



(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 I613067 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：104123506

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 16 日

(51)Int. Cl.：

*B29D11/00 (2006.01)**G02B1/04 (2006.01)**G02C7/04 (2006.01)**C08F265/04 (2006.01)**C08F265/10 (2006.01)**C08F283/12 (2006.01)**C08F290/00 (2006.01)**C08G77/442 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/18 美國

12/316,993

2009/04/14 美國

61/212,623

(71)申請人：諾華公司(瑞士) NOVARTIS AG (CH)

瑞士

(72)發明人：張 法蘭克 CHANG, FRANK (US)；沃特 橋根 PRUITT, JOHN DALLAS (CH)；

普魯特 約翰 達拉斯 QIAN, XINMING (US)；錢新明 SMITH, DAWN A. (CN)；

史密斯 道恩 A DOMSCHKE, ANGELIKA MARIA (US)；多明史柯 安潔莉卡

瑪利亞 HOLLAND, TROY VERNON (DE)；荷蘭 特洛伊 佛農 TUREK,

RICHARD CHARLES (US)；圖瑞克 理查 查爾斯 WU, DAQING (US)；吳大

慶 (CN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 5760100

US 2003/0125498A1

US 2008/0143958A1

審查人員：傅國恩

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 49 頁

(54)名稱

適合製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的形成鏡片組合物

LENS-FORMING COMPOSITION SUITABLE FOR MAKING SILICONE HYDROGEL CONTACT LENSES

(57)摘要

本發明提供一種基於 Lightstream 技術在小於約 100 秒之固化時間下自單體混合物製造聚矽氧水凝膠之方法。本發明亦係關於根據本發明之方法製得之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。

The invention provide a method for making silicone hydrogel based on the Lightstream Technology from a monomer mixture with a curing time of less than about 100 seconds. The present invention is also related to silicone hydrogel contact lenses made according to methods of the invention.

說明，該等專利之全文以引用的方式併入本文中。光束技術™包括(1)形成鏡片之組合物，其通常為具有烯系不飽和基團之一或多種大體上純化之預聚物的溶液且其通常大體上不含具有小分子量之單體及交聯劑，(2)以高精度製得之可再用模，及(3)在光化輻射(例如，UV)之空間限制下固化。由於可再用、高精度模之使用，所以根據光束技術™製造出之鏡片可具有與原始鏡片設計之高一致性及高逼真度。另外，歸因於短固化時間及高生產產量，所以可以相對較低之成本製造具有高品質之隱形眼鏡。

為了在製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡中應用光束技術(Lightstream Technology)™，已開發含有聚矽氧之預聚物，如在美國專利第7,091,283號及第6,039,913號中、在美國專利申請公開案第2008/0015315 A1號、第2008/0143958 A1號、第2008/0143003 A1號、第2008/0231798 A1號及第2008/0234457 A1號中及在美國專利申請案第12/313,546號、第61/114,216號及第61/114,228號中所描述，該等申請案之全文以引用的方式併入本文中。然而，尚未應用光束技術™由形成鏡片之材料之單體混合物製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。因此，仍存在對於根據光束技術™由形成鏡片之材料之單體混合物製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之方法的需要。

【發明內容】

在一態樣中，本發明提供一種製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之方法。該方法包含以下步驟：提供用於製造軟隱形眼鏡之模，其中該模具有第一半模及第二半模，其中該第一半模具有界定隱形眼鏡前表面之第一模製表面且該第二半模具有界定隱形眼鏡後表面之第二模製表面，其中該第一半模及該第二半模經配置成容納彼此以使得於該第一模製表面與該第二模製表面之間形成空穴；將形成鏡片之材料之單體混合物引入該空穴中，其中該單體混合物包含至少一種親水性醯胺型

乙烯系單體、至少一種含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體、至少一種聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體，及約0.05重量%至約1.5重量%之光引發劑，其中該形成鏡片之材料的特徵在於具有在約100秒內藉由具有約4.1 mW/cm²之UV-強度之UV光固化的能力；及在光化輻射之空間限制下照射模中之形成鏡片之材料歷時約120秒或小於120秒之時段，以便使形成鏡片之材料交聯以形成聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，其中所製得之隱形眼鏡包含藉由第一模製表面界定之前表面、藉由第二模製表面界定之相對後表面，及藉由光化輻射之空間限制界定之鏡片邊緣。

在另一態樣中，本發明提供一種適合於根據基於光化輻射之空間限制的固化方法製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的形成鏡片之組合物。該形成鏡片之組合物包含至少一種親水性醯胺型乙烯系單體、至少一種含矽氧烷丙烯酸酯或丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺單體、至少一種聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體，及約0.05重量%至約1.5重量%之光引發劑，其限制條件為：形成鏡片之組合物中的所有甲基丙烯酸酯單體之總量小於約10重量%且足夠低以使形成鏡片之組合物具有能夠在小於約100秒之時段內藉由具有約4.1 mW/cm²之UV-強度之UV光固化的特徵。

本發明在另一態樣中提供根據本發明之方法獲得之隱形眼鏡。

【實施方式】

除非另外定義，否則本文中所使用之所有技術及科學術語具有與一般熟習本發明所屬之技術者通常所理解的意義相同的意義。大體而言，本文中所使用之術語及實驗室程序係此項技術中眾所熟知且通常所使用的。習知方法係用於此等程序，諸如此項技術及各種通用參照案中所提供之彼等程序。在以單數形式提供術語之情況下，發明者亦預期彼術語之複數形式。本文中所使用之術語及下文所描述之實驗室程序係此項技術中所熟知且通常所使用的彼等術語及實驗室程序。

「隱形眼鏡」指代可置放於佩戴者之眼睛上或眼睛內之結構。隱形眼鏡可校正、改善或變更使用者之視力，但不必為該狀況。隱形眼鏡可具有此項技術中已知的或稍後開發之任何適當材料，且可為軟鏡片、硬鏡片或混合鏡片。「聚矽氧水凝膠隱形眼鏡」指代包含聚矽氧水凝膠材料之隱形眼鏡。

「水凝膠」或「水凝膠材料」指代在完全水合時可吸收至少10重量%之水的聚合材料。

「聚矽氧水凝膠」指代藉由使包含至少一種含聚矽氧單體或至少一種含聚矽氧大分子單體或至少一種可交聯含聚矽氧預聚物之可聚合組合物共聚合所獲得的含聚矽氧水凝膠。

「單體混合物」指代包含至少約20重量%之一或多種乙烯系單體之組合物。

如本文中所使用之「親水性」描述與脂質相比較將更容易與水締合之材料或其一部分。

「乙烯系單體」指代具有一個唯一烯系不飽和基團之低分子量化合物。低分子量通常意謂小於700道爾頓之平均分子量。

術語「烯烴系不飽和基團」或「烯系不飽和基團」在本文中以廣泛意義使用且意欲包含含有 $>C=C<$ 基團之任何基團。例示性烯系不飽和基團包括(但不限於)丙烯醯基、甲基丙烯醯基、烯丙基、乙烯基、苯乙烯基或其他含 $C=C$ 基團。

如本文中所使用，關於可聚合組合物、預聚物或材料之固化、交聯或聚合之「光化」意謂藉由光化照射(諸如，UV照射、電離輻射(例如， γ 射線或X-射線照射)、微波照射及其類似者)來執行固化(例如，交聯及/或聚合)。熟習此項技術者熟知熱固化或光化固化方法。

「醯胺型乙烯系單體」指代包含一個唯一烯系不飽和基團

$$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}=\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$
 之乙烯系單體，其中X為共價鍵、氫或甲基($-\text{CH}_3$)。

術語「(甲基)丙烯酸醯胺」指代丙烯酸醯胺或甲基丙烯酸醯胺。

術語「丙烯酸醯胺單體」指代具有烯系不飽和基團 $\text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=CH}_2$ 之
 乙烯系單體。

術語「甲基丙烯酸醯胺單體」指代具有烯系不飽和基團 $\text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{=CH}_2$ 之
 乙烯系單體。

術語「丙烯酸酯單體」指代具有烯系不飽和基團 $\text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=CH}_2$ 之
 乙烯系單體。

術語「甲基丙烯酸酯單體」指代具有烯系不飽和基團 $\text{—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{=CH}_2$ 之
 乙烯系單體。

「含聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體」指代含有至少一個烯
 系不飽和基團及一個二價基團 $\left[\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_2}{\text{Si}}}\text{—O} \right]_n$ 之乙烯系單體或大分子單
 體，其中 R_1 及 R_2 獨立為單價 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 烷基、單價 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 胺基烷基、單價
 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 羥烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 醚、 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 氟烷基、 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 氟代醚或 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 芳
 基、 $\text{—alk—(OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{—OR}_3$ ，其中 alk 為 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 伸烷基二價基團， R_3 為氫
 或 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 烷基，且 m 為 1 至 10 之整數； n 為 3 或高於 3 之整數。

如本文中所使用之術語「流體」指示材料能夠像液體一樣流
 動。

「疏水性乙烯系單體」指代可經聚合以形成不溶於水中且可吸
 收小於 10 重量 % 之水之聚合物的乙烯系單體。

「乙烯系大分子單體」指代包含一或多個烯系不飽和基團之中
 等分子量及高分子量化合物。中等分子量及高分子量通常意謂大於
 700 道爾頓之平均分子量。

「預聚物」指代含有兩個或兩個以上烯系不飽和基團之起始聚
 合物且可經光化地固化(例如，交聯)以獲得具有比起始聚合物高得多
 之分子量的交聯聚合物。

「含聚矽氧預聚物」指代含有聚矽氧之預聚物。

除非另外特別註釋或除非另外測試條件指示，否則如本文中所使用的聚合材料(包括單體或大分子單體材料)之「分子量」指代數目平均分子量。

「聚合物」意謂藉由聚合一或多種單體而形成之材料。

如本文中所使用，關於共聚物或化合物之術語「烯系官能化」意欲描述一或多個可光化交聯之基團已根據偶合製程經由共聚物或化合物之附掛官能基或末端官能基共價地附接至共聚物或化合物。

如本文中所使用，術語「多個」指代三個或三個以上。

「光引發劑」指代藉由光之使用引發基團交聯/聚合反應之化學藥品。合適之光引發劑包括(但不限於)安息香甲醚、二乙氧基苯乙酮、氧化苺醯基磷、1-羥基環己基苯基酮、Darocur®型及Irgacure®型，較佳Darocur® 1173及Irgacure® 2959。

「可聚合UV-吸收劑」指代包含烯系不飽和基團及UV-吸收部分或潛在UV-吸收部分之化合物。

「UV-吸收部分」指代可吸收或篩除200 nm至400 nm之範圍內之UV輻射的有機官能基，如熟習此項技術者所理解。

「可聚合潛在UV-吸收劑」指代包含烯系不飽和基團及UV-吸收部分之化合物，該UV-吸收部分受到易變官能基保護以使得其在200 nm至400 nm之波長區域中之UV輻射的吸收係數為不具有經保護易變官能基之UV-吸收部分之UV輻射吸收係數的約50%或小於50%，較佳70%或小於70%，更佳約90%或小於90%。

術語「易變官能基」意謂保護性官能基，其可自受到易變官能基保護之另一官能基移除(分離)。

「光化輻射之空間限制」指代一動作或製程，其中射線形式之能量輻射係藉由(例如)遮罩或篩網或其組合指引而以空間受限之方式

照射至具有輪廓分明之周邊邊界之區域上。UV輻射之空間限制係藉由使用遮罩或篩網來獲得，該遮罩或該篩網具有可滲透輻射(例如，UV)之區域、環繞可滲透輻射之區域的不可滲透輻射(例如，UV)之區域及作為不可滲透輻射之區域與可滲透輻射之區域之間的邊界的投影輪廓(projection contour)，如在美國專利第6,800,225號(圖1至圖11)及第6,627,124號(圖1至圖9)、第7,384,590號(圖1至圖6)及第7,387,759號(圖1至圖6)中之圖式中示意性說明，所有該等專利之全文以引用的方式併入本文中。遮罩或篩網允許空間地投影具有藉由遮罩或篩網之投影輪廓界定之橫截面剖面的輻射(例如，UV輻射)束。經投影之輻射(例如，UV輻射)束限制照射於定位於經投影之射束的自模之第一模製表面至第二模製表面之路徑中的形成鏡片之材料上的輻射(例如，UV輻射)。所得隱形眼鏡包含藉由第一模製表面界定之前表面、藉由第二模製表面界定之相對後表面，及藉由經投影之UV射束之截面剖面(亦即，輻射之空間限制)界定的鏡片邊緣。用於交聯之輻射為輻射能，尤其為UV輻射、 γ 輻射、電子輻射或熱輻射，輻射能較佳為大體上平行射束之形式以便一方面達成優良限制且另一方面達成能量之有效使用。

在習知鑄模製程中，將模之第一模製表面與第二模製表面相抵於彼此按壓以形成界定所得隱形眼鏡之邊緣之圓周接觸線。因為模製表面之緊密接觸可損害模製表面之光學品質，所以模不可再用。與此對比，在光束技術TM中，所得隱形眼鏡之邊緣並不藉由模之模製表面之接觸界定，而是藉由輻射之空間限制來界定。在模之模製表面之間無任何接觸的情況下，可重複地使用模來製造具有高再現性之高品質隱形眼鏡。

「染料」意謂可溶於形成鏡片之流體材料中且用於賦予色彩之物質。染料通常為半透明的且吸收光但不散射光。

「顏料」意謂懸浮於形成鏡片之流體材料中之粉末物質，其不溶於形成鏡片之流體材料中。

關於聚矽氧水凝膠材料或隱形眼鏡之「親水性表面」意謂聚矽氧水凝膠材料或隱形眼鏡具有藉由以下來表徵之表面親水性：具有約90度或小於90度之平均水接觸角，較佳約80度或小於80度，更佳約70度或小於70度，更佳約60度或小於60度。

「平均接觸角」指代水接觸角(藉由Wilhelmy Plate方法量測之前進角)，其藉由使至少3個個別隱形眼鏡之量測值平均來獲得。

如本文中所使用之「抗菌劑」指代能夠減少或消除或抑制微生物生長的化學藥品，諸如此項技術中已知之彼術語。抗菌劑之較佳實例包括(但不限於)銀鹽、銀錯合物、銀奈米粒子、含銀沸石及其類似者。

「銀奈米粒子」指代實質上由銀金屬製成之粒子且具有小於1微米之大小。

如本文中所使用的鏡片之「透氧率(oxygen transmissibility)」為氧氣將穿過特定眼鏡片之速率。透氧率Dk/t習知係以巴勒/毫米(barrer/mm)為單位來表示，其中t為材料在被量測之區域上之平均厚度[以mm為單位]且「barrer/mm」定義為：

$$[(\text{cm}^3 \text{ 氧氣})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-9}$$

鏡片材料之本徵「透氧性(oxygen permeability)」Dk並不視鏡片厚度而定。本徵透氧性為氧氣將穿過材料之速率。透氧性習知係以巴勒為單位來表示，其中「巴勒」定義為：

$$[(\text{cm}^3 \text{ 氧氣})(\text{mm})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-10}$$

此等為通常在此項技術中使用之單位。因此，為了與此項技術中之使用一致，單位「巴勒」將具有如上文所定義之意義。舉例而言，具有90巴勒(「透氧性巴勒」)之Dk及90微米(0.090 mm)之厚度的

鏡片將具有100巴勒/mm(透氧率巴勒/mm)之Dk/t。根據本發明，關於材料或隱形眼鏡之高透氧性係藉由以下來表徵：根據實例中所描述之電量分析法(coulometric method)以100微米厚度之樣本(薄膜或鏡片)量測的至少40巴勒或大於40巴勒之視透氧性。

穿過鏡片之「離子滲透性」與離子流擴散係數(Ionoflux Diffusion Coefficient)與 Ionoton 離子滲透性係數(Ionoton Ion Permeability Coefficient)兩者相關。

離子流擴散係數D藉由如下應用菲克定律(Fick's law)來測定：

$$D = -n' / (A \times dc/dx)$$

其中n'=離子輸送之速率[mol/min]；A=暴露之鏡片之面積[mm²]；D=離子流擴散係數[mm²/min]；dc=濃度差[mol/L]；dx=鏡片之厚度[mm]。

Ionoton離子滲透性係數P接著根據以下等式來測定：

$$\ln(1-2C(t)/C(0)) = -2APt/Vd$$

其中：C(t)=在時間t時接收單元中之鈉離子之濃度；C(0)=供體單元中之鈉離子之初始濃度；A=膜面積，亦即，暴露給單元之鏡片面積；V=單元隔室之體積(3.0 ml)；d=暴露之區域中之平均鏡片厚度；P=滲透性係數。

大於約 1.5×10^{-6} mm²/min之離子流擴散係數D較佳，而大於約 2.6×10^{-6} mm²/min更佳且大於約 6.4×10^{-6} mm²/min最佳。

已知，需要鏡片之眼睛上運動以保證優良淚液交換(tear exchange)，且最終，保證優良角膜健康。離子滲透性為眼睛上運動之預測值中之一者，因為咸信離子之滲透性與水之滲透性成正比。

大體而言，本發明係針對基於光束技術TM由單體混合物製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之方法。本發明係部分基於意外發現：藉由在製備用於製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之單體混合物中選擇特定類別之乙烯

系單體，可大大地減少模中之單體混合物之固化時間以便製造適合於基於光束技術TM製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之單體混合物。威信，相對較長之固化時間可能會不利地影響根據光束技術TM製造之隱形眼鏡之鏡片邊緣的品質且可因降低生產量而增加產品成本。儘管有可能能夠藉由增加固化光強度及/或單體混合物中之光引發劑之濃度而縮短單體混合物之固化時間，但高固化光強度及高光引發劑濃度具有限制且可能不足以減少固化時間以足夠用於光束技術TM。另外，此等措施可能會引起所得鏡片具有不合需要之物理性質，諸如，歸因於未聚合單體而易碎及具有高可萃取物(extractable)含量。藉由本發明之單體混合物，在約4.0 mW/cm²之固化光強度下可大體上將固化時間減少到(例如)小於30秒。根據光束技術由該單體混合物製造之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡可具有高鏡片邊緣品質及相對低之鏡片生產成本(由於相對短之固化時間)。

本發明在一態樣中提供一種製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之方法。該方法包含以下步驟：提供用於製造軟隱形眼鏡之模，其中該模具有第一半模及第二半模，該第一半模具有界定隱形眼鏡前表面之第一模製表面且該第二半模具有界定隱形眼鏡後表面之第二模製表面，其中該第一半模及該第二半模經配置成容納彼此以使得空穴形成於該第一模製表面與該第二模製表面之間；將形成鏡片之材料之單體混合物引入該空穴中，其中該單體混合物包含至少一種親水性醯胺型乙烯系單體、至少一種含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體、至少一種聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體，及約0.05重量%至約1.5重量%之光引發劑，其中該形成鏡片之材料的特徵在於具有在約100秒內藉由具有約4.1 mW/cm²之UV-強度之UV光固化的能力；及在光化輻射之空間限制下照射模中之形成鏡片之材料歷時約120秒或小於120秒之時段，以使形成鏡片之材料交聯以形成聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，其中所製得之

隱形眼鏡包含藉由第一模製表面界定之前表面、藉由第二模製表面界定之相對後表面，及藉由光化輻射之空間限制界定之鏡片邊緣。

適合於輻射之空間限制之可再用模的實例包括(但不限於)美國專利第6,800,225號、第6,627,124號、第7,384,590號及第7,387,759號中所揭示之彼等可再用模，該等專利之全文以引用的方式併入本文中。

舉例而言，較佳可再用模包含具有第一模製表面之第一半模及具有第二模製表面之第二半模。較佳可再用模之該兩個半模彼此不接觸，但存在配置於該兩個半模之間的薄環形間隙設計。間隙連接至形成於第一模製表面與第二模製表面之間的模空穴，以使得過量單體混合物可流入間隙中。應理解，具有任何設計之間隙可用於本發明中。

在較佳實施例中，第一模製表面及第二模製表面中之至少一者對交聯輻射(例如，UV輻射)係可滲透的。更佳地，第一模製表面及第二模製表面中之一者對交聯輻射(例如，UV輻射)係可滲透的而另一模製表面對交聯輻射(例如，UV輻射)係不良地可滲透的。舉例而言，該等半模中之一者可由可滲透UV之材料製成，而另一半模可由含有UV吸收材料(諸如，碳黑)之材料製成，如在美國專利第7,387,759號及第7,384,590號中所描述。

可再用模較佳地包含一遮罩，該遮罩固定、建構或配置於具有可滲透輻射之模製表面之半模中、半模處或半模上。與可滲透輻射之模製表面之滲透性相比，遮罩係不可滲透的或至少具有不良之滲透性。遮罩向內延伸直到模空穴且環繞模空穴以便遮蔽遮罩之後之所有區域(除模空穴之外)。

在固化輻射為UV光之情況下，遮罩較佳可為薄鉻層，其可根據如例如在光及UV微影中已知之製程來製造。其他金屬或金屬氧化物亦可為合適之遮罩材料。若用於模或半模之材料為石英，則遮罩亦可經(例如)二氧化矽保護層塗布。

或者，遮罩可為由包含UV-吸收劑之材料製成的遮罩套環且大體上阻斷通過其之固化能，如在美國專利第7,387,759號(其全文以引用的方式併入本文中)中所描述。在此較佳實施例中，具有遮罩之半模包含大體圓盤形狀之透射部分及具有經調適以與透射部分緊密嚙合配合之內徑的遮罩套環，其中該透射部分係由光學上透明之材料製成且允許固化能由其通過，且其中遮罩套環係由包含UV-阻斷劑之材料製成且大體上阻斷固化能由其通過，其中遮罩套環大體類似墊圈或環形圈，具有用於容納透射部分之中心孔，其中透射部分經按壓至遮罩套環之中心開口中且遮罩套環安裝於襯套套筒內。

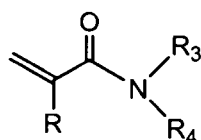
可再用模可由石英、玻璃、藍寶石、CaF₂、環烯共聚物(諸如，來自德國之Frankfurt及New Jersey之Summit之Ticona GmbH的Topas[®] COC級8007-S10(乙烯與降冰片烯之透明非晶形共聚物)、來自KY之Louisville之Zeon Chemicals LP的Zeonex[®]及Zeonor[®])、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、來自DuPont之聚甲醛(Delrin)、來自G.E. Plastics之Ultem[®](聚醚醯亞胺)、PrimoSpire[®]等製成。由於半模之可再用性，所以可在其生產時花費相對高之支出以便獲得極高精度及再現性之模。因為半模在待要製造鏡片之區域(亦即，空穴或實際模製表面)中彼此不接觸，所以排除由於接觸產生之損害。此保證模之高使用壽命，詳言之，此亦保證待要製造之隱形眼鏡之高再現性及與鏡片設計之高逼真度。

任何親水性醯胺型乙烯系單體可用於本發明中。親水性醯胺型乙烯系單體之實例包括(但不限於)2-丙烯醯胺基乙醇酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸或其鹽、氯化(3-丙烯醯胺基丙基)三甲基銨、3-丙烯醯基胺基-1-丙醇、N-(丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯

醯胺、N-(羥基甲基)丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-異丙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲基]丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮，及其混合物。較佳地，親水性醯胺型乙烯系單體為N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺(DMMA)、2-丙烯醯胺基乙醇酸單水合物、3-丙烯醯基胺基-1-丙醇、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲基]丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮，及其混合物。

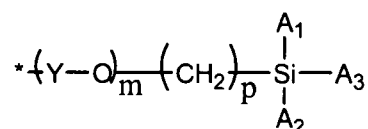
已發現，含矽氧烷乙烯系單體(尤其係具有參(三烷基矽烷氧基)矽烷基烷基之乙烯系單體，例如，參(三甲基矽烷氧基)-矽烷基丙基甲基丙烯酸酯(TRIS))對於由製造期間之處理獲得之光學缺陷的消除而言係決定性的，尤其係當在相對短之時間(例如，小於約300秒)內用UV光固化模中之單體混合物時。當將TRIS自用於製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之單體混合物中消除時，所得鏡片將顯現歸因於處理之永久變形(光學缺陷)。該變形或光學缺陷指代在將鏡片手動摺疊之後藉由隱形眼鏡光學品質分析器(CLOQA)在鏡片上所觀察到的永久摺疊標記，如實例1中所描述。但是，當存在TRIS時，所得鏡片展現出消除光學缺陷之「復原」效應(亦即，摺疊標記變成瞬間的且可在短時段(例如，約15分鐘或小於15分鐘)之後消失)。然而，包含TRIS之單體混合物具有相對長之固化時間。已發現，藉由用具有參(三甲基矽烷氧基)矽烷基烷基之(甲基)丙烯醯胺替換TRIS，可顯著地減少單體混合物之固化時間同時仍消除由於製造期間之處理引起的光學缺陷。

任何含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體可用於本發明中。較佳地，含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體係藉由式(1)來表示



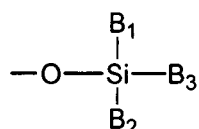
(1)

其中R為H或CH₃，R₃及R₄彼此獨立為H、C₁-C₆烷基或式(2)之單價基團



(2)

其中Y為C₁-C₆伸烷基二價基團或含有一或多個羥基之C₁-C₆伸烷基二價基團，m為0至5之整數，p為1至6之整數，且A₁、A₂及A₃彼此獨立為C₁-C₆烷基、苯基、苄基或式(3)之基團



(3)

其中B₁、B₂及B₃彼此獨立為C₁-C₆烷基、苯基或苄基，其限制條件為：R₃及R₄中之至少一者為式(2)之基團，且其限制條件為：A₁、A₂及A₃中之至少兩者為式(3)之基團。

式(1)之含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體之實例包括(但不限於)N-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(三甲基矽烷氧基)-矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基丙基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基丙基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(二甲基苯基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基苯基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(二甲基乙基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基乙基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基)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)甲基矽烷基)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)甲基矽烷基)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)甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺。最佳的式(1)之含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體為N-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺及N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺。

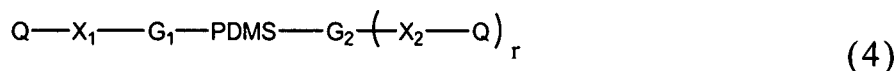
任何「含聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體」指代含有至少一

個烯系不飽和基團及一個二價基團 $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R_2 \end{array} \right]_n$ 之乙烯系單體或大分子單體，其中 R_1 及 R_2 獨立為單價 C_1 - C_{10} 烷基、單價 C_1 - C_{10} 胺基烷基、單價 C_1 - C_{10} 羥烷基、 C_1 - C_{10} 醚、 C_1 - C_{10} 氟烷基、 C_1 - C_{10} 氟代醚或 C_6 - C_{18} 芳基、-alk-(OCH_2CH_2) $_m$ -OR $_3$ ，其中alk為 C_1 - C_6 伸烷基二價基團， R_3 為氫或 C_1 - C_6 烷基，且 m 為1至10之整數； n 為3或高於3之整數。該等乙烯系單體或大分子單體之實例為各種分子量之單甲基丙烯酸酯化或單丙烯酸酯化之聚二甲基矽氧烷(例如，單-3-甲基丙烯醯氧基丙基封端、單-丁基封端之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、單-丁基封端之聚二甲基矽氧烷)；各種分子量之二甲基丙烯酸酯化或二丙烯酸酯化之聚二甲基矽氧烷；碳酸乙烯酯封端之聚二甲基矽氧烷；胺基甲酸乙烯酯封端之聚二甲基矽氧烷；各種分子量之

乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷；甲基丙烯酸醯胺封端之聚二甲基矽氧烷；丙烯酸醯胺封端之聚二甲基矽氧烷；丙烯酸酯封端之聚二甲基矽氧烷；甲基丙烯酸酯封端之聚二甲基矽氧烷；雙-3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基丙基聚二甲基矽氧烷；N,N,N',N'-肆(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙基)- α,ω -雙-3-胺基丙基-聚二甲基矽氧烷；聚矽氧烷基烷基(甲基)丙烯酸單體；美國專利第5,760,100號(其全文以引用的方式併入本文中)中所描述的選自由大分子單體A、大分子單體B、大分子單體C及大分子單體D組成之群之含矽氧烷大分子單體；甲基丙烯酸縮水甘油酯與胺基官能性聚二甲基矽氧烷之反應產物；含羥基-官能化矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體；以下美國專利中所揭示之含聚矽氧烷之大分子單體：第4,136,250號、第4,153,641號、第4,182,822號、第4,189,546號、第4,343,927號、第4,254,248號、第4,355,147號、第4,276,402號、第4,327,203號、第4,341,889號、第4,486,577號、第4,543,398號、第4,605,712號、第4,661,575號、第4,684,538號、第4,703,097號、第4,833,218號、第4,837,289號、第4,954,586號、第4,954,587號、第5,010,141號、第5,034,461號、第5,070,170號、第5,079,319號、第5,039,761號、第5,346,946號、第5,358,995號、第5,387,632號、第5,416,132號、第5,451,617號、第5,486,579號、第5,962,548號、第5,981,675號、第6,039,913號及第6,762,264號(其全文以引用的方式併入本文中)；美國專利第4,259,467號、第4,260,725號及第4,261,875號(其全文以引用的方式併入本文中)中所揭示之含聚矽氧烷大分子單體。由聚二甲基矽氧烷及聚烷醚組成之兩嵌段及三嵌段大分子單體亦可具有實用性。舉例而言，可使用甲基丙烯酸酯封端之聚氧化乙烯-嵌段-聚二甲基矽氧烷-嵌段-聚氧化乙烯來增強透氧性。合適的含單官能性羥基-官能化矽氧烷之乙烯系單體/大分子單體及合適的含多官能性羥基-官能化矽氧烷之乙烯系單體/大分子單體可自PA

之Morrisville之Gelest有限公司購得。

在較佳實施例中，單體混合物包含式(4)之含聚矽氧烷乙烯系大分子單體



其中

r為0或1之整數；

G₁及G₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₀伸烷基二價基團、二價基團 $-(alk'-O)_q-alk-$ ，其中q為1至5之整數且alk及alk'彼此獨立為C₁-C₆伸烷基二價基團或二價基團-R'₁-X₄-E-X₅-R'₂-，其中R'₁及R'₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₀伸烷基二價基團或如上文所定義之二價基團 $-(alk'-O)_q-alk-$ ，X₄及X₅彼此獨立為選自由以下所組成之群之鍵聯基：
 $-O-$ 、 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\overset{R'}{C}}-N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{C}-\overset{R'}{N}-$ 、
 $-O-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{C}-O-$ 、 $-S-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-O-\overset{O}{C}-$ 、 $-\overset{O}{C}-O-$ 、 $-S-$ 及
 $-HN-\overset{O}{C}-S-$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基，E為烷基二基、環烷基二基、烷基環烷基二基、烷基芳基二基或具有高達40個碳原子之芳基二基(其可在主鏈中具有醚、硫或胺鍵)；

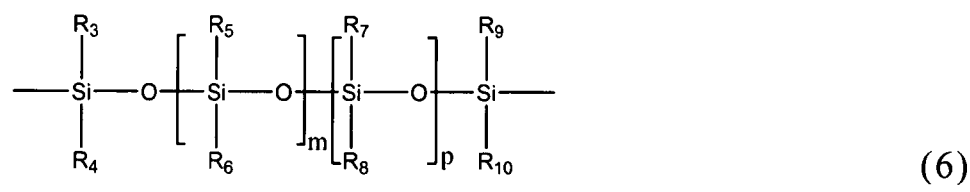
X₁及X₂彼此獨立為選自由以下所組成之群之鍵聯基：直接鍵、
 $O-$ 、 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\overset{R'}{C}}-N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{C}-\overset{R'}{N}-$ 、 $-O-\overset{O}{C}-NH-$ 、
 $-HN-\overset{O}{C}-O-$ 、 $-S-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-O-\overset{O}{C}-$ 、 $-\overset{O}{C}-O-$ 、 $-S-$ 及 $-HN-\overset{O}{C}-S-$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基；

PDMS為式(5)之聚矽氧烷二價基團



其中v為0或1，ω為0至5之整數，U₁及U₂彼此獨立表示如上文所

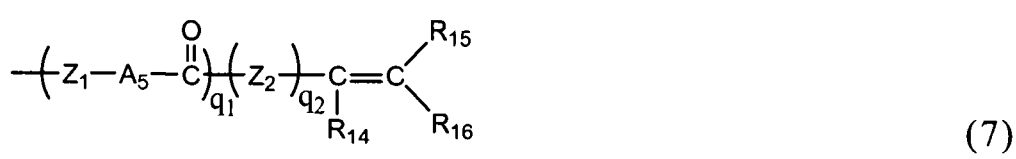
定義之二價基團 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 或如上文所定義之二價基團 $-(alk'-O)_q-alk-$ ， D_1 、 D_2 及 D_3 彼此獨立為選自由以下所組成之群之二價基團： $-(CH_2CH_2O)_t-CH_2CH_2-$ ，其中 t 為3至40之整數； $-CF_2-(OCF_2)_a-(OCF_2CF_2)_b-OCF_2-$ ，其中 a 及 b 彼此獨立為0至10之整數，其限制條件為： $a+b$ 為10至30之範圍內之數目；及式(6)之二價基團



其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 彼此獨立為 C_1 - C_8 -烷基、經 C_1 - C_4 烷基取代或經 C_1 - C_4 -烷氧基取代之苯基、氟基(C_1 - C_{18} -烷基)、氰基(C_1 - C_{12} -烷基)、 $-alk-(OCH_2CH_2)_n-OR_{11}$ ，其中 alk 為 C_1 - C_6 -伸烷基二價基團， R_{11} 為 C_1 - C_6 烷基且 n 為1至10之整數， m 及 p 彼此獨立為2至698之整數且 $(m+p)$ 為5至700，其限制條件為： D_1 、 D_2 及 D_3 中之至少一者係藉由式(6)表示；且

Q為含有烯系不飽和基團之有機基團。

較佳地，Q為式(7)之烯系不飽和基團



其中 Z_1 及 Z_2 彼此獨立為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 伸烷基二價基團、基團 $-(CH_2CH_2O)_d-CH_2CH_2-$ (其中 d 為1至10之整數)、未經取代之伸苯基二價基團、經 C_1 - C_4 烷基取代或經 C_1 - C_4 烷氧基取代之伸苯基二價基團或 C_7 - C_{12} 伸芳烷基二價基團； A_5 為 $-O-$ 或 $-\overset{R'}{N}-$ ，其中 R' 為H或 C_1 - C_8 烷基； q_1 及 q_2 彼此獨立為0或1之整數； R_{14} 為氫、 C_1 - C_4 烷基或鹵素； R_{15} 及 R_{16}

彼此獨立為氫、C₁-C₄烷基、苯基、羧基、鹵素或基團 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{X}_3-\text{R}_{17}$ ，其中X₃為-O-、如上文所定義之 $-\overset{\text{R}'}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}-$ 或-S-且R₁₇為C₁-C₁₂烷基、羥烷基、胺基烷基、烷基胺基烷基或二烷基胺基烷基。

可根據任何已知程序(例如，美國專利第4,136,250號、第4,486,577號、第4,605,712號、第5,034,461號、第5,416,132號及第5,760,100號中所描述之彼等程序，該等專利之全文以引用的方式併入本文中)製備式(4)之含聚矽氧烷乙烯系大分子單體。

光引發劑可藉由光之使用引發自由基聚合及/或交聯。合適之光引發劑為安息香甲醚、二乙氧基苯乙酮、氧化苄醯基磷、1-羥基環己基苯基酮及Darocur及Irgacure類型，較佳為Darocur 1173®、Irgacure 369®、Irgacure 379®及Irgacure 2959®。氧化苄醯基磷引發劑之實例包括氧化2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷(TPO)；氧化雙-(2,6-二氯苄醯基)-4-N-丙基苯基磷；及氧化雙-(2,6-二氯苄醯基)-4-N-丁基苯基磷。可(例如)併入大分子單體中或可用作特殊單體之反應性光引發劑亦係合適的。反應性光引發劑之實例為EP 632 329(其全文以引用的方式併入本文中)中所揭示之彼等反應性光引發劑。可接著藉由光化輻射(例如，光，詳言之，合適波長之UV光)觸發聚合反應。可在適當時藉由添加合適之光敏劑來相應地控制光譜要求。

根據本發明，單體混合物亦可包含非醯胺型乙烯系單體之額外親水性乙烯系單體。幾乎任何親水性乙烯系單體可用於本發明中。合適之親水性乙烯系單體為(此並非詳盡清單)經羥基取代之低碳烷基(C₁至C₆)丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、經羥基取代之低碳烷基乙烯醚、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、2-乙烯基噁唑啉、2-乙烯基-4,4'-二烷基噁唑啉-5-酮、2-乙烯基吡啶及4-乙烯基吡啶、具有總共3至6個碳原子之烯烴系不飽和羧酸、胺基(低碳烷基)-(其中術語「胺基」亦包括第四銨)、單(低碳烷基胺基)(低碳烷基)及二(低碳烷基胺

基)(低碳烷基)丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、烯丙醇、N-乙烯基烷基醯胺、N-乙烯基-N-烷基醯胺及其類似者。其中較佳親水性乙烯系單體為甲基丙烯酸2-羥基乙基酯(HEMA)、丙烯酸2-羥基乙基酯(HEA)、丙烯酸羥基丙基酯、甲基丙烯酸羥基丙基酯(HPMA)、甲基丙烯酸三甲基銨2-羥基丙基酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙基酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲基胺基乙基酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯(GMA)、N-乙烯基-2-吡咯啉酮(NVP)、烯丙醇、乙烯基吡啶、丙烯酸、具有200至1500之重量平均分子量之C₁-C₄-烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸、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、烯丙醇及N-乙烯基己內醯胺。更佳地，非醯胺型乙烯系單體之親水性乙烯系單體為丙烯酸酯單體。

本發明之單體混合物亦可包含不同於含矽氧烷乙烯系單體之疏水性單體。藉由在單體混合物中併入特定量之疏水性乙烯系單體，可改良所得聚合物之機械性質(例如，彈性模數)。可在可光化聚合組合物中使用幾乎任何疏水性乙烯系單體來製備與附掛官能基或末端官能基之中間共聚物。較佳疏水性乙烯系單體之實例包括丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、丙烯酸異丙基酯、丙烯酸環己基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、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、氯亞乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫基-羰基-胺基乙基酯、甲基丙烯酸異冰片基酯、甲基丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸六氟-異丙基酯、甲基丙烯酸六氟丁基酯。

應理解，若存在於單體混合物中的非醯胺型乙烯系單體或疏水性乙烯系單體之親水性乙烯系單體為甲基丙烯酸酯單體，則甲基丙烯酸酯單體之總量小於約10重量%，較佳小於約8重量%，甚至更佳小於

約5重量%，最佳小於約1重量%。較佳地，其量足夠低以使形成鏡片之組合物具有能夠在小於約100秒之時段內藉由具有約4.1 mW/cm²之UV-強度之UV光固化的特徵。

根據本發明，UV源可為由Hamamatsu K.K.製造之Hamamatsu UV燈。將來自光源之光向下傳送至光導且通過由Dünnschicht Technik GmbH(德國)製造之330 nm截止濾波器。較佳用由ESE GmbH/德國製造之ESE輻射計來量測穿過光學配置之光強度。

在較佳實施例中，單體混合物包含可聚合UV吸收劑或可聚合潛在UV吸收劑。藉由在單體混合物中具有可聚合UV吸收劑或可聚合潛在UV吸收劑，可獲得具有UV吸收能力之聚矽氧水凝膠鏡片。該等鏡片可在某種程度上保護角膜免受由於紫外線(「UV」)輻射引起之損害。

任何合適之可聚合UV吸收劑可用於本發明中。較佳地，可聚合UV吸收劑包含苯并三唑-部分或二苯甲酮-部分。較佳可聚合UV吸收劑之實例包括(但不限於)2-(2-羥基-5-乙炔基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-5-丙烯醯氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-3-甲基丙烯醯胺基甲基-5-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺基苯基)-5-甲氧基苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基丙基-3'-第三丁基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基乙基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基丙基苯基)苯并三唑、2-羥基-4-丙烯醯氧基烷氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲基丙烯醯氧基烷氧基二苯甲酮、烯丙基-2-羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲基丙烯醯氧基二苯甲酮。

可根據熟習此項技術者已知之任何已知方法自上文所描述之可聚合UV吸收劑來製備可聚合潛在UV吸收劑。舉例而言，可使苯并三唑-部分或二苯甲酮-部分與受保護之易變基團反應以將UV吸收部分轉

換成潛在UV吸收部分。

對於苯并三唑型之UV吸收劑，可用保護性易變基團來替換苯并三唑部分中之酚部分之羥基以使該UV吸收劑實質上具有非UV吸收性(亦即，保護性基團實質上變換化合物之吸收性質以使得該UV吸收劑在280 nm至400 nm之範圍內不強烈吸收)。保護性易變基團之實例包括(但不限於)乙醯基、乙醯基烷基矽烷、烷基醚及烷基酯。可在鏡片固化之後根據任何已知方法將此等保護性基團轉換回為羥基，因此使鏡片具有UV吸收性。舉例而言，可藉由將已固化之鏡片浸泡於飽和碳酸氫鹽溶液中且進行加熱來執行保護性易變基團之移除。

類似地，可用上述保護性易變基團中之一者來替換二苯甲酮部分之酚系基團中之至少一個羥基以形成潛在UV吸收部分。可藉由移除保護性易變基團而將潛在UV吸收部分轉換成UV吸收部分。

可聚合UV吸收劑或可聚合潛在UV吸收劑大體以一量存在於單體混合物中，該量足以使隱形眼鏡(其係自單體混合物之固化獲得且經受用於在可適用時轉換潛在UV吸收部分之處理)吸收照射於鏡片上的約280 nm至約370 nm之範圍內的UV光之至少約80%。熟習此項技術者將理解，用於單體混合物中之UV吸收劑之特定量將視UV吸收劑之分子量及其在約280 nm至約370 nm之範圍內之消光係數而定。根據本發明，單體混合物包含約0.2重量%至約5.0重量%之UV吸收劑，較佳約0.5重量%至約2.5重量%之UV吸收劑。

在單體混合物包含可聚合UV吸收劑之情況下，氧化苺醯基磷光引發劑較佳用作本發明中之光引發劑。較佳氧化苺醯基磷光引發劑包括(但不限於)氧化2,4,6-三甲基苺醯基二苯基磷；氧化雙-(2,6-二氯苺醯基)-4-N-丙基苯基磷；及氧化雙-(2,6-二氯苺醯基)-4-N-丁基苯基磷。應理解，非氧化苺醯基磷光引發劑之任何光引發劑可用於本發明中。

本發明之單體混合物可進一步包含抗菌劑，較佳抗菌金屬奈米粒子，更佳銀奈米粒子。

根據本發明，單體混合物可進一步包含各種組份，諸如交聯劑、鏈轉移劑、引發劑、抑制劑、填充劑、能見度著色劑(例如，染料、顏料，或其混合物)、生物活性劑、可濾滲潤滑劑及其類似者，如熟習此項技術者已知的。

交聯劑為具有兩個或兩個以上烯系不飽和基團且具有小於700道爾頓之分子量的化合物。交聯劑可用於改良結構完整性及機械強度。交聯劑之實例包括(但不限於)四(乙二醇)二丙烯酸酯、三(乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯、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、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、異戊四醇四甲基丙烯酸酯、雙酚A二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙烯酯、乙二胺二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、異氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯，及其組合。較佳交聯劑為四(乙二醇)二丙烯酸酯、三(乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯、異氰尿酸三烯丙酯或氰尿酸三烯丙酯。

所使用之交聯劑之量以相對於總聚合物之重量含量來表示且較佳在約0.05%至約4%之範圍內且更佳在約0.1%至約2%之範圍內。

較佳顏料之實例包括醫學裝置中所准許的且由FDA核准的任何著色劑，諸如D&C藍第6號、D&C綠第6號、D&C紫第2號、吡啶紫、某些銅錯合物、某些鉻氧化物、各種鐵氧化物、酞菁綠、酞菁藍、二氧化鈦等。參見針對可與本發明一起使用之著色劑清單的美國著色劑Marmiom DM手冊。顏料之更佳實施例包括(C.I.為色彩索引號碼)(但不限於)針對藍色之酞菁藍(顏料藍15:3，C.I. 74160)、鈷藍(顏料藍36，C.I. 77343)、碳粉藍(Toner cyan)BG(Clariant)、Permajet 藍

B2G(Clariant)；針對綠色之酞菁綠(顏料綠7，C.I. 74260)及鉻倍半氧化物；針對黃色、紅色、棕色及黑色之各種鐵氧化物；PR122、PY154、針對紫色之吡啶紫；針對黑色之單石黑C-K(CIBA Specialty Chemicals)。

併入聚合基質中之生物活性劑為可防止眼睛中之疾病或減輕眼睛疾病之症狀的任何化合物。生物活性劑可為藥物、胺基酸(例如，牛磺酸、甘胺酸等)、多肽、蛋白質、核酸或其任何組合。可用於本文中之藥物之實例包括(但不限於)瑞巴斯特(rebamipide)、酮替芬(ketotifen)、奧萊替啶(olaptidine)、敏鼻速樂(cromoglycolate)、環孢黴素、奈多羅米(nedocromil)、左卡巴司汀、洛度沙胺(lodoxamide)、酮替芬(ketotifen)，或其醫學上可接受之鹽或酯。生物活性劑之其他實例包括2-吡咯啉酮-5-羧酸(PCA)、 α 羧酸(例如，乙醇酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、扁桃酸及檸檬酸，及其鹽等)、亞麻油酸及 γ 亞麻油酸，及維生素(例如，B5、A、B6等)。可濾滲潤滑劑之實例包括(但不限於)黏蛋白狀材料(例如，聚乙醇酸)及不可交聯親水性聚合物(亦即，不含烯系不飽和基團)。

不含任何烯系不飽和基團之任何親水性聚合物或共聚物可用作可濾滲潤滑劑。不可交聯親水性聚合物之較佳實例包括(但不限於)聚乙烯醇(PVA)、聚醯胺、聚醯亞胺、聚內酯、乙烯基內醯胺之均聚物、存在或不存在一或多種親水性乙烯系共聚單體之情況下的至少一種乙烯基內醯胺之共聚物、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺之均聚物、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與一或多種親水性乙烯系單體之共聚物、聚氧化乙烯(亦即，聚乙二醇(PEG))、聚氧化乙烯衍生物、聚-N-N-二甲基丙烯醯胺、聚丙烯酸、聚2乙基噁唑啉、肝素多醣、多醣，及其混合物。

不可交聯親水性聚合物之數目平均分子量 M_n 較佳為5,000至

500,000，更佳為10,000至300,000，甚至更佳為20,000至100,000。

根據本發明，形成鏡片之材料為在約20℃至約85℃之溫度下可為溶液或熔融物之組合物。較佳地，形成鏡片之材料為所有所要之組份在水中或有機溶劑中或水與一或多個有機溶劑之混合物中的溶液。

可藉由將所有所要之組份溶解於熟習此項技術者已知之任何合適溶劑中來製備本發明之單體混合物。合適溶劑之實例包括(但不限於)水、四氫呋喃、三丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、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、二乙二醇甲醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、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、薄荷腦、環己醇、環戊醇及外降冰片(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、第三丁醇、第三戊基醇、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-丙醇及3-乙基-

3-戊醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-甲基-2-丙醇、第三戊基醇、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。

在較佳實施例中，本發明之單體混合物包含：(1)約5重量%至約60重量%、較佳約10重量%至約50重量%、甚至更佳約15重量%至約45重量%、甚至更佳約20重量%至約40重量%之親水性醯胺型乙烯系單體；(2)約5重量%至約50重量%、較佳約10重量%至約40重量%、更佳約15重量%至約30重量%之含矽氧烷丙烯酸酯或丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺單體；(3)約5重量%至約50重量%、較佳約10重量%至約40重量%、更佳約15重量%至約35重量%之含聚矽氧烷乙烯系大分子單體；(4)約0.05重量%至約1.5重量%、較佳約0.1重量%至約1.3重量%、更佳約0.5重量%至約1.1重量%之光引發劑；及(5)0至約5重量%、較佳約0.2重量%至5重量%、更佳約0.5重量%至約2.5重量%之可聚合UV吸收劑或可聚合潛在UV吸收劑。存在上述範圍組合，其限制條件為：所列之組份及任何額外組份合計達100重量%。

根據本發明，可將單體混合物引入(分配)至根據任何已知方法藉由模形成之空穴中。

在將單體混合物分配至模中之後，使其聚合以製造隱形眼鏡。可藉由將模中之單體混合物暴露給光化輻射之空間限制而引發交聯，以交聯單體混合物中之可聚合組份。根據本發明之交聯可在非常短之時間內實現，例如，在 $\leq$ 約120秒內，較佳在 $\leq$ 約80秒內，更佳在 $\leq$ 約50秒內，甚至更佳在 $\leq$ 約30秒內，且最佳在5至30秒內。

打開模以便可將經模製之鏡片自模中移除可以本質上已知之方式進行。

可使經模製之隱形眼鏡經受鏡片萃取(extraction)以移除未聚合之乙烯系單體及大分子單體。萃取溶劑可為熟習此項技術者已知之任何

溶劑。合適之萃取溶劑之實例為上文所描述的用於製備單體混合物之彼等溶劑。在萃取之後，可使鏡片在水或濕潤劑(例如，親水性聚合物)之水溶液中水合。

經模製之隱形眼鏡可進一步經受其他處理，諸如表面處理(例如，電漿處理、化學處理、親水性單體或大分子單體至鏡片表面上之接枝、逐層塗布等)；用封裝溶液封裝於鏡片封裝中，該封裝溶液可含有約0.005重量%至約5重量%之濕潤劑(例如，上文所描述之親水性聚合物)及/或黏度增強劑(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)；滅菌；及其類似者。

較佳表面處理為諸如美國專利第6,451,871號、第6,719,929號、第6,793,973號、第6,811,805號、第6,896,926號(其全文以引用的方式併入本文中)中所描述之彼等塗布之LbL塗布及電漿處理。較佳電漿處理為將離子化氣體施加至物品表面之彼等製程，如在美國專利第4,312,575號及第4,632,844號(其全文以引用的方式併入本文中)中所描述。

本發明之隱形眼鏡具有較佳至少約40巴勒、更佳至少約60巴勒、甚至更佳至少約80巴勒之透氧性。根據本發明，透氧性為根據實例中所描述之程序之視(當測試具有約100微米之厚度之樣本時直接所量測到)透氧性。

本發明之隱形眼鏡具有約2.0 Mpa或小於2.0 Mpa、較佳約1.5 Mpa或小於1.5 Mpa、更佳約1.2或小於1.2、甚至更佳約0.4 Mpa至約1.0 Mpa之彈性模數。

本發明之隱形眼鏡進一步具有較佳至少約 1.5×10^{-6} mm²/min、更佳至少約 2.6×10^{-6} mm²/min、甚至更佳至少約 6.4×10^{-6} mm²/min之離子流擴散係數D。

本發明之隱形眼鏡當完全水合時進一步具有較佳約15重量%至約70重量%、更佳約20重量%至約50重量%之水含量。可根據如US5,849,811(其全文以引用的方式併入本文中)中所揭示之Bulk技術來量測聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之水含量。

在另一態樣中，本發明提供一種適合於根據基於光化輻射之空間限制的固化方法製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的形成鏡片之組合物。該形成鏡片之組合物包含至少一種親水性乙烯系單體、選自由含矽氧烷丙烯酸酯、含矽氧烷丙烯醯胺、含矽氧烷甲基丙烯醯胺及其混合物組成之群的至少一種含矽氧烷乙烯系單體、至少一種聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體，及約0.05重量%至約1.5重量%之光引發劑，其限制條件為：形成鏡片之組合物中的所有甲基丙烯酸酯單體之總量小於約10重量%且足夠低以使形成鏡片之組合物具有能夠在小於約100秒之時段內藉由具有約 4.1 mW/cm^2 之UV-強度之UV光固化的特徵。

在較佳實施例中，含矽氧烷乙烯系單體為含矽氧烷丙烯醯胺、含矽氧烷甲基丙烯醯胺或其混合物。

在更佳實施例中，含矽氧烷乙烯系單體為含矽氧烷丙烯醯胺。

上文所描述的本發明之單體混合物之所有各種實施例可用於本發明之此態樣中。

在另一態樣中，本發明提供一種藉由本發明之方法獲得的聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。

上文所描述的本發明之模、單體混合物及輻射之空間限制及隱形眼鏡的所有各種實施例可用於本發明之此態樣中。

先前揭示內容將使得一般熟習此項技術者能夠實踐本發明。為了使得讀者能夠更好地理解本發明之特定實施例及優點，建議參考以下非限制性實例。然而，以下實例不應被理解為限制本發明之範疇。

實例1

透氧性量測

根據類似於美國專利第 5,760,100 號中及 Winterton 等人之文章 (H.D. Cavanagh 編輯之 The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, Raven 出版社: 紐約 1988, 第 273-280 頁) 中所描述之技術的技術測定鏡片之透氧性及鏡片材料之透氧率, 該兩專利之全文以引用的方式併入本文中。在 34°C 下在濕單元 (wet cell) (亦即, 氣流維持在約 100% 相對濕度) 中使用 Dk1000 器具 (自 GA 之 Norcross 之 Applied Design and Development 公司購得) 或類似分析器具量測氧氣通量 (J)。使具有已知百分比之氧氣 (例如, 21%) 之氣流以約 10 至 20 cm³/min 之速率穿過鏡片之一側, 同時使氮氣流以約 10 至 20 cm³/min 之速率穿過鏡片之相對側。在量測之前使樣本在測試介質 (亦即, 生理食鹽水或蒸餾水) 中在規定之測試溫度下平衡至少 30 分鐘但不大於 45 分鐘。在量測之前使用作上覆層之任何測試介質在規定之測試溫度下平衡至少 30 分鐘但不大於 45 分鐘。將攪動馬達之速度設定至 1200±50 rpm, 對應於步進馬達控制器上的 400±15 之指示設定。量測環繞系統之大氣壓力 P_{量測}。藉由用 Mitotoya 測微計 VL-50 或類似器具量測約 10 個位置及將該等量測值平均來確定經暴露以用於測試之區域中的鏡片之厚度 (t)。使用 DK1000 器具量測氮氣流中之氧氣濃度 (亦即, 通過鏡片擴散之氧氣)。自下式確定鏡片材料之視透氧性 Dk_{app}:

$$Dk_{app} = Jt / (P_{\text{氧氣}})$$

其中 J = 氧氣通量 [微升 O₂/cm²-分鐘]

$$P_{\text{氧氣}} = (P_{\text{量測}} - P_{\text{水蒸汽}}) = (\text{氣流中之 O}_2\%) [\text{mm Hg}] = \text{氣流中之氧氣分壓}$$

$$P_{\text{量測}} = \text{大氣壓力 (mm Hg)}$$

$$P_{\text{水蒸汽}} = 34^\circ\text{C 下之 } 0 \text{ mm Hg (在乾單元中) (mm Hg)}$$

$$P_{\text{水蒸汽}} = 34^\circ\text{C 下之 } 40 \text{ mm Hg (在濕單元中) (mm Hg)}$$

$$t = \text{暴露之測試區域上的鏡片之平均厚度 (mm)}$$

Dk_{app} 以巴勒為單位來表示。

可藉由將透氧性(Dk_{app})除以鏡片之平均厚度(t)來計算材料之透氧率(Dk/t)。

離子滲透性量測

根據美國專利第5,760,100號(其全文以引用的方式併入本文中)中所描述之程序量測鏡片之離子滲透性。以下實例中所報告之離子滲透性之值為關於鏡片材料(Alsacon作為參考材料)之相對離子流擴散係數($D/D_{參考}$)。Alsacon具有 $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{min}$ 之離子流擴散係數。

水接觸角(WCA)量測

用來自德國之Krüss GmbH之DSA 10液滴形狀分析系統用純水(Fluka，在 20°C 下表面張力為 72.5 mN/m)藉由停滴法執行水接觸角(WCA)量測。出於量測目的，用鑷子將隱形眼鏡自儲存溶液中取出且藉由輕抖移除過量儲存溶液。將隱形眼鏡置放於鏡片模之凸部分上且用乾燥且乾淨之布輕輕吸乾。接著將水滴(大致 $1 \mu\text{l}$)投於鏡片頂點上，且監視接觸角隨著此水滴之時間之改變($\text{WCA}(t)$ ，圓擬合模式)。藉由外推曲線 $\text{WCA}(t)$ 至 $t=0$ 來計算WCA。

摺疊標記測定

開發隱形眼鏡光學品質分析器(CLOQA)以基於傅科刀口測試(Foucault knife-edge test)之原理測定由於表面變形及隱形眼鏡中之其他缺陷引起之光學失真。熟習此項技術者理解如何選擇、對準及配置各種光學元件以產生準直光，照明隱形眼鏡，且用裝置(例如，CCD相機)擷取影像。該測試包括用近準直之光照明隱形眼鏡，接近焦點置放傅科刀口，移動刀口以阻擋大部分經聚焦之光，及用裝置(例如，在傅科刀口之後之CCD相機)擷取隱形眼鏡之影像。在隱形眼鏡中不存在光學失真之情況下，穿過隱形眼鏡之所有光線聚焦於刀口處且大部分經充分聚焦之光將被阻斷。對於不具有聚焦功能之光學區外

部之區域，刀口將阻斷來自鏡片之一半之光以使得鏡片之一半黑暗，而另一半看起來明亮。若隱形眼鏡在其光學區中不具有光學失真，則整個光學區將視光被刀口阻擋之程度而均勻地黑暗或明亮。在隱形眼鏡上存在光學失真之情況下，穿過該等區域之光大體上不會落入主聚焦中且可能或者被刀口阻擋(看上去黑暗)或者自由地穿過(看上去明亮)。對比度等級不僅視失真之幅度而定，而且視刀口之精密位置而定。有缺陷之區域表現為CLOQA影像中之對比度特徵。使用CLOQA之刀口測試經設計為用於光學區中之光學失真之定性測試裝置。

如下來執行摺疊標記研究。在此研究中使用三個熱壓處理過的及/或未經熱壓處理之隱形眼鏡。首先，用CLOQA拍攝隱形眼鏡之影像。第二，用手指將每一鏡片摺疊兩次(產生兩個垂直摺疊線)且接著立即用CLOQA拍攝其影像。第三，在摺疊之後約15分鐘用CLOQA拍攝每一隱形眼鏡之影像。獲得三種類型之CLOQA影像：原始影像(亦即，不具有摺疊)、緊接於摺疊之後之影像，及摺疊之後約15分鐘之影像。摺疊標記研究使得可判定摺疊線隨著時間而改變之外觀。

實例2

具有末端丙烯醯胺基之聚矽氧烷乙烯系大分子單體I之製備

在4-L燒杯中，將24.13 g之 Na_2CO_3 及80 g之 NaCl 溶解於1.52 kg之去離子水中。在單獨4-L燒杯中，將700 g之雙-3-胺基丙基-聚二甲基矽氧烷(Shin-Etsu，MW約11500)溶解於1000 g之己烷中。4-L反應器裝備有具有渦輪攪拌器之頂置式攪動及具有微型流量控制器之250-mL加料漏斗。接著將兩個溶液裝填至反應器，且藉由用力攪拌將其混合15分鐘以產生乳液。將14.5 g之丙烯醯氯溶解於100 mL之己烷中且將其裝填至加料漏斗。在用力攪拌下經1小時將丙烯醯氯溶液逐滴添加至乳液。在完成添加後將乳液攪動30分鐘且接著停止攪拌並允許進行相分離隔夜。傾析水相且用溶解於水中之2.0 kg之2.5% NaCl 的混

合物將有機相洗滌兩次。接著將有機相經硫酸鎂乾燥，過濾至1.0 μm 排除，且濃縮於旋轉蒸發器上。藉由高真空乾燥使所得油進一步純化至恆定重量。藉由滴定法對所得產物進行分析揭示0.175毫當量/公克 (mEq/g)之C=C雙鍵。

具有末端丙烯醯胺基之聚矽氧烷乙烯系大分子單體II之製備

在4-L燒杯中，將61.73 g之 Na_2CO_3 及80 g之 NaCl 溶解於1.52 kg之去離子水中。在單獨4-L燒杯中，將700 g之雙-3-胺基丙基-聚二甲基矽氧烷(Shin-Etsu，MW約4500)溶解於1000 g之己烷中。4-L反應器裝備有具有渦輪攪拌器之頂置式攪動及具有微型流量控制器之250-mL加料漏斗。接著將兩個溶液裝填至反應器，且藉由用力攪拌將其混合15分鐘以產生乳液。將36.6 g之丙烯醯氯溶解於100 mL之己烷中且將其裝填至加料漏斗。在用力攪拌下經1小時將丙烯醯氯溶液逐滴添加至乳液。在完成添加後將乳液攪動30分鐘且接著停止攪拌並允許進行相分離隔夜。傾析水相且用溶解於水中之2.0 kg之2.5% NaCl 的混合物將有機相洗滌兩次。接著將有機相經硫酸鎂乾燥，過濾至1.0 μm 排除，且濃縮於旋轉蒸發器上。藉由高真空乾燥使所得油進一步純化至恆定重量。藉由滴定法對所得產物進行分析揭示0.435 mEq/g之C=C雙鍵。

具有末端丙烯醯胺基之聚矽氧烷乙烯系大分子單體III之製備

在4-L燒杯中，將24.13 g之 Na_2CO_3 及80 g之 NaCl 溶解於1.52 kg之去離子水中。在單獨4-L燒杯中，將700 g之雙-3-胺基丙基-聚二甲基矽氧烷(Shin-Etsu，MW約11500)溶解於1000 g之己烷中。4-L反應器裝備有具有渦輪攪拌器之頂置式攪動及具有微型流量控制器之250-mL加料漏斗。接著將兩個溶液裝填至反應器，且藉由用力攪拌將其混合15分鐘以產生乳液。將14.5 g之丙烯醯氯溶解於100 mL之己烷中且將其裝填至加料漏斗。在用力攪拌下經1小時將丙烯醯氯溶液逐滴

添加至乳液。在完成添加後將乳液攪動30分鐘且接著停止攪拌並允許進行相分離隔夜。傾析水相且用溶解於水中之2.0 kg之2.5% NaCl的混合物將有機相洗滌兩次。接著將有機相經硫酸鎂乾燥，過濾至1.0 μm 排除，且濃縮於旋轉蒸發器上。藉由高真空乾燥使所得油進一步純化至恆定重量。藉由滴定法對所得產物進行分析揭示0.175 mEq/g之C.dbd.C雙鍵。

具有末端丙烯醯胺基之聚矽氧烷乙烯系大分子單體IV之製備

在4-L燒杯中，將61.73 g之 Na_2CO_3 及80 g之NaCl溶解於1.52 kg之去離子水中。在單獨4-L燒杯中，將700 g之雙-3-胺基丙基-聚二甲基矽氧烷(Shin-Etsu, MW約4500)溶解於1000 g之己烷中。4-L反應器裝備有具有渦輪攪拌器之頂置式攪動及具有微型流量控制器之250-mL加料漏斗。接著將兩個溶液裝填至反應器，且藉由用力攪拌將其混合15分鐘以產生乳液。將36.6 g之丙烯醯氯溶解於100 mL之己烷中且將其裝填至加料漏斗。在用力攪拌下經1小時將丙烯醯氯溶液逐滴添加至乳液。在完成添加後將乳液攪動30分鐘且接著停止攪拌並允許進行相分離隔夜。傾析水相且用溶解於水中之2.0 kg之2.5% NaCl的混合物將有機相洗滌兩次。接著將有機相經硫酸鎂乾燥，過濾至1.0 μm 排除，且濃縮於旋轉蒸發器上。藉由高真空乾燥使所得油進一步純化至恆定重量。藉由滴定法對所得產物進行分析揭示0.435 mEq/g之C=C雙鍵。

實例3

具有末端甲基丙烯酸酯基之鏈增長聚二甲基矽氧烷乙烯系大分子單體(CE-PDMS大分子單體)之製備

在第一步驟中，藉由在存在0.063 g之二月桂酸二丁基錫(DBTDL)之情況下使49.85 g之 α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷與11.1 g之異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)在150 g之無水甲基乙基酮

(MEK)中反應而用異佛爾酮二異氰酸酯來封端 α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷($M_n=2000$, Shin-Etsu, KF-6001a)。在 40°C 下將該反應保持4.5小時，形成IPDI-PDMS-IPDI。在第二步驟中，將164.8 g之 α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷($M_n=3000$, Shin-Etsu, KF-6002)與50 g之無水MEK之混合物逐滴添加至已添加有額外0.063 g之DBTDL之IPDI-PDMS-IPDI溶液。在 40°C 下將該反應器保持4.5小時，形成HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH。接著在減壓下移除MEK。在第三步驟中，在第三步驟中藉由添加7.77 g之甲基丙烯酸異氰酸乙基酯(IEM)及額外0.063 g之DBTDL而用甲基丙烯酸乙基封端末端羥基，形成IEM-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-IEM。

具有末端甲基丙烯酸酯基之CE-PDMS大分子單體之替代製備

將240.43 g之KF-6001添加至裝備有攪動、溫度計、低溫恆溫器、滴液漏斗及氮氣/真空入口配接器之1-L反應器中，且接著藉由施加高真空(2×10^{-2} 毫巴)進行乾燥。接著，在無水氮氣之氛圍下，接著將320 g之經蒸餾之MEK添加至反應器中且充分地攪動混合物。將0.235 g之DBTDL添加至反應器。在將反應器溫至 45°C 之後，在適度攪動下經由加料漏斗經10分鐘將45.86 g之IPDI添加至反應器。在 60°C 下將反應保持2小時。接著添加溶解於452 g之經蒸餾MEK中的630 g之KF-6002且進行攪動，直至形成均勻溶液為止。添加0.235 g之DBTDL，且在無水氮氣層下將反應器保持在 55°C 隔夜。第二天，藉由驟餾移除MEK。使反應器冷卻且接著將22.7 g之IEM裝填至反應器，繼之裝填0.235 g之DBTDL。3小時之後，又添加3.3 g之IEM且允許反應隔夜進行。接下來的一天，使反應混合物冷卻至 18°C 以獲得CE-PDMS大分子單體。

實例4

鏡片調配物之製備

藉由將在實例3中所製備之CE-PDMS大分子單體及如表1中所列之其他組份溶解於1-丙醇中來製備三種鏡片調配物。

表1

組份	組合物(重量%)		
	調配物I	調配物II	調配物III
CE-PDMS	33.0	33.0	33.0
參-甲基丙烯酸酯	17.0	-	-
參-甲基丙烯醯胺	-	17.0	-
參-丙烯醯胺	-	-	17.0
DMA	24.0	24.0	24.0
L-PEG 2000	0.5	0.5	0.5
Darocur 1173	1.0	1.0	1.0
1-丙醇	24.5	24.5	24.5

參-甲基丙烯酸酯：參(三甲基矽烷基氧基)矽烷基丙基甲基丙烯酸酯

參-甲基丙烯醯胺：N-[參(三甲基矽烷基氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺

參-丙烯醯胺：N-[參(三甲基矽烷基氧基)-矽烷基丙基]丙烯醯胺

DMA：N,N-二甲基丙烯醯胺

L-PEG 2000：N-(羧基-甲氧基聚乙二醇-2000)-1,2-二硬脂醯-sn-甘油-3-磷酸基乙醇胺，鈉鹽)

DC 1173：Darocur 1173

鏡片調配物之固化時間之研究

UV源為由Hamamatsu K.K.製造之Hamamatsu UV燈。將來自光源之光向下傳送至光導且通過由Dünnschicht Technik GmbH(德國)製造之330 nm截止濾波器，然後使其照射於兩個石英顯微鏡載波片(microscope slide)之間所含有之樣本上。用由ESE GmbH/德國製造之ESE輻射計來量測穿過光學配置之光強度。

表2展示藉由用參甲基丙烯醯胺替換參甲基丙烯酸酯而獲得的固

化時間之48%之減少及藉由用參丙烯醯胺替換參甲基丙烯酸酯而獲得的固化時間之78%之減少。

表2

調配物編號	UV-強度(mW/cm ²)	照射時間(s)	模數G'(KPa)*
I	4.1	110.0	41.0
II	4.1	57.0	80.0
III	4.0	24.0	110.

* G'為儲存模數且為變形後儲存於聚合物中之能量之量度。其在固化溶劑中進行量測。

實例5

藉由在可再用模中自實例4中所製備之調配物III鑄模而製備鏡片，該可再用模類似於美國專利第7,384,590號及第7,387,759號(圖1至圖6)中之圖1至圖6中所展示的模。該模包含由CaF₂製成之凹半模及由PMMA製成之凸半模。UV照射源為強度為約4 mW/cm²之具有WG335+TM297截止濾波器之Hamamatsu燈。用UV照射照射模中之鏡片調配物歷時約25秒。用異丙醇萃取所得之鏡片，在水中進行沖洗，浸漬於聚丙烯酸之丙醇溶液中，且在水中進行水合。判定所獲得之鏡片具有以下性質：相對於Alsacon鏡片材料之約8.0至約9.0之離子滲透性；約90至100之視Dk(單點)；約30%至約33%之水含量；及約0.60 MPa至約0.65 MPa之彈性模數。

實例6

具有末端甲基丙烯酸酯基之含聚矽氧乙烯系大分子單體的合成

根據美國專利第5,760,100號中所描述之程序製備大分子單體以用於製備大分子單體B(實例B1至B14)。

將具有1030 g/mol之平均分子量且含有1.96 meq/g之羥基(根據端基滴定法)的51.5 g(50 mmol)之全氟聚醚Fomblin® ZDOL(來自Milan之

Ausimont S.p.A) 連同 50 mg 之二月桂酸二丁基錫一起引入三頸燒瓶中。藉由攪動將燒瓶內含物抽空至約 20 毫巴且隨後用氬氣進行減壓。將此操作重複兩次。隨後在氬氣之逆流下添加保持在氬氣下的 22.2 g (0.1 mol) 的新近蒸餾過之異佛爾酮二異氰酸酯。藉由用水浴冷卻而使燒瓶中之溫度保持低於 30°C。在於室溫下攪動隔夜之後，完成反應。異氰酸酯滴定法給出 1.40 meq/g (理論值：1.35 meq/g) 之 NCO 含量。

將具有 2000 g/mol 之平均分子量的 202 g 之 α,ω -羥基丙基封端之聚二甲基矽氧烷 KF-6001 (來自 Shin-Etsu) (根據滴定法 1.00 meq/g 之羥基) 引入燒瓶中。將燒瓶內含物抽空至大致 0.1 毫巴且用氬氣進行減壓。將此操作重複兩次。將經脫氣之矽氧烷溶解於保持在氬氣下的 202 ml 的新近蒸餾過之甲苯中，且添加 100 mg 之二月桂酸二丁基錫 (DBTDL)。在完成溶液之均質化之後，在氬氣下添加與異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 反應之所有全氟聚醚。在於室溫下攪動隔夜之後，完成反應。在高真空下於室溫下汽提溶劑。微量滴定法展示 0.36 meq/g 之羥基 (理論值 0.37 meq/g)。

在氬氣下將 13.78 g (88.9 mmol) 之甲基丙烯酸 2-異氰酸乙基酯 (IEM) 添加至 247 g 之 α,ω -羥基丙基封端之聚矽氧烷-全氟聚醚-聚矽氧烷三嵌段共聚物 (化學計量平均之三嵌段共聚物，但其他嵌段長度亦存在)。在室溫下攪動混合物歷時三天。微量滴定法接著不再展示任何異氰酸酯基 (偵測極限 0.01 meq/g)。發現 0.34 meq/g 之甲基丙烯醯基 (理論值 0.34 meq/g)。

以此方式製備之大分子單體具有兩個末端甲基丙烯酸酯基，其完全無色且透明。可在不存在光之情況下在室溫下將其儲存於空氣中歷時幾個月，而分子量無任何改變。

形成鏡片之材料之製備

將上文所製備的具有兩個末端甲基丙烯酸酯基之含矽氧烷大分子單體用於製備兩種形成鏡片之材料。調配物1包含25.92%之含矽氧烷大分子單體、19.25%之TRIS(3-參(三甲基-矽烷氧基)矽烷基丙基甲基丙烯酸酯)、28.88%之DMA(N,N-二甲基丙烯醯胺)、24.95%之變性乙醇，及1.0%之2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(Darocure[®] 1173)。調配物2包含25.92%之含矽氧烷大分子單體、19.25%之TRIS-Am(N-[參(三甲基矽烷氧基)-矽烷基丙基]丙烯醯胺)、28.88%之DMA、24.95%之變性乙醇，及1.0%之Darocure[®] 1173。

鏡片之製備

將聚丙烯鏡片模之凹部分填滿如上文所製備的約75微升的形成鏡片之材料，且用聚丙烯鏡片模之凸部分(基線模)閉合該等模。藉由將閉合之模在裝備有Phillips燈(40瓦特，F405)之UV固化盒中固化約2小時來獲得隱形眼鏡，該等Phillips燈具有約3.61 mW/cm²之頂光強度及約3.54 mW/cm²之底光強度。如實例1中所描述量測鏡片之透氧性(Dk)及離子滲透性(IP)。鏡片之性質報告於表3中。

表3

調配物編號	H ₂ O (以重量計)	Dk	IP	斷裂伸長率	彈性模數(MPa)
1	31.5%	66	5.4	240%	0.89
2	35.0%	49	8.1	220%	1.19

實例7

藉由將在實例3中所製備之CE-PDMS大分子單體、DMA、TRIS-AM、可聚合UV吸收劑(Norbloc，(2-(2'羥基-5'甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑))、光引發劑及如表4中所列之其他組份溶解於1-己醇中來製備各種調配物。在視覺上檢查調配物以確保組份經充分混合。若組份不混合(混濁等)，則將調配物加熱至40℃，直至調配物變

得透明且混合為止。製備對照調配物，其不包含 Norbloc，而包含 0.5% 之 Darocur 1173、33% 之 CE-PDMS、17% 之 TRIS-AM、24% 之 DMA 及 24.5% 之 1-己醇。

表4

調配物	Norbloc	引發劑	參-甲基丙 烯醯胺	DMA	1-己醇	CE PDMS
74-1	1.28%	0.99%之Irgacure 369	16.8%	23.7%	24.7%	32.6%
74-4	1.28%	0.99%之Irgacure 379	16.8%	23.7%	24.7%	32.6%
74-7	1.28%	0.99%之Irgacure OXE01	16.8%	23.7%	24.7%	32.6%
86-1*	1.28%	0.99%之Irgacure 369	20.2%	22.7%	22.7%	31.1%

* 調配物含有1%之L-PEG2000作為脫模劑。

使用Hamamatsu燈量測光-流變資料，Hamamatsu燈具有正好置放於樣本之前的330 nm高通截止濾波器、376 nm高通截止濾波器或330 nm高通截止濾波器與395 nm高通截止濾波器之堆疊。藉由具有用於樣本之SED005感測器之IL1700 UV-偵測器(其使用376 nm或395 nm截止濾波器)量測強度。對於對照調配物，使用具有297 nm截止濾波器之ESE偵測器量測強度，接著將330 nm濾波器置放於樣本之前以用於使調配物固化。藉由光流變量測到之固化時間之實例提供於表5中。

表5

調配物	截止濾波器(nm)	燈強度(mW/cm ²)	照射時間(s)	G' (kPa)
74-1	376	17.7	75	97
74-4	376	17.7	80	90
74-7	376	17.7	95	100
86-1	376	17.7	90	95
86-1	395	4.2	150	93
對照	330	4.07	82	80

藉由在可再用模中鑄模來製備來自調配物86-1之鏡片。該模包含由玻璃製成之凹半模及由石英製成之凸半模。UV照射源為強度為約 4.2 mW/cm²(如藉由 IL1700 偵測器量測)之具有 WG335+TM297+TM330+TM395 nm截止濾波器之Hamamatsu燈。照射

模中之鏡片調配物歷時約150秒。用異丙醇萃取所得之鏡片，在水中進行沖洗，浸漬於聚丙烯酸之丙醇溶液中，且在水中進行水合。在磷酸鹽緩衝生理食鹽水(PBS)中量測鏡片之UV/Vis光譜。此鏡片具有分別在3.2之UVA範圍及0.11之UVB範圍中的平均%T。此等值良好地在UVA範圍中之<10%透射率及UVB範圍中之<1%透射率的要求內。

除上述UV/Vis光譜之外，亦測試鏡片性質。結果展示於表6中。

表6

調配物	模數(MPa)	平均%EtB*	IP	視Dk	H ₂ O(%)
86-1	0.51	390	5.8+/-0.7	91+/-2	30.2
對照	0.64	240	4.1	82	32.5

* EtB=斷裂伸長率

實例8

藉由將在實例3中所製備之CE-PDMS大分子單體、DMA、TRIS-AM、可聚合UV吸收劑(Norbloc，(2-(2'羟基-5'甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑))、光引發劑及如表7中所列之其他組份溶解於1-丙醇中來製備各種調配物。

表7

調配物	Norbloc	LPEG 2000	引發劑	溶劑	TRIS-AM	DMA	CE PDMS	CuP
56-2	0.79%	0.5%	0.99% 之 Irgacure 369	23.3%之 1-壬醇	20.3%	22.8%	31.3%	-
85-1	1.28%	0.49%	0.99% 之 TPO	23.1%之 1-丙醇	20.2%	22.7%	31.1%	0.1%
08-1	0.99%	0.5%	0.99% 之 TPO	23.3%之 1-丙醇	20.3%	22.8%	31.2%	0.1%

TPO=氧化2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷；CuP=銅(II)酞菁

使用Hamamatsu燈量測光-流變資料，Hamamatsu燈具有正好置放於樣本之前的380 nm高通截止濾波器或330 nm高通截止濾波器與388 nm高通截止濾波器之堆疊或330 nm高通截止濾波器與395 nm高通截

止濾波器之堆疊。藉由使用來自國際光(International light)之SED005感測器之IL1700偵測器來量測強度。藉由光流變量測到之固化時間之實例提供於表8中。

表8

調配物	截止濾波器(nm)	燈強度(mW/cm ²)	照射時間(s)	G' (kPa)
56-2	330 & 395	4	48	116
85-1	330 & 388	6	14	97
08-1	380	19	12	73

使用實例6中所描述之可再用模由調配物85-1製造鏡片。330 nm截止濾波器與388 nm截止濾波器之堆疊在光源與模之間。在6.1 mW/cm²之強度下將調配物固化27秒。在MEK(甲基乙基酮)中萃取鏡片歷時324秒，將其浸漬於0.1%之DMPC(1,2-二肉豆蔻醯基-sn-甘油-3-磷酸膽鹼)溶液中歷時總共100秒，接著藉由浸漬於聚丙烯酸(PAA)之異丙醇溶液(0.1重量%，pH 2.5)中而塗布PAA且進行熱壓處理。在磷酸鹽緩衝生理食鹽水(PBS)中量測鏡片之UV/Vis光譜。此鏡片具有分別在3.2之UVA範圍及0.06之UVB範圍中的平均%T。此等值良好地在UVA範圍中之<10%透射率及UVB範圍中之<1%透射率的要求內。

除上述UV/Vis光譜之外，亦測試鏡片性質。結果展示於表9中。

表9

調配物	模數(MPa)	平均%EtB*	IP	視Dk	H ₂ O(%)
85-1	0.58	330	7.0+/-0.5	92+/-15	33.0

* EtB=斷裂伸長率

【圖式簡單說明】

無

【符號說明】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無 元 件 符 號 說 明)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

適合製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的形成鏡片組合物

LENS-FORMING COMPOSITION SUITABLE FOR MAKING
SILICONE HYDROGEL CONTACT LENSES

【技術領域】

本發明係關於一種製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之方法，詳言之，係關於一種在光化輻射之空間限制下製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之方法。另外，本發明係關於根據本發明之方法製得之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。

【先前技術】

近年來，軟聚矽氧水凝膠隱形眼鏡由於其高透氧性及舒適性而變得愈來愈流行。然而，所有可購得之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡均係根據習知鑄模技術加以製造，習知鑄模技術包括拋棄式塑膠模及在存在或不存在大分子單體之情況下的單體之混合物的使用。然而，因為在塑膠模之注模期間，可能由於生產過程中之波動(溫度、壓力、材料性質)而發生模之尺寸之波動，且亦因為所得模在注模之後可能經歷不均勻收縮，所以拋棄式塑膠模固有地具有不可避免之尺寸變化。模之此等尺寸改變可能會導致待製得之隱形眼鏡之參數(峰值折射率、直徑、基本曲線、中央厚度等)的波動且導致複製複透鏡(complex lens)設計中之低逼真度。

在習知鑄模技術中所遭遇到之該等缺點可藉由使用所謂的光束技術(Lightstream Technology)TM(CIBA Vision)來克服，如在美國專利第5,508,317號、第5,789,464號、第5,849,810號及第6,800,225號中所

**公告本**

發明摘要

※ 申請案號：104123506

※ 申請日：98年6月16日

※IPC 分類：

B29D 11/00 (2006.01)**G02B 1/04** (2006.01)**G02C 7/04** (2006.01)**C08F 265/04** (2006.01)**C08F 265/10** (2006.01)**C08F 283/12** (2006.01)**C08F 290/00** (2006.01)**C08G 77/442** (2006.01)**【發明名稱】**

適合製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的形成鏡片組合物

LENS-FORMING COMPOSITION SUITABLE FOR MAKING
SILICONE HYDROGEL CONTACT LENSES**【中文】**

本發明提供一種基於 Lightstream 技術在小於約 100 秒之固化時間下自單體混合物製造聚矽氧水凝膠之方法。本發明亦係關於根據本發明之方法製得之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。

【英文】

The invention provide a method for making silicone hydrogel based on the Lightstream Technology from a monomer mixture with a curing time of less than about 100 seconds. The present invention is also related to silicone hydrogel contact lenses made according to methods of the invention.

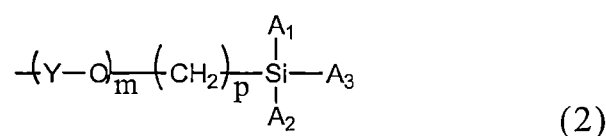
申請專利範圍

1. 一種適合根據基於光化輻射之空間限制的固化方法製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的形成鏡片組合物，其包含：

- (1) 10重量%至50重量%之至少一種親水性醯胺型乙烯系單體；
- (2) 10重量%至40重量%之具式(1)之含矽氧烷甲基丙烯醯胺



其中R為H或CH₃，R₃及R₄彼此獨立為H、C₁-C₆烷基或式(2)之單價基團：

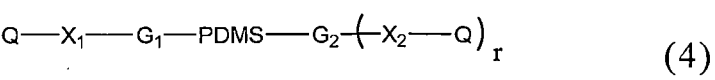


其中Y為C₁-C₆伸烷基二價基團或含有一或多個羥基之C₁-C₆伸烷基二價基團，m為0至5之整數，p為1至6之整數，且A₁、A₂及A₃彼此獨立為C₁-C₆烷基、苯基、苄基或式(3)之基團：



其中B₁、B₂及B₃彼此獨立為C₁-C₆烷基、苯基或苄基，其限制條件為：R₃及R₄中之至少一者為式(2)之基團，且其限制條件為：A₁、A₂及A₃中之至少兩者為式(3)之基團；

- (3) 10重量%至40重量%之具式(4)之含聚矽氧烷乙烯系大分子單體



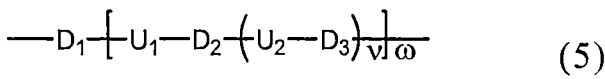
其中

r為1之整數；

G₁及G₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₀伸烷基二價基團、二價基團 $-(alk'-O)_q-alk-$ ，其中q為1至5之整數且alk及alk'彼此獨立為C₁-C₆伸烷基二價基團或二價基團-R'₁-X₄-E-X₅-R'₂-，其中R'₁及R'₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₀伸烷基二價基團或如上文所定義之二價基團 $-(alk'-O)_q-alk-$ ，X₄及X₅彼此獨立為選自由下列所組成之群之鍵聯基：
 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\overset{R'}{\parallel}}N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}-O-$ 、 $-S-\overset{O}{\parallel}-NH-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}-O-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}-O-$ 、-S-及 $-HN-\overset{O}{\parallel}-S-$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基，E為烷基二基、環烷基二基、烷基環烷基二基、烷基芳基二基或可在主鏈中具有醚、硫或胺鍵的具有高達40個碳原子之芳基二基；

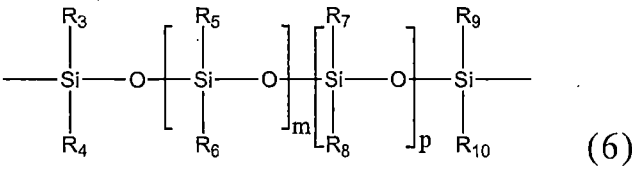
X₁及X₂彼此獨立為選自由以下所組成之群之鍵聯基：直接鍵、-O-、 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\overset{R'}{\parallel}}N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}-O-$ 、 $-S-\overset{O}{\parallel}-NH-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}-O-$ 、 $-\overset{O}{\parallel}-O-$ 、-S-及 $-HN-\overset{O}{\parallel}-S-$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基；

PDMS為式(5)之聚矽氧烷二價基團：



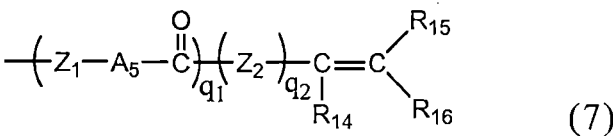
其中ν為0或1，ω為0至5之整數，U₁及U₂彼此獨立表示如上文所定義之二價基團-R'₁-X₄-E-X₅-R'₂-或如上文所定義之二價基團 $-(alk'-O)_q-alk-$ ，D₁、D₂及D₃彼此獨立為選自由以下所組成之群之二價基團：-(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂-，其中t

為3至40之整數； $-\text{CF}_2-(\text{OCF}_2)_a-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_b-\text{OCF}_2-$ ，其中a及b彼此獨立為0至10之整數，其限制條件為：a+b為10至30之範圍內之數目；及式(6)之二價基團：



其中R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉及R₁₀彼此獨立為C₁-C₈-烷基、經C₁-C₄烷基取代或經C₁-C₄-烷氧基取代之苯基、氟基(C₁-C₁₈-烷基)、氰基(C₁-C₁₂-烷基)、-alk-(OCH₂CH₂)_n-OR₁₁，其中alk為C₁-C₆-伸烷基二價基團，R₁₁為C₁-C₆烷基且n為1至10之整數，m及p彼此獨立為2至698之整數且(m+p)為5至700，其限制條件為：D₁、D₂及D₃中之至少一者係藉由式(6)表示；且

Q為式(7)之烯系不飽和基團：



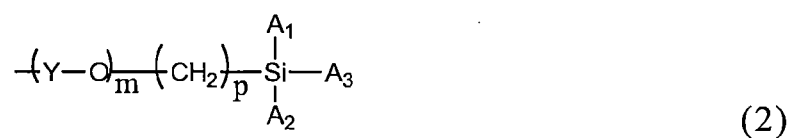
- (4) 其中Z₁及Z₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、基團-(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂-，其中d為1至10之整數、未經取代之伸苯基二價基團、經C₁-C₄烷基取代或經C₁-C₄烷氧基取代之伸苯基二價基團或C₇-C₁₂伸芳烷基二價基團；A₅為-O-或 $\text{---}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{---}$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基；q₁及q₂彼此獨立為0或1之整數；R₁₄為氫、C₁-C₄烷基或鹵素；R₁₅及R₁₆彼此獨立為氫、C₁-C₄烷基、苯基、羧基、鹵素或基團 $\text{---}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{---X}_3\text{---R}_{17}$ ，其中X₃

為-O-、如上文所定義之 $\text{—}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{—}$ 或-S-且 R_{17} 為 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基、羧烷基、胺基烷基、烷基胺基烷基或二烷基胺基烷基；0.1重量%至1.3重量%之光引發劑；及

- (5) 0至5重量%之可聚合UV吸收劑或可聚合潛在UV吸收劑，其條件為：組份(1)至(5)及任何額外組份合計達100重量%，其中若一或多個甲基丙烯酸酯單體存在於單體混合物中，該甲基丙烯酸酯單體之總量係小於約5重量%，且其中該形成鏡片之組合物具有固化時間小於約30秒之時段內藉由具有約 4.1 mW/cm^2 之UV-強度之UV光固化的特徵。

2. 如請求項1之形成鏡片組合物，於式(1)中，

R 為H或 CH_3 ， R_3 為H或 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基及 R_4 為式(2)之單價基團：



其中 Y 為 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 伸烷基二價基團或含有一或多個羥基之 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 伸烷基二價基團， m 為0至5之整數， p 為1至6之整數，且 A_1 、 A_2 及 A_3 彼此獨立為 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基、苯基、苄基或式(3)之基團：



其中 B_1 、 B_2 及 B_3 彼此獨立為 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基、苯基或苄基，其限制條件為： A_1 、 A_2 及 A_3 中之至少兩者為式(3)之基團。

3. 如請求項2之形成鏡片組合物，其中式(1)之 R_3 為H，其中式(2)之 A_1 及 A_2 為式(3)之基團



其中B₁、B₂及B₃彼此獨立為C₁-C₆烷基。

4. 如請求項2之形成鏡片組合物，其中式(1)之R₃為C₁-C₆烷基，其中式(2)之A₁及A₂為式(3)之基團



其中B₁、B₂及B₃彼此獨立為C₁-C₆烷基。

5. 如請求項1之形成鏡片組合物，其中該含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體係選自由以下所組成之群：N-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(三甲基矽烷氧基)-矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基丙基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基丙基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(二甲基-苯基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基苯基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(二甲基乙基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基乙基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基)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)甲基矽烷基)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)甲基矽烷基)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)甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯

胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺。

6. 如請求項1至5中任一項之形成鏡片組合物，其中該親水性醯胺型乙烯系單體係選自由以下所組成之群：2-丙烯醯胺基乙醇酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸或其鹽、氯化(3-丙烯醯胺基丙基)三甲基銨、3-丙烯醯基胺基-1-丙醇、N-(丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N-[3-(二甲胺基)丙基]甲基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-(羥基甲基)丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-異丙基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲基]丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮，及其混合物。
7. 如請求項6之形成鏡片組合物，其中該單體混合物包含式(4)之含聚矽氧烷乙烯系大分子單體，其中D₁、D₂及D₃彼此獨立為式(6)之二價基團。
8. 如請求項6之形成鏡片組合物，其中該單體混合物包含約0.2重量%至約5.0重量%之量的可聚合UV吸收劑或可聚合潛在UV吸收劑。
9. 如請求項8之形成鏡片組合物，其中該單體混合物包括包含苯并三唑部分及/或二苯甲酮部分之可聚合UV吸收劑。
10. 如請求項9之形成鏡片組合物，其中該光引發劑為氧化苺醯基磷光引發劑。
11. 如請求項8之形成鏡片組合物，其中該單體混合物包含可聚合潛在UV吸收劑。