



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I658056 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105141473

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08F290/06 (2006.01)

C08G77/20 (2006.01)

G02C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2015/12/15 美國

62/267,310

(71)申請人：諾華公司 (瑞士) NOVARTIS AG (CH)

瑞士

(72)發明人：黃進宇 HUANG, JINYU (CN)；張 偉康 CHANG, FRANK (US)；張 昀 ZHANG, STEVE YUN (US)；景峰 JING, FENG (CN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1537128A

US 2010/0014047A1

US 2012/0088843A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：0 共 77 頁

(54)名稱

親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑及其用途

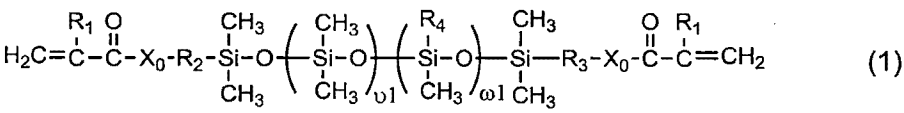
HYDROPHILIZED POLYDIORGANOSILOXANE VINYLIC CROSSLINKERS AND USES THEREOF

(57)摘要

本發明提供了一種親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，該交聯劑包含(1)聚二有機矽氧烷聚合物鏈，該聚合物鏈包含二甲基矽氧烷單元和親水化的矽氧烷單元，該等親水化的矽氧烷單元各自具有一個甲基取代基和一個具有兩個至六個羥基的單價 C₄-C₄₀ 有機基團取代基，其中該等親水化的矽氧烷單元與該等二甲基矽氧烷單元的莫耳比係從約 0.035 至約 0.15，以及(2)兩個末端(甲基)丙烯酸基基團。該親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑具有從約 3000 道耳頓至約 80,000 道耳頓的數目平均分子量。本發明還涉及一種矽酮水凝膠接觸鏡片，該接觸鏡片包含衍生自本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑的重複單元。

The invention provides a hydrophilized polydiorganosiloxane vinyllic crosslinker which comprises (1) a polydiorganosiloxane polymer chain comprising dimethylsiloxane units and hydrophilized siloxane units each having one methyl substituent and one monovalent C₄-C₄₀ organic radical substituent having two to six hydroxyl groups, wherein the molar ratio of the hydrophilized siloxane units to the dimethylsiloxane units is from about 0.035 to about 0.15, and (2) two terminal (meth)acryloyl groups. The hydrophilized polydiorganosiloxane vinyllic crosslinker has a number average molecular weight of from about 3000 Daltons to about 80,000 Daltons. The present invention is also related to a silicone hydrogel contact lens, which comprises repeating units derived from a hydrophilized polydiorganosiloxane vinyllic crosslinker of the invention.

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑及其用途

【英文發明名稱】Hydrophilized Polydiorganosiloxane Vinyllic Crosslinkers and Uses thereof

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑、包含此種親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑的重複單元的矽酮水凝膠接觸鏡片（contact lens）、以及一種用於從此種親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑生產矽酮水凝膠接觸鏡片之方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，軟性矽酮水凝膠接觸鏡片由於其高透氧率和舒適性而變得越來越流行。“軟性”接觸鏡片可以緊密地符合眼睛的形狀，所以氧不容易繞過該鏡片。軟性接觸鏡片必須允許來自周圍空氣的氧氣（即，氧）到達角膜，因為角膜不能像其它組織一樣接收來自血液供給的氧。如果沒有足夠的氧達到角膜，會發生角膜腫脹。長時間缺氧造成角膜中不希望的血管生長。藉由具有高的透氧率，矽水凝膠接觸鏡片允許足夠的氧滲透穿過該鏡片至角膜並且對於角膜健康具有最小的不利影響。

【0003】 廣泛用於製成矽酮水凝膠接觸鏡片中的鏡片形成材料之一係聚二有機矽氧烷（例如，聚二甲基矽氧烷）乙烯基交聯劑，該交聯劑可以為所得接觸鏡片提供高透氧率。但是，聚二甲基矽氧烷乙烯基交聯劑可以影響所得接觸鏡片的機械特性，例如，彈性模量。例如，低分子量聚二甲基矽氧烷乙烯基交聯劑（ $<2,000\text{ g/mol}$ ）可以提供具有相對高的彈性模量

的所得接觸鏡片以便實現所希望的透氧率。相對高分子量的聚二甲基矽氧烷乙烷基交聯劑典型地是對於實現高透氧率和低彈性模量兩者所要求的。然而，因為其疏水性性質，聚二甲基矽氧烷乙烷基交聯劑（尤其具有高分子量的聚二甲基矽氧烷乙烷基交聯劑）不與鏡片配製物中的親水性組分（包括，例如，N,N-二甲基丙烯醯胺（DMA）、N-乙烷基吡咯啉酮（NVP）、N-乙烷基-N-甲基乙醯胺（VMA）、或內部潤濕劑）相容。從使用此種聚二甲基矽氧烷乙烷基交聯劑獲得均勻的鏡片配製物（即，透明的鏡片配製物）將是困難的。

【0004】 從使用此種聚二甲基矽氧烷乙烷基交聯劑獲得均勻無溶劑的鏡片配製物將甚至是更困難的。在製備矽酮水凝膠接觸鏡片中使用有機溶劑可能是昂貴的並且不是環境友好的。

【0005】 因此，對於適合於製備無溶劑的鏡片配製物的新親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑存在需要，該配製物可以用於生產具有長熱穩定性的矽酮水凝膠接觸鏡片。

【0006】 文獻（包括美國專利案號4260725、5034461、5346946、5416132、5449729、5486579、5512205、5760100、5994488、6858218、6867245、7671156、7744785、8129442、8163206、8501833、8513325、8524850、8835525、8993651、和9187601以及美國專利申請公開案號2016/0090432 A1）揭露了包含一種或多種親水化的聚矽氧烷交聯劑的各種鏡片配製物（其或者是含溶劑或無溶劑的配製物）可以用於製成矽酮水凝膠接觸鏡片。

【發明內容】

【0007】 在一個方面，本發明提供了一種親水化的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑。本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑包含：(1) 聚二有機矽氧烷聚合物鏈，該聚合物鏈包含二甲基矽氧烷單元和親水化的矽氧烷單元，該親水化的矽氧烷單元具有一個甲基取代基和一個具有2個至6個羥基的單價C₄–C₄₀有機基團取代基，其中該等親水化的矽氧烷單元與該等二甲基矽氧烷單元的莫耳比係從約0.035至約0.15；(2) 兩個末端（甲基）丙烯鹽基基團，其中該親水化的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑具有從約3000道耳頓至約80,000道耳頓的數目平均分子量。

【0008】 在另一個方面，本發明提供了一種包含交聯的聚合物材料的矽酮水凝膠接觸鏡片，該交聯的聚合物材料包含：本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑（以上描述的）的單元，含矽氧烷的乙炔基單體的單元、至少一種親水性乙炔基單體的單元，其中當完全水合時，該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴的透氧率(Dk)、按重量計從約25%至約70%的水含量、以及從約0.2 MPa至約1.2 MPa的彈性模量。

【0009】 在另一個方面，本發明提供了一種用於生產矽酮水凝膠接觸鏡片的方法。該方法包括以下步驟：製備鏡片形成組成物，該鏡片形成組成物在室溫下並且視情況但是較佳的是在從約0°C至約4°C的溫度下係透明的，其中該鏡片形成組成物包含(a)按重量計從約5%至約35%的本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑，(b)含矽氧烷的乙炔基單體，(c)按重量計從約30%至約60%的至少一種親水性乙炔基單體，(d)至少一種自由基引發劑，條件係該等以上列出的可聚合組分 and 任何附加的可聚合組分合計為按重量計100%；將該鏡片形成組成物引入至模具內，其中該模具具有第一半模和第二半模，該第一半模具有限定接觸鏡片的前表面的第一模

製表面，該第二半模具有限定該接觸鏡片的後表面的第二模製表面，其中所述第一半模和第二半模被配置為接納彼此，使得在所述第一模製表面與第二模製表面之間形成型腔；熱地或光化地固化在該鏡片模具中的該鏡片形成組成物以形成矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴的透氧率（Dk）、按重量計從約25%至約70%的水含量、以及從約0.2 MPa至約1.2 MPa的彈性模量。

【實施方式】

【0010】 除非另外定義，否則在此使用的所有技術和科學術語具有與由本發明所屬領域的普通技術人員通常所理解的相同的含義。總體上，在此使用的命名法和實驗室程序係本領域眾所周知的且常用的。常規的方法用於該等程序，如在本領域和各種一般參考文獻中提供的那些。當以單數提供術語時，諸位發明人也考慮了該術語的複數。在此使用的命名法和以下描述的實驗室程序係本領域中眾所周知的且常用的那些。

【0011】 如在此使用的“約”意思係被稱為“約”的數字包括所敘述的數加上或減去那個所敘述的數字的1%-10%。

【0012】 “接觸鏡片”指的是可放置在佩帶者眼睛上或內部的結構。接觸鏡片可以矯正、改進或改變使用者的視力，但不是必須如此。接觸鏡片可以具有本領域中已知的或後來開發的任何適當材料，並且可以是軟性鏡片、硬性鏡片或混合鏡片。“矽酮水凝膠接觸鏡片”指的是包括矽酮水凝膠材料的接觸鏡片。

【0013】 “水凝膠”或“水凝膠材料”指的是不溶於水的交聯聚合物材料，但可吸收至少10重量百分比的水。

【0014】 “矽酮水凝膠”指的是藉由可聚合組成物的共聚獲得的含矽酮的水凝膠，該組成物包括至少一種含矽酮的乙烯基單體或至少一種含矽酮的乙烯基大分子單體或至少一種光化可交聯的含矽酮的預聚物。

【0015】 如在此使用的，“親水性”描述了與脂質相比將更容易與水締合的材料或其一部分。

【0016】 “乙烯基單體”指的是具有一個唯一的烯鍵式不飽和基團且可溶於溶劑中的化合物。

【0017】 關於化合物或材料在溶劑中的術語“可溶”意指化合物或材料在室溫（即約20°C至約30°C的溫度）下可溶於溶劑中以得到具有按重量計至少約0.5%的濃度的溶液。

【0018】 關於化合物或材料在溶劑中的術語“不溶”意指化合物或材料在室溫（如上文所定義）下可溶於溶劑中以得到具有按重量計小於0.005%的濃度的溶液。

【0019】 術語“烯屬不飽和基團”或“烯鍵式不飽和基團”在此在廣義上使用並且旨在包含含有至少一個 $>C=C<$ 基團的任何基團。示例性烯鍵式不飽和基團包括而不限於(甲基)丙烯醯基 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 和/或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$)、烯丙基、乙烯基、苯乙烯基或其他含 $C=C$ 的基團。

【0020】 術語“烯基 (ene group)”指的是包含不共價地附接至氧或氮原子或羰基上的 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 的單價基團。

【0021】 如在此使用的，關於可聚合組成物、預聚物或材料的固化、交聯或聚合的“光化地”意思係藉由光化輻射，例如像UV照射、離子輻射（例如， γ 射線或X射線輻射）、微波照射等進行的固化（例如交聯和/或聚合）。

熱固化或光化固化方法對熟習該項技術者係眾所周知的。

【0022】 術語“(甲基)丙烯醯胺”指的是甲基丙烯醯胺和/或丙烯醯胺。

【0023】 術語“(甲基)丙烯酸酯”係指甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。

【0024】 術語“(甲基)丙烯醯氧基”指的是 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 和 / 或 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的基團。

【0025】 術語“(甲基)丙烯醯胺基”指的是 $-\overset{\text{R}'}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 和 / 或 $-\overset{\text{R}'}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的基團，其中R'係氫或C₁-C₁₀-烷基。

【0026】 如在此使用的，“親水性乙烯單體”指的是作為均聚物典型地產生水溶性的或可吸收至少10重量百分數水的聚合物的乙烯單體。

【0027】 如在此使用的，“疏水性乙烯基單體”指的是作為均聚物典型地產生不溶於水並可吸收少於10重量百分比水的聚合物的乙烯基單體。

【0028】 “共混乙烯基單體”指的是能夠溶解可聚合組成物的親水性和疏水性組分兩者以形成溶液的乙烯基單體。

【0029】 “大分子單體”或“預聚物”係指包含烯鍵式不飽和基團並且具有大於700道耳頓的數目平均分子量的化合物或聚合物。

【0030】 “聚合物”意思係藉由聚合/交聯一種或多種乙烯基單體、大分子單體和/或預聚物形成的材料。

【0031】 如在此使用的，聚合物材料（包括單體材料或大分子單體材料）的“分子量”指的是數目平均分子量，除非另外具體指出或除非測試條件另外指明。

【0032】 術語“烷基”指的是藉由從直鏈或支鏈烷烴化合物中去除氫原子獲得的單價基團。烷基（基團）與在有機化合物中的一個其他基團形成一個鍵。

【0033】 術語“伸烷基”指的是藉由從烷基中去除一個氫原子獲得的二價基團。伸烷基（或基團）與在有機化合物中的其他基團形成兩個鍵。

【0034】 在本申請中，關於伸烷基二價基團或烷基基團的術語“取代的”意思係該伸烷基二價基團或該烷基基團包含至少一個取代基，該取代基替換該伸烷基或烷基基團的一個氫原子並且選自由以下各項組成之群組：羥基、羧基、 -NH_2 、巰基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷硫基（烷基硫化物）、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 鹽胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基胺基、二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基胺基、鹵素原子（Br或Cl）、以及其組合。

【0035】 在本申請中，術語“矽氧烷單元”指的是具有僅僅兩個取代基的具有 $\text{-Si}(\text{}^1\text{R}^2\text{R})\text{-O-}$ 的二價基團， $\text{}^1\text{R}$ 和 $\text{}^2\text{R}$ 彼此獨立地是單價有機基團並且經由一個唯一的鍵被直接地連接到該矽氧烷單元的矽原子上。

【0036】 術語“單價有機基團”指的是藉由從有機化合物中去除氫原子獲得的單價基團。

【0037】 在本申請中，關於矽氧烷單元，術語“甲基取代基”指的是被直接地連接到該矽氧烷單元的矽原子上的甲基基團；關於矽氧烷單元，術語“單價 $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ 有機基團取代基”指的是包含4至40個碳原子並且被直接地連接到該矽氧烷單元的矽原子上的單價有機基團。

【0038】 在本申請中，術語“親水化的矽氧烷單元”指的是其中在該矽氧烷單元的矽原子上的兩個取代基之一係具有至少一個親水性基團或部分

(如，羥基、甲氧基、羧基或胺基、或醯胺或胺基鍵)的單價C₄–C₄₀有機基團的矽氧烷單元。

【0039】 在本申請中，術語“親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑”指的是包含至少一個親水化的矽氧烷單元的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑。

【0040】 如在此使用的，術語“多個”指的是三個或更多個。

【0041】 “乙烷基交聯劑 (vinyllic crosslinker)”指的是具有至少兩個烯鍵式不飽和基團的化合物。“乙烷基交聯劑 (vinyllic crosslinking agent)”指的是具有兩個或更多個烯鍵式不飽和基團並且具有小於700道耳頓的分子量的化合物。

【0042】 自由基引發劑可以是光引發劑或熱引發劑。“光引發劑”指的是藉由利用光引發自由基交聯/聚合反應的化學品。“熱引發劑”指的是藉由利用熱能引發自由基交聯和/或聚合反應的化學品。

【0043】 “可聚合紫外線吸收劑”或“紫外線吸收乙烷基單體”指的是包含烯鍵式不飽和基團和紫外線吸收部分的化合物。

【0044】 “紫外線吸收部分”指的是能夠吸收或篩選出從200 nm至400 nm範圍內的紫外線輻射的有機官能團，如熟習該項技術者所理解的。

【0045】 “光化輻射的空間限制”指的是射線形式的能量輻射直接藉由例如掩膜或遮罩物或其組合的手段以空間受限制的方式撞擊到具有輪廓分明的週邊邊界的區域上的一種行為或過程。UV/可見光輻射的空間限制藉由使用掩模或遮罩物獲得，該掩模或遮罩物具有一輻射(例如，UV/可見光)可透過的區域、圍繞該輻射可透過區域的一輻射(例如，UV/可見光)不可

透過的區域、以及為該輻射不可透過的區域與輻射可透過的區域之間的邊界的一個投影輪廓，如在美國專利案號6,800,225（圖1-11）、和6,627,124（圖1-9）、7,384,590（圖1-6）、以及7,387,759（圖1-6）的附圖中示意性示出的，將所有該等專利以其全文藉由引用結合。掩模或遮罩物允許空間投射具有掩模或遮罩物的投影輪廓所限定的橫截面外形的輻射（例如UV/可見光輻射）束。投射的輻射（例如UV/可見光輻射）束限制撞擊在位於從模具的第一模製表面至第二模製表面的投射束路徑中的鏡片形成材料上的輻射（例如UV/可見光輻射）。所得接觸鏡片包括第一模製表面限定的前表面、第二模製表面限定的相反的後表面、以及投射的UV/可見光束的截面輪廓限定的鏡片邊緣（即，輻射的空間限制）。用於交聯的輻射係任何輻射能量，尤其是UV/可見光輻射、 γ 輻射、電子輻射或熱輻射，輻射能量較佳的是呈基本平行的束的形式，從而一方面實現良好的限制，並且另一方面實現該能量的有效利用。

【0046】 在常規的鑄造模製過程中，模具的第一模製表面和第二模製表面彼此壓靠形成圓周接觸線，該圓周接觸線限定了所得接觸鏡片的邊緣。由於該等模製表面的緊密接觸可能破壞該等模製表面的光學品質，模具不能被再利用。相比之下，在Lightstream Technology™中，所得的接觸鏡片的邊緣並不由模具的模製表面的接觸限定，而是由輻射的空間限制來限定。在模具的模製表面之間不存在任何接觸的情況下，模具可以重複使用來生產具有高再現性的高品質接觸鏡片。

【0047】 “染料”意思係可溶於透鏡形成流體材料中並且用於賦予顏色的物質。染料典型地是半透明的並且吸收但不散射光。

【0048】 “顏料”意思係懸浮於它所不溶的透鏡形成組成物中的粉末

狀物質（粒子）。

【0049】 如在此使用的，“表面修飾”或“表面處理”意思係物品在該物品形成之前或之後已經在表面處理/修飾過程中處理過，其中（1）將塗層施加於該物品的表面，（2）使化學物種吸附到該物品的表面上，（3）改變該物品的表面上的化學基團的化學性質（例如，靜電荷），或（4）另外修飾該物品的表面特性。示例性表面處理過程包括但不限於藉由能量（例如，電漿、靜電荷、輻射或其他能源）的表面處理、化學處理、將親水性乙烯基單體或大分子單體接枝在物品的表面上、美國專利案號6,719,929（藉由引用以其全文結合在此）中揭露的模具轉移塗布過程、美國專利案號6,367,929和6,822,016（藉由引用以其全文結合在此）中提出的將潤濕劑併入用於製備接觸鏡片的鏡片配製物中、美國專利案號7,858,000（藉由引用以其全文結合在此）中揭露的增強的模具轉移塗布、以及美國專利案號8,147,897和8,409,599和美國專利申請公開案號2011/0134387、2012/0026457和2013/0118127（藉由引用以其全文結合在此）中揭露的由在接觸鏡片的表面上的一種或多種親水性聚合物的一個或多個層的共價附接或物理沈積組成的親水性塗層。

【0050】 關於矽酮水凝膠材料或軟性接觸鏡片的“固化後表面處理”意思係在模具中形成（固化）水凝膠材料或軟性接觸鏡片之後進行的表面處理過程。

【0051】 關於矽酮水凝膠材料或接觸鏡片的“親水表面”意思係矽酮水凝膠材料或接觸鏡片具有由約90度或更小、較佳的是約80度或更小、更較佳的是約70度或更小、更較佳的是約60度或更小的平均水接觸角表徵的表面親水性。

【0052】 “平均接觸角”指的是藉由將至少3個單獨的接觸鏡片的測量值取平均數獲得的水接觸角（藉由座滴法測量的）。

【0053】 材料的固有“透氧率”Dk為氧藉由材料的速率。如本申請使用的，關於水凝膠（矽酮或非矽酮）或接觸鏡片的術語“透氧率（Dk）”意指測量的透氧率（Dk），將其根據在下文中的實例中示出的程序針對由邊界層效應導致的氧通量的表面耐性進行校正。透氧率常規地以巴為單位表示，其中“巴”定義為 $[(\text{cm}^3 \text{ 氧}) (\text{mm}) / (\text{cm}^2) (\text{sec}) (\text{mm Hg})] \times 10^{-10}$ 。

【0054】 鏡片或材料的“氧透過率”Dk/t為氧在測量的面積上藉由平均厚度為t[以mm為單位]的具體鏡片或材料的速率。氧透過率常規地以巴/mm為單位表示，其中“巴/mm”定義為 $[(\text{cm}^3 \text{ 氧}) / (\text{cm}^2) (\text{sec}) (\text{mm Hg})] \times 10^{-9}$ 。

【0055】 關於矽酮水凝膠接觸鏡片，術語“熱穩定性”意指可以使該矽酮水凝膠接觸鏡片在磷酸鹽緩衝鹽水（ 7.2 ± 0.2 ）中經受最高達19個高壓滅菌循環（每個在 121°C 下持續30分鐘），相對於在磷酸鹽緩衝鹽水（ 7.2 ± 0.2 ）中經受一個唯一在 121°C 下的高壓滅菌持續30分鐘的該矽酮水凝膠接觸鏡片的相應鏡片特性，在至少一個選自由彈性模量 E' （MPa）、水含量（WC%）、鏡片直徑 $D_{\text{鏡片}}$ （mm）、以及其組合組成的組的鏡片特性上沒有約10%或更小、較佳的是約5%或更小的顯著的高壓滅菌誘導的變化（即，增加或減小）。例如，在鏡片特性上的高壓滅菌誘導的變化（ $\Delta \overline{LP}_{AC}$ ）係基於以下等式計算的

$$\Delta \overline{LP}_{AC} = \left| \frac{\overline{LP}_{nAC} - \overline{LP}_{1AC}}{\overline{LP}_{1AC}} \right|$$

其中 $\overline{LP}_{1AC}$ 係在一次高壓滅菌之後該軟性接觸鏡片的鏡片特性的平均值

並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在高壓滅菌一個唯一一次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的，並且 $\overline{LP_{nAC}}$ 係在n次高壓滅菌之後該軟性接觸鏡片的鏡片特性的平均值並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在儲存並且n個高壓滅菌循環（次數）每個持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的。據信，在矽酮水凝膠接觸鏡片的彈性模量上的高壓滅菌誘導的變化的測試可以用於替換在升高的溫度（例如， 65°C 至 95°C ）下傳統加速的壽命研究中，以便顯著縮短對於確定在室溫下的等效壽命所要求的時間。

【0056】 如在本申請中使用的，關於鏡片形成組成物，術語“透明的”意指該鏡片形成組成物係透明的溶液或液體混合物（即，在400與700 nm之間的範圍中具有85%或更大、較佳的是90%或更大的光透過率）。

【0057】 總體上，本發明針對一類親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，該等交聯劑各自包含：（1）聚二有機矽氧烷聚合物鏈，該聚合物鏈包含二甲基矽氧烷單元和親水化的矽氧烷單元，該親水化的矽氧烷單元具有一個甲基取代基和一個具有兩個至六個羥基的單價 C_4 – C_{40} 有機基團取代基，其中該等親水化的矽氧烷單元與該等二甲基矽氧烷單元的莫耳比係從約0.035至約0.15；（2）兩個末端（甲基）丙烯醯基基團，其中該親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑具有從約3000道耳頓至約80,000道耳頓的數目平均分子量。

【0058】 本發明係部分地基於以下發現：本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑適合於製備各種含溶劑或無溶劑的鏡片配製物，該等配製物可以含有大量的親水性可聚合組分並且在室溫下或者甚至在從約

0°C至約4°C的低儲存溫度下仍然是透明的。據信，本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑每分子可以含有相對大量的羥基並且因為羥基的氫鍵合能力由此應該與其他親水性可聚合組分（例如，親水性乙烷基單體、親水性交聯劑、和/或親水性預聚物）更相容。具有其在從約0°C至約4°C的低儲存溫度下儲存的能力，此種鏡片配製物可以有利地預先在生產中製備。

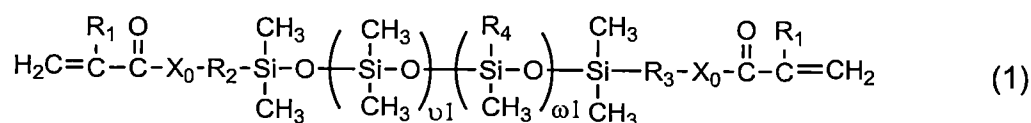
【0059】 本發明還部分地基於以下發現：本發明的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑（即，具有親水化的矽氧烷單元比二甲基矽氧烷單元的所選擇的莫耳比與所選擇的數目平均分子量的獨特組合）可以用於含有相對大量的親水性可聚合組分的鏡片配製物中以生產矽酮水凝膠接觸鏡片，該矽酮水凝膠接觸鏡片可具有相對高的透氧率和相對低的彈性模量。拒信，為了實現較高的透氧率，聚二有機矽氧烷應該具有至少5個連續序列的二甲基矽氧烷單元。藉由將羥基緊密填充至有限數目的矽氧烷單元內，本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑可具有相對低的親水化的矽氧烷單元與二甲基矽氧烷單元的莫耳比，確保矽氧烷區段由超過5個連續的二甲基矽氧烷單元組成。藉由選擇親水化的矽氧烷單元與二甲基矽氧烷單元的莫耳比與分子量的組合，本發明的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑可具有每矽氧烷單元相對高的透氧率貢獻、相對高的與親水性可聚合組分的相容性（由於每分子大數目的羥基）、以及相對低的彈性模量貢獻（由於相對大的分子量）。

【0060】 當本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑用於矽酮水凝膠鏡片配製物中時，由該鏡片配製物獲得的矽酮水凝膠接觸鏡片可具有優越的鏡片穩定性，這係因為該等聚二有機矽氧烷聚合物鏈的穩定的骨架和親水化的矽氧烷單元的單價C₄-C₄₀有機基團取代基。本發明的親水化

的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑被設計以具有穩定的骨架和側鏈，沒有由於水解、光分解、差的熱穩定性、和/或氧化易於裂解的不穩定鍵（如，脲鍵、胺甲酸乙酯鍵、聚乙二醇區段）。

【0061】 在一個方面，本發明提供了一種聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑。本發明的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑包含：（1）聚二有機矽氧烷聚合物鏈，該聚合物鏈包含二甲基矽氧烷單元和親水化的矽氧烷單元，該等親水化的矽氧烷單元各自具有一個甲基取代基和一個具有兩個至六個羥基的單價C₄-C₄₀有機基團取代基，其中該等親水化的矽氧烷單元與該等二甲基矽氧烷單元的莫耳比係從約0.035至約0.15；（2）兩個末端（甲基）丙烯醯基基團，其中該聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑具有從約3000道耳頓至約80,000道耳頓（較佳的是從約4000道耳頓至約50,000道耳頓、更較佳的是從約5000道耳頓至約25,000道耳頓、甚至更較佳的是從約6000道耳頓至約18,000道耳頓）的數目平均分子量。

【0062】 根據較佳的實施方式，本發明的聚二有機矽氧烷乙炔基交聯劑係具有式（1）之聚合物



其中：

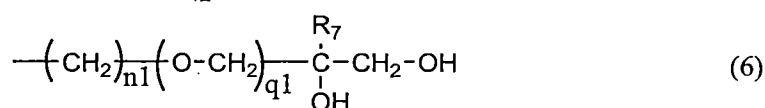
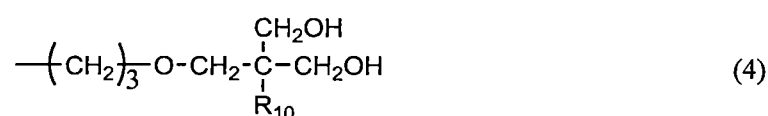
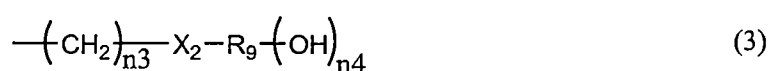
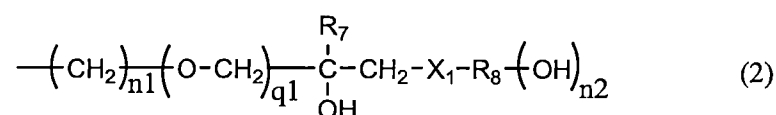
$\omega 1$ 係從30至500的整數並且 $\omega 1$ 係從1至75的整數，條件係 $\omega 1/\omega 1$ 係從約0.035至約0.15（較佳的是從約0.040至約0.12、甚至更較佳的是從約0.045至約0.10）；

X₀係O或NR'，其中R'係氫或C₁-C₁₀-烷基；

R₁係氫或甲基；

R₂和R₃彼此獨立地是取代或未取代的C₁-C₁₀伸烷基二價基團或具有-R₅-O-R₆-的二價基團，其中R₅和R₆彼此獨立地是取代或未取代的C₁-C₁₀伸烷基二價基團；

R₄係具有式 (2) 至 (6) 中任一項的單價基團



q1係0或1；

n1係2至4的整數；

n2係1至5的整數；

n3係3至6的整數；

n4係2至5的整數；

R₇係氫或甲基；

R₈和R₉彼此獨立地是具有(n2+1)化合價的C₂-C₆烴基；

R₁₀係乙基或經甲基；

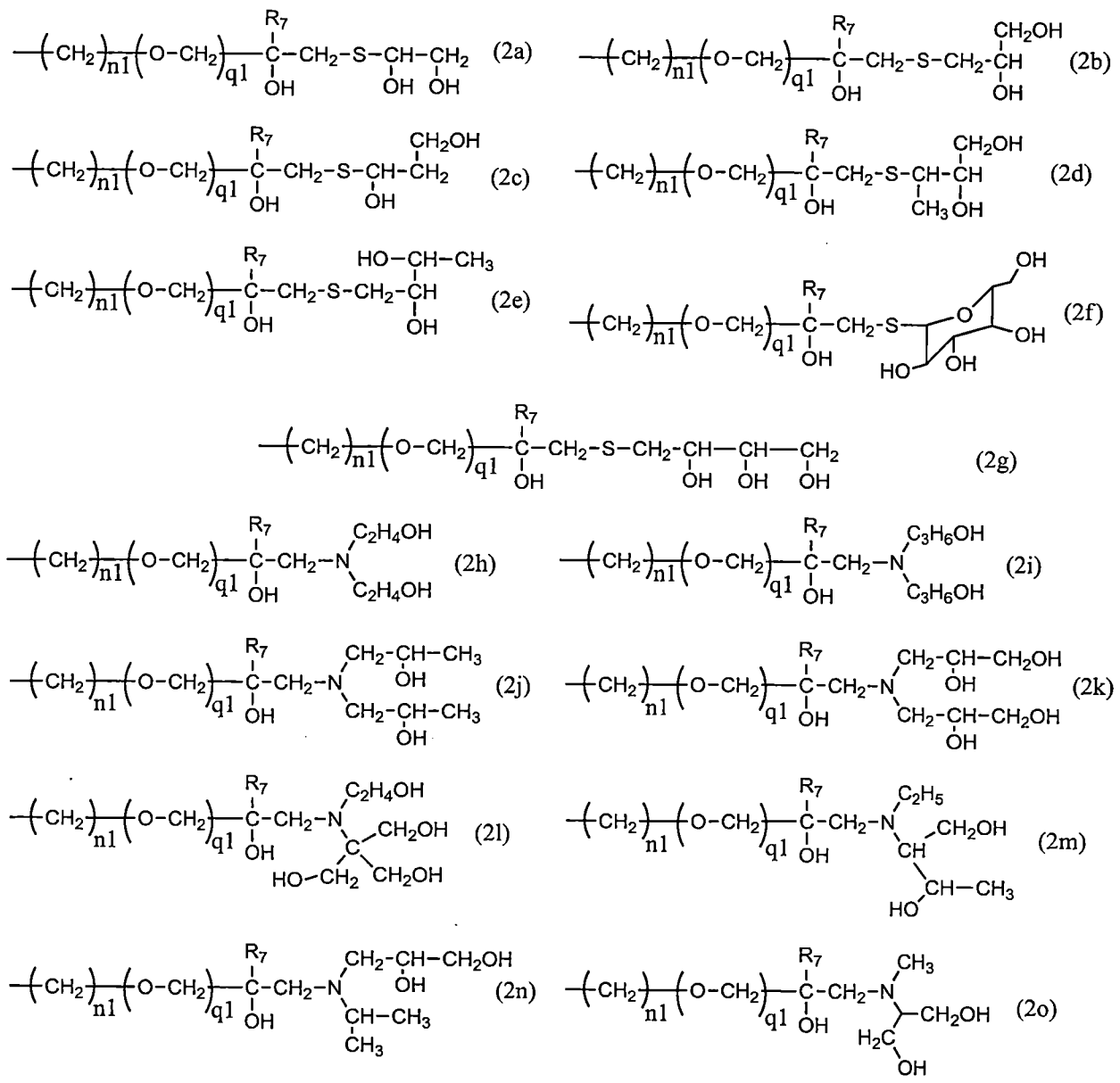
R₁₁係甲基或經甲基；

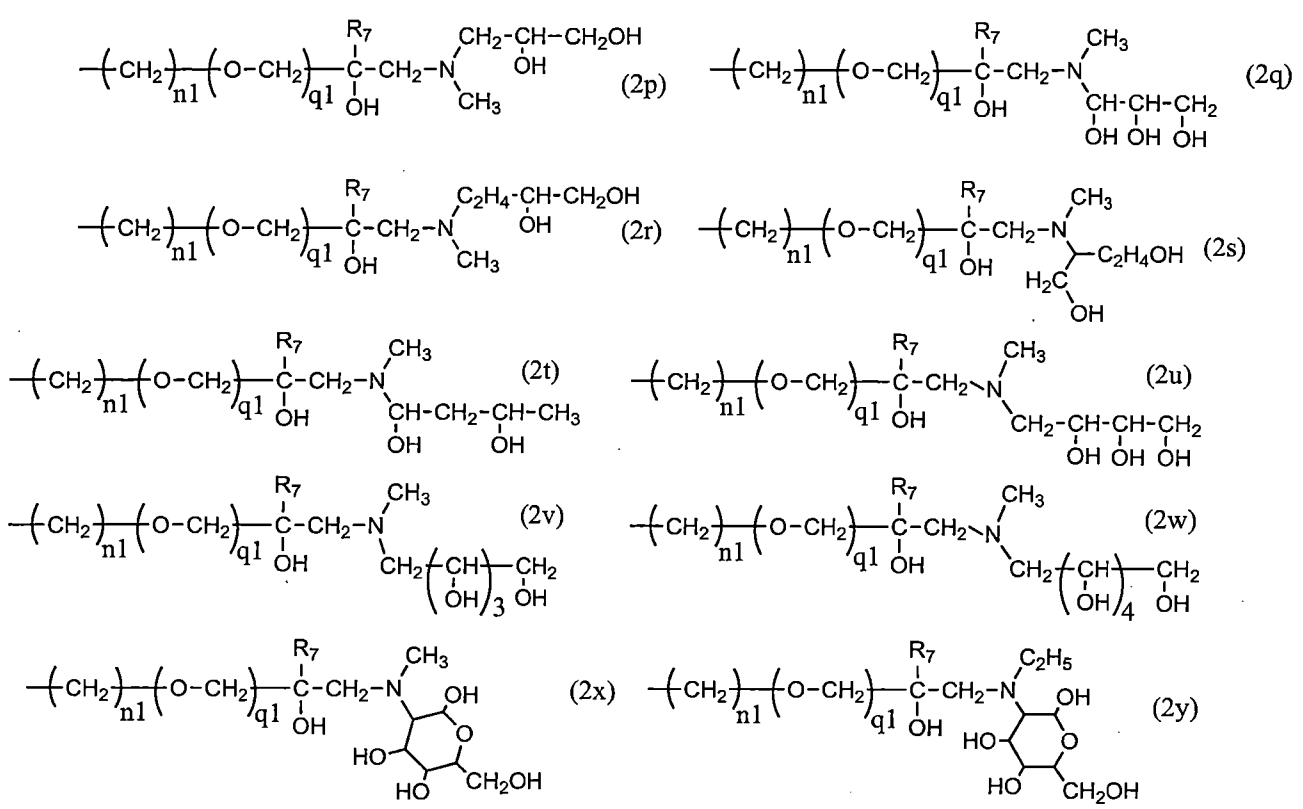
R₁₂係經基或甲氧基；

X₁係具有-S-的硫鍵或具有-NR₁₃-的三級胺基鍵，其中R₁₃係C₁-C₁烷基、經乙基、經丙基、或2,3-二經丙基；並且

X₂係具有-NR₁₄-C(=O)-或-C(=O)-NR₁₄-的醯胺鍵，其中R₁₄係氫或C₁-C₁₀烷基。

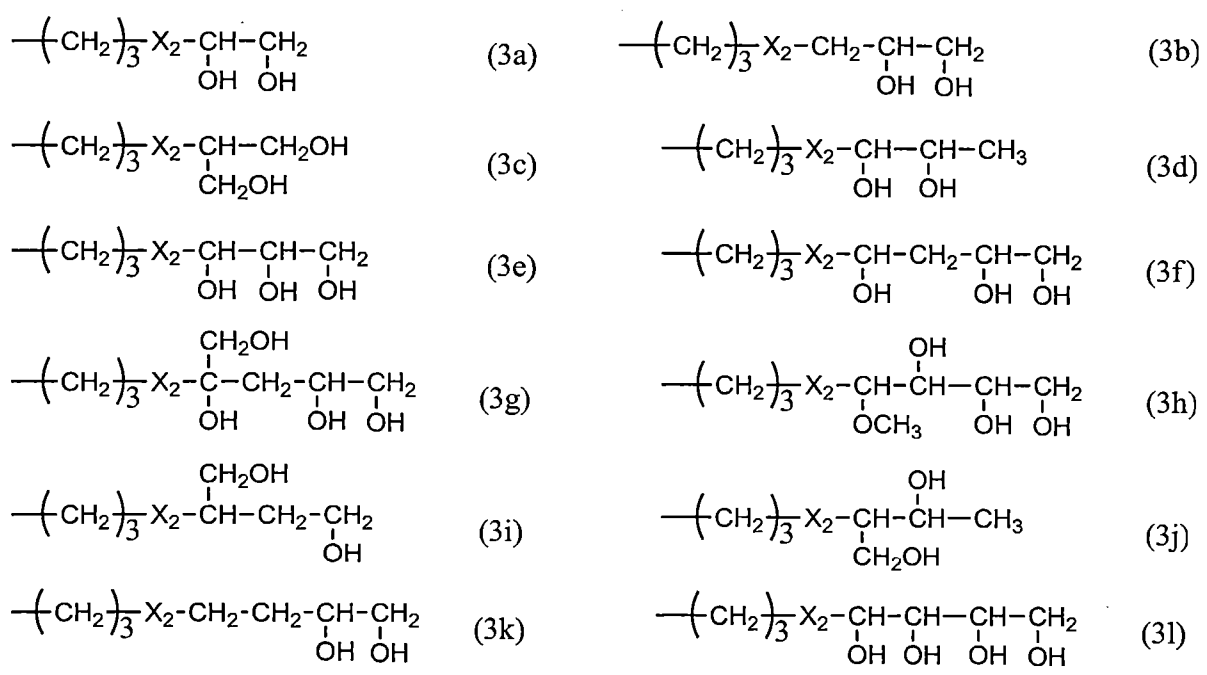
【0063】 在較佳的實施方式中，R₄係具有式 (2a) 至 (2y) 之一的單價基團。

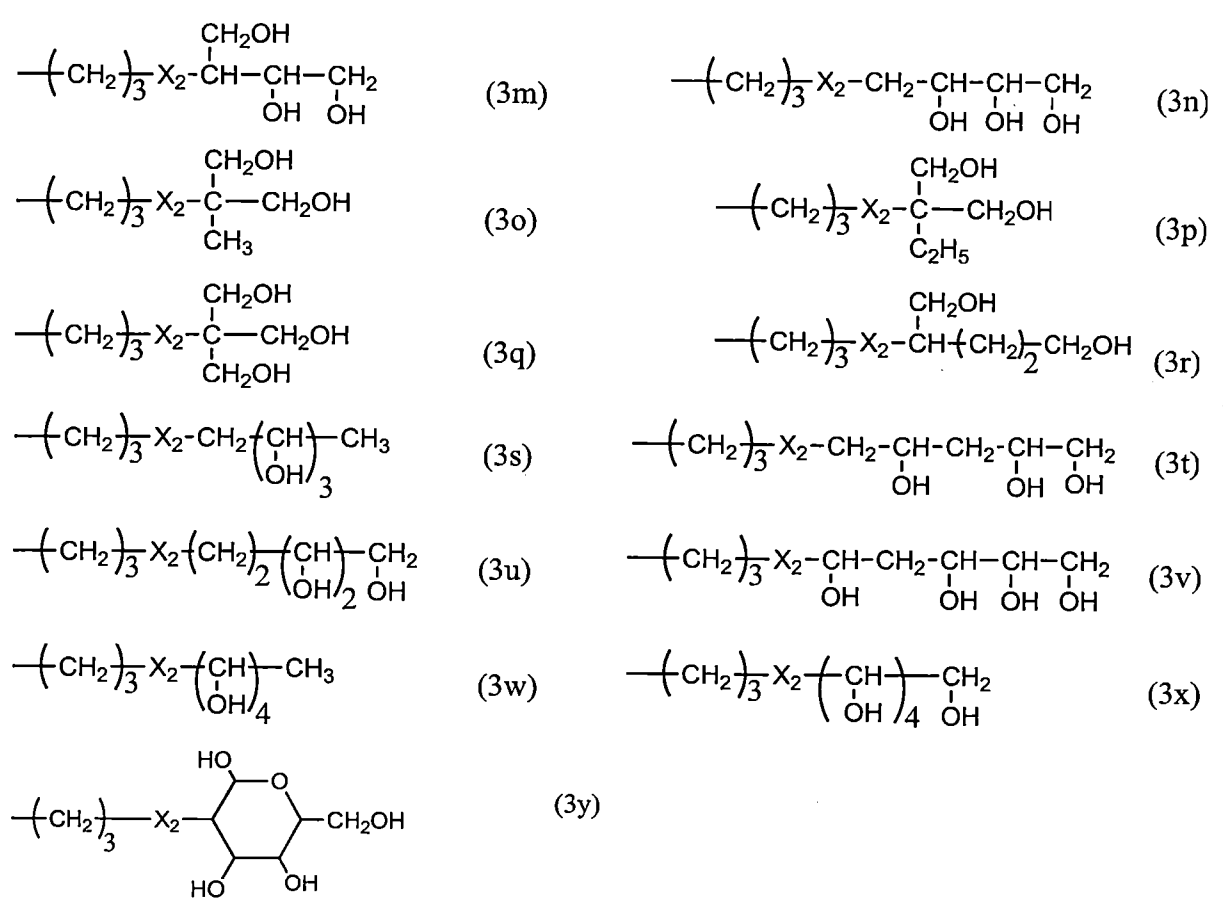




其中q1係零或1（較佳的是1），n1係2至4的整數（較佳的是3），R7係氫或甲基（較佳的是氫）。

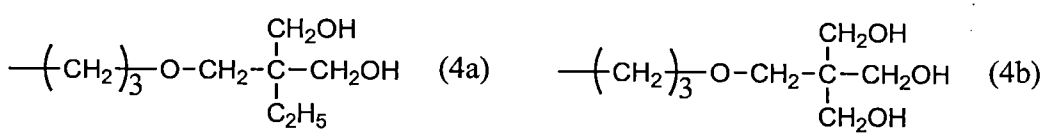
【0064】 在另一個較佳的實施方式中，R4係具有式 (3a)-(3y) 之一的單價基團。



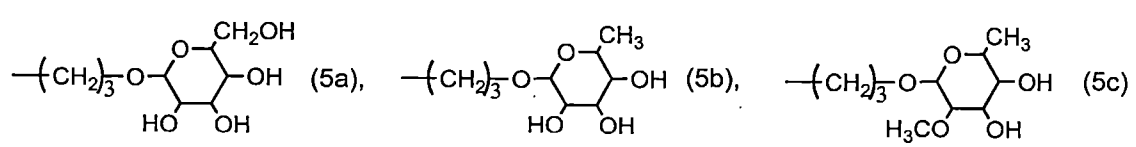


其中X₂係具有 $-\text{NR}_{14}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NR}_{14}-$ 的醯胺鍵，其中R₁₄係氫或C₁-C₁₀烷基。

【0065】 在另一個較佳的實施方式中，R₄係具有式 (4a) 或 (4b) 的單價基團。

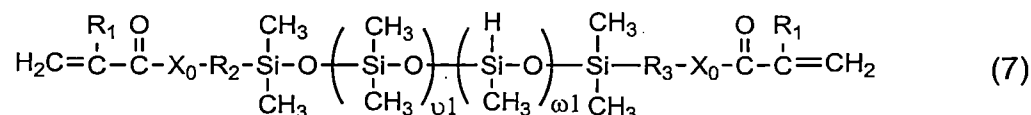


【0066】 在另一個較佳的實施方式中，R₄係具有式 (5a)-(5c) 之一的單價基團。



【0067】 在另一個較佳的實施方式中，R₄係具有式 (6) 之單價基團，其中n₁係3並且q₁係1。

【0068】 可以藉由以下方式製備具有式 (1) 的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑：使具有式 (7) 的含氫化矽氧烷的聚二有機矽氧烷與含有2至5個羥基的烯單體



在如熟習該項技術者已知的鉑催化的氫化矽烷化反應中反應，其中 X_0 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 $\nu 1$ 、和 $\omega 1$ 係如以上定義的。

【0069】 可以根據熟習該項技術者已知的任何方法製備具有式 (7) 的含氫化矽氧烷的聚矽氧烷。作為示例性實例，具有式 (7) 的含氫化矽氧烷的聚矽氧烷可以是從八甲基環四矽氧烷 (D4) 和1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷 (H4) 的混合物在作為鏈端嵌段的1,3-雙[3-(甲基)丙烯醯氧基丙基]四甲基二矽氧烷的存在下並且在催化劑存在下的聚合製備的。藉由控制D4與H4的莫耳比，可以獲得所希望的 $\nu 1/\omega 1$ 值。

【0070】 其中在式 (1) 中， R_4 係具有式 (4)、(5) 或 (6) 的單價基團，該較佳的烯單體係3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、2-烯丙氧基甲基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、2-烯丙氧基甲基-2-乙基-1,3-丙二醇（即，三羥甲基丙烷烯丙基醚）、烯丙基 α -D-甘露哌喃糖苷、烯丙基 α -D-半乳哌喃糖苷、烯丙基6-去氧己哌喃糖苷、烯丙基6-去氧-2-O-甲基己哌喃糖苷、或含環氧基的烯單體的完全水解的（即，開環）產物，該含環氧基的烯單體係烯丙氧基縮水甘油醚、1,2-環氧基-5-己烯、3,4-環氧基-1-丁烯、或2-甲基-2-乙基環氧乙烷。以上列出的烯單體係可商購的。

【0071】 其中在式 (1) 中， R_4 係具有式 (2) 之單價基團，該較佳的烯單體係含環氧基的烯單體與具有2至5個羥基的硫醇或具有2至5個羥基的

二級胺的反應產物。可商購的含環氧基的烯單體的實例包括但不限於烯丙氧基縮水甘油醚、1,2-環氧基-5-己烯、3,4-環氧基-1-丁烯、以及2-甲基-2-烯基環氧乙烷。可商購的具有2至4個羥基的硫醇的實例包括但不限於，1-巰基乙烷-1,2-二醇、2-巰基丙烷-1,3-二醇、3-巰基丙烷-1,2-二醇、3-巰基丁烷-1,2-二醇、1-巰基丁烷-2,3-二醇、4-巰基-1,2,3-丁三醇、以及2-巰基-6-羥甲基-四氫吡喃-3,4,5-三醇。可商購的具有2至4個羥基的二級胺的實例包括但不限於，雙(2-羥乙基)胺、雙(2-羥丙基)胺、雙(3-羥丙基)胺、雙-(2,3-二羥丙基)胺、異丙基胺基-1,2-丙二醇、2-(2-羥乙基胺基)-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、2-(乙基胺基)-1,3-丁二醇、6-乙基胺基-1,2,4-環己烷三醇、3-(甲基胺基)-6-羥甲基-四氫吡喃三醇、3-(乙基胺基)-6-羥甲基-四氫吡喃三醇、3-甲基胺基-1,2-丙二醇、2-甲基胺基-1,3-丙二醇、1-(甲基胺基)-1,2,3-丙三醇、4-甲基胺基-1,2-丁二醇、2-甲基胺基-1,4-丁二醇、2-甲基胺基-1,3-丁二醇、N-甲基-2,3,4-三羥基丁基胺、N-甲基-2,3,4,5-四去氧戊基胺(N-methyl-2,3,4,5-tetradroxypropylamine)、N-甲基-2,3,4,5,6-五去氧己基胺(N-methyl-2,3,4,5,6-pentadroxyhexylamine)。在環氧化合物與硫醇之間的反應（以形成硫醇醚鍵）以及在環氧化合物與二級胺之間的反應（以形成胺基鍵）對於熟習該項技術者係眾所周知的並且已經被描述於文獻中。

【0072】 其中在式 (1) 中，R₄係具有式 (3) 之單價基團，該較佳的烯單體係根據在1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二亞胺（EDC）和N-羥基丁二醯亞胺（HO-NHS）存在下、在一個羧酸基團與一個胺基（一級或二級）基團之間以獲得具有2至5個羥基和醯胺鍵的烯單體的眾所周知的偶合反應，或者（1）含羧基的烯單體與具有2至5個羥基的一級胺或二級胺或者（2）含一級胺基或含二級胺基的烯單體與具有2至5個羥基的鏈烷酸的反應產物。可商購的含羧基的烯單體的實例包括但不限於，3-丁烯酸、4-戊烯酸、

5-己烯酸、和6-庚烯酸。可商購的含一級或二級胺基的烯單體的實例包括但不限於，烯丙基胺、3-丁烯基胺、4-戊烯基胺、1-甲基-4-戊烯基胺、5-己烯基胺、5-庚烯基胺、6-庚烯基胺、N-乙基-2-甲基烯丙基胺、N-乙基烯丙基胺、N-烯丙基甲基胺、N-烯丙基-1-戊胺、N-烯丙基-2-甲基-1-戊胺、N-烯丙基-2,3-二甲基-1-戊胺、N-烯丙基-1-己胺、N-烯丙基-2-甲基-1-庚胺、以及N-烯丙基-1-庚胺。可商購的具有2至5個羥基的鏈烷酸的實例包括但不限於，2,3-二羥基-丙酸、2,3-二羥基丁酸、3,4-二羥基丁酸、2,3,4-三羥基丁酸、2,4,5-三羥基戊酸、2,4,5-三羥基-2-(羥甲基)戊酸、3,4,5-三羥基-2-甲氧基戊酸、木糖酸（2,3,4,5-四羥基戊酸）、3,4,5-三羥基己酸、3,5,6-三羥基己酸、4,5,6-三羥基己酸、2,4,5,6-四羥基己酸、2,3,4,5-四羥基己酸、2,3,4,5,6-五羥基己酸。可商購的具有2至5個羥基的一級胺的實例包括但不限於，二羥基乙胺、2,3-二氫丙胺、2-胺基-1,3-丙二醇、2-胺基-1,4-丁二醇、2-胺基-1,3-丁二醇、4-胺基-1,2-丁二醇、2-胺基-1,3,4-丁三醇、4-胺基-1,2,3-丁三醇、2-胺基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、2-胺基-1,5-戊二醇、以及3-胺基-6-羥甲基-四氫吡喃-2,4,5-三醇。以上列出的可商購的具有2至5個羥基的二級胺可以用於與含羧基的烯單體的反應中以獲得具有多個羥基和和醯胺鍵的烯單元。在羧酸基團與一級或二級胺基之間以形成醯胺鍵的反應對於熟習該項技術者係眾所周知的並且已經被廣泛地描述於文獻中。

【0073】 本發明的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑（如以上定義的式(1)）可以在製備聚合物、較佳的是矽酮水凝膠聚合物材料中找到具體用途，其係本發明的另一個方面。熟習該項技術者知道如何根據任何已知的聚合機制從可聚合組成物製備聚合物或矽酮水凝膠聚合物材料。

【0074】 在另一個方面，本發明提供了一種包含交聯的聚合物材料的矽酮水凝膠接觸鏡片，該交聯的聚合物材料包含：具有式 (1) 的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑（如以上定義的）的單元、含矽氧烷的乙烷基單體的單元、至少一種親水性乙烷基單體的單元，其中當完全水合時，該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴（較佳的是至少約80巴、更較佳的是至少約90巴、甚至更較佳的是至少約100巴）的透氧率（Dk）、按重量計從約25%至約70%（較佳的是按重量計從約30%至約65%、更較佳的是按重量計從約35%至約60%、甚至更較佳的是按重量計從約40%至約55%）的水含量、以及從約0.20 MPa至約1.2 MPa（較佳的是從約0.25 MPa至約1.0 MPa、更較佳的是從約0.3 MPa至約0.9 MPa、甚至更較佳的是從約0.4 MPa至約0.8 MPa）的彈性模量。較佳的是，該矽酮水凝膠接觸鏡片具有如特徵為具有在選自下組的至少一種鏡片特性（LP）上約10%或更小（較佳的是約8%或更小、更較佳的是約6%或更小、甚至更較佳的是約4%或更小）的高壓滅菌誘導的變化 $\left| \frac{\overline{LP_{19AC}} - \overline{LP_{1AC}}}{\overline{LP_{1AC}}} \right|$ 的熱穩定性，該組由以下各項組成：彈性模量、水含量、鏡片直徑、以及其組合，其中 $\overline{LP_{1AC}}$ 係在一次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在高壓滅菌一個唯一一次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的，並且 $\overline{LP_{19AC}}$ 係在19次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在儲存並且高壓滅菌19次每次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的。

【0075】 熟習該項技術者熟知如何測量矽酮水凝膠接觸鏡片的透氧率、氧透過率、水含量、彈性模量、以及鏡片直徑。所有製造商對於他們

的矽酮水凝膠接觸鏡片產品已經報告了該等鏡片特性。

【0076】 應該將具有式 (1) 的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑（如以上定義的）的各種實施方式結合至本發明的這個方面內。

【0077】 在本發明中可以使用任何適合的含矽氧烷的乙烷基單體。一類較佳的含矽氧烷的乙烷基單體係含有三(三烷基矽烷氧基)矽基基團或雙(三烷基矽基氧基)烷基矽基基團的那些。此類較佳的含矽酮的乙烷基單體的實例包括但不限於，3-丙烯醯胺基丙基-雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、3-N-甲基丙烯醯胺基丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、N-[三(三甲基矽烷氧基)矽基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-[三(二甲基丙基矽烷氧基)-矽基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-三(二甲基苯基矽烷氧基)矽基丙基(甲基)丙烯醯胺、N-[三(二甲基乙基矽烷氧基)矽基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽基氧基)甲基矽基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(三(三甲基矽烷氧基)矽基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(三(三甲基矽烷氧基)矽基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(三(三甲基矽烷氧基)矽基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(三(三甲基矽烷氧基)矽基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(三級丁基二甲基矽基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(三級丁基二甲基矽基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(三級丁基二甲基矽基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(三級丁基二甲基矽基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；3-甲基丙烯醯氧基丙基五甲基二矽氧烷、三(三甲基矽烷氧基)

矽基丙基甲基丙烯酸酯 (TRIS)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丙基三(三甲基矽烷氧基)矽烷、3-甲基丙烯醯氧基乙氧基丙氧基-丙基-雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、N-2-甲基丙烯醯氧基乙基-O-(甲基-雙-三甲基矽烷氧基-3-丙基)矽基胺基甲酸酯、3-(三甲基矽基)丙基乙烯基碳酸酯、3-(乙烯氧基羰基硫代)丙基-三(三甲基-矽烷氧基)矽烷、3-[三(三甲基矽烷氧基)矽基]丙基乙烯基胺基甲酸酯、3-[三(三甲基矽烷氧基)矽基]丙基烯丙基胺基甲酸酯、3-[三(三甲基矽烷氧基)矽基]丙基乙烯基碳酸酯、三級丁基二甲基-矽烷氧基乙基乙烯基碳酸酯、三甲基矽基乙基乙烯基碳酸酯、三甲基矽基甲基乙烯基碳酸酯、以及在美國專利案號9,103,965、9,475,827、和9,097,840 (藉由引用以其全文結合在此) 中揭露的親水化的含矽氧烷的乙烯基單體，該等單體包含至少一個親水性鍵和/或至少一個親水性鏈。

【0078】 另一類較佳的含矽氧烷的乙烯基單體係聚碳矽氧烷乙烯基單體 (或碳矽氧烷乙烯基單體)。此類聚碳矽氧烷乙烯基單體或大分子單體的實例係在美國專利案號7915323和8420711、美國專利申請公開案號2012/244088、2012/245249、2015/0309211、和2015/0309210 (藉由引用以其全文結合在此) 中描述那些。

【0079】 另一類較佳的含矽氧烷的乙烯基單體係含聚二甲基矽氧烷的乙烯基單體。此類含聚二甲基矽氧烷的乙烯基單體的實例係各種分子量的單-(甲基)丙烯醯氧基-封端的聚二甲基矽氧烷 (例如單-3-甲基丙烯醯氧基丙基封端的、單丁基封端的聚二甲基矽氧烷或單-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丙基封端的、單丁基封端的聚二甲基矽氧烷)、各種分子量的單-(甲基)丙烯醯胺基-封端的聚二甲基矽氧烷、或其組合。

【0080】 根據本發明，含矽氧烷的乙烯基單體較佳的是3-（甲基）丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、3-（甲基）丙烯醯氧基乙氧基丙氧基丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、3-（甲基）丙烯醯胺基丙基-雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、3-N-甲基（甲基）丙烯醯胺基丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、各種分子量的單-（甲基）丙烯醯氧基-封端的聚二甲基矽氧烷、各種分子量的單-（甲基）丙烯醯胺基-封端的聚二甲基矽氧烷、或其組合。

【0081】 應理解的是，本發明的矽酮水凝膠接觸鏡片的交聯的聚合物材料可以視情況包含聚二甲基矽氧烷乙烯基交聯劑，只要它與在用於製成該矽酮水凝膠接觸鏡片的鏡片形成組成物中的親水性可聚合組分相容。

【0082】 較佳的親水性乙烯基單體的實例包括但不限於，N-乙烯基吡咯啉酮、N,N-二甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯醯胺、羥乙基（甲基）丙烯醯胺、N-羥丙基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸羥乙酯、丙三醇甲基丙烯酸酯(GMA)、具有最高達1500的數目平均分子量的聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、具有最高達1500的數目平均分子量的聚乙二醇C₁-C₄-烷基醚（甲基）丙烯酸酯、N-[三(羥甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、（甲基）丙烯酸、乙基丙烯酸、以及其組合。較佳的是，該親水性乙烯基單體係親水性N-乙烯基單體，如，N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、或其組合，甚至更較佳的是，該親水性乙烯基單體係N-乙烯基

吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、或其組合。

【0083】 根據本發明，本發明的矽酮水凝膠接觸鏡片的交聯的聚合物材料可進一步包含沒有矽酮的疏水性乙烯基單體的單元、非矽酮乙烯基交聯劑的單元、UV吸收乙烯基單體的單元、或其組合。

【0084】 較佳的疏水乙烯基單體的實例包括甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丙基丙烯酸酯、異丙基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、甲基甲基丙烯酸酯、乙基甲基丙烯酸酯、丙基甲基丙烯酸酯、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、氯乙炔、偏二氯乙炔、丙烯腈、1-丁炔、丁二炔、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-胺基乙基-甲基丙烯酸酯、異冰片基(isobornyl)甲基丙烯酸酯、三氟乙基甲基丙烯酸酯、六氟-異丙基甲基丙烯酸酯、六氟丁基甲基丙烯酸酯。

【0085】 較佳的非矽酮交聯劑的實例包括但不限於，乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二-(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二-(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二-(甲基)丙烯酸酯、丙三醇1,3-二甘油酸酯二-(甲基)丙烯酸酯、伸乙基雙[氧基(2-羥基丙烷-1,3-二基)]二-(甲基)丙烯酸酯、雙[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基]磷酸酯、三羥甲基丙烷二-(甲基)丙烯酸酯、和3,4-雙[(甲基)丙烯醯基]四氫呋喃、二丙烯醯胺(即，N-(1-側氧基-2-丙烯基)-2-丙烯醯胺)、二甲基丙烯醯胺(即，N-(1-側氧基-2-甲基-2-丙烯基)-2-甲基-2-丙烯醯胺)、N,N-二(甲基)丙烯醯基-N-甲胺、N,N-二(甲基)丙烯醯基-N-乙胺、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二羥

基伸乙基雙（甲基）丙烯酸醯胺、N,N'-伸丙基雙（甲基）丙烯酸醯胺、N,N'-2-羥基伸丙基雙（甲基）丙烯酸醯胺、N,N'-2,3-二羥基伸丁基雙（甲基）丙烯酸醯胺、1,3-雙（甲基）丙烯酸醯胺丙烷-2-基二氫磷酸酯（即，N,N'-2-磷醯基氧基伸丙基雙（甲基）丙烯酸醯胺）、哌啶二丙烯酸醯胺（或1,4-雙（甲基）丙烯酸醯基哌啶）、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、N-烯丙基-甲基丙烯酸醯胺、N-烯丙基-丙烯酸醯胺、四乙二醇二乙基醚、三乙二醇二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、乙二醇二乙基醚、三烯丙基異氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、雙酚A二甲基丙烯酸酯、二胺產品（較佳的是選自由以下各項組成之群組：N,N'-雙(羥乙基)乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、乙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、丙烷-1,3-二胺、丁烷-1,4-二胺、戊烷-1,5-二胺、己二胺、異佛爾酮二胺、以及其組合）、以及含環氧基的乙烯基單體（較佳的是選自由以下各項組成之群組：（甲基）丙烯酸縮水甘油酯、乙烯基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、以及其組合）、其組合）。

【0086】 更較佳的交聯劑選自由以下各項組成之群組：四(乙二醇)二-（甲基）丙烯酸酯、三(乙二醇)二-（甲基）丙烯酸酯、乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、二(乙二醇)二-（甲基）丙烯酸酯、丙三醇二甲基丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、N,N'-亞甲基雙（甲基）丙烯酸醯胺、N,N'-伸乙基雙（甲基）丙烯酸醯胺、N,N'-二羥基伸乙基雙（甲基）丙烯酸醯胺、N,N'-2-羥基伸丙基雙（甲基）丙烯酸醯胺、N,N'-2,3-二羥基伸丁基雙（甲基）丙烯酸醯胺、1,3-雙（甲基）丙烯酸醯胺丙烷-2-基二氫磷酸酯（即，N,N'-2-磷醯基氧基伸丙基雙（甲基）丙烯酸醯胺）、哌啶二丙烯酸醯胺（或1,4-雙（甲基）丙烯酸醯基哌啶）、三烯丙基異氰尿酸酯、四乙二醇二乙基醚、三乙二醇二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、乙二醇二乙基醚、以及其組合。

【0087】 較佳的UV吸收乙烯基單體的實例包括但不限於：2-(2-羥基-5-乙基苯基)-2H-苯並三唑、2-(2-羥基-5-丙烯醯氧基苯基)-2H-苯並三唑、2-(2-羥基-3-甲基丙烯醯基醯胺基甲基-5-三級辛基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯基醯胺基苯基)-5-氯苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯基醯胺基苯基)-5-甲氧基苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯基氧基丙基-3'-三級丁基-苯基)-5-氯苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯基氧基丙基苯基)苯並三唑、2-羥基-5-甲氧基-3-(5-(三氟甲基)-2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)苄基甲基丙烯酸酯 (WL-1)、2-羥基-5-甲氧基-3-(5-甲氧基-2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)苄基甲基丙烯酸酯 (WL-5)、3-(5-氟-2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羥基-5-甲氧基苄基甲基丙烯酸酯 (WL-2)、3-(2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羥基-5-甲氧基苄基甲基丙烯酸酯 (WL-3)、3-(5-氯-2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羥基-5-甲氧基苄基甲基丙烯酸酯 (WL-4)、2-羥基-5-甲氧基-3-(5-甲基-2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)苄基甲基丙烯酸酯 (WL-6)、2-羥基-5-甲基-3-(5-(三氟甲基)-2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)苄基甲基丙烯酸酯 (WL-7)、4-烯丙基-2-(5-氯-2H-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)-6-甲氧基苯酚 (WL-8)、2-{2'-羥基-3'-三級丁基-5'-[3''-(4''-乙基苄氧基)丙氧基]苯基}-5-甲氧基-2H-苯並三唑、苯酚、2-(5-氯-2H-苯並三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-乙基-(UVAM)、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯基氧基乙基苯基)苯並三唑(2-丙烯酸、2-甲基-、2-[3-(2H-苯並三唑-2-基)-4-羥基苯基]乙酯、Norbloc)、2-{2'-羥基-3'-三級丁基-5'-[3'-甲基丙烯醯氧基丙氧基]苯基}-5-甲氧基-2H-苯並三唑 (UV13)、2-[2'-羥基-3'-三級丁基-5'-(3'-丙烯醯氧基丙氧基)苯基]-5-三氟甲基-2H-苯並三唑 (CF₃-UV13)、2-(2'-羥基-5-甲基丙烯醯基醯胺基苯基)-5-甲氧基苯並三唑 (UV6)、2-(3-烯丙基-2-羥基-5-甲基苯基)-2H-苯並三唑 (UV9)、2-(2-羥基-3-甲代烯丙基-5-甲基苯基)-2H-苯並三唑 (UV12)、2-3'-

三級丁基-2'-羥基-5'-(3''-二甲基乙烯基矽基丙氧基)-2'-羥基-苯基)-5-甲氧基
 苯並三唑 (UV15)、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯酸鹽丙基-3'-三級丁基-苯基)-5-甲
 氧基-2*H*-苯並三唑 (UV16)、2-(2'-羥基-5'-丙烯鹽丙基-3'-三級丁基-苯基)-5-
 甲氧基-2*H*-苯並三唑 (UV16A)、2-甲基丙烯酸3-[3-三級丁基-5-(5-氯苯並三
 唑-2-基)-4-羥基苯基]-丙酯 (16-100, CAS#96478-15-8)、2-(3-(三級丁基)-4-
 羥基-5-(5-甲氧基-2*H*-苯並[d][1,2,3]三唑-2-基)苯氧基)乙基甲基丙烯酸酯
 (16-102); 苯酚, 2-(5-氯-2*H*-苯並三唑-2-基)-6-甲氧基-4-(2-丙烯-1-基)
 (CAS#1260141-20-5); 2-[2-羥基-5-[3-(甲基丙烯酸鹽氧基)丙基]-3-三級丁基
 苯基]-5-氯-2*H*-苯並三唑; 苯酚, 2-(5-乙基-2*H*-苯並三唑-2-基)-4-甲基-,
 均聚物 (9CI) (CAS#83063-87-0)。

【0088】 在較佳的實施方式中,矽酮水凝膠接觸鏡片包含按重量計從
 約30%至約60%的所述至少一種親水性乙烯基單體的單元,其中所述至少一
 種親水性乙烯基單體的單元的重量百分比係所述至少一種親水性乙烯基單
 體相對於在用於製成該交聯的聚合物材料的可聚合組成物中的所有可聚合
 組分的總重量的重量百分比。

【0089】 根據本發明的方法可以從鏡片形成組成物製備矽酮水凝膠
 接觸鏡片,其係本發明的另一個方面。

【0090】 在另一個方面,本發明提供了一種用於生產矽酮水凝膠接觸
 鏡片之方法。該方法包括以下步驟:製備鏡片形成組成物,該鏡片形成組
 成物在室溫下並且視情況但是較佳的是在從約0°C至約4°C的溫度下係透明
 的,其中該鏡片形成組成物包含(a)按重量計從約5%至約35%的具有式(1)
 的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑(如以上定義的),(b)含矽氧烷的乙烯基
 單體,(c)按重量計從約30%至約60%的至少一種親水性乙烯基單體,(d)

至少一種自由基引發劑，條件係該等以上列出的可聚合組分 and 任何附加的可聚合組分合計為按重量計100%；將該鏡片形成組成物引入至模具內，其中該模具具有第一半模和第二半模，該第一半模具有限定接觸鏡片的前表面的第一模製表面，該第二半模具有限定該接觸鏡片的後表面的第二模製表面，其中所述第一半模和第二半模被配置為接納彼此，使得在所述第一模製表面與第二模製表面之間形成型腔；熱地或光化地固化在該鏡片模具中的該鏡片形成組成物以形成矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴的透氧率（Dk）、按重量計從約25%至約70%的水含量、從約0.2 MPa至約1.2 MPa的彈性模量、以及如特徵為具有在選自下組的至少一種鏡片特性（LP）上約10%或更小的高壓滅菌誘導的變化
$$\left| \frac{\overline{LP_{19AC}} - \overline{LP_{1AC}}}{\overline{LP_{1AC}}} \right|$$
的熱穩定性，該組由以下各項組成：彈性模量、水含量、鏡片直徑、以及其組合，其中 $\overline{LP_{1AC}}$ 係在一次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在高壓滅菌一個唯一一次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的，並且 $\overline{LP_{19AC}}$ 係在19次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在儲存並且高壓滅菌19次每次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的。

【0091】 應該將具有式 (1) 的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑（如以上定義的）的以上描述的各种實施方式結合至本發明的這個方面中。

【0092】 應該將含矽氧烷的乙烷基單體、親水性乙烷基單體的以上描述的各种實施方式結合在本發明的這個方面中。

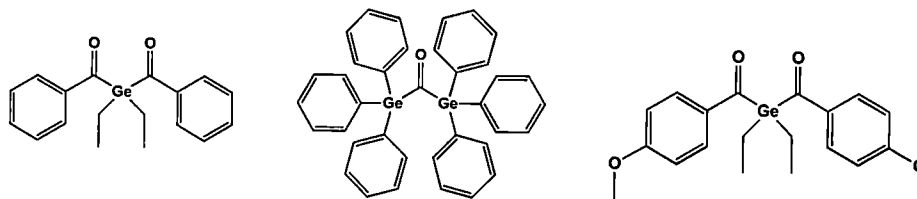
【0093】 根據本發明，自由基引發劑可以是熱引發劑或光引發劑。

【0094】 適合的熱聚合引發劑係技術人員已知的且包括，例如，過氧化物、氫過氧化物、偶氮-雙（烷基-或環烷基腈）、過硫酸鹽、過碳酸鹽或其混合物。實例係過氧化苯甲醯、三級丁基過氧化物、二-三級丁基-二過氧基-鄰苯二甲酸酯、三級丁基氫-過氧化物、偶氮-雙(異丁腈) (AIBN)、1,1-偶氮二異丁脒、1,1'-偶氮-雙(1-環己烷-腈)、2,2'-偶氮-雙(2,4-二甲基-戊腈)以及類似物。該聚合適宜地在以上提及的溶劑中、在升高的溫度下（例如，在從25°C至100°C並且較佳的是40°C至80°C的溫度下）進行。反應時間可以在寬限制內變化，但是適宜地是例如從1至24小時或者較佳的是從2至12小時。有利的是使該聚合反應中使用的組分和溶劑預先脫氣並在惰性氣氛下例如在氮氣或氬氣氣氛下進行所述共聚反應。

【0095】 適合的光引發劑係安息香甲醚、二乙氧基苯乙酮、苯甲醯基膦氧化物、1-羥基環己基苯基酮和Darocur和Irgacur類型，較佳的是Darocur 1173®和Darocur 2959®，基於鎘烷的諾裡什（Norrish）I型光引發劑。苯甲醯基膦引發劑的實例包括2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦；雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丙苯基氧化膦；和雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丁苯基氧化膦。例如可以結合至一種大分子單體內或可用作特殊單體的反應性光引發劑也是合適的。反應性光引發劑的實例係在EP 632 329（藉由引用以其全文結合在此）中揭露的那些。然後該聚合可以由光化輻射，例如合適波長的光，特別是UV光引發。因此如果適當的話，光譜要求可以藉由加入合適的光敏劑來控制。

【0096】 在能夠吸收紫外照射和高能紫光（HEVL）的乙烯基單體用於本發明中的情況下，基於鎘烷的諾裡什I型光引發劑和包括在約400至約550 nm的範圍內的光的光源較佳的是用於引發自由基聚合。任何基於鎘烷

的諾裡什I型光引發劑可以用於本發明中，只要它們能夠用包括在約400至約550 nm的範圍內的光的光源在輻射下引發自由基聚合。基於銻烷的諾裡什I型光引發劑的實例係US 7,605,190（藉由引用以其全文結合在此）中所述的醯基銻化合物。較佳的是，形成鏡片的材料的單體包括以下醯基銻化合物中的至少一種。



【0097】在較佳的實施方式中，該鏡片形成組成物包含有機溶劑。

【0098】適合溶劑的實例包括但不限於四氫呋喃、三丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、乙二醇正丁基醚、酮類（例如丙酮、甲基乙基酮等）、二乙二醇正丁基醚、二乙二醇甲基醚、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、乳酸異丙酯、二氯甲烷、2-丁醇、1-丙醇、2-丙醇、薄荷醇、環己醇、環戊醇和外型降冰片（*exonorborneol*）、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、三級丁醇、三級戊醇、2-甲基-2-戊醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、1-甲基環己醇、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-異丙基-4-庚醇、2,4-二甲基-2-戊醇、1-甲基環戊醇、1-乙基環戊醇、1-乙基環戊醇、3-羥基-3-甲基-1-丁烯、4-羥基-4-甲基-1-環戊醇、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、三級戊醇、異丙醇、1-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基丙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基丙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、及其混合物。

【0099】 在另一個較佳的實施方式中，鏡片形成組成物係溶解於1-丙醇、異丙醇、三級戊醇、1,2-丙二醇、具有約400道耳頓或更小的分子量的聚乙二醇、或其混合物中的所有令人希望的組分的溶液。

【0100】 在另一個較佳的實施方式中，該鏡片形成組成物係無溶劑的液體混合物並且包含選自下組的共混乙烯基單體，該組由以下各項組成：C₁-C₁₀烷基甲基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、異冰片基丙烯酸酯、環戊基甲基丙烯酸酯、環戊基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯（TMS）、和三級丁基苯乙烯（TBS）、以及其組合。較佳的是，該共混乙烯基單體係甲基丙烯酸甲酯。

【0101】 在另一個較佳的實施方式中，存在於該鏡片形成組成物中的所有含矽酮的可聚合組分的總量係約65%或更小。

【0102】 在另一個較佳的實施方式中，該親水性乙烯基單體係親水性N-乙烯基單體，較佳的是N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、或其組合，甚至更較佳的是N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、或其組合。

【0103】 在另一個較佳的實施方式中，該鏡片形成組成物進一步包含非矽酮乙烷基交聯劑。應該將含矽氧烷的乙烷基單體、親水性乙烷基單體的以上描述的各種實施方式結合在本發明的這個方面中。所使用的非矽酮乙烷基交聯劑的量以相對於總可聚合組分的重量含量表示並且較佳的是在從約0.05%至約2%的範圍內、並且更較佳的是在從約0.1%至約1.5%的範圍內、甚至更較佳的是在從約0.15%至約1.0%範圍內。

【0104】 如熟習該項技術者已知的，根據本發明，該鏡片形成組成物可以進一步包含其他組分，如，可視性著色劑（例如，染料、顏料、或其混合物）、抗微生物劑（例如，較佳的是銀奈米粒子）、生物活性劑、可浸出潤滑劑、可浸出眼淚穩定劑及其混合物。

【0105】 用於製造接觸鏡片的鏡片模具對熟習該項技術者係眾所周知的，並且例如在注塑模製或旋轉鑄造中使用。例如，一個模具（用於鑄塑模製）通常包括至少兩個模具區域（或部分）或者半模，即第一和第二半模。該第一半模限定一個第一模製（或光學）表面並且該第二半模限定一個第二模製（或光學）表面。該第一和第二半模被配置為接納彼此，使得在該第一模製表面與該第二模製表面之間形成一個鏡片形成空腔。一個半模的模製表面係該模具的空腔形成表面並與鏡片形成材料直接接觸。

【0106】 製造用於鑄塑模製接觸鏡片的模具區域的方法總體上對於熟習該項技術者來說係眾所周知的。本發明的方法不局限於任何特定的形成模具的方法。事實上，可以將任何形成模具的方法用於本發明中。該第一和第二半模可以藉由各種技術（如注射模製或車床加工）形成。用於形成該等半模的適合方法的實例揭露於Schad的美國專利案號4,444,711；Boehm等人的4,460,534；Morrill的5,843,346；以及Boneberger等人的

5,894,002中，該等專利也藉由引用結合在此。

【0107】 幾乎本領域已知的所有用於製備模具的材料可以用於製備用於製備接觸鏡片的模具。例如，可以使用聚合物材料，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、Topas® COC級8007-S10（來自德國法蘭克福市和美國新澤西州薩米特（Frankfurt, Germany and Summit, New Jersey）的泰科納公司（Ticona GmbH）的乙烯與降冰片烯的清澈無定形的共聚物）等。可以使用允許紫外線透射的其他材料，如石英玻璃和藍寶石。

【0108】 根據本發明，可根據任何已知的方法將該鏡片形成配製物（或組成物）引入（分配）至由模具形成的型腔內。

【0109】 在該鏡片形成組成物被分配到模具中之後，將其聚合以產生接觸鏡片。可以熱地或光化地引發交聯。

【0110】 使得可以從該模具中移除該模製的物件的模具打開可以按本身已知的方式發生。

【0111】 模製的接觸鏡片可以經受鏡片萃取以去除未聚合的可聚合組分。萃取溶劑可以是熟習該項技術者已知的任何溶劑。適合的萃取溶劑的實例係上文描述的那些。較佳的是，水或水溶液被用作萃取溶劑。在萃取之後，鏡片可以在水或潤濕劑（例如，一親水性聚合物）的水溶液中水合。

【0112】 該模製的接觸鏡片可以進一步經受另外的過程，例如像表面處理，包裝在具有包裝溶液的鏡片包裝中，該包裝溶液可含有按重量計約0.005%至約5%的潤濕劑（例如，上述親水性聚合物或者熟習該項技術者已知的類似物）和/或粘度增加劑（例如，甲基纖維素（MC）、乙基纖維素、

羥甲基纖維素、羥乙基纖維素（HEC）、羥丙基纖維素（HPC）、羥丙基甲基纖維素（HPMC）或其混合物）；消毒，如在從118°C至124°C下高壓滅菌持續至少約30分鐘；等等。

【0113】 在較佳的實施方式中，用水或水溶液萃取所得矽酮水凝膠接觸鏡片。

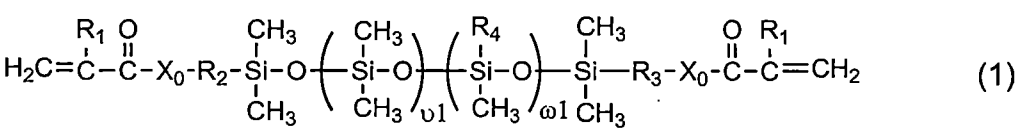
【0114】 在另一個較佳的實施方式中，該模具係可重複使用的模具，並且將該鏡片形成組成物在光化輻射的空間限制下光化固化（即，聚合）以形成矽酮水凝膠接觸鏡片。較佳的可重複使用的模具的實例係揭露於美國專利案號6,627,124、6,800,225、7,384,590、和7,387,759中的那些，將該等專利藉由引用以其全文結合。可重複使用的模具可由石英、玻璃、藍寶石、CaF₂、環烯烴共聚物（例如像來自德國法蘭克福市和新澤西州薩米特的泰科納公司的Topas[®] COC級8007-S10（乙烯和降冰片烯的透明無定形共聚物），來自肯塔基州路易斯維爾的瑞翁化學公司（Zeon Chemicals LP, Louisville, KY）的Zeonex[®]和Zeonor[®]）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、來自杜邦（DuPont）的聚甲醛（Delrin）、來自G.E.塑膠（G.E. Plastics）的Ultem[®]（聚醚醯亞胺）、PrimoSpire[®]、以及其組合製成。

【0115】 儘管已經使用特定的術語、器件和方法描述了本發明的各種實施方式，但此類描述僅用於說明目的。所使用的詞語係描述性而不是限制性的詞語。應當理解，可以由熟習該項技術者在不背離在以下申請專利範圍中闡述的本發明精神或範圍之情況下作出改變和變化。此外，應理解，各個實施方式的多個方面可以整體地或部分地互換或者可以按照任何方式組合和/或一起使用，如下文所說明的：

【0116】 1. 一種聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，該交聯劑包含：(1)

聚二有機矽氧烷聚合物鏈，該聚合物鏈包含二甲基矽氧烷單元和親水化的矽氧烷單元，該等親水化的矽氧烷單元各自具有一個甲基取代基和一個具有兩個至六個羥基的單價C₄-C₄₀有機基團取代基，其中該等親水化的矽氧烷單元與該等二甲基矽氧烷單元的莫耳比係從約0.035至約0.15；(2) 兩個末端（甲基）丙烯鹽基基團，其中該聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑具有從約3000道耳頓至約80,000道耳頓的數目平均分子量。

【0117】 2.根據發明1所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中該聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑係具有式 (1) 之聚合物



其中：

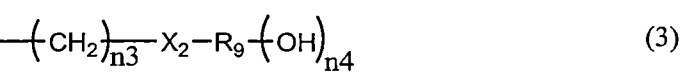
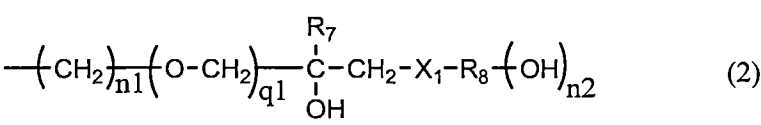
$\nu 1$ 係從30至500的整數並且 $\omega 1$ 係從1至75的整數，條件係 $\omega 1/\nu 1$ 係從約0.035至約0.15；

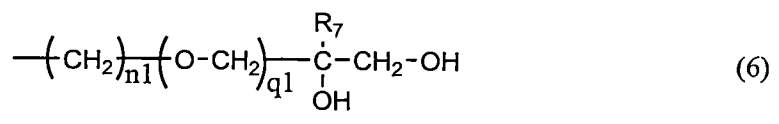
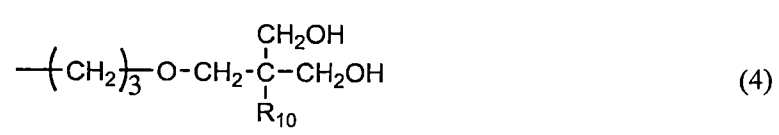
X_0 係O或NR’，其中R’係氫或C₁-C₁₀-烷基；

R_1 係氫或甲基；

R_2 和 R_3 彼此獨立地是取代或未取代的C₁-C₁₀伸烷基二價基團或具有 $-\text{R}_5-\text{O}-\text{R}_6-$ 的二價基團，其中 R_5 和 R_6 彼此獨立地是取代或未取代的C₁-C₁₀伸烷基二價基團；

R_4 係具有式 (2) 至 (6) 中任一項所述的單價基團





q1係0或1；

n1係2至4的整數；

n2係1至5的整數；

n3係3至6的整數；

n4係2至5的整數；

R7係氫或甲基；

R8和R9彼此獨立地是具有（n2+1）化合價的C2-C6烷基；

R10係乙基或羥甲基；

R11係甲基或羥甲基；

R12係羥基或甲氧基；

X1係具有-S-的硫鍵或具有-NR13-的三級胺基鍵，其中R13係C1-C3烷基、羥乙基、羥丙基、或2,3-二羥丙基；並且

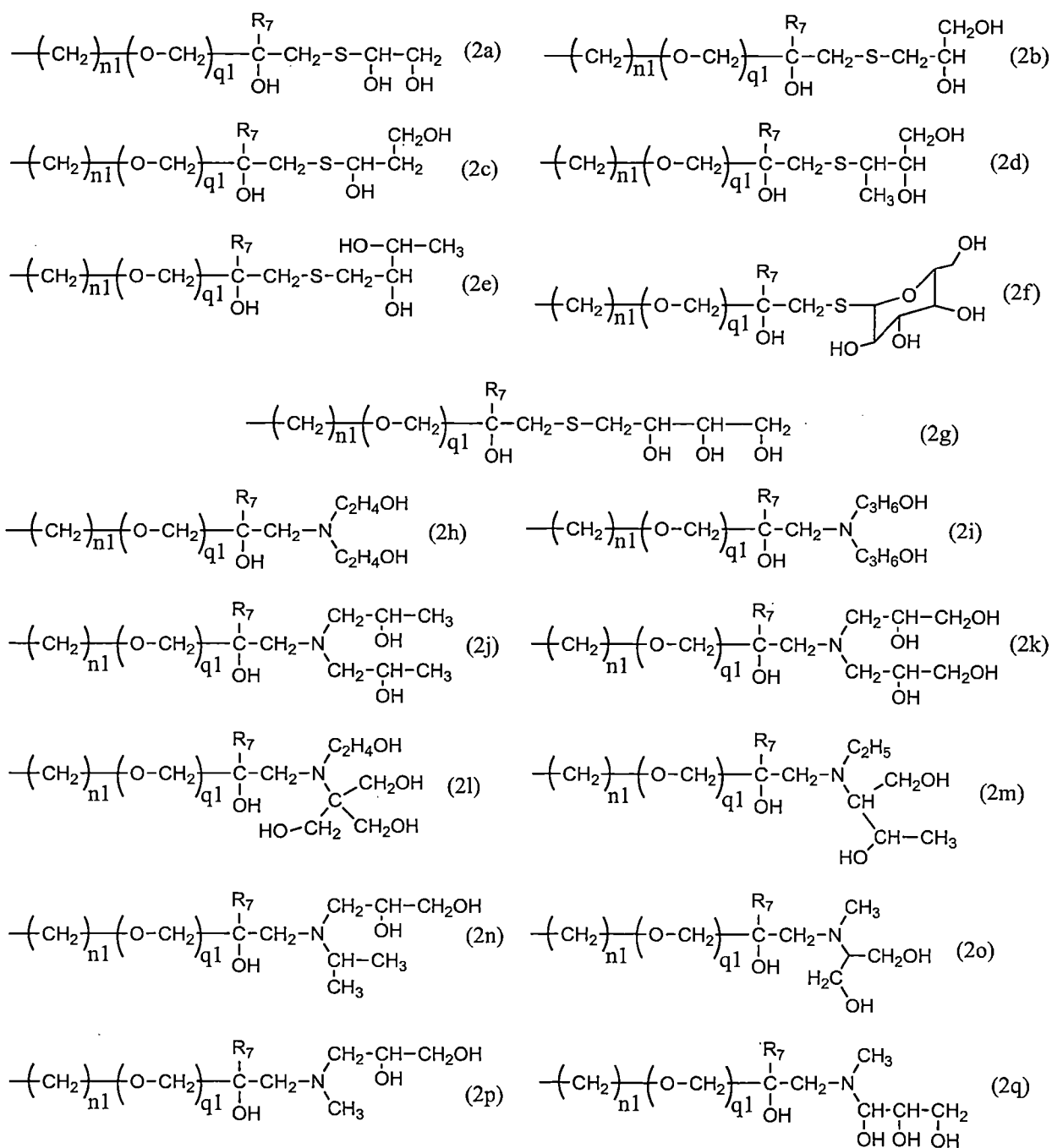
X2係具有-NR14-C(=O)-或-C(=O)-NR14-的醯胺鍵，其中R14係氫或C1-C10烷基。

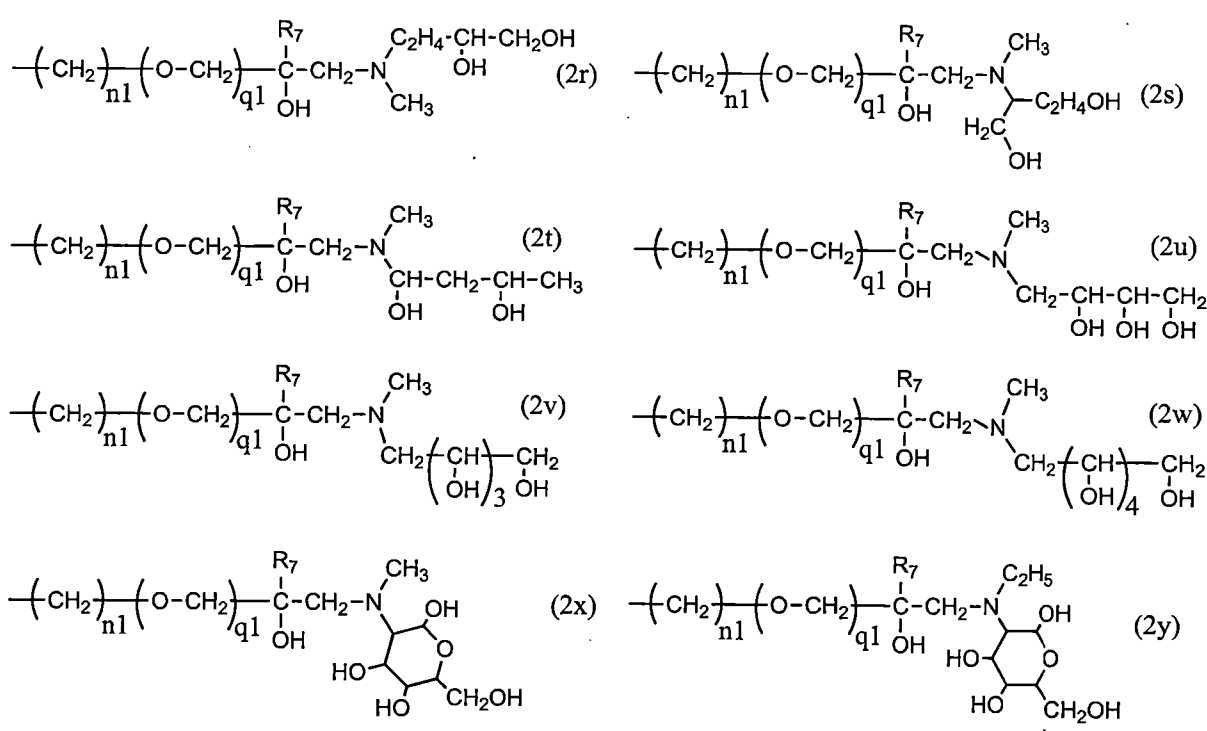
【0118】 3.根據發明2所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中在式 (1) 中，ω1/v1係從約0.040至約0.12。

【0119】 4.根據發明2所述的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中在式 (1) 中， ω_1/v_1 係從約0.045至約0.10。

【0120】 5.根據發明2至4中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中 R_4 係具有式 (2) 之單價基團。

【0121】 6.根據發明5所述的聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中 R_4 係具有式 (2a) 至 (2y) 中任一項的單價基團

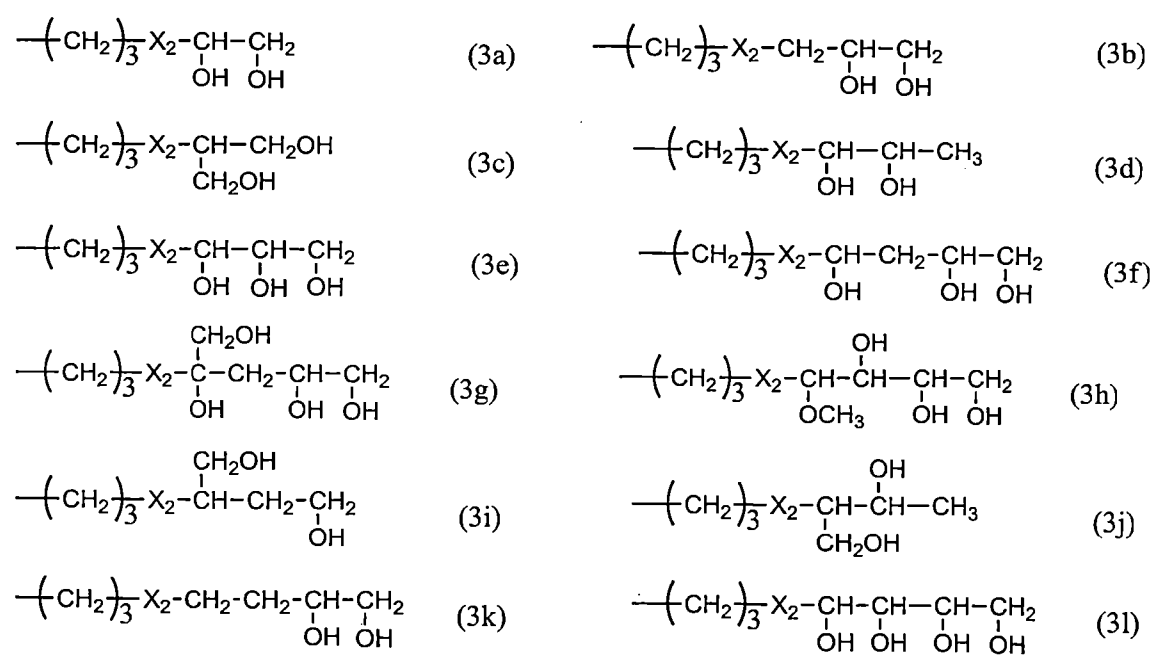


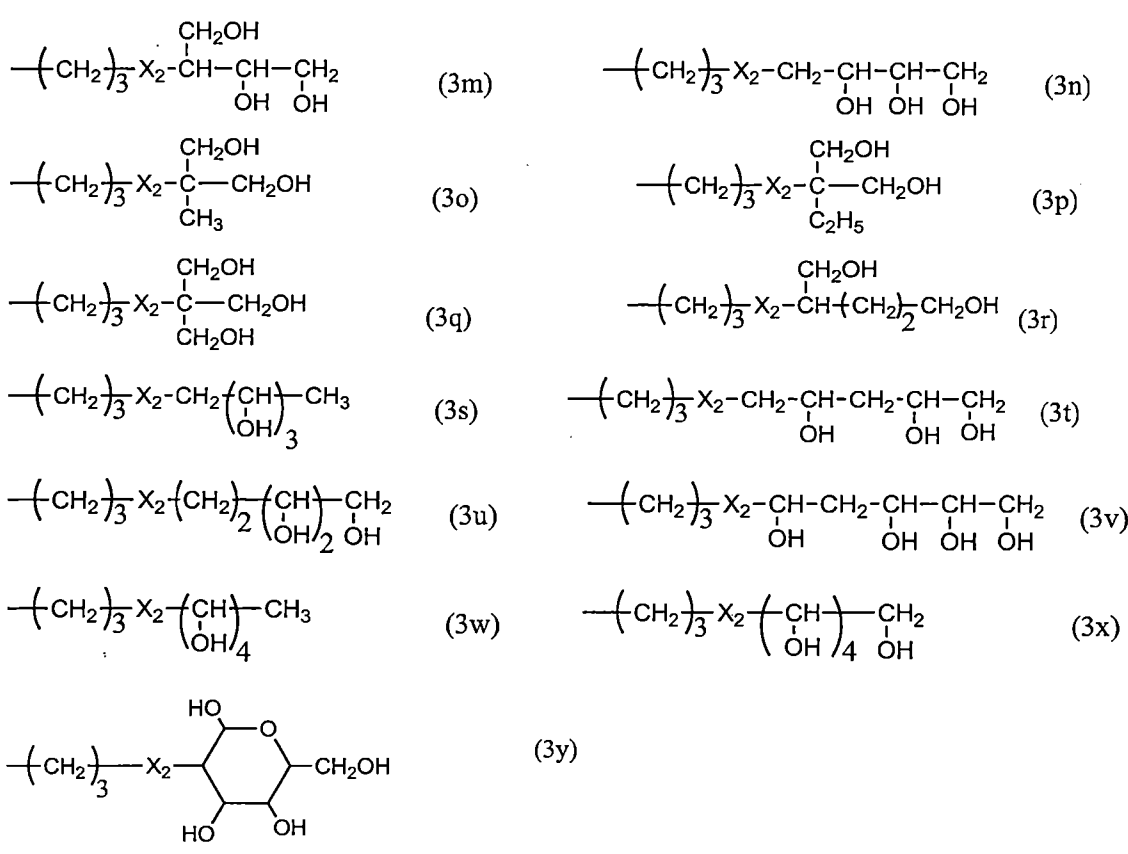


其中q1係零或1，n1係2至4的整數，R7係氫或甲基。

【0122】 7.根據發明2至4中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R4係具有式 (3) 之單價基團。

【0123】 8.根據發明7所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R4係具有式 (3a) 至 (3y) 中任一項的單價基團

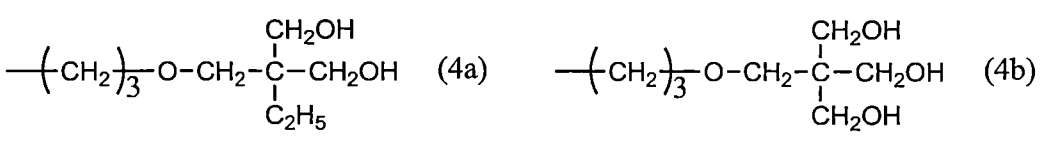




其中X₂係具有 $-\text{NR}_{14}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NR}_{14}-$ 的醯胺鍵，其中R₁₄係氫或C₁-C₁₀烷基。

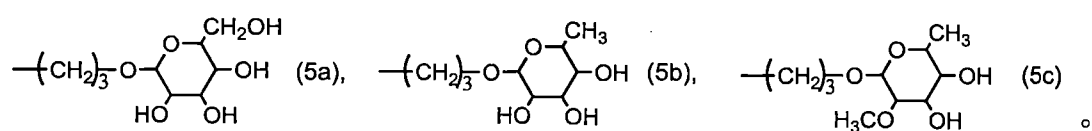
【0124】 9.根據發明2至4中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R₄係具有式 (4) 之單價基團。

【0125】 10.根據發明9所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R₄係具有式 (4a) 或 (4b) 的單價基團



【0126】 11.根據發明2至4中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R₄係具有式 (5) 之單價基團。

【0127】 12.根據發明11所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R₄係具有式 (5a) 至 (5c) 中任一項的單價基團



【0128】 13.根據發明2至4中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R₄係具有式 (6) 之單價基團。

【0129】 14.根據發明13所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中在式 (6) 中，n₁係3並且q₁係1。

【0130】 15.根據發明2至11中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中在式 (1) 中，X₀係O。

【0131】 16.根據發明2至11中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中在式 (1) 中，X₀係NR'，其中R'係氫或C₁-C₁₀-烷基。

【0132】 17.根據發明1至16中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中該聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑具有從約4000道耳頓至約50,000道耳頓的數目平均分子量。

【0133】 18.根據發明1至16中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中該聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑具有從約5000道耳頓至約25,000道耳頓的數目平均分子量。

【0134】 19.根據發明1至16中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中該聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑具有從約6000道耳頓至約18,000道耳頓的數目平均分子量。

【0135】 20.一種矽酮水凝膠接觸鏡片，該接觸鏡片包含交聯的聚合物材料，該交聯的聚合物材料包含：

根據發明1至19中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑的單元；

含矽氧烷的乙烯基單體的單元；

至少一種親水性乙烯基單體的單元，

其中當完全水合時，該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴的透氧率 (Dk)、按重量計從約25%至約70%的水含量、以及從約0.2 MPa至約1.2 MPa的彈性模量。

【0136】 21.如發明20所述的矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片具有如特徵為具有在選自下組的至少一種鏡片特性 (LP) 上約10%或更小的高壓滅菌誘導的變化 $\left| \frac{\overline{LP_{19AC}} - \overline{LP_{1AC}}}{\overline{LP_{1AC}}} \right|$ 的熱穩定性，該組由以下各項組成：彈性模量、水含量、鏡片直徑、以及其組合，其中 $\overline{LP_{1AC}}$ 係在一次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在7.2±0.2的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在121°C下在高壓滅菌一個唯一一次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的，並且 $\overline{LP_{18AC}}$ 係在19次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在7.2±0.2的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在121°C下在儲存並且高壓滅菌19次每次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的。

【0137】 22.根據發明20或21所述的矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該親水性乙烯基單體係N-乙烯基吡咯啉酮、N,N-二甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯醯胺、N-羥乙基（甲基）丙烯醯胺、N-羥丙基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸羥乙酯、丙三醇甲基丙烯酸酯（GMA）、具有最高達1500的數目平均分子量的聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、具有最高達1500的數目平均分子量的聚乙二醇C₁-C₄-烷基醚（甲基）丙烯酸酯、N-[三(羥甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-

乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸、乙基丙烯酸、或其組合。

【0138】 23.根據發明22所述的矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該親水性乙烯基單體係N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、或其組合。

【0139】 24.根據發明20至23中任一項所述的矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該交聯的聚合物材料進一步包含沒有矽酮的疏水性乙烯基單體的單元、非矽酮乙烯基交聯劑的單元、UV吸收乙烯基單體的單元、或其組合。

【0140】 25.根據發明20至24中任一項所述的矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片包含按重量計從約30%至約60%的所述至少一種親水性乙烯基單體的單元，其中所述至少一種親水性乙烯基單體的單元的重量百分比係所述至少一種親水性乙烯基單體相對於在用於製成該交聯的聚合物材料的可聚合組成物中的所有可聚合組分的總重量的重量百分比。

【0141】 26.一種用於生產矽酮水凝膠接觸鏡片之方法，該方法包括以下步驟：

製備鏡片形成組成物，該鏡片形成組成物在室溫下並且視情況但是較佳的是在從約0°C至約4°C的溫度下係透明的，其中該鏡片形成組成物包含 (a) 按重量計從約5%至約35%的如申請專利範圍1至19中任一項所述的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，(b) 含矽氧烷的乙烯基單體，(c) 按重量計從約30%至約60%的至少一種親水性乙烯基單體，(d) 至少一種自由基引發

劑，條件係該等以上列出的可聚合組分 and 任何附加的可聚合組分合計為按重量計100%；

將該鏡片形成組成物引入至模具內，其中該模具具有第一半模和第二半模，該第一半模具有限定接觸鏡片的前表面的第一模製表面，該第二半模具有限定該接觸鏡片的後表面的第二模製表面，其中所述第一半模和第二半模被配置為接納彼此，使得在所述第一模製表面與第二模製表面之間形成型腔；並且

熱地或光化地固化在該鏡片模具中的該鏡片形成組成物以形成矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴的透氧率（Dk）、按重量計從約25%至約70%的水含量、以及從約0.2 MPa至約1.2 MPa的彈性模量。

【0142】 27.如發明26所述之方法，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片具有如特徵為具有在選自下組的至少一種鏡片特性（LP）上約10%或更小的高壓滅菌誘導的變化 $\left| \frac{\overline{LP_{19AC}} - \overline{LP_{1AC}}}{\overline{LP_{1AC}}} \right|$ 的熱穩定性，該組由以下各項組成：彈性模量、水含量、鏡片直徑、以及其組合，其中 $\overline{LP_{1AC}}$ 係在一次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在高壓滅菌一個唯一一次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的，並且 $\overline{LP_{19AC}}$ 係在19次高壓滅菌之後該鏡片特性的平均值並且係藉由將在 7.2 ± 0.2 的pH下在磷酸鹽緩衝鹽水中在 121°C 下在儲存並且高壓滅菌19次每次持續30分鐘之後測量的15個軟性接觸鏡片的鏡片特性的值取平均數獲得的。

【0143】 28.根據發明26或27所述之方法，其中該鏡片形成組成物係

無溶劑的液體混合物並且包含選自下組的共混乙烯基單體，該組由以下各項組成：C₁-C₁₀烷基甲基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、異冰片基丙烯酸酯、環戊基甲基丙烯酸酯、環戊基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯（TMS）、和三級丁基苯乙烯（TBS）、以及其組合（較佳的是，該共混乙烯基單體係甲基丙烯酸甲酯）。

【0144】 29.根據發明26或27所述之方法，其中該鏡片形成組成物包含有機溶劑（較佳的是選自由以下各項組成之群組：1-丙醇、異丙醇、三級戊醇、1,2-丙二醇、具有約400道耳頓或更小的分子量的聚乙二醇、或其混合物）。

【0145】 30.根據發明26至29中任一項所述之方法，其中存在於該鏡片形成組成物中的所有含矽酮的可聚合組分的總量係約65%或更小。

【0146】 31.根據發明26至30中任一項所述之方法，其中該親水性乙烯基單體係親水性N-乙烯基單體，較佳的是N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、或其組合，甚至更較佳的是N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、或其組合。

【0147】 32.根據發明26至31中任一項所述之方法，其中該鏡片形成組成物進一步包含非矽酮乙烯基交聯劑。

【0148】 33.根據發明32所述之方法，其中該非矽酮乙烯基交聯劑選自由以下各項組成之群組：乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、四乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、丙三醇二-（甲基）丙烯酸酯、1,3-丙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、1,3-

丁二醇二-(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二-(甲基)丙烯酸酯、丙三醇1,3-二甘油酸酯二-(甲基)丙烯酸酯、伸乙基雙[氧基(2-羥基丙烷-1,3-二基)]二-(甲基)丙烯酸酯、雙[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基]磷酸酯、三羥甲基丙烷二-(甲基)丙烯酸酯、和3,4-雙[(甲基)丙烯醯基]四氫呋喃、二丙烯醯胺(即, N-(1-側氧基-2-丙烯基)-2-丙烯醯胺)、二甲基丙烯醯胺(即, N-(1-側氧基-2-甲基-2-丙烯基)-2-甲基-2-丙烯醯胺)、N,N-二(甲基)丙烯醯基-N-甲胺、N,N-二(甲基)丙烯醯基-N-乙胺、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二羥基伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-伸丙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-2-羥基伸丙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-2,3-二羥基伸丁基雙(甲基)丙烯醯胺、1,3-雙(甲基)丙烯醯胺丙烷-2-基二氫磷酸酯(即, N,N'-2-膦醯基氧基伸丙基雙(甲基)丙烯醯胺)、哌啶二丙烯醯胺(或1,4-雙(甲基)丙烯醯基哌啶)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、N-烯丙基-甲基丙烯醯胺、N-烯丙基-丙烯醯胺、四乙二醇二乙基醚、三乙二醇二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、乙二醇二乙基醚、三烯丙基異氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、雙酚A二甲基丙烯酸酯、其組合(較佳的是選自由以下各項組成之群組: 四(乙二醇)二-(甲基)丙烯酸酯、三(乙二醇)二-(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、二(乙二醇)二-(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二羥基伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-2-羥基伸丙基雙(甲基)丙烯醯胺、N,N'-2,3-二羥基伸丁基雙(甲基)丙烯醯胺、1,3-雙(甲基)丙烯醯胺丙烷-2-基二氫磷酸酯(即, N,N'-2-膦醯基氧基伸丙基雙(甲基)丙烯醯胺)、哌啶二丙烯醯胺(或1,4-雙(甲基)丙烯醯基哌啶)、三烯丙基異

氰尿酸酯、四乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、以及其組合)。

【0149】 34.根據發明26至33中任一項所述之方法，其中該含矽氧烷的乙烯基單體係3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基丙氧基丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、3-(甲基)丙烯醯胺基丙基-雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、3-N-甲基(甲基)丙烯醯胺基丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、各種分子量的單-(甲基)丙烯醯氧基-封端的聚二甲基矽氧烷、各種分子量的單-(甲基)丙烯醯胺基-封端的聚二甲基矽氧烷、或其組合。

【0150】 35.根據發明26至34中任一項所述之方法，其中熱地進行該固化步驟。

【0151】 上述揭露內容應使熟習該項技術者能夠實踐本發明。可以對在此描述的各种實施方式做出各種修改、變化和組合。為了使讀者能夠更好地理解其具體實施方式及優點，建議參考以下實例。所旨在的是本說明書和實例被認為係示例性的。

【0152】 以下縮寫用於以下實例中：MCR-M07代表單丁基封端的單甲基丙烯醯氧基丙基封端的聚二甲基矽氧烷(M.W. 600至800 g/mol，來自蓋麗公司(Gelest))；NVP代表N-乙烯基吡咯啉酮；DMA代表N,N-二甲基丙烯醯胺；VMA代表N-乙烯基-N-甲基乙醯胺；N-CH₃ BisAm代表N-甲基-N-雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽基丙基丙烯醯胺(或3-N-甲基(甲基)丙烯醯胺基丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷)；SIGMA代表3-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基丙基-雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷)；MMA代表甲基丙烯酸甲酯；TEGDMA代表三乙二醇二甲基丙烯酸酯；TEGDVE代表三乙二醇二乙烯基

醚；EGMA代表乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯；AMA代表甲基丙烯酸烯丙酯；VAZO 64 代表 2,2'-二甲基-2,2'偶氮二丙腈基腈（2,2'-dimethyl-2,2'azodipropiononitrile）；Nobloc係來自奧德里奇公司（Aldrich）的2-[3-(2H-苯並三唑-2-基)-4-羥苯基]乙基甲基丙烯酸酯；RB246係來自阿藍島公司（Arran）的活性藍246；1-PrOH代表1-丙醇；IPA代表異丙醇；DC 1173代表Darocur 1173®光引發劑；MeCN代表乙腈；

實例1

透氧率測量

【0153】 除非指明，根據美國專利申請公開案號2012/0026457 A1（藉由引用以其全文結合在此）的實例1中描述的程序，確定鏡片和鏡片材料的表觀透氧率（ Dk_{app} ）、表觀氧透過率（ Dk/t ）、固有（或邊緣校正的）透氧率（ Dk_c ）。

離子滲透率測量

【0154】 根據在美國專利案號5,760,100（藉由引用以其全文結合在此）中描述的程序測量鏡片的離子滲透率。以下實例中報告的離子滲透率的值係關於作為參比材料的鏡片材料Alsacon的相對離子通量擴散係數（ D/D_{ref} ）。Alsacon具有 $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{分鐘}$ 的離子通量擴散係數。

高壓滅菌

【0155】 該高壓滅菌在121°C下完成。高壓滅菌的每個循環耗費30分鐘。使15個鏡片經受1個高壓滅菌循環。使15個鏡片經受7個高壓滅菌循環。使15個鏡片經受13個高壓滅菌循環。使15個鏡片經受19個高壓滅菌循環。經受了n個高壓滅菌循環處理的那些鏡片被用於鏡片特性表徵以評估鏡片

熱穩定性。

潤滑性評價

【0156】 藉由使用手指感覺潤滑性測試來評估鏡片的潤滑性，該測試以從0至4的摩擦等級尺度定性地表徵鏡片表面的滑度。摩擦等級越高，滑度（或潤滑性）越低。

【0157】 商業鏡片：DAILIES® TOTAL1®；ACUVUE® OASYS™；ACUVUE® ADVANCE PLUS™；DAILIES® Aqua Comfort Plus®；以及AIR OPTIX®分別被指定摩擦等級（下文指示為“FR”）為0、1、2、3、和4。將它們用作標準鏡片以用於確定測試下的鏡片的摩擦等級。

【0158】 將樣品放置於PBS中持續至少兩次各30分鐘的沖洗，並且然後轉移到新鮮PBS中，之後評估。在評估之前，將手用皂液沖洗，用去離子水廣泛地沖洗並且然後用KimWipe®毛巾乾燥。在手指之間處理該等樣品並且相對於上述的以上標準鏡片對每一個樣品指定數值。例如，如果鏡片被確定為僅僅稍好於AIR OPTIX™鏡片，那麼它們被指定數字3。摩擦等級的值係藉由由兩個或更多個人對接觸鏡片的至少兩個摩擦等級的結果取平均值和/或藉由由一個人對兩個或更多個接觸鏡片（來自相同批次的鏡片生產）的摩擦等級取平均值而獲得的值。

表面潤濕性測試

【0159】 接觸鏡片上的水接觸角（WCA）係接觸鏡片的表面潤濕性的一般量度。特別地，低水接觸角對應於更可潤濕的表面。使用VCA 2500 XE接觸角測量設備（來自位於麻塞諸塞州波士頓的AST公司）測量接觸鏡片的平均接觸角（座滴法）。這種設備能夠測量前進接觸角（ θ_a ）或後退接觸角

(θ_r) 或固著（靜態）接觸角。除非指明，否則水接觸角係固著（靜態）接觸角。該等測量係在完全水合的接觸鏡片上並且在如下吸乾之後立即進行。將接觸鏡片從小瓶中移出並且在約200 ml新鮮的去離子水中洗滌3次以便從該鏡片表面去除鬆散結合的包裝添加劑。然後將該鏡片放置在一塊無絨清潔布（Alpha Wipe TX1009）的頂部上，充分地輕擦以去除表面水，安裝在該接觸角測量支座上，用一股乾空氣吹乾並且最終使用由製造廠商提供的軟體自動地測量座滴接觸角。用於測量接觸角的去離子水具有 $>18\text{M}\Omega\text{cm}$ 的電阻率並且所使用的液滴體積係 $2\text{ }\mu\text{l}$ 。典型地，未塗覆的矽酮水凝膠鏡片（在高壓滅菌之後）具有約120度的座滴接觸角。在與該接觸鏡片開始接觸之前，將鑷子和支座用異丙醇充分地洗滌並且用去離子水沖洗。

水破裂時間（WBUT）測試

【0160】 鏡片的表面親水性（在高壓滅菌之後）係藉由測定鏡片表面上水膜開始破裂所需的時間而進行評價的。簡言之，將鏡片從小瓶中移出並且放置於PBS（磷酸鹽緩衝鹽水）中持續至少兩次每次30分鐘的沖洗，並且然後轉移到新鮮PBS中，以便從鏡片表面去除鬆散結合的包裝添加劑。將該鏡片從該溶液中移出並且保持對著明亮的光源。視覺記錄暴露出下面鏡片材料下的水膜破裂（脫濕）所需的時間。未塗覆的鏡片典型地在從PBS中移出時即刻破裂並且被指定0秒的WBUT。展現出 $\text{WBUT} \geq 10$ 秒的鏡片被認為具有親水性表面並且預期展現在眼睛上足夠的潤濕性（支撐淚液膜的能力）。

手指摩擦測試

【0161】 將鏡片用PBS或RENU®多功能鏡片護理溶液（或另一種多功能鏡片護理溶液）經手指摩擦（佩戴一次性無粉乳膠手套）持續20秒並

且然後用鹽水沖洗。將以上程序重複給定次數，例如從1至30次（即模擬清潔和浸泡循環的手指摩擦測試的重複數目）。

塗層完整性測試

【0162】 接觸鏡片表面上塗層的完整性可如下根據蘇丹黑染色試驗進行測試。將具有塗層（LbL塗層、電漿塗層或任何其他塗層）的接觸鏡片浸漬入蘇丹黑染料溶液（蘇丹黑在約80%礦物油和約20%維生素E油的混合物中）中。蘇丹黑染料為疏水性的，且具有被疏水性材料吸附或吸收到疏水鏡片表面或疏水鏡片（例如矽酮水凝膠接觸鏡片）的部分塗覆表面上的疏水點上的巨大傾向。如果疏水鏡片上的塗層係完整的，則在鏡片上或鏡片中應觀察不到污點。所有測試鏡片係完全水合的。在鏡片表面上的可見細線可以指明存在交聯塗層的裂化。

鏡片表面裂化測試

【0163】 塗層層的過度交聯可導致在摩擦鏡片之後在暗視野顯微鏡下的可見表面裂紋。鏡片表面裂化測試用於辨別由鏡片暴露於在鏡片的日常和預期使用期間遇到的環境和力所導致的表面裂化的嚴重性。

【0164】 藉由將鏡片邊緣握在一隻手的拇指和食指之間來翻轉鏡片進行確認。鏡片的凹面應該面向實驗者的身體。用另一隻手的拇指和/或食指，輕輕將鏡片頂部在食指上彎曲，握住鏡片直到鏡片確認翻轉。在暗視野立體顯微鏡下在5x至10X放大倍數下尋找表面裂紋。如果單獨的裂紋線係清晰可辨的，則該等鏡片被認為對於裂化係“是”，如果鏡片顯現具有長的、渾濁的、線性形成物，但裂紋線係不可辨的，則該等區域可能在較高放大倍數（根據需要）下檢查。如果沒有裂紋線或長的、渾濁的、線性形成物

可見，則鏡片被認為“沒有”裂化。沒有展現裂化0的鏡片被認為更佳，並且被預期展現光滑且柔軟的表面。

鏡片表面珠粒測試

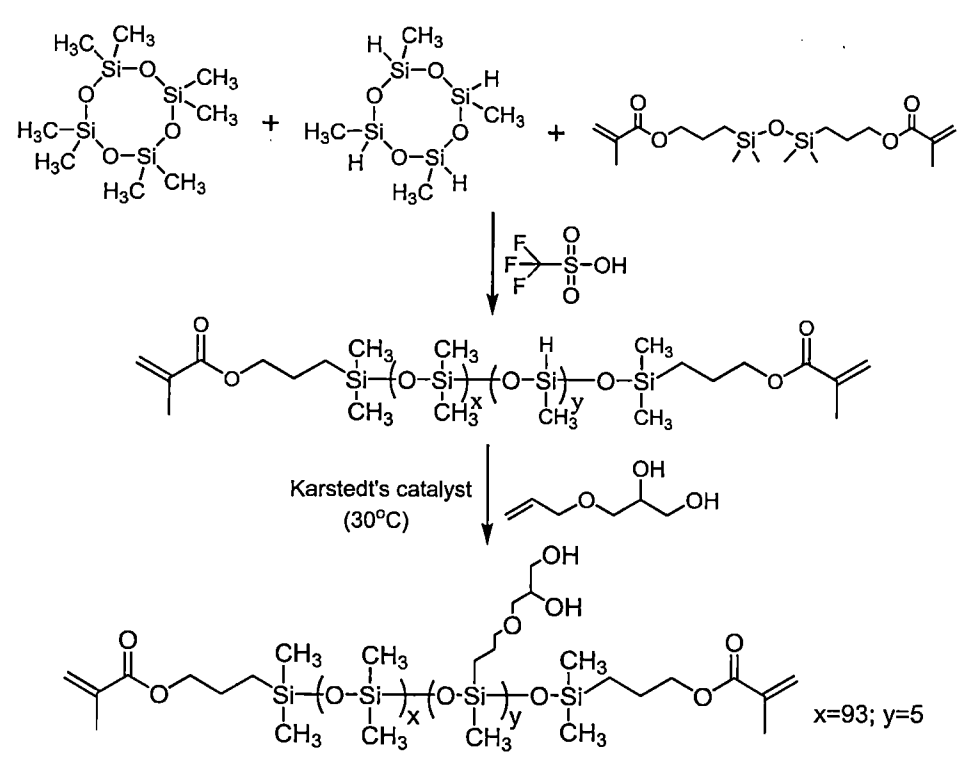
【0165】 鏡片表面珠粒測試用於評估接觸鏡片的表面電荷。從這種方法產生的數據係被吸附到鏡片表面上的珠粒數目，並且充當指示表面電荷特性的資訊工具。

【0166】 將Dovex 1x4氯化物形式50-100目（貨號54898PJV，西格瑪奧德里奇（Sigma Aldrich）CAS69011-19-4）的珠粒懸浮於PBS中。將該鏡片浸泡於離心管中的珠粒/PBS中。在300 rpm的搖床上持續2 min之後，使用PBS沖洗鏡片。然後將吸附在鏡片表面上的珠粒在暗視野顯微鏡下進行觀察。使用Image Pro軟體分析陽離子珠粒的總計數。陽離子珠粒的總數係珠粒測試的總計數。

實例2

合成含PDMS的丙三醇醚大分子單體（大分子單體A）

根據方案1中示出的程序製備大分子單體A



方案1

合成先質

【0167】 將275.9 g的八甲基環四矽氧烷 (M.W. 296.62)、12.0 g的1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷 (M.W. 240.51)、9.7 g的1,3-雙(3-甲基丙烯鹽氧基丙基) 四甲基二矽氧烷 (M.W. 386.63)、以及0.9 g的三氟甲磺酸 (M.W. 150.08) 稱量至500 mL圓底燒瓶內。在該反應在35°C下運行持續24 h之後，添加170 mL的0.5%碳酸氫鈉。進一步用去離子水（每個循環170 mL）萃取所收集的有機部分五次。將無水MgSO₄添加至所收集的有機溶液中、接著是~350 mL的附加的CHCl₃，並且然後攪拌該溶液過夜。在過濾之後，經由旋轉蒸發器、接著藉由高真空去除該溶劑。獲得102 g的最終產物(該先質)。

用3-烯丙氧基-1,2-丙二醇氫化矽烷化反應以形成大分子單體A

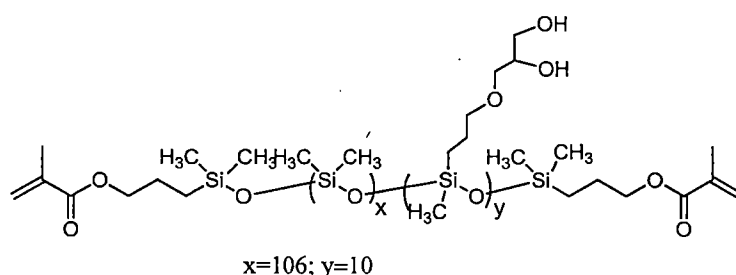
【0168】 將小反應器連接至加熱器和具有乾燥管的空氣冷凝器。將21 g甲苯、15 g以上先質、和5.03 g的3-烯丙氧基-1,2-丙二醇添加至該反應器

中。在該溶液溫度穩定在30°C下之後，添加152 μ L的Karstedt的催化劑（在二甲苯中2 Pt%）。在2 h之後，實現了基於IR的100%的Si-H轉化率。然後將該溶液轉移至燒瓶中、使用旋轉蒸發器濃縮、接著是在乙腈（acetonitrile）/水混合物（75/25）沈澱三次。在經由旋轉蒸發器、接著是高真空去除溶劑之後，獲得12 g混濁的液體。

實例3

合成含PDMS的丙三醇醚大分子單體（大分子單體B）

【0169】 根據與在實例2中描述的程序類似的程序製備大分子單體B，除了在第一步驟中用於製備先質的四甲基環四矽氧烷的量大約加倍。所獲得的大分子單體B具有結構式



實例4

大分子單體與親水性乙烯基單體的相容性

【0170】 將在實例2中製備的大分子單體A用於製備各種包含按重量計從約38%至約58%的至少一種親水性乙烯基單體（DMA和/或NVP）的鏡片配製物中以評估它們與相對高量的親水性乙烯基單體的相容性。作為對照實驗， α,ω -二甲基丙基烯基醚氧基乙氧基丙基-封端的聚二甲基矽氧烷（M.W. 4,500 g/mol）還被用作大分子單體以製備在相容性研究中的鏡片配製物。表1和2示出了該等鏡片配製物的組成。由親水化的聚二矽氧烷交聯劑（大分

子單體)、大分子單體A製備的所有鏡片配製物係均勻的(透明的),然而由非親水化的聚二矽氧烷交聯劑(大分子單體)、 α,ω -二甲基丙烯鹽氧基乙氧基丙基-封端的聚二甲基矽氧烷製備的所有鏡片配製物係不均勻的(渾濁的)。

【表1】

	組成(份)						
配製物編號	1	2	3	4	5	6	7
大分子單體	25	35	30	30	28	25	25
N-CH ₃ BisAm	31	26	26	31	29	36	26
DMA	43	38	43	38	41	38	48

【表2】

	組成(份)			
配製物編號	8	9	10	11
大分子單體	18	6	6	10
MCR-M07	10.5	22.5	10.5	14.50
SIGMA	9	9	21	13
MMA	10	10	10	10
DMA	2	2	2	2
NVP	49.4	49.4	49.4	49.4

【0171】 使用大分子單體A、大分子單體B和對照大分子單體(α,ω -二甲基丙烯鹽氧基乙氧基丙基-封端的聚二甲基矽氧烷)用於製備三種具有以下組成的配製物:大分子單體A或大分子單體B或對照大分子單體(10份);MCS-M11(20份);NVP(58份);MMA(10份);TEGDVE(0.1份);TEGDMA(0.5份);Vazo 64(0.8份);以及Norbloc(0.9份)。

【0172】 發現的是，該包含對照大分子單體的配製物在室溫下且在冷凍溫度（2-4°C）下均是不均勻的（渾濁的）；該包含大分子單體A的配製物在室溫下係均勻的（透明的），但是在冷凍溫度（2-4°C）下係不均勻的（渾濁的）；該包含大分子單體B的配製物在室溫下且在冷凍溫度（2-4°C）下均是均勻的。該等結果指明了在大分子單體中較高含量的親水性取代基（丙三醇醚側鏈）可以改進該大分子單體與親水性乙烯基單體的能力。

實例5

【0173】 製備兩種具有以下組成的鏡片配製物：在實例2中製備的大分子單體A或B（31.80%）；N-CH₃ Bis Am（20.71%）；DMA（23.24%）；DC 1173（1.01%）；以及1-PrOH（23.21%）。將製備的鏡片配製物引入至聚丙烯鏡片模具內並且藉由UV照射固化以形成接觸鏡片。根據在實例1中描述的程序測試鏡片特性。所得鏡片的特性（彈性模量，E'；校正的透氧率，Dkc；離子滲透率，IP(相對於alsacon)；水含量）報告於表3中。

【表3】

鏡片特性	來自大分子單體A的鏡片	來自大分子單體B的鏡片
模量，E'（MPa）	0.43	0.27
Dkc（巴）	184	170
IP	3.5	2.5
WC%	29	29

【0174】 表3示出了當在使用的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑中的親水化的矽氧烷單元比二甲基矽氧烷單元的莫耳比y/x從約0.054（大分子單體A）增加至約0.094（大分子單體B）時，所得鏡片的透氧率從約184巴減小至約170巴。

【0175】 測試了由大分子單體A和B兩者製成的鏡片的如特徵為在鏡片特性（E'、WC%、和D_{鏡片}）上的高壓滅菌誘導的變化的熱穩定性。表4示出了觀察到對於由大分子單體A或B製成的所有鏡片甚至在分別經受了1、7、13、和19個高壓滅菌循環處理之後，沒有顯著的在鏡片特性上的高壓滅菌誘導的變化，即，具有良好的熱穩定性。

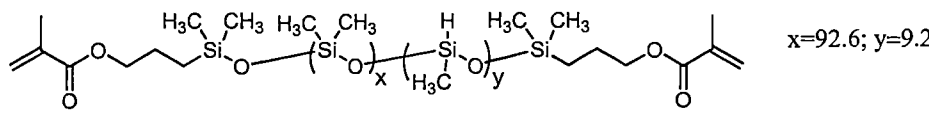
【表4】

	來自大分子單體A的鏡片			來自大分子單體B的鏡片		
	E' (MPa)	WC%	D _{鏡片} (mm)	E' (MPa)	WC%	D _{鏡片} (mm)
AC (x1)	0.43 ± 0.04	29.1 ± 0.4	14.49 ± 0.07	0.27 ± 0.02	28.8 ± 0.4	14.33 ± 0.09
AC (x7)	NA	NA	NA	0.24 ± 0.01	29.2 ± 0.4	14.32 ± 0.16
AC (x13)	0.40 ± 0.01	29.8 ± 0.4	14.48 ± 0.05	0.23 ± 0.02	29.3 ± 0.5	14.35 ± 0.28
AC (x19)	0.41 ± 0.01	29.8 ± 0.3	14.61 ± 0.05	0.25	29.5 ± 0.7	14.28 ± 0.12

實例6

合成先質

【0176】 將1935.04 g的八甲基環四矽氧烷（D4）、158.74 g的1,3,5,7-四甲基-環四矽氧烷（D4H）和106.33 g的1,3-雙(3-甲基丙烯醯氧基丙基) 四甲基二矽氧烷稱量並且預混合至燒瓶中並且然後裝入配備有機械馬達、熱電偶和N₂流的4-L夾模式反應器中。在將4.4 g三氟甲磺酸摻加至該反應燒瓶中之後。然後在25°C下進行該反應持續約14小時。在該反應完成之後，將該溶液用1000 mL甲苯稀釋並且然後藉由固體鹼中和，跟隨有一小時的攪拌。將該最終混合物用0.45微米玻璃微纖維過濾器過濾並且然後在旋轉蒸發儀上並且然後在低真空下濃縮以去除殘餘溶劑（在400-500 ppm抑制劑存在下）。所得先質不是純化的並且被確定具有約8K g/mol的數目平均分子量、約92.6的平均x（藉由NMR）、以及約9.2的平均y（藉由NMR）。

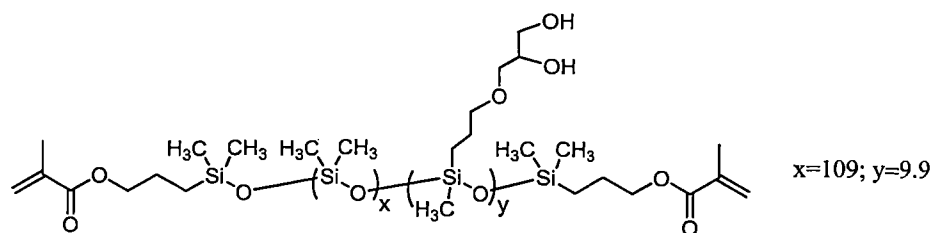


合成含PDMS的丙三醇醚大分子單體

【0177】 將4 L夾套反應器升溫最高達75°C並且用氮氣吹掃持續0.5 h。在其中添加3-烯丙氧基-1,2-丙二醇（大約 780.4 g，即，相比氫化矽氧烷單元5 : 1的莫耳比計）、該以上製備的先質（大約999.5 g）、乙酸鉀（大約2.5 g）和異丙醇（大約1.2 L）。攪拌該混合物持續約20分鐘。在其中注入約1.6 mL（相對於該先質大約30 ppm）的Karstedt的催化劑溶液。在75°C下攪拌該反應混合物持續約一小時。然後將該反應混合物冷卻至室溫並且轉移至分液漏斗中用於進行萃取以去除額外的3-烯丙氧基-1,2-丙二醇起始材料。然後將反應之後的粗產物如下萃取：首先用1.5 L的乙腈/水（9/1 v/v）的混合物萃取持續42小時並且然後用1000 g的四氫呋喃（THF）/MeCN/水（450/350/200 w/w/w）的混合物萃取持續24小時持續三次。在萃取之後該產物的重量係約907.2 g。

【0178】 在萃取之後，用在10 mL甲苯中的100 mg（~200 ppm）的吩噻嗪（PTZ）抑制劑穩定矽酮相。在35°C下的旋轉蒸發器上去除該溶劑。此時該產物重量係約537.0 g。將該產物用1000 g甲苯稀釋並且用矽藻土覆蓋的玻璃纖維過濾器過濾。在35°C下的旋轉蒸發器上濃縮之後，該產物的重量係約473.6 g。將該產物再次用1000 g甲苯稀釋，並且然後用0.45 μm膜過濾。在35°C下的旋轉蒸發器上濃縮之後，該產物的重量係約476.5 g。添加在1.0 mL甲苯中的100 mg（~200 ppm）的2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚（BHT）和100 mg（~200 ppm）的4-甲氧基苯酚（MEHQ）以穩定該產物。將該產物在高真空下在室溫下乾燥持續3 h（重量= 458.62 g），並且然後在60°C下乾燥持續3 h。最終大分子單體的重量係約432.6 g。產率：74.7%，基於矽酮先質

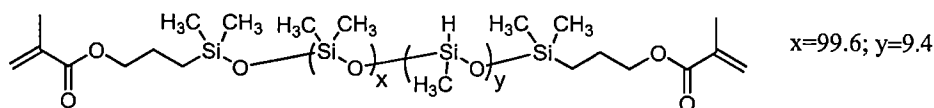
的一半。藉由在50下在高真空下的重量損失確定了大分子單體的固體含量。固體含量：96.1%。 $x = 109.0$ ， $y = 9.9$ （藉由NMR）。



實例7

合成先質

【0179】 將D4（1067.04 g）、D4H（86.64 g）和1,3-雙(3-甲基丙烯醯氧基丙基) 四甲基二矽氧烷（46.54 g）稱量並且預混合至燒瓶中並且然後裝入配備有機械馬達、熱電偶和 N_2 流的4-L夾模式反應器中。在將三氟甲磺酸（2.4 g）摻加至該反應燒瓶中之後。然後在25°C下進行該反應持續14小時。在該反應完成之後，將該溶液用1000 mL甲苯稀釋並且然後藉由固體鹼中和，跟隨有一小時的攪拌。將該最終混合物用0.45微米玻璃微纖維過濾器過濾並且然後在旋轉蒸發儀上並且然後在低真空下濃縮以去除殘餘溶劑（在400-500 ppm抑制劑存在下）。所得先質不是純化的並且被確定具有約8K g/mol的數目平均分子量、約99.6的平均 x （藉由NMR）、以及約9.4的平均 y （藉由NMR）。

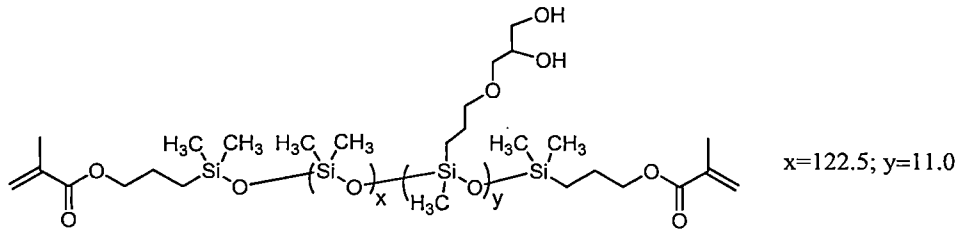


合成含PDMS的丙三醇醚大分子單體

【0180】 將4 L夾套反應器升溫最高達75°C並且用氮氣吹掃持續0.5 h。在其中添加3-烯丙氧基-1,2-丙二醇（大約837.9 g，即，以在氫化矽氧烷單元上5：1的莫耳比計）、該以上製備的先質（大約1075.1 g）、乙酸鉀（大

約1.8 g) 和異丙醇 (大約0.9 L)。攪拌該混合物持續約20分鐘。在其中注入約1.6 mL (相對於該先質大約30 ppm) 的Karstedt的催化劑溶液。在75°C下攪拌該反應混合物持續約一小時。然後將該反應混合物冷卻至室溫並且轉移至分液漏斗中用於進行萃取以去除額外的3-烯丙氧基-1,2-丙二醇起始材料。然後將反應之後的粗產物如下萃取：首先用3.0 L的乙腈/水 (9/1 v/v) 的混合物萃取持續24小時、用2.0 L的THF/MeCN/水 (450/350/200 w/w/w) 的混合物萃取持續24小時持續兩次、並且最終用2.0 L的THF/MeCN/水 (450/350/200 w/w/w) 的混合物萃取持續66小時。在萃取之後該產物的重量係約1225.41 g。

【0181】 將該粗產物用2450 g 甲苯稀釋並且藉由245.1 mg的BHT和245.3 mg的MEHQ抑制劑來穩定。用矽藻土覆蓋的玻璃纖維過濾器過濾該溶液。在旋轉蒸發器上去除溶劑之後，該產物的重量係約1086.4 g。將該產物用2000 g 甲苯稀釋，並且然後再次藉由0.45 μm膜過濾。在35°C下的旋轉蒸發器上去除溶劑之後，該重量係約1089.2 g。將該產物在高真空下在室溫下乾燥持續20 h (重量= 1064.08 g)，並且然後在80°C下乾燥持續3 h。該大分子單體的最終重量係約1049.9 g (理論的：846.12 g)。產率：84.3%。藉由在50°C下在高真空下持續24 h的重量損失確定了大分子單體的固體含量。固體含量：98.0%。 $x = 122.5$, $y = 11.0$ (藉由NMR)。



實例8

【0182】 製備具有以下組成的鏡片配製物：在實例2中製備的大分子

單體A (10份); MCR-M07 (30份); MMA (10份); VMA (50份); TEGDMA (0.2份); 以及Vazo 64 (0.5份)。所製備的鏡片配製物在室溫下且在冷凍溫度 (2-4°C) 下均是均勻的 (透明的), 指明了大分子單體A與按重量計至少最高達約50%的VMA相容。

【0183】 在聚丙烯模具中鑄造模製的 (熱地) 的鏡片具有以下特性: 彈性模量 (0.52 ± 0.01 MPa); 斷裂伸長率 ($245 \pm 128\%$); 拉伸強度 (0.88 ± 0.52 MPa); 透氧率 ($DKc = 124.5 \pm 11$ 巴)。

實例9

IPC鹽水

【0184】 IPC鹽水係藉由將按重量計約0.07%的聚(AAm-共-AA) [聚(丙烯醯胺-共-丙烯酸)] 與按重量計約0.35%的PAE (聚醯胺胺-表氯醇) 在磷酸鹽緩衝鹽水中混合製備的並且在某一溫度下預處理持續所希望的時間。聚(AAm-共-AA) (90/10) 部分鈉鹽 (聚(AAm-共-AA) 90/10, Mw 200,000) 係從波利塞斯公司 (Polysciences, Inc.) 購買的並且按接收的原樣使用。在熱預處理之後, 將該IPC鹽水使用0.22微米的膜濾器過濾並且冷卻回到室溫。可以將5 ppm過氧化氫添加至最終的IPC鹽水中以防止生物負荷生長, 並且將IPC鹽水使用0.22微米膜濾器進行過濾。

製備SiHy鏡片

【0185】 藉由以下方式製備鏡片配製物: 將在實例2中製備的大分子單體A (6份)、AMA (0.1份)、TEGDMA (0.2份)、MMA (10份)、EGMA (10份)、NVP (40份)、MCR-M07 (34份)、Norbloc (0.9份)、RB246 (0.01份) 和VAZO 64 (0.5份) 添加至具有攪拌棒的乾淨瓶內以在室溫下在600 rpm

下混合持續30 min。在所有固體溶解之後，藉由使用2.7um GMF過濾器進行該配製物的過濾。

【0186】 在室溫下用氮氣吹掃該以上製備的鏡片配製物持續30至35分鐘。將該N₂吹掃的鏡片配製物引入至聚丙烯模具內並且在以下固化條件下熱固化：以約7°C/分鐘的斜坡速率從室溫緩變至55°C；在55°C下保持持續約30分鐘；以約7°C/分鐘的斜坡速率從55°C緩變至80°C；在80°C下保持持續約30分鐘；以約7°C/分鐘的斜坡速率從80°C緩變至100°C；並且在100°C下保持持續約30分鐘。打開該等模具並且將模製的鏡片從該等模具中取出。

【0187】 在脫模之後，使矽酮水凝膠接觸鏡片經受3步塗覆過程以形成如下在該等矽酮水凝膠接觸鏡片上的PAA塗層（即，基底塗層）。將矽酮水凝膠接觸鏡片第一在室溫下浸入磷酸鹽緩衝鹽水（PBS，大約0.044 w/w% NaH₂PO₄·H₂O、大約0.388 w/w% Na₂HPO₄·2H₂O、以及大約0.79 w/w% NaCl）持續約60分鐘，第二浸入在室溫下的該PAA溶液（按重量計大約0.5%的聚丙烯酸（Mw 250000），pH 2.0）持續約60分鐘，並且第三在室溫下用PBS沖洗持續約5分鐘。

【0188】 將以上製備的在其上具有PAA基底塗層的SiHy鏡片放置於具有0.6 mL的該IPC鹽水的聚丙烯鏡片包裝外殼（或泡罩）中（每個外殼一個鏡片）（在插入該鏡片之前添加一半該鹽水）。然後將該等泡罩用箔密封並且在約121°C下高壓滅菌持續約45分鐘，形成在其上具有交聯塗層（PAA-x-親水性聚合物材料）的SiHy接觸鏡片。

【0189】 所得SiHy鏡片具有約83巴的透氧率（根據極譜法測量的）、約0.67 MPa的本體彈性模量、按重量計約50%的水含量、相對於Alsacon鏡片約11.0的相對離子滲透率、以及29度的水接觸角、14秒的WBUT。在摩擦

該測試鏡片之後，一些裂化線係可見的並且用蘇丹黑染色。然而，該等鏡片在手指摩擦測試中係非常潤滑的並且具有約0.5的摩擦等級。當根據帶正電的顆粒粘附性測試測試了該等鏡片的鏡片表面電荷時，存在小於71個粘附到具有該交聯塗層的鏡片上的帶正電的顆粒(DOWEX™ monosphere離子交換樹脂)。

I658056

【發明摘要】

【中文發明名稱】親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑及其用途

【英文發明名稱】Hydrophilized Polydiorganosiloxane Vinylic Crosslinkers and Uses thereof

【中文】

本發明提供了一種親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，該交聯劑包含

(1) 聚二有機矽氧烷聚合物鏈，該聚合物鏈包含二甲基矽氧烷單元和親水化的矽氧烷單元，該等親水化的矽氧烷單元各自具有一個甲基取代基和一個具有兩個至六個羥基的單價 C_4-C_{40} 有機基團取代基，其中該等親水化的矽氧烷單元與該等二甲基矽氧烷單元的莫耳比係從約0.035至約0.15，以及(2) 兩個末端(甲基)丙烯醯基基團。該親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑具有從約3000道耳頓至約80,000道耳頓的數目平均分子量。本發明還涉及一種矽酮水凝膠接觸鏡片，該接觸鏡片包含衍生自本發明的親水化的聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑的重複單元。

【英文】

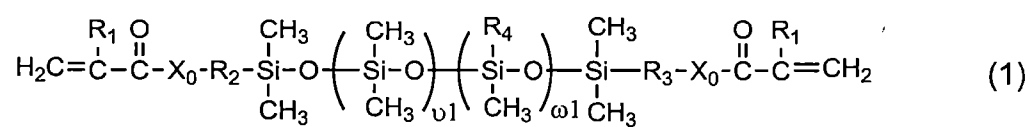
The invention provides a hydrophilized polydiorganosiloxane vinylic crosslinker which comprises (1) a polydiorganosiloxane polymer chain comprising dimethylsiloxane units and hydrophilized siloxane units each having one methyl substituent and one monovalent C_4-C_{40} organic radical substituent having two to six hydroxyl groups, wherein the molar ratio of the hydrophilized siloxane units to the dimethylsiloxane units is from about 0.035 to about 0.15, and (2) two terminal (meth)acryloyl groups. The hydrophilized polydiorganosiloxane vinylic

crosslinker has a number average molecular weight of from about 3000 Daltons to about 80,000 Daltons. The present invention is also related to a silicone hydrogel contact lens, which comprises repeating units derived from a hydrophilized polydiorganosiloxane vinylic crosslinker of the invention.

【指定代表圖】：無

【代表圖之符號簡單說明】：無

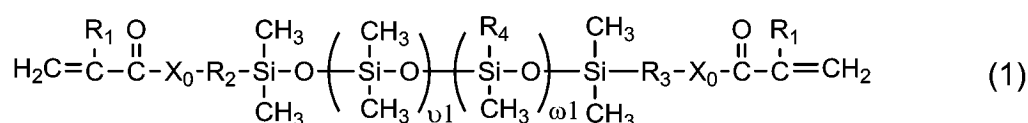
【特徵化學式】：



【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，該交聯劑包含：(1) 聚二有機矽氧烷聚合物鏈，該聚合物鏈包含二甲基矽氧烷單元和矽氧烷單元，該矽氧烷單元具有一個甲基取代基和一個具有兩個至六個羥基的單價C₄-C₄₀有機基團取代基，其中該等親水化的矽氧烷單元與該等二甲基矽氧烷單元的莫耳比係從約0.035至約0.15；(2) 兩個末端(甲基)丙烯酸基基團，其中該聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑具有從約3000道耳頓至約80,000道耳頓的數目平均分子量。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中該聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑係具有式 (1) 之聚合物



其中：

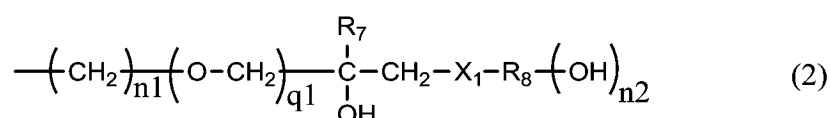
$\nu 1$ 係從30至500的整數並且 $\omega 1$ 係從1至75的整數，條件係 $\omega 1/\nu 1$ 係從約0.035至約0.15；

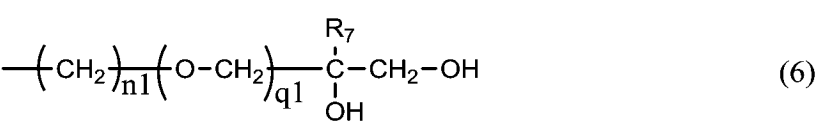
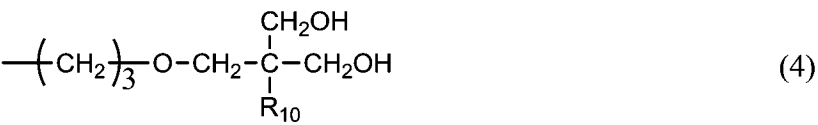
X_0 係O或NR'，其中R'係氫或C₁-C₁₀-烷基；

R_1 係氫或甲基；

R_2 和 R_3 彼此獨立地是取代或未取代的C₁-C₁₀伸烷基二價基團或具有 $-\text{R}_5-\text{O}-\text{R}_6-$ 的二價基團，其中 R_5 和 R_6 彼此獨立地是取代或未取代的C₁-C₁₀伸烷基二價基團；

R_4 係具有式 (2) 至 (6) 中任一項的單價基團





q1係0或1；

n1係2至4的整數；

n2係1至5的整數；

n3係3至6的整數；

n4係2至5的整數；

R₇係氫或甲基；

R₈和R₉彼此獨立地是具有（n₂+1）化合價的C₂-C₆烴基；

R₁₀係乙基或經甲基；

R₁₁係甲基或經甲基；

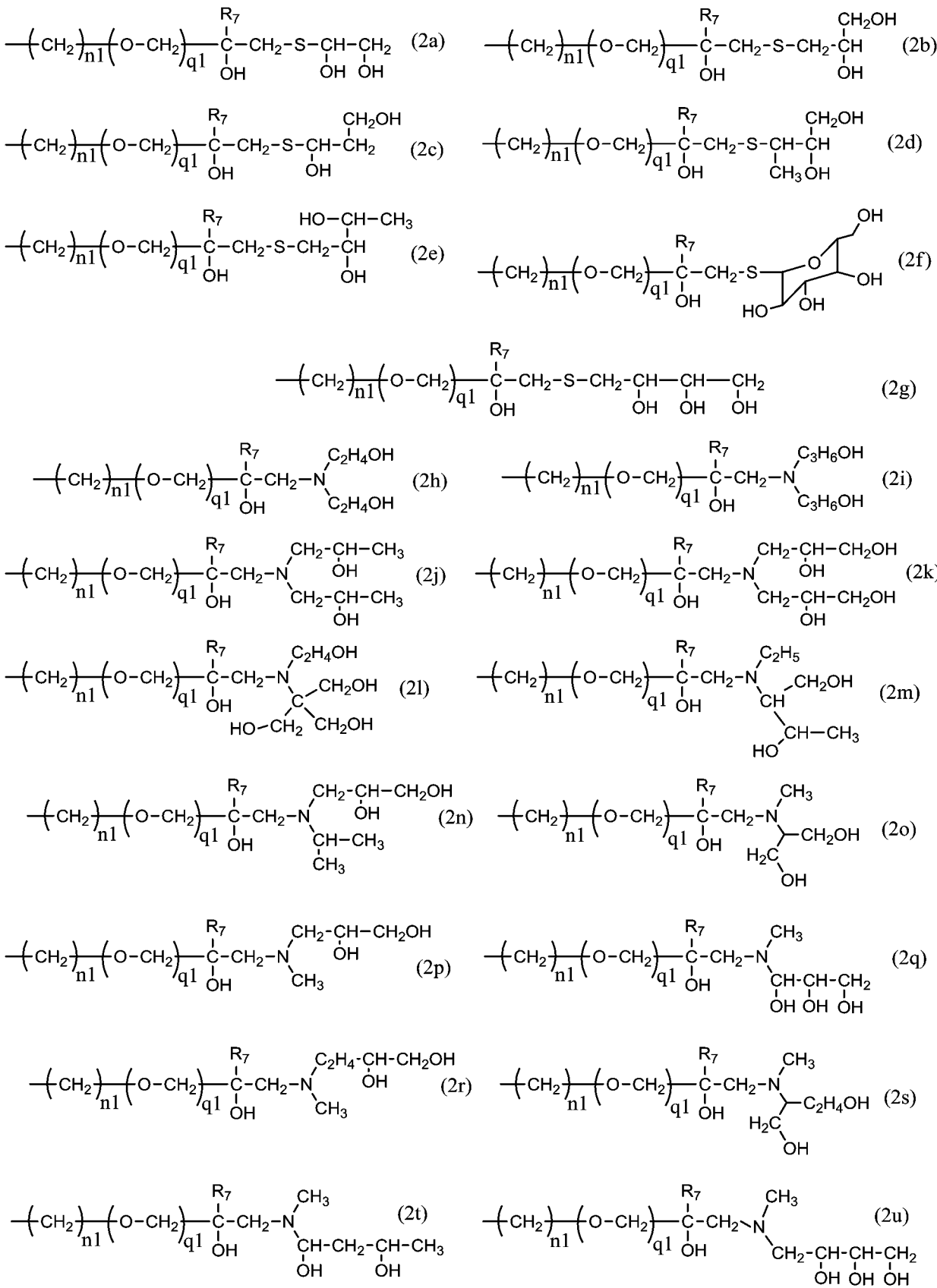
R₁₂係經基或甲氧基；

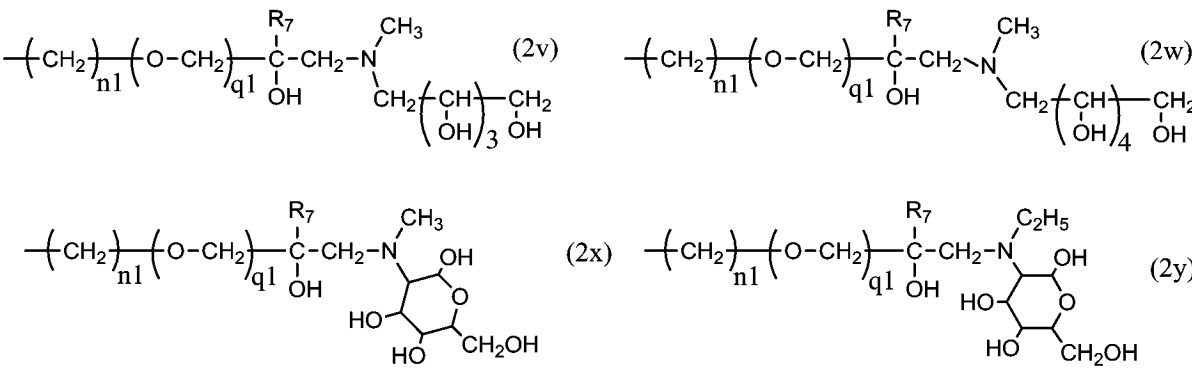
X₁係具有-S-的硫鍵或具有-NR₁₃-的三級胺基鍵，其中R₁₃係C₁-C₃烷基、經乙基、經丙基、或2,3-二經丙基；並且

X₂係具有 $\text{---NR}_{14}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---}$ 或 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---NR}_{14}\text{---}$ 的醯胺鍵，其中R₁₄係氫或C₁-C₁₀烷基。

【第3項】 如申請專利範圍第2項所述之聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，其中R₄係具有式 (2) 之單價基團。

【第4項】 如申請專利範圍第3項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R₄係具有式 (2a) 至 (2y) 中任一項的單價基團

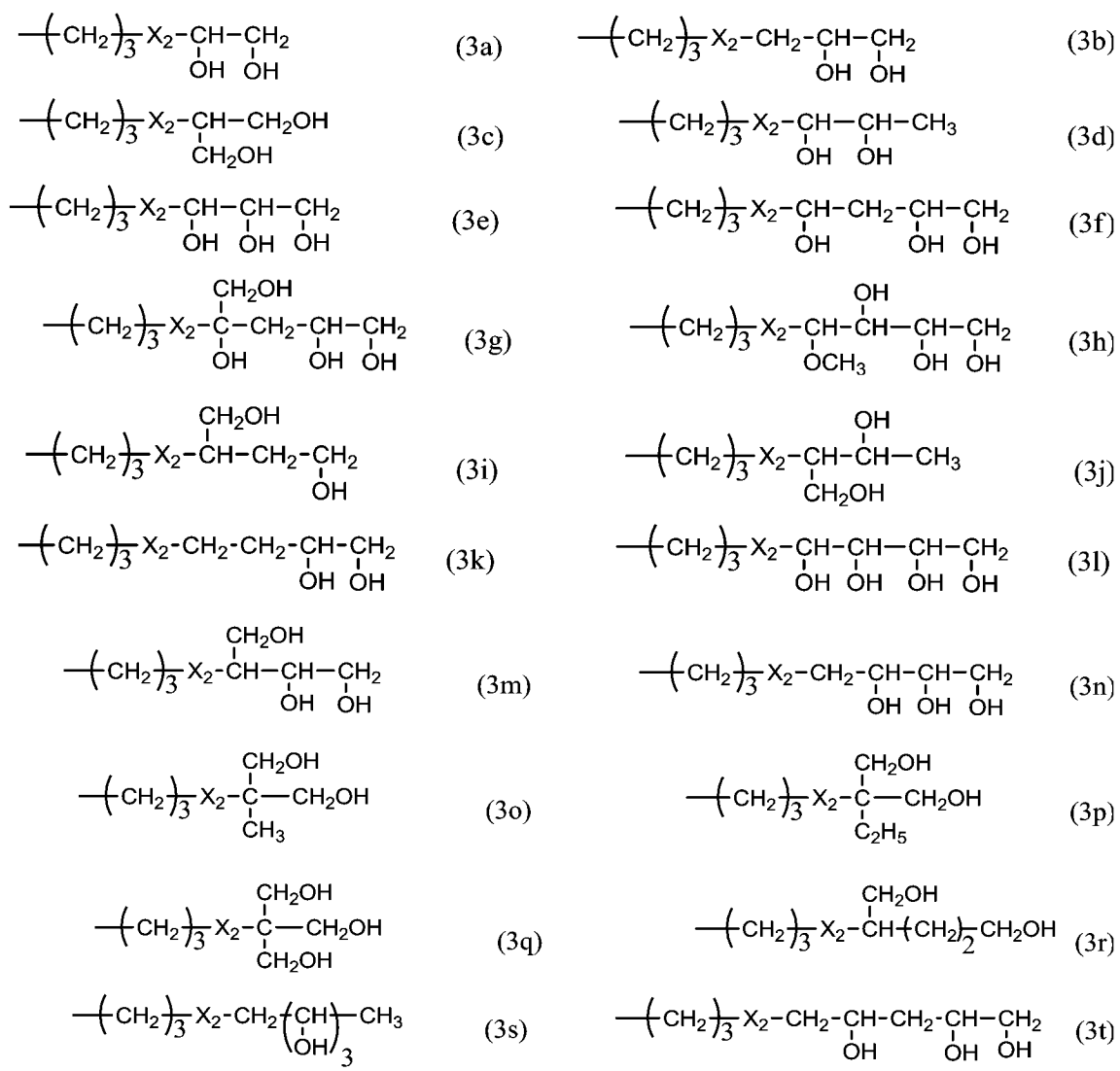


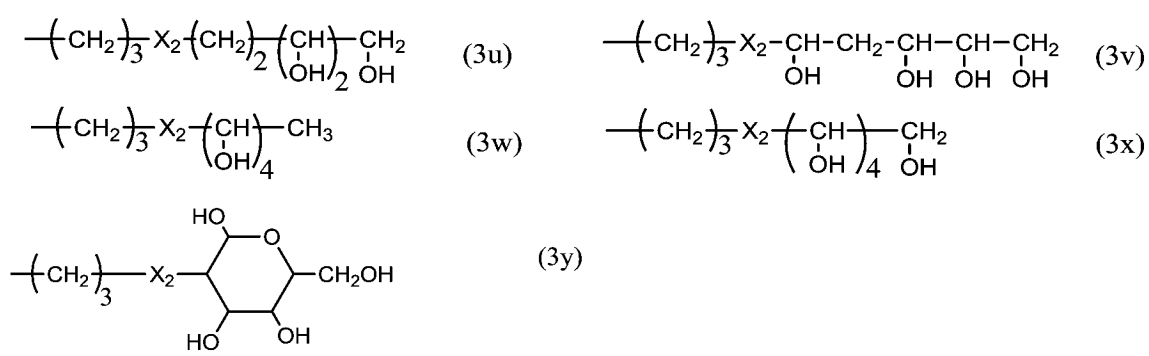


其中q1係零或1，n1係2至4的整數，R7係氫或甲基。

【第5項】 如申請專利範圍第2項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R4係具有式 (3) 之單價基團。

【第6項】 如申請專利範圍第5項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R4係具有式 (3a) 至 (3y) 中任一項的單價基團

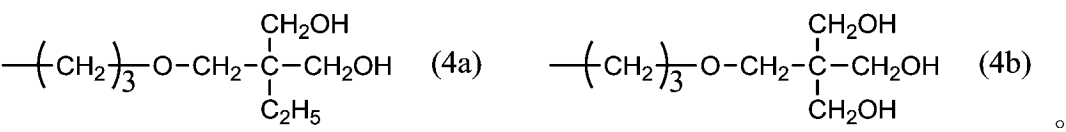




其中X₂係具有 $\text{-NR}_{14}\text{-}\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}\text{-}$ 或 $\text{-}\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}\text{-NR}_{14}\text{-}$ 的醯胺鍵，其中R₁₄係氫或C₁-C₁₀烷基。

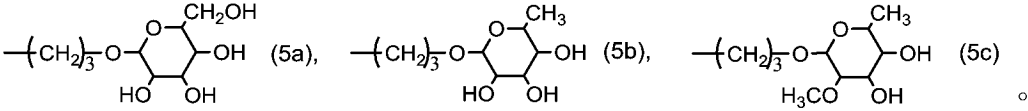
【第7項】 如申請專利範圍第2項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R₄係具有式 (4) 之單價基團。

【第8項】 如申請專利範圍第7項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R₄係具有式 (4a) 或 (4b) 的單價基團



【第9項】 如申請專利範圍第2項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R₄係具有式 (5) 之單價基團。

【第10項】 如申請專利範圍第9項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R₄係具有式 (5a) 至 (5c) 中任一項的單價基團



【第11項】 如申請專利範圍第2項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中R₄係具有式 (6) 之單價基團。

【第12項】 如申請專利範圍第11項所述之聚二有機矽氧烷乙烷基交聯劑，其中在式 (6) 中，n1係3並且q1係1。

【第13項】如申請專利範圍第2至12項中任一項所述之聚二有機矽氧烷乙
烯基交聯劑，其中在式 (1) 中， ω_1/v_1 係從約0.045至約0.10。

【第14項】如申請專利範圍第1至12項中任一項所述之聚二有機矽氧烷乙
烯基交聯劑，其中該聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑具有從約6000道耳頓
至約18,000道耳頓的數目平均分子量。

【第15項】一種矽酮水凝膠接觸鏡片，該接觸鏡片包含交聯的聚合物材
料，該交聯的聚合物材料包含：

如申請專利範圍第1至12項中任一項所述之聚二有機矽氧烷乙
烯基交聯劑的單元；

含矽氧烷的乙烯基單體的單元；

至少一種親水性乙烯基單體的單元，

其中當完全水合時，該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴的
透氧率（Dk）、按重量計從約25%至約70%的水含量、以及從約0.2
MPa至約1.2 MPa的彈性模量。

【第16項】如申請專利範圍第15項所述之矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該親
水性乙烯基單體係N-乙烯基吡咯啉酮、N,N-二甲基（甲基）丙烯醯胺、
（甲基）丙烯醯胺、N-羥乙基（甲基）丙烯醯胺、N-羥丙基（甲基）丙
烯醯胺、（甲基）丙烯酸羥乙酯、丙三醇甲基丙烯酸酯（GMA）、具有
最高達1500的數目平均分子量的聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、具有最高
達1500的數目平均分子量的聚乙二醇C₁-C₄-烷基醚（甲基）丙烯酸酯、
N-[三(羥甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-
乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯

啉酮、1-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸、乙基丙烯酸、或其組合。

【第17項】如申請專利範圍第16項所述之矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該親水性乙烯基單體係N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、或其組合。

【第18項】如申請專利範圍第15項所述之矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該交聯的聚合物材料進一步包含沒有矽酮的疏水性乙烯基單體的單元、非矽酮乙烯基交聯劑的單元、UV吸收乙烯基單體的單元、或其組合。

【第19項】如申請專利範圍第15項所述之矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片包含按重量計從約30%至約60%的所述至少一種親水性乙烯基單體的單元，其中所述至少一種親水性乙烯基單體的單元的重量百分比係所述至少一種親水性乙烯基單體相對於在用於製成該交聯的聚合物材料的可聚合組成物中的所有可聚合組分的總重量之重量百分比。

【第20項】一種用於生產矽酮水凝膠接觸鏡片之方法，該方法包括以下步驟：

製備鏡片形成組成物，該鏡片形成組成物在室溫下並且視情況在從約0°C至約4°C的溫度下係透明的，其中該鏡片形成組成物包含

(a) 按重量計從約5%至約35%的如申請專利範圍第1至12項中任一項所述之聚二有機矽氧烷乙烯基交聯劑，

(b) 含矽氧烷的乙烯基單體，

(c) 按重量計從約30%至約60%的至少一種親水性乙烯基單體，

(d) 至少一種自由基引發劑，

條件係該等以上列出的可聚合組分 and 任何附加的可聚合組分合計為按重量計100%；

將該鏡片形成組成物引入至模具內，其中該模具具有第一半模和第二半模，該第一半模具有限定接觸鏡片的前表面的第一模製表面，該第二半模具有限定該接觸鏡片的後表面的第二模製表面，其中所述第一半模和第二半模被配置為接納彼此，使得在所述第一模製表面與第二模製表面之間形成型腔；並且

熱地或光化地固化在該鏡片模具中的該鏡片形成組成物以形成矽酮水凝膠接觸鏡片，其中該矽酮水凝膠接觸鏡片具有至少約70巴的透氧率(Dk)、按重量計從約25%至約70%的水含量、以及從約0.2 MPa至約1.2 MPa的彈性模量。

【第21項】 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中該鏡片形成組成物係無溶劑的液體混合物並且包含選自下組的共混乙烯基單體，該組由以下各項組成：C₁-C₁₀烷基甲基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、異冰片基丙烯酸酯、環戊基甲基丙烯酸酯、環戊基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯(TMS)、和三級丁基苯乙烯(TBS)、以及其組合。

【第22項】 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中該鏡片形成組成物包含有機溶劑。

- 【第23項】 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中存在於該鏡片形成組成物中的所有含矽酮的可聚合組分的總量係約65%或更小。
- 【第24項】 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中該親水性乙烯基單體係親水性N-乙烯基單體。
- 【第25項】 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中該鏡片形成組成物進一步包含非矽酮乙烯基交聯劑。
- 【第26項】 如申請專利範圍第25項所述之方法，其中該非矽酮乙烯基交聯劑選自由以下各項組成之群組：乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、四乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、丙三醇二-（甲基）丙烯酸酯、1,3-丙二醇二-（甲基）丙烯酸酯、1,3-丁二醇二-（甲基）丙烯酸酯、1,4-丁二醇二-（甲基）丙烯酸酯、丙三醇1,3-二甘油酸酯二-（甲基）丙烯酸酯、伸乙基雙[氧基(2-羥基丙烷-1,3-二基)]二-（甲基）丙烯酸酯、雙[2-（甲基）丙烯醯氧基乙基]磷酸酯、三羥甲基丙烷二-（甲基）丙烯酸酯、3,4-雙[（甲基）丙烯醯基]四氫呋喃、二丙烯醯胺、二甲基丙烯醯胺、N,N-二（甲基）丙烯醯基-N-甲胺、N,N-二（甲基）丙烯醯基-N-乙胺、N,N'-亞甲基雙（甲基）丙烯醯胺、N,N'-伸乙基雙（甲基）丙烯醯胺、N,N'-二羥基伸乙基雙（甲基）丙烯醯胺、N,N'-伸丙基雙（甲基）丙烯醯胺、N,N'-2-羥基伸丙基雙（甲基）丙烯醯胺、N,N'-2,3-二羥基伸丁基雙（甲基）丙烯醯胺、1,3-雙（甲基）丙烯醯胺丙烷-2-基二氫磷酸酯、哌啶二丙烯醯胺、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、N-烯丙基-甲基丙烯醯胺、N-烯丙基-丙烯醯胺、四乙二醇二乙基醚、三乙二醇二

乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、三烯丙基異氰尿酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、雙酚A二甲基丙烯酸酯、其組合。

【第27項】 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中該含矽氧烷的乙烯基單體係3-（甲基）丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基）丙基雙（三甲基矽烷氧基）甲基矽烷、3-（甲基）丙烯醯氧基乙氧基丙氧基丙基雙（三甲基矽烷氧基）甲基矽烷、3-（甲基）丙烯醯胺基丙基-雙（三甲基矽烷氧基）甲基矽烷、3-N-甲基（甲基）丙烯醯胺基丙基雙（三甲基矽烷氧基）甲基矽烷、各種分子量的單-（甲基）丙烯醯氧基-封端的聚二甲基矽氧烷、各種分子量的單-（甲基）丙烯醯胺基-封端的聚二甲基矽氧烷、或其組合。

【第28項】 如申請專利範圍第20項所述之方法，其中熱地進行該固化步驟。

【第29項】 如申請專利範圍第20項之方法，其中該親水性乙烯基單體係N-乙基吡咯啉酮、N-乙基-N-甲基乙醯胺、N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺、N-乙基異丙基醯胺、或其組合。

【第30項】 如申請專利範圍第20項之方法，其中該親水性乙烯基單體係N-乙基吡咯啉酮、N-乙基-N-甲基乙醯胺、或其組合。