有约 0.25 重量% 聚合物材料的磷酸盐缓冲盐水中, 所述聚合物材料为 Kymene VSP33PL（聚酰胺胺-表氯醇）与聚（丙烯酰胺-co-丙烯酸）(90:10) 的反应产物。将配制剂 II 的透镜包装在磷酸盐缓冲盐水中, 将配制剂 III 的透镜包装在具有聚合物材料的磷酸盐缓冲盐水中。

[0117] 表 3

[0118]

透镜I	时间(s)	透镜II	时间(s)	透镜III	时间(s)
水	56	水	56	水	56
MEK	135	MEK	45	MEK	45
MEK	135	MEK	56	MEK	56
MEK 中的 3% Norbloc-NH ₂	112	MEK 中的 1.25% Norbloc-NH ₂	56	MEK	56
水	56	缓冲剂 pH 9.0 @ 40°C	112	MEK	56
MEK	56	MEK	56	MEK	56
MEK	56	MEK	56	MEK	56
MEK	56	水	56	MEK 中的 1.25% Norbloc-NH ₂	56
MEK	56	PAA-90%	22	水@RT	45
水	56	PAA-100%	78	水@RT	56
水	56	水	56	水	56
PBS	900	1-PrOH	45	1-PrOH 中的 PAA	45
压热处理以后 1-PrOH	1 小时	1-丙醇	56	1-丙醇中的 PAA	56
1-PrOH	1 小时	水	56	水	56
1-PrOH	1 小时	水	56	水	56
1-PrOH	12 小 时	水	56	水	56
PBS	900	PBS	900	PBS	900

[0119] UV 吸收性使用以下等式计算：

[0120] 发光 % T = 780-380nm 之间的平均 % 透射率

[0121]

$$\text{UVA \% T} = \frac{\text{380-316nm 之间的平均 \% 透射率}}{\text{发光 \% T}} \times 100$$

[0122]

$$\text{UVA}\%T = \frac{\text{315-280nm 之间的平均}\% \text{透射率}}{\text{发光}\%T} \times 100$$

[0123] 为证实氨基官能化羟基苯基三唑在本体上的共价附着,在压热处理以后将配制剂 I 的几种透镜通过将透镜浸入三个 2-PrOH 浴中各自约 1 小时,然后浸入 2-PrOH 中过夜而用 2-PrOH 萃取。接着,将透镜放入 PBS 中以平衡,然后评估透镜的 UV 吸收性。手动地将透镜放入特别制造的试样夹持器中,所述夹持器保持透镜在放入眼中时会有形状。然后将该夹持器浸入含有 PBS 的 1cm 路径长度的石英池中作为参比。用于该分析的仪器为装配有 LabSphere DRA-CA-302 光束分离器的 Varian Cary 3E 紫外-可见光分光光度计。在 250-800nm 的波长范围下收集%透射光谱,%T 值以 0.5nm 间隔收集。将该数据输入 Excel 电子表格中并用于测定透镜是否符合 1 类 UV 吸收。UV 吸收光谱显示在萃取以后可以忽略的 UV 吸收性降低。

[0124] 配制剂 II 的透镜的横截面没有显示对引入单体配制剂中的 UV 阻断剂的透镜而言通常的内应力。

[0125] 配制剂 II 和 III 的透镜在两种包装溶液中提供 I 类 UVA/UVB 透镜。

[0126] 在压热处理以后,如上所述测定透镜的 UV 吸收性能。测量总计 6 个透镜的%透射率。结果报告于表 4 中,并表明用于该实验的所有测量透镜满足 1 类 UVA/UVB 透镜的 ISO 准则。

[0127]

透镜配制剂	LUM% T	UVA% T	UVB% T
I	95.06	1.61	0.21
II	95.85	8.24	0.31
PBS 中的 III	97.53	7.18	0.19
在具有聚合物材料的 PBS 中的 III	97.52	7.43	0.22

[0128] 以透镜配制剂中的%VDMA、MEK 浸渍溶液中的氨基官能化羟基苯基三唑浓度和浸渍顺序设计的各种组合进行一系列实验。发现透镜配制剂中至少 0.75 重量%的 VDMA 和浸渍溶液中 1.00 重量%的氨基官能化羟基苯基三唑是实现 1 类 UVA/B 吸收透镜所需的。UV 稀释剂浸渍需要最小 56 秒,且它接着需要在室温下含水浸渍 112 秒或更多。UV 计算显示在 UV 吸收剂浸渍以后用水浸渍处理的透镜满足 UV 吸收透镜的 1 类参数,而在 UV 吸收剂浸渍以后用 MEK 处理的透镜未能满足 1 类或 2 类 (UVA% T<50%, UVB% T<5%) 规格。

[0129] 实施例 5

[0130] 该实施例阐述将实施例 1 中制备的 UV 吸收性化合物并入接触透镜中的本发明方法。

[0131] 80%烯属官能化聚硅氧烷的合成

[0132] 在具有顶入式搅拌、具有真空/氮气球出口的干净冷凝器、隔膜、温度计和歧管的

500mL 夹套三颈烧瓶（反应器）中将 KF-6001（ α , ω -双（2-羟基乙氧基丙基）-聚二甲基硅氧烷, $M_n = 2000$, 来自 Shin-Etsu）和 KF-6002（ α , ω -双（2-羟基乙氧基丙基）-聚二甲基硅氧烷, $M_n = 3000$, 来自 Shin-Etsu）在高真空下在约 55°C 下干燥至少 2 小时（优选 12 小时）。

[0133] KF-6001 和 KF-6002 的 OH 摩尔当量通过羟基滴定测定并用于计算待用于合成中的毫摩尔当量。

[0134] 将约 150 毫摩尔当量 (mEq) 的新鲜蒸馏异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 在约 55°C 加入含有约 75mEq 的干 KF-6001 的反应器中, 同时温和搅拌 (300rpm) 直至 IPDI 完全溶解。将反应器用氮气吹扫, 并随着搅拌加热至 45°C, 然后通过使用 Eppendorf 加入约 100 μ l 二月桂酸二丁锡 (DBTL)。将反应器密封, 并保持强制 (positive) 氮气流。(通常注意到至 90°C 的放热)。发生放热, 其后使反应混合物冷却并在约 55°C 的夹套温度下搅拌约 2 小时。形成 IPDI-PDMS-IPDI。反应的完成通过反应混合物试样的异氰酸酯滴定证实。将约 150mEq 的 KF-6002 装入含有 IPDI-PDMS-IPDI 的反应器中。反应混合物可变得浊雾。用 Eppendorf 加入约 100 μ l 的 DBTDL。将反应混合物在氮气下在约 55°C 下搅拌过夜。反应混合物通常整夜清澈。断开加热回路并将反应器对环境气氛开放。提高搅拌至约 500rpm 以将空气并入溶液中(大量气泡)。将约 120mEq 的甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯 (IEM) 与约 100 μ l 的 DBTDL 一起装入反应器中。使反应进行过夜, 或之后滴定。随着轻微的空气吹扫通过旋转蒸发除去挥发物。将所得反应产物 (80% 烯属官能化 PDMS 或 80% -IEM 封端 PDMS) 用过滤器 (5.0 μ m 排除) 过滤并准备使用。

[0135] 预聚物的合成

[0136] 将 1-L 夹套反应器装配有 500-mL 添加漏斗、顶入式搅拌、具有氮气 / 真空入口接管的回流冷凝器、温度计和取样接管。将 45.6g 根据实施例 2 所述程序得到的 80% -IEM 封端 PDMS 装入反应器中并将反应器密封。将 0.65g HEMA、25.80g DMA、27.80g TRIS 在 279g 乙酸乙酯中的溶液装入添加漏斗中。将反应器在 RT 下在 <1 毫巴下用高真空泵除气约 30 分钟。将单体溶液在 100 毫巴和 RT 下除气 10 分钟三个周期, 在除气周期之间用氮气打破真空。然后将单体溶液装入反应器中, 然后将反应混合物搅拌并加热至 67°C。当加热时, 将 1.50g 巯基乙醇 (链转移剂, CTA) 和 0.26g 偶氮异丁腈溶于 39g 乙酸乙酯中的溶液装入添加漏斗中并在 100 毫巴、RT 下脱氧 10 分钟三次。当反应器温度达到 67°C 时, 将引发剂 / CTA 溶液加入 PDMS / 单体溶液中。使反应进行 8 小时, 然后停止加热并在 15 分钟内使反应器温度达到室温。

[0137] 然后将以上反应混合物虹吸到具有气密盖的干燥单颈烧瓶中, 并随 0.21g 二月桂酸二丁锡一起加入 4.452g IEM。将混合物在室温下搅拌 24 小时。将 100 μ L 羟基-四亚甲基胡椒基氧的乙酸乙酯溶液 (2g/20mL) 加入反应溶液中, 然后将溶液浓缩至 200g (~50%) 并通过 1 μ m 孔径大小滤纸过滤。然后通过将 100g 1-丙醇加入反应溶液中并在 30°C 下借助旋转蒸发器 (rotavap) 除去 100g 溶剂而将溶剂换成 1-丙醇。方法在三个周期以后完成。通过在 80°C 下在真空烘箱中除去溶剂而测量固体含量。

[0138] 透镜配制剂的制备

[0139] 透镜配制剂通过将以上制备的预聚物和表 4 所列其它组分溶于 1-PrOH 中而制备。注意: 首先加入以下所述所有组分并使其溶解。将 VDMA 加入配制剂中, 转动 ~ 1 小时, 然后

立即浇铸。(甲基)丙烯酸缩水甘油酯可以为 VDMA 的取代物将环氧基引入硅水凝胶接触透镜的聚合物基体中以稍后并入氨基官能化羟基苯基三唑。

[0140] 表 4

[0141]

	预聚物	DMA	VDMA	DC1173	DMPC	1-PrOH
对照 B	71	4		1	0.75	23.25
IV	71	4	0.75	1	0.75	22.5

[0142] 透镜通过如以上实施例 4 中所解释在聚丙烯模具中由制备的透镜配制剂铸造模塑并在 UV 下固化而制备。

[0143] 将以上制备的固化透镜(对照 B 和实验透镜 III)从模具中脱模。将脱模的透镜连续地进入如下一系列浴中:一个水浴约 56 秒;MEK 浴(6 个浴,浸渍时间分别为约 45、56、56、56、56 和 56 秒);MEK 中的 1%氨基官能化羟基苯基三唑(实施例 1 中制备)中约 56 秒;三个室温的水浴分别约 45 秒、约 56 秒和约 56 秒;两个含有 1-PrOH 中的 0.36%聚丙烯酸(PAA)的浴分别约 44 秒和约 56 秒;三个水浴各自分别约 56 秒。然后将透镜包装在磷酸盐缓冲盐水(PBS)或含有约 0.25 重量%聚合材料的磷酸盐缓冲盐水中,所述聚合材料为 Kymene VSP33PL(聚酰胺胺表氯醇)与聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸)90:10 的反应产物。

[0144] 在压热处理以后,测定透镜的 UV 吸收性能。结果报告于表 5 中。对照透镜显示 UV/Vis 吸收光谱中非常少量的 UV 吸收,而试验透镜清楚地显示在 UV/Vis 吸收光谱中强烈的 UV 吸收。包装在表 5 所示 PBS 和具有聚合材料的 PBS 中的两组透镜,实现 I 类 UVA/B 吸收透镜。连同 UV-Vis 测量,测试两组透镜与对照透镜的模量、相对于 Alsacon 透镜材料的 IP 和 Dk_c (估算的固有 Dk 或关于边界层效应导致的氧通量的表面耐性校正的 Dk),数据显示于表 6 中。配制剂 IV 的透镜显示比对照透镜更高的 IP。透镜中的 UV 吸收剂不影响 Dk 或模量/Etb(断裂伸长率)。

[0145] 包装在具有聚合材料的 PBS 中的配制剂 IV 的透镜显示低得多的 Dk 和 Etb。这些效果需要通过涂层组研究。

[0146] 表 5

[0147]

透镜配制剂	LUM% T	UVA% T	UVB% T
在 PBS 中的 IV	94.82	9.64	0.67
在具有聚合材料的 PBS 中的 IV	94.48	9.26	0.63

[0148] 表 6

[0149]

透镜	包装溶液	透镜性能			
		IP	Dk _c	E 模量	E _{tb}
对照 B	PBS	3.8	215	0.51	694
对照 B	具有聚合物的 PBS	3.8	104	0.52	432
透镜 IV	PBS	6.1	209	0.51	646
透镜 IV	具有聚合物的 PBS	6.5	111	0.51	226

[0150] 氧渗透率测量. 透镜的氧渗透率和透镜材料的氧透过率根据类似于美国专利 No. 5,760,100 和 Winterton 等人的文章, (The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh Ed., Raven Press: New York 1988, 第 273-280 页) 所述的技术测定, 通过引用将二者的全部内容并入本文中。氧通量 (J) 使用 Dk1000 仪器 (可由 Applied Design and Development Co., Norcross, GA 得到) 或类似的分析仪器在湿池 (即将空气流保持在约 100% 相对湿度下) 中在 34°C 下测量。使具有已知百分数的氧 (例如 21%) 的空气流以约 10-20 cm³/min 的速率通过透镜的一面, 同时使氮气流以约 10-20 cm³/min 的速率通过透镜的相对面。在测量以前将试样在规定试验温度下在试验介质 (即盐水或蒸馏水) 中平衡至少 30 分钟但不大于 45 分钟。在测量以前将作为覆盖层 (overlayer) 使用的任何试验介质在规定试验温度下平衡至少 30 分钟但不大于 45 分钟。搅拌电机速度设置为 1200 ± 50 rpm, 相当于步进式电机控制器上 400 ± 15 的指定设置。测量围绕系统的大气压 P_{measured}。暴露用于测试的面积中透镜的厚度 (t) 通过用 Mitotoya 测微计 VL-50 或类似仪器测量约 10 个位置并将测量值求平均而测定。氮气流中的氧 (即扩散通过透镜的氧) 浓度使用 DK1000 仪器测量。透镜材料的表观氧渗透率 Dk_{app} 由下式测定:

$$[0151] \quad Dk_{app} = Jt / (P_{O_2})$$

$$[0152] \quad \text{其中 } J = \text{氧通量 [微升 } O_2 / \text{cm}^2 - \text{分钟}]$$

$$[0153] \quad P_{O_2} = (P_{measured} - P_{水蒸气}) = (\text{空气流中的 } \% O_2) [\text{mm Hg}] = \text{空气流中的氧分压}$$

$$[0154] \quad P_{measured} = \text{大气压 (mm Hg)}$$

$$[0155] \quad P_{水蒸气} = \text{在 } 34^\circ\text{C} \text{ 下 } 0 \text{ mm Hg (在干池中) (mm Hg)}$$

$$[0156] \quad P_{水蒸气} = \text{在 } 34^\circ\text{C} \text{ 下 } 40 \text{ mm Hg (在湿池中) (mm Hg)}$$

$$[0157] \quad t = \text{暴露的试验面积上透镜的平均厚度 (mm)}$$

$$[0158] \quad Dk_{app} \text{ 以 Barrers 为单位表示。}$$

$$[0159] \quad \text{材料的氧透过率 (Dk/t) 可通过将氧渗透率 (Dk}_{app}) \text{ 除以透镜的平均厚度 (t) 计算。}$$

[0160] 上述测量不对所谓的边界层效应校正, 所述边界层效应可归因于氧通量测量期间在接触透镜顶部的水或盐水浴的使用。边界层效应导致关于硅水凝胶材料的表观 Dk 报告的值低于实际固有 Dk 值。另外, 边界层效应的相对影响对于较薄的透镜比对较厚的透镜更大。当它应保持恒定时, 净效果是报告的 Dk 显现出作为透镜厚度的函数变化。

[0161] 透镜的固有 Dk 值可如下基于关于边界层效应导致的氧通量的表面耐性校正的 Dk 值评估。

[0162] 使用相同设备测量参比 lotrafilcon A (来自 CIBA VISION CORPORATION 的

Focus[®] N&D[®]) 或 lotrafilcon B(来自 CIBA VISION CORPORATION 的 AirOptix[™]) 透镜的表观氧渗透率值(单点)。参比透镜具有与试验透镜类似的光强度并与试验透镜同时测量。

[0163] 使用相同设备根据上述用于表观 Dk 测量的程序测量通过厚度系列的 lotrafilcon A 或 lotrafilcon B(参比)透镜的氧通量以得到参比透镜的固有 Dk 值(Dk_i)。厚度系列应涵盖约 100 μm 或更大的厚度范围。优选,参比透镜厚度的范围包括试验透镜厚度。这些参比透镜的 Dk_{app} 必须与试验透镜相同的设备上测量并应理想地与试验透镜同时测量。设备设置和测量参数应在整个实验中保持恒定。如果需要的话可将各个试样测量多次。

[0164] 在计算中使用方程式 1 由参比透镜结果测定残余氧阻力值 R_r。

$$R_r = \frac{\sum \left(\frac{t}{Dk_{app}} - \frac{t}{Dk_i} \right)}{n} \quad (1)$$

[0166] 其中 t 为试验透镜(即也指参比透镜)的厚度,且 n 为测量的参比透镜的数目。绘出残余氧阻力值 R_r 相对于 t 数据,并拟合具有形式 Y = a+bX 的曲线,其中对于 jth 透镜, Y_j = (ΔP/J)_j 且 X = t_j。残余氧阻力 R_r 等于 a。

[0167] 基于方程式 2 使用以上测定的残余氧阻力值计算试验透镜的校正氧渗透率 Dk_c(估算的固有 Dk)。

$$Dk_c = t / [(t/Dk_a) - R_r] \quad (2)$$

[0169] 试验透镜的估算固有 Dk 可用于基于方程式 3 计算在相同试验环境中标准厚度透镜的表观 Dk(Dk_{a_std})。lotrafilcon A 的标准厚度(t_{std}) = 85 μm。lotrafilcon B 的标准厚度 = 60 μm。

$$Dk_{a_std} = t_{std} / [(t_{std}/Dk_c) + R_{r_std}] \quad (3)$$

[0171] 离子渗透率测量。透镜的离子渗透率根据美国专利 No. 5,760,100(通过引用将其全部并入本文中)所述程序测量。以下实施例中报告的离子渗透率值为关于作为参比材料的透镜材料 Alsacon 的相对离子流扩散系数(D/D_{ref})。Alsacon 具有 0.314×10⁻³mm²/minute 的离子流扩散系数。