



(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 I531597 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100125671

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08G77/388 (2006.01)

C08F8/30 (2006.01)

G02C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/30 美國

61/369,107

(71)申請人：諾華公司 (瑞士) NOVARTIS AG (CH)

瑞士

(72)發明人：山繆 紐頓 T SAMUEL, NEWTON T. (IN)；普魯特 約翰 達拉斯 PRUITT, JOHN DALLAS (US)；吳大慶 WU, DAQING (CN)；庫猶 西爾瑪 KUYU, SELMA (TR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2006/0197067A1

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

吸收 UV 之鏡片之製造方法

METHOD FOR MAKING UV-ABSORBING OPHTHALMIC LENSES

(57)摘要

本文描述一種吸收 UV 之隱形鏡片之具成本效益及時間效益之製造方法。相較於涉及使包含吸收 UV 之乙烯系單體之鏡片成型組合物共聚合之習知製造吸收 UV 隱形鏡片之方法，本發明方法涉及將具有第二反應官能基之 UV 吸收性化合物共價結合至其中及/或其上具有第一反應官能基之預形成隱形晶片。

Described herein is a cost-effective and time-efficient method for making UV-absorbing contact lenses. In contrast to the conventional method for making UV-absorbing contact lenses which involves copolymerizing a lens forming composition including a UV-absorbing vinylic monomer, a method of the invention involves covalent attachment of a UV-absorbing compound having a second reactive functional group to a preformed contact lens having a first reactive functional group therein and/or thereon.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100125671

C08G 77/388 (2006.01)

※申請日：100.7.20

C08F 8/30 (2006.01)

※IPC 分類：G02C 7/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

吸收UV之鏡片之製造方法

METHOD FOR MAKING UV-ABSORBING OPHTHALMIC LENSES

二、中文發明摘要：

本文描述一種吸收UV之隱形鏡片之具成本效益及時間效益之製造方法。相較於涉及使包含吸收UV之乙烯系單體之鏡片成型組合物共聚合之習知製造吸收UV隱形鏡片之方法，本發明方法涉及將具有第二反應官能基之UV吸收性化合物共價結合至其中及/或其上具有第一反應官能基之預形成隱形晶片。

三、英文發明摘要：

Described herein is a cost-effective and time-efficient method for making UV-absorbing contact lenses. In contrast to the conventional method for making UV-absorbing contact lenses which involves copolymerizing a lens forming composition including a UV-absorbing vinylic monomer, a method of the invention involves covalent attachment of a UV-absorbing compound having a second reactive functional group to a preformed contact lens having a first reactive functional group therein and/or thereon.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造可阻擋紫外(UV)輻射，並且因此在一定程度上保護眼睛免受UV輻射傷害之鏡片之方法。本發明亦提供根據本發明方法製造之吸收UV之鏡片。

【先前技術】

一般而言，隱形鏡片係藉由所謂之鑄造成型方法大量製造，該方法涉及在模具中，由熱或UV誘發包含乙烯系單體及/或乙烯系大分子單體之鏡片成型組合物進行基團聚合。一般以UV誘發之聚合方法為較佳，因為其加工循環比熱誘發之聚合方法短。於特定應用中，宜將UV吸收劑併入鏡片中。其中一種方法係使可聚合之UV吸收劑與其他鏡片成型乙烯系單體及/或大分子單體共聚，以使UV吸收劑共價結合至該共聚物。過去已知且已使用可共聚合之苯并三唑、二苯甲酮及三嗪UV吸收劑，其等包含共價連接至其等UV吸收性部分體之乙烯系不飽和基團。然而，有幾個與使用已知可聚合UV吸收劑相關之缺點。首先，將UV吸收劑併入鏡片之效率不確定。其次，存在於鏡片成型組合物中之UV吸收劑會減少用於啟動聚合之UV輻射之量，甚至可能降低共價併入UV吸收劑至所得鏡片中之效率。未反應之UV吸收劑一般需在一或多個萃取製程中自鏡片移除。第三，UV吸收劑可導致鏡片成型組合物之光聚合不充分或不均勻。

因此，仍需要一種製造吸收UV之隱形鏡片之具成本效

益之方法。

【發明內容】

本文描述可用於製造阻擋UV(或吸收UV)之鏡片之方法。本發明方法包含步驟：獲得鏡片，其聚合物基質包含各具有第一反應官能基之反應性乙烯系單體單元；及藉由使鏡片與含有具UV吸收性部分體及可與第一反應官能基共同反應形成共價鍵之第二反應官能基之UV吸收性化合物之溶液接觸，使UV吸收性部分體經由反應性乙烯系單體單元之第一反應官能基共價結合至該聚合物基質，其中第一及第二反應官能基中之一者係吡內酯基、異氰酸基、環氧基或氮丙啶基，而另一者係胺基(一級或二級胺基)、碳酸或巰基。

本發明之優點將在以下論述中部分描述，及一部分將自該論述顯而易見，或可藉由實施下文描述之態樣習得。下文描述之優點將藉由在附錄之申請專利範圍中具體指出之元件及組合實現及獲得。應理解，以上發明內容及以下實施方式係以示例方式給出且僅用於說明而不具約束性。

【實施方式】

於揭示及描述本發明方法之前，應理解，下文描述之各態樣不限制特別化合物、步驟或用途，因此理所當然可能有變化。亦應理解，用於本文中之術語係僅針對描述具體態樣之目的且無意限制。

於本說明書及附錄申請專利範圍中，將參考大量術語，其等應經定義具有以下意義：

應理解，當用於本說明書及附錄申請專利範圍中時，除非另外明確說明，否則單數形式「一」及「該」包括複數形式。因此，例如，「單體」包括兩種或更多種此等單體之混合物，及諸如此類者。

「視需要」或「視需要地」意指隨後描述事件或情形可能發生或可能不發生，且該描述內容包括此事件或情形發生之情況及其不發生之情況。

除非另外說明，否則用於本文中之所有技術及科學術語均具有本發明從屬技藝之一般技術者所共同理解之相同意義。當於本文全文採用時，除非另外說明，否則以下術語應視為具有以下意義。

如本文所使用，「鏡片」係指隱形鏡片(硬式或軟式)或人工水晶體。

「隱形鏡片」係指可放置於配戴者眼睛上或眼睛內之結構。隱形鏡片可糾正、改善或改變使用者視力，但此並非必然情況。「聚矽氧水凝膠隱形鏡片」係指包含聚矽氧水凝膠材料之隱形鏡片。

「水凝膠」或「水凝膠材料」係指當完全水合時可吸收至少10重量%水之聚合材料。

「聚矽氧水凝膠」係指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合物之可聚合物組合物共聚合獲得之含聚矽氧水凝膠。

「乙烯系單體」係指具有僅一個乙烯系不飽和基之低分

子量化合物。低分子量一般意指小於700道爾頓之平均分子量。

「乙烯系大分子單體」係指包含一個或更多個乙烯系不飽和基團之中等及高分子量化合物。中等及高分子量一般意指高於700道爾頓之平均分子量。

術語「烯烴系不飽和基團」或「乙烯系不飽和基團」係以廣義方式使用且意欲涵蓋含有至少一個 $>C=C<$ 基團之任何基團。示例性乙烯系不飽和基團包括，但不限制於

(甲基)丙烯醯基($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 及/或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$)、烯丙基、乙烯基($-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}_2$)、苯乙烯基或其他含 $C=C$ 基團。

如本文所使用，修飾可聚合組合物、預聚合物或材料之固化、交聯或聚合之「光化」意指該固化「例如，交聯及/或聚合」係藉由光化輻射，如(例如)UV輻射、離子輻射(例如， γ 射線或X射線輻射)、微波輻射及類似者實施。熱固化或光化固化方法係為熟習本項技術者熟知。

術語「(甲基)丙烯醯胺」係指甲基丙烯醯胺及/或丙烯醯胺。

術語「(甲基)丙烯酸酯」係指甲基丙烯酸酯及/或丙烯酸酯。

如本文所使用，「親水性乙烯系單體」係指可經聚合形成水可溶或可吸收至少10重量%水之均聚物之乙烯系單體。

「疏水性乙烯系單體」係指可經聚合形成不溶於水及可吸收小於10重量%水之均聚物之乙烯系單體。

如本文所使用，「聚矽氧烷」係指包含至少一個如式

$$\left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -Si- \\ | \\ R_2 \end{array} -O- \right]_n$$

之二價基團之化合物或片段，其中 R_1 及 R_2 獨立地係單價 C_1 至 C_{10} 烷基、單價 C_1 至 C_{10} 胺基烷基、單價 C_1 至 C_{10} 羥基烷基、 C_1 至 C_{10} 醚、 C_1 至 C_{10} 氟烷基、 C_1 至 C_{10} 氟醚或 C_6 至 C_{18} 芳基基團、 $-alk-(OCH_2CH_2)_m-OR_3$ ，其中 alk 係 C_1 至 C_6 二價伸烷基， R_3 係氫或 C_1 至 C_6 烷基，及 m 係1至10之整數； n 係2或更大之整數。

如本文所使用之術語「胺基」具有式 $-NHR$ ，其中 R 係氫或 C_1 至 C_{20} 未經取代或經取代之直鏈型或支化型烷基。

如本文所使用，術語「吡內酯」係指具有式

$$\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ R_3-C-N \\ | \quad \quad | \\ p(H_2C) \quad O \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad O \end{array}$$

之官能基，其中 p 係0或1； R_3 及 R_4 可獨立地係具有1至14個碳原子之烷基、具有3至14個碳原子之環烷基、具有5至12個環原子之芳基、具有6至26個碳原子及0至3個硫、氮及/或氧原子之芳烴基，或 R_3 及 R_4 可與其等連接之碳原子組合一起形成含有4至12個環原子之碳環。

「預聚合物」係指一種起始聚合物，可經過光化或熱固化(例如，交聯及/或聚合)後獲得分子量遠高於該起始聚合物之交聯及/或聚合之聚合物。

「含聚矽氧預聚合物」係指含有聚矽氧之預聚合物。

如本文所使用，除非另外特別說明或除非另外說明測試條件，否則聚合材料(包括單體或大分子單體材料)之「分子量」係指重量平均分子量。

「聚合物」意指藉由使一或更多個單體交聯或聚合形成之材料。

本發明一般係關於一種製造吸收UV之隱形鏡片之具成本效益及時間效益之方法。相較於涉及使包含吸收UV之乙烯系單體之鏡片成型組合物共聚合化之習知製造吸收UV隱形鏡片之方法，本發明方法涉及先進行鏡片固化步驟後，再由UV吸收性部分體共價結合至隱形鏡片之聚合物基質上。本發明一部份係基於發現很容易利用一對反應官能基之間(例如，吡內酯基與胺基或巰基之間，環氧基與胺基或巰基之間、氮丙啶基與胺基或巰基之間，或異氰酸基與胺基或巰基之間)之相當快速偶合反應，將具有第二反應官能基之UV吸收性化合物共價結合至其中及/或其上已具有第一反應官能基之隱形鏡片。

一對反應官能基之間在常用於形成共價鏈結之條件下進行之偶合反應係熟知的反應。例如，-NHR之胺基與吡內酯基反應形成鏈結(-C(O)NH-CR₃R₄-(CH₂)_p-C(O)-NR-)，與環氧基或氮丙啶基反應形成胺鍵(C-NR)及與異氰酸基形成脲鏈結(-NR-C(O)-NH-)；巰基(-SH)與吡內酯基在觸媒存在下反應形成鏈結(-C(O)NH-CR₃R₄-(CH₂)_p-C(O)-S-)，與環氧基或氮丙啶基反應形成硫醚鏈結(-S-)，及與異氰酸基反應形成硫代胺基甲酸基鏈結(-N-C(O)-S-)。

本發明可提供以下優點。第一，鏡片成型組合物於模具中固化之後，將UV吸收性部分體併入隱形鏡片之聚合物基質中，以藉此克服上文「先前技術」章節中之所述使用

UV吸收性乙烯系單體之缺點。第二，整個方法係基於濕式化學，及因此無需乾燥隱形鏡片。可藉由(例如)將隱形鏡片浸漬在溶液中一段時間，使UV吸收性化合物併入本發明之隱形鏡片中或隱形鏡片上。該方法可於全自動、大量製造環境中進行。

於一態樣中，本發明提供一種製造吸收UV之隱形鏡片之方法，其包含步驟：製得鏡片，較佳隱形鏡片，該鏡片包含聚合物基質，該基質包含各具有第一反應官能基之反應性乙烯系單體單元；及藉由使隱形鏡片與含有具UV吸收性部分體及可與第一官能基反應形成共價鏈結之第二官能基之UV吸收性化合物之溶液接觸，使UV吸收性部分體經由反應性乙烯系單體單元之第一反應官能基共價結合至聚合物基質，其中第一及第二反應官能基中之一者係吡內酯基、異氰酸基、環氧基、氮丙啶基或其組合，而另一者係胺基(一級或二級胺基)、羧酸基或巰基。

根據本發明，隱形鏡片可為任何隱形鏡片，包括軟式及硬式隱形鏡片。較佳軟式隱形鏡片係聚矽氧水凝膠隱形鏡片。

熟習本項技術者咸瞭解如何製造隱形鏡片。例如，隱形鏡片可於習知「旋轉鑄造模」中製造，如(例如)美國專利第3,408,429號所述，或藉由完全鑄造模製方法以靜態方式製造，如(例如)美國專利第4,347,198號、第5,508,317號、第5,583,463號、第5,789,464號及第5,849,810號中所述。於鑄造模製法中，一般將鏡片調配物分散於模具中，於模

具中固化(即，聚合及/或交聯)，製造隱形鏡片。製造較佳之聚矽氧水凝膠隱形鏡片時，用於鑄造模製隱形鏡片之鏡片調配物一般包含選自由含聚矽氧乙烯系單體、含聚矽氧乙烯系大分子單體、親水性乙烯系單體、親水性乙烯系大分子單體、疏水性乙烯系單體及其組合組成之群之至少一種組分。聚矽氧水凝膠隱形鏡片調配物亦可包含熟習本項技術者已知之其他必需組分。隱形鏡片之聚合物基質係自鏡片調配物中之可聚合組分，於鑄造模製方法期間形成。根據本發明，鏡片調配物中之至少一種可聚合物組分(即，乙烯系單體及乙烯系大分子單體)包含選自由胺基、吡內酯基、異氰酸基、環氧基、氮丙啶基及其組合組成之群中之第一反應官能基。

可將任何適宜的含聚矽氧乙烯系單體或大分子單體用於本發明中。較佳含聚矽氧乙烯系單體之實例包括，但不限制於，N-[參(三甲基甲矽烷氧基)甲矽烷基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-[參(二甲基丙基甲矽烷氧基)-甲矽烷基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-[參(二甲基苯基甲矽烷氧基)甲矽烷基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-[參(二甲基乙基甲矽烷氧基)甲矽烷基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷氧基)甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷氧基)甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷氧基)甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷氧基)甲基甲矽

烷基)丙基氧基)丙基]丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基)丙基氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基)丙基氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基)丙基氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基)丙基氧基)丙基]丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基]丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基]丙烯醯胺；3-甲基丙烯氧基丙基五甲基二矽氧烷、甲基丙烯酸參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基丙基酯(TRIS)、(3-甲基丙烯氧基-2-羥基丙基氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基)甲基甲矽烷、(3-甲基丙烯氧基-2-羥基丙基氧基)丙基參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷、3-甲基丙烯氧基-2-(2-羥基乙氧基)-丙基氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基)甲基甲矽烷、胺基甲酸N-2-甲基丙烯氧基乙基-O-(甲基-雙-三甲基甲矽烷基-3-丙基)甲矽烷基酯、碳酸3-(三甲基甲矽烷基)丙基乙烯基酯、3-(乙烯氧基羰基硫)丙基-參(三甲基-甲矽烷基)甲矽烷、胺基甲酸3-[參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基]丙基乙烯基酯、胺基甲酸3-[參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基]丙基烯丙基酯、碳酸3-[參(三甲基甲矽烷基)甲矽烷基]丙基乙烯基酯、碳

酸第三丁基二甲基-甲矽烷氧基乙基乙烯基酯、碳酸三甲基甲矽烷基乙基乙烯基酯及碳酸三甲基甲矽烷基甲基乙烯基酯。如式(1)之最佳含矽氧烷(甲基)丙烯醯胺單體係N-[參(三甲基甲矽烷氧基)甲矽烷基丙基]丙烯醯胺、TRIS、N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙基氧基)丙基]丙烯醯胺。

一類較佳含聚矽氧乙烯系單體或大分子單體係含聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體。此等乙烯系單體或大分子單體之實例係具各種分子量之單甲基丙烯酸化或單丙烯酸化之聚二甲基矽氧烷(例如，以單-3-甲基丙烯氧基丙基封端、以單丁基封端之聚二甲基矽氧烷或以單-(3-甲基丙烯氧基-2-羥基丙基氧基)丙基封端、以單丁基封端之聚二甲基矽氧烷)；具各種分子量之二甲基丙烯酸化或二丙烯酸化聚二甲基矽氧烷；以碳酸乙基酯封端之聚二甲基矽氧烷；以胺基甲酸乙基酯封端之聚二甲基矽氧烷；具各種分子量之以乙基封端之聚二甲基矽氧烷；以甲基丙烯醯胺封端之聚二甲基矽氧烷；以丙烯醯胺封端之聚二甲基矽氧烷；以丙烯酸酯封端聚二甲基矽氧烷；以甲基丙烯酸酯封端之聚二甲基矽氧烷；雙-3-甲基丙烯氧基-2-羥基丙基氧基丙基聚二甲基矽氧烷；N,N,N',N'-肆(3-甲基丙烯氧基-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(甲基)丙烯酸系單體；選自由US 5,760,100(以引用全文方式併入本文)中所述之大分子A、大分子B、大分子C及大分子D組成之群之含矽氧烷大分子；甲基丙烯酸縮水

甘油酯與經胺基官能化之聚二甲基矽氧烷之反應產物；經羥基官能化之含矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體；描述於美國專利第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(以引用全文方式併入本文)中之含聚矽氧烷大分子單體；描述於美國專利第4,259,467號、第4,260,725號及第4,261,875號(以引用全文方式併入本文)中之含聚矽氧烷大分子單體。亦可使用由聚二甲基矽氧烷及聚氧化烯烴組成之二嵌段及三嵌段大分子單體。例如，可將以甲基丙烯酸酯封端之聚環氧乙烷-嵌段-聚二甲基矽氧烷-嵌段-聚環氧乙烷用於增強透氧性。適宜的單官能化之經羥基官能化之含矽氧烷乙烯系單體/大分子單體及適宜之多官能化之經羥基官能化之含矽氧烷乙烯系單體/大分子單體可自Gelest, Inc, Morrisville, PA購置。

另一類較佳含聚矽氧烷乙烯系大分子單體係包含親水片段

及疏水片段之含聚矽氧預聚合物。可將任何適宜的具有親水片段及疏水片段之含聚矽氧預聚合物用於本發明中。此等含聚矽氧預聚合物之實例包括彼等說明於共同擁有之美國專利第6,039,913號、第7,091,283號、第7,268,189號與第7,238,750號、第7,521,519號；共同擁有之美國專利申請公告案US 2008-0015315 A1、US 2008-0143958 A1、US 2008-0143003 A1、US 2008-0234457 A1、US 2008-0231798 A1及共同擁有之美國專利申請案61/180,449及61/180,453中者，其均以引用全文之方式併入本文。

任何適宜的親水乙烯系單體均可用於本發明中。親水性乙烯系單體實例為，但不限制於，經羥基取代之(甲基)丙烯酸低碳數烷基(C_1 至 C_3)酯、經羥基取代之低碳數烷基乙烯基醚、 C_1 至 C_3 烷基(甲基)丙烯醯胺、二(C_1 至 C_3 烷基)(甲基)丙烯醯胺、以亞甲基作為可聚合基團之吡咯啉酮衍生物、N-乙烯吡咯、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-及4-乙烯基吡啶、(甲基)丙烯酸胺基(低碳數烷基)-(其中術語「胺基」亦包括四級銨)、單(低碳數烷基)(低碳數烷基)及二(低碳數烷基胺基)(低碳數烷基)酯、烯丙醇、N-乙烯基 C_1 至 C_3 烷基醯胺、N-乙烯基-N- C_1 至 C_3 烷基醯胺、具有至高1500之重量平均分子量之(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_4 -烷氧基聚乙二醇酯，及類似者。

較佳親水性乙烯系單體之實例係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、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、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、1-正丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正丙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-異丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-異丙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-第三丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、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2-羥基丙基三甲基銨鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙基鹽酸鹽、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、具有至高1500之重量平均分子量之(甲基)丙烯酸C₁至C₄烷氧基聚乙二醇酯、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、烯丙醇、N-乙烯基己內醯胺，及其混合物。

任何適宜疏水乙烯系單體均可用於本發明中。較佳疏水性乙烯系單體之實例包括(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸丙基酯、(甲基)丙烯酸異丙基酯、(甲基)丙烯酸丁基酯、(甲基)丙烯酸第二丁基酯、(甲基)丙烯酸異丁基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己基酯、乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基

酯、丁酸乙烯基酯、戊酸乙烯基酯、苯乙烯、氯丁二烯、氯乙烯、二氯乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫-羰基-胺基乙基酯、甲基丙烯酸異冰片酯、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、上述含聚矽氧之乙烯系單體，及其混合物。最佳，可聚合組合物包含大型疏水性乙烯基單體。較佳大型疏水性乙烯基單體包括，但不限制於，上述彼等較佳含聚矽氧之乙烯系單體、(甲基)丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸環己基酯、甲基丙烯酸異冰片酯、具有3至8個矽原子之含聚矽氧烷之乙烯系單體及其等組合。

應理解，鏡片成型組合物亦可包含熟習本項技術者已知之各種組分，諸如(例如)交聯劑、可見度著色劑(例如，染料、顏料或其混合物)、抗微生物劑(例如，較佳為銀奈米顆粒)、生物活性劑、可浸出潤滑劑、可浸出撕扯穩定劑、及其混合物。

根據本發明，隱形鏡片之聚合物基質中各具有第一反應官能基之反應性乙烯系單體單元係衍生自用於製造隱形鏡片之鏡片調配物或用於製備含聚矽氧之乙烯系大分子單體或預聚合物(其係用於製造隱形鏡片之鏡片調配物中)之可聚合組合物中之反應性乙烯系單體(即，含胺基、含吡內酯、含環氧基、含異氰酸基或含氮丙啶基之乙烯系單體，或其中兩種或更多種此等乙烯系單體之組合)。如本文所使用，描述乙烯系單體之術語「反應性」意指該乙烯系單

體具有乙烯系不飽和基團及選自由胺基、呋內酯基、環氧基、異氰酸基及氮丙啶基組成之群之反應官能基。

含胺基乙烯系單體之實例包括，但不限制於，(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_6 胺基烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_6 烷基- C_1 至 C_6 胺基烷基酯、烯丙胺、 C_1 至 C_6 胺基烷基(甲基)丙烯醯胺、 C_1 至 C_6 烷基- C_1 至 C_6 胺基烷基(甲基)丙烯醯胺、二 C_1 至 C_6 胺基烷基(甲基)丙烯醯胺、二 C_1 至 C_6 烷基- C_1 至 C_6 胺基烷基(甲基)丙烯醯胺、或其組合。

含呋內酯基乙烯系單體之實例包括，但不限制於，2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-十二烷基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-四亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-壬基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苄基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮及2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-6-酮，以2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(VDMO)及2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(IPDMO)為較佳含呋內酯之乙烯系單體。

含環氧基之乙烯系單體之實例包括，但不限制於，(甲

基)丙烯酸縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚、甲基烯丙基縮水甘油醚、縮水甘油基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸C₁至C₆羥基烷基酯縮水甘油醚(例如，(甲基)丙烯酸4-羥基丙基酯縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸羥基丙基酯縮水甘油醚(甲基)丙烯酸羥基乙基酯縮水甘油醚)、縮水甘油基(甲基)丙烯酸醯胺、二縮水甘油基(甲基)丙烯酸醯胺、乙基丙烯酸縮水甘油酯、衣康酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基縮水甘油酯、3,4-環氧基-1-乙基環己烷、及彼等揭示於US 5,677,398(以引用全文方式併入本文)中者。

含異氰酸基之乙烯系單體之實例包括，但不限制於，(甲基)丙烯酸異氰醯基-C₁至C₆烷基酯。

含氮丙啶基乙烯系單體之實例包括，但不限制於，(甲基)丙烯酸氮丙啶基C₁至C₁₂烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙基酯、(甲基)丙烯酸3-(1-氮丙啶基)丙基酯、(甲基)丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁基酯、(甲基)丙烯酸6-(1-氮丙啶基)己基酯或(甲基)丙烯酸8-(1-氮丙啶基)辛基酯)，及揭示於US 3,974,131(以引用全文方式併入本文)中之彼等氮丙啶基乙烯基單體(例如，二乙二醇單(甲基)丙烯酸單-2-氮丙啶基丙酸酯)。

可聚合組合物可藉由將所有所需組分溶於熟習本項技術者已知之任何適宜溶劑中製備，條件係所使用之溶劑不與含吡內酯基之乙烯系單體或大分子單體之吡內酯基團顯著反應。較佳溶劑之實例包括，但不限制於，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

(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、甲醇、環己醇、環戊醇及外正坎醇、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、正坎醇、第三丁醇、第三戊醇、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-丙醇及3-乙基-3-戊醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-甲基-2-丙醇、第三戊醇、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-甲基吡咯啉酮及其等混合物。

用於製造隱形鏡片之鏡片模具係熟習本項技術者熟知，且(例如)係用於鑄造模製或旋轉鑄造中。例如，模具(用於鑄造模製)一般包含至少兩個模具節段(或部分)或半模，即，第一及第二半模。第一半模界定第一模製(或光學)表面及第二半模界定第二模製(或光學)表面。第一及第二半模係經配置以彼此容納，以在第一模製表面與第二模製表面之間形成鏡片成型腔。一個半模之模製表面係模具之腔成型表面且與鏡片成型材料直接接觸。

製造用於鑄造模製隱形鏡片之模具節段之方法基本上係本技藝一般技術者熟知。本發明之方法不限於形成模具之任何特定方法。實際上，任何可形成模具之方法均可用於本發明中。第一及第二半模可藉由各種技術形成，如射出成型或車床製造。用於形成半模之適宜方法之實例係揭示於美國專利第4,444,711號(頒與Schad)、第4,460,534號(頒與Boehm等)、第5,843,346號(頒與Morrill)及第5,894,002號(頒與Boneberger等)中，該等係以引用方式併入本文。

實際上，可使用本技藝中已知用於製造模具之所有材料來製造用於製造隱形鏡片之模具。例如，可使用聚合材料，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、Topas[®] COC等級8007-S10(來自德國Ticona GmbH of Frankfurt及紐澤西州之Summit之乙烯與原冰片烯之澄清非晶形共聚物)，或類似者。可使用可以讓UV光穿透之其他材料，如石英

玻璃及藍寶石。

於較佳實施例中，使用可再利用之模具，且使聚矽氧-水凝膠鏡片成型組合物在光化輻射之空間限制下接受光化輻射，固化形成聚矽氧水凝膠隱形鏡片。較佳之可再利用模具之實例係彼等揭示於1994年7月14日申請之美國專利申請案08/274,942、2003年12月10日申請之10/732,566、2003年11月25日申請之10/721,913及美國專利第6,627,124號中者，該等案係以引用全文之方式併入本文。可再利用模具可由石英、玻璃、藍寶石、 CaF_2 、環烯烴共聚物(如，例如，來自德國Ticona GmbH of Frankfurt及紐澤西州之Topas[®] COC等級8007-S10(乙烯與原冰片烯之透明非晶形共聚物)；來自Zeon Chemicals LP, Louisville, KY之Zeonex[®]及Zeonor[®])、聚甲基丙烯酸甲基酯(PMMA)、來自DuPont (Delrin)之聚甲醛、來自G.E. Plastics, PrimoSpire[®]之Ultem[®](聚醚醯亞胺)等。

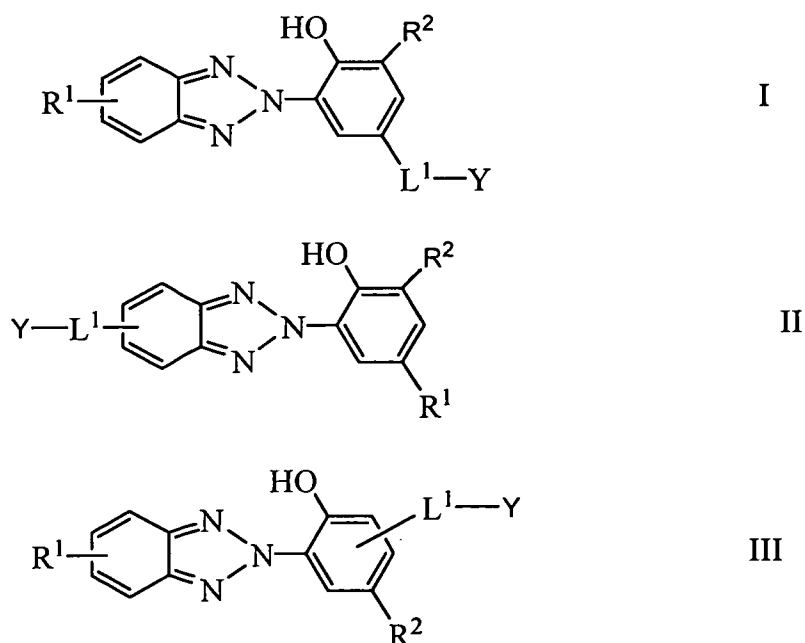
於較佳實施例中，基於鏡片調配物重量計，用於製造隱形鏡片之鏡片調配物中反應性乙烯系單體含量為約0.05%至約6.0重量%，較佳約0.2%至約5重量%，更佳約0.5%至約3%，最佳約0.8%至約2.5重量%，其中該反應性乙烯系單體係選自由含吡內酯之乙烯系單體、含環氧基之乙烯系單體、含氮丙啶之乙烯系單體、含異氰酸基之乙烯系單體及其組合組成之群(反應性乙烯系單體較佳係含吡內酯之乙烯系單體或含環氧基之乙烯系單體或兩者，更佳係含吡內酯基之乙烯系單體)。由此等鏡片調配物製造之鏡片包

含聚合物基質，該聚合物基質包含各具有選自由吡內酯基、環氧基、異氰酸基及氮丙啶基，較佳由吡內酯基及環氧基組成之群之反應官能基之反應性單體單元。

根據本發明，UV吸收性部分體可係苯并三唑部分體、二苯甲酮部分體、三嗪部分體或其組合，以苯并三唑部分體或二苯甲酮部分體或兩者為較佳UV吸收性部分體，以苯并三唑部分體為最佳UV吸收性部分體。

本發明可使用任何包含UV吸收性部分體及選自由胺基、吡內酯基、環氧基、異氰酸基、氮丙啶基及其組合組成之群之反應官能基之UV吸收性化合物。

本發明可使用之具有苯并三唑部分體之較佳UV吸收性化合物係以式I、II或III表示



其中：

R^1 及 R^2 彼此獨立地係氫、 C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型烷基、鹵原子(Cl或Br)、 C_6 至 C_{24} 芳基、 C_7 至 C_{24} 烷芳基、 C_7 至 C_{24}

芳烷基或 C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型烷氧基；

L^1 係共價鍵或二價基團 $-X_a-E_1-X_b-E_2-X_c-$ ，其中 X_a 係共價鍵、 $-O-$ 、羰基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$)；二價基團 $-(R^aO)_n-$ ，其中 R^a 係直鏈或支化型 C_1 至 C_{12} 伸烷基及 n 為 1 至 10； $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ ，其中 R'' 係 H 或 C_1 至 C_8 烷基， E_1 及 E_2 彼此獨立地係共價鍵、二價基團 $-(R^aO)_n-$ ，其中 R^a 及 n 係如上定義； $-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ ，其中 R'' 係 H 或 C_1 至 C_8 烷基； C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型伸烷基二價基團、具有至多 40 個碳原子之環烷基二價基團、具有至多 40 個碳原子之烷基環烷基二價基團、具有至多 40 個碳原子之烷芳基二價基團、具有至多 40 個碳原子之芳基伸烷基二價基團或具有式 $-C(O)L^2C(O)-$ 之二羰基基團，其中 L^2 係 C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型伸烷基二價基團或 $-(R^{e1}-O)_{w1}-(R^{e2}-O)_{w2}-(R^{e3}-O)_{w3}-$ ，其中 R^{e1} 、 R^{e2} 及 R^{e3} 彼此獨立地係直鏈或支化型 C_1 至 C_4 伸烷基及 $w1$ 、 $w2$ 及 $w3$ 彼此獨立地係 0 至 20 之數字，條件係 $(n+m+p)$ 之和為 1 至 60，及 X_b 及 X_c 彼此獨立地係共價鍵、羰基、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ 、 $-O-$ 、 $-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N^{R''}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ 、 $-S-$ 及 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-S-$ ，其中 R'' 係如上定義；及

Y 係吡內酯基、環氧基、異氰酸基、氮丙啶基、巯基、或 $-NHR$ 之胺基，其中 R 係氫或 C_1 至 C_{20} 未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。

如式 I、II 或 III 之含胺基 UV 吸收性化合物之實例包括，但不限制於，2-(2'-羥基-3'-胺基甲基-5'-甲基苯基)-2H-苯

并三唑、2-(2'-羥基-5'-胺基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-(3-胺基丙氧基)苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-乙基胺基苯基)-5-氯-苯并三唑。或者，如式 I、II 或 III 之含胺基 UV 吸收性化合物可由含苯并三唑之乙烯基單體中之乙烯系不飽和基團與胺基硫醇(例如，2-胺基乙烷硫醇)根據熟習本項技術者已知之米氏加成(Michael Addition)或硫醇-烯反應進行反應來製備。含苯并三唑之乙烯系單體之實例包括，但不限制於，2-(2-羥基-5-乙烯基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-5-丙烯氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-3-甲基丙烯醯胺甲基-5-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺苯基)-5-甲氧基苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯氧基丙基-3'-第三丁基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯氧基乙基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯氧基丙基苯基)苯并三唑。含苯并三唑之乙烯基單體可根據美國專利第 3,299,173 號、第 4,612,358 號、第 4,716,234 號、第 4,528,311 號(以引用全文之方式併入本文)中所述之製程製備或可自市面供應商獲得。

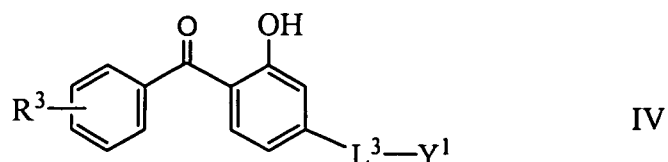
如式 I、II 或 III 且其中 Y 係吡內酯基、環氧基或異氰酸基之 UV 吸收性化合物可由具有一個羥基烷氧基或胺基之苯并三唑化合物，藉由與超過莫耳當量之二吡內酯化合物、二環氧基化合物或二異氰酸基化合物，在熟習本項技術者熟知之常見偶合反應條件下反應來製備。

二環氧基化合物之實例係新戊二醇二縮水甘油基醚、

1,6-己二醇二縮水甘油基醚、乙二醇二縮水甘油基醚、二乙二醇二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、丙二醇二縮水甘油基醚及二丙二醇二縮水甘油基醚。此等二環氧基化合物可自市面購置(例如，來自Nagase ChemteX Corporation之彼等DENACOL系列二環氧基化合物)。C₁₀至C₂₄二吡內酯基化合物之實例包括彼等描述於美國專利第4,485,236號(以引用全文之方式併入本文)中者。本發明可使用C₄至C₂₄二異氰酯之實例。該二異氰酸酯包括，但不限制於，異佛爾酮二異氰酸酯、六甲基-1,6-二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基-4,4'-二苯基二異氰酸酯、1,3-雙(4,4'-異氰醯基甲基)環己烷、環己烷二異氰酸酯及其組合。

於式I、II或III中，Y較佳係吡內酯基、巰基或-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基，更佳係-NHR之胺基，其中R如上述定義。

可用於本發明之具有二苯甲酮部分體之較佳UV吸收性化合物係以式IV表示



其中，

R³係氫、C₁至C₁₂直鏈或支化型烷基、鹵原子、C₆至C₂₄

芳基、C₇至C₂₄烷芳基、C₇至C₂₄芳烷基或C₁至C₁₂直鏈或支化型烷氧基；

L³係共價鍵或二價基團-X_a-E₁-X_b-E₂-X_c-，其中X_a係共價鍵、-O-、羰基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$)；二價基團-(R^aO)_n-，其中R^a係直鏈或支化型C₁至C₁₂伸烷基及n為1至10； $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$ ，其中R["]係H或C₁至C₈烷基，E₁及E₂彼此獨立地係共價鍵、二價基團-(R^aO)_n-，其中R^a及n係如上定義； —N— 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$ ，其中R["]係H或C₁至C₈烷基、C₁至C₁₂直鏈或支化型伸烷基二價基團、具有至多40個碳原子之環烷基二價基團、具有至多40個碳原子之烷基環烷基二價基團、具有至多40個碳原子之烷芳基二價基團、具有至多40個碳原子之芳基伸烷基二價基團，或具有式-C(O)L²C(O)-之二羰基基團，其中L²係C₁至C₁₂直鏈或支化型伸烷基二價基團或-(R^{e1}-O)_{w1}-(R^{e2}-O)_{w2}-(R^{e3}-O)_{w3}-，其中R^{e1}、R^{e2}及R^{e3}彼此獨立地係直鏈或支化型C₁至C₄伸烷基及w₁、w₂及w₃彼此獨立地係0至20之數字，條件係(n+m+p)之和為1至60，及X_b及X_c彼此獨立地係共價鍵、羰基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、-O-、 $\text{—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''}{\text{N—C—}}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''}{\text{N—C—NH—}}$ 、 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$ 、 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 、 $\text{—S—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 、-S-及 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—S—}$ ，其中R["]係如上定義，及

Y¹係吡內酯基、環氧基、異氰酸基、氮丙啶基、巰基或-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。

於式IV中，Y¹較佳係吡內酯基、巰基或-NHR之胺基，

其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基，更佳係-NHR之胺基，其中R如上定義。

如式IV之含胺基UV吸收性化合物可藉由含二苯甲酮之乙烯基單體中之乙烯系不飽和基團與胺基硫醇(例如，2-胺基乙硫醇)，根據熟習本項技術者熟知之米氏加成或硫醇-烯反應進行反應來製備。含二苯甲酮之乙烯基單體之實例包括，但不限制於，2-羥基-4-丙烯氧基烷氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲基丙烯氧基烷氧基二苯甲酮、烯丙基-2-羥基二苯甲酮及2-羥基-4-甲基丙烯氧基二苯甲酮。含二苯甲酮之乙烯基單體可根據美國專利第3,162,676號(以引用全文之方式併入本文)中所描述之製程製備或可自市面供應商購置。隨後可將所得之如式IV之含胺基UV吸收性化合物直接用於本發明中或藉由使如式IV之含胺基UV吸收性化合物與超過莫耳當量之二呋內酯基化合物、二環氧基化合物或二異氰酸酯化合物，於熟習本項技術者樹脂之常見偶合反應條件下反應，來製備如式IV之UV吸收性化合物，其中Y¹係呋內酯基、環氧基或異氰酸基。

用於處理隱形鏡片及賦予其所需UV吸收能力之UV吸收性化合物溶液可藉由將UV吸收性化合物溶於水、水與水可混溶有機溶劑之混合物、有機溶劑、或一或多種有機溶劑之混合物中來製備。較佳係將UV吸收性化合物溶於水與一或多種有機溶劑之混合物、有機溶劑、或一或多種有機溶劑之混合物中。據信，含有至少一種有機溶劑之溶劑系統可使聚矽氧水凝膠隱形鏡片膨脹，以致在該聚矽氧水

凝膠隱形鏡片中有更多反應官能基，如胺基、吡內酯基、環氧基、異氰酸基或氮丙啶基或其組合可更容易接近UV吸收性化合物之共反應基團，以有效地併入隱形鏡片中。任何有機溶劑，包括甲醇、乙醇及上述其他溶劑均可用於製備UV吸收性化合物之溶液。

於較佳實施例中，待處理之隱形鏡片之聚合物基質包含吡內酯基、環氧基、異氰酸基或氮丙啶基或其組合，較佳係吡內酯基、環氧基或氮丙啶基或其組合，更佳係吡內酯基或環氧基或其組合，最佳係吡內酯基，而UV吸收性化合物包含如式I、II、III或IV，較佳如式I、II或III之一或多種化合物，其中Y及Y¹係-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。此較佳實施例中，較佳係UV吸收性化合物包含如式I、II或III之化合物，其中Y係-NHR之胺基(R係如上定義)，R¹及R²彼此獨立地係氫、鹵原子、C₁至C₆直鏈或支化型烷氧基、C₁至C₁₂直鏈或支化型烷基(較佳第三丁基)，或C₆至C₁₅芳基，L係共價鍵或二價基團-X_a-E₁-X_b-E₂-X_c-，其中X_a係共價鍵或-O-、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}$ ，其中R''係H或C₁至C₈烷基，E₁及E₂彼此獨立地係共價鍵、二價基團-(R^aO)_n-，其中R^a係直鏈或支化型C₁至C₁₂伸烷基及n為1至10；C₁至C₁₂直鏈或支化型伸烷基二價基團、具有至多12個碳原子之環烷基二價基團、具有至多20個碳原子之烷基環烷基二價基團、具有至多20個碳原子之烷基苯基二價基團或具有至多20個碳原子之苯基伸烷基二價基團，X_b及X_c彼此獨立地係共價鍵、

羰基、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}'')$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}'')$ 、 $-\text{N}(\text{R}'')\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}'')\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}'')$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 及 $-\text{HN}-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$ ，其中 R'' 係如上定義，及 Y 係 $-\text{NHR}$ 之胺基，其中 R 係氫或 C_1 至 C_6 未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。

可依熟習本項技術者已知之任何方式，使隱形鏡片與UV吸收性化合物溶液接觸。較佳接觸方法係將隱形鏡片浸漬於溶液中或以溶液噴塗隱形鏡片，以前者為較佳。隱形鏡片與UV吸收性化合物溶液之接觸時間可持續至多約10分鐘，較佳約2至約360秒。應理解，在與UV吸收性化合物接觸之前，可藉由萃取溶劑萃取其中及/或其上具有反應官能基之隱形鏡片，將未聚合組分自成型鏡片移除，如熟習本項技術者所已知。或者，可在UV吸收性化合物併入隱形鏡片中之後再進行萃取步驟。

根據本發明方法獲得之隱形鏡片可進一步進行選自下列組成之群中之一或多個製程：鏡片之萃取、水合、表面處理、封裝於包含封裝溶液之鏡片封裝中、消毒(例如，藉由高壓釜)及其組合組成之群之。

於另一態樣中，本發明提供一種根據本發明之上述方法製造之吸收UV之隱形鏡片。

熟悉此相關技藝之人士可依據上述說明操作本發明。本文揭示之內容可以進行各種修改、變化及組合。為了更佳理解其具體實施例及優點，建議參照以下實例。下文中以實例具體說明及舉例提供。

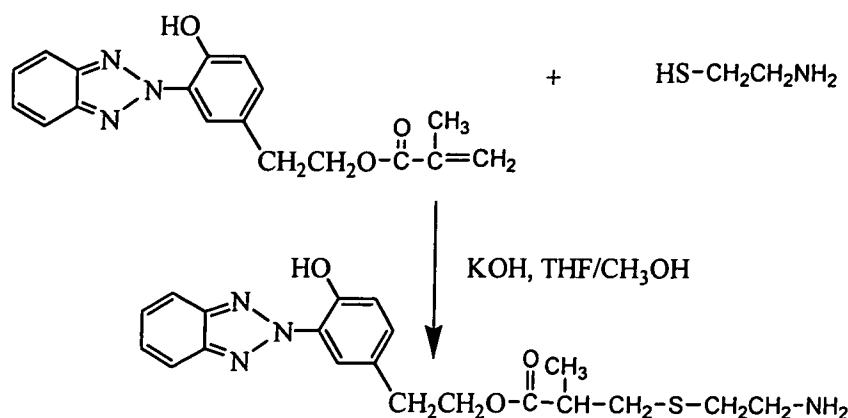
雖然本發明之各實施例已利用特定術語、裝置及方法描述，然而此等論述僅針對說明之目的。所使用之措詞係描述用措詞而不作限制。應理解，在不脫離本發明之精神或範圍下，熟習本項技術者可進行改變及變化，而其範圍或精神係於所下文之申請專利範圍中描述。此外，應理解，各實施例之態樣可全部或部份交換使用或可依任何方式組合及/或一起使用。因此，附錄之申請專利範圍之精神及範圍不應受限於本文所論述較佳版本。

試劑縮寫：

DCM：二氯甲烷；**TEA**：三乙基胺；**D-MAP**：4-(二甲基胺基)吡啶；**DCC**：N,N-二環己基碳化二亞胺；**HMPA**：六甲基磷醯胺；**THF**：四氫呋喃；**AIBN**：2,2-偶氮異雙丁腈；**NBS**：N-溴代丁二醯亞胺；**Norbloc**：甲基丙烯酸2-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羥基苯基]乙酯；**Tris-Am**：N-[參(三甲基甲矽烷氧基)-甲矽烷基丙基]丙烯醯胺；**DMA**：N,N-二甲基丙烯醯胺；**DC 1173**：Darocur 1173；**VDMA**：2-乙烯基-4,4-二甲基吡喃內酯；**MBA**：亞甲基雙丙烯醯胺；**DMPC**：1,2-二豆蔻醯基-sn-甘油基-3-磷酸膽鹼；**L-PEG**：N-(羧基-甲氧基聚乙二醇-2000)-1,2-二硬脂醯基-sn-甘油基-3-磷酸乙醇胺，鈉鹽；**1-PrOH**：1-丙醇。

實例1

此實例說明根據如下反應圖1所示之米氏加成製備本發明之經胺基官能化之UV吸收性化合物。



經胺基官能化之Norbloc製法

Norbloc係自Aldrich(目錄編號413437-100G)獲得。半胱胺鹽酸鹽係自Fluka(目錄編號30078)獲得。0.1 N碘水溶液係自Acros(目錄編號124220010)獲得。

於一個2升三頸圓底燒瓶中，將40.0 g(123.7 mmol) Norbloc溶於800 mL THF中。於另一個不同燒瓶中，將15.46 g(136.1 mmol)半胱胺鹽酸鹽溶於25 mL甲醇中。利用添加漏斗，將半胱胺HCl溶液逐滴添加至反應燒瓶並攪拌。於反應期間，以氮氣沖刷反應混合物。添加完成後，立即將混合物加熱至35°C。當反應混合物達到所需溫度時，使用針筒自反應混合物取出0.25 mL樣品。將樣品置入10 mL燒瓶中，以5 mL 50/50異丙醇/甲苯稀釋，藉由稀醋酸酸化，及隨後以0.1 N碘水溶液滴定，以確定反應之起始硫醇含量。利用添加漏斗，將85 mL 2 N氫氧化鉀溶液添加至反應混合物進行鹼化。在35°C氮氣下混合反應混合物。藉由重複碘滴定法監視反應進程，以測定可利用之硫醇完全消耗時之時間點。可使反應進行65小時至完全耗盡硫醇。一旦硫醇耗盡，則使反應混合物冷卻至室溫，及

轉移至4升分離漏斗。將400 mL THF添加至該漏斗。藉由1 L鹽水萃取反應混合物2次。丟棄水相及藉由硫酸鎂乾燥有機相。過濾溶液及在旋轉蒸發器上移除溶劑。所得產物係澄清之黏滯螢光黃液體。反應產率為約54.0克(90%)。

特徵分析

藉由 ^1H -NMR分析經胺基官能化之Norbloc(產物)特徵；由產物與起始材料間之波譜比對結果顯示5.5及6.1 ppm處之甲基丙烯酸質子已消失。亦藉由胺基滴定法確定產物之官能度；結果顯示胺基官能度為2.21 meq/g(理論值為2.5 meq/g)。亦藉由HPLC分析法確定產物之純度；在335 nm偵測波長下，經胺基官能化之Norbloc之滯留時間比甲基丙烯酸起始材料Norbloc短。經HPLC分析測定產物之一般純度為85至95%之具胺基官能基之材料，其中以Norbloc(起始材料)為主要雜質。

Norbloc及經胺基官能化之Norbloc之UV波譜顯示，米氏加成反應不顯著影響Norbloc之UV吸收特性。

進行重複合成，以展現該合成法之再現性並可稍微擴大規模。重複產物經證實為與先前合成產物一致。

實例2

此實例顯示具有末端甲基丙烯酸基之鏈經增長之聚二甲基矽氧烷乙烯系大分子單體(CE-PDMS大分子單體)之合成法：

於第一步驟中，藉由使49.85 g α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷與11.1 g異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)在

150 g無水甲基乙基酮(MEK)中，在0.063 g二月桂酸二丁基錫(DBTDL)存在下反應，以異佛爾酮二異氰酸酯蓋封 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)。令反應在40℃下維持4.5小時，形成IPDI-PDMS-IPDI。於第二步驟中，將164.8 g 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無水MEK之混合物逐滴添加至已再添加0.063 g DBTDL之IPDI-PDMS-IPDI溶液。將反應器置於40℃下維持4.5小時，形成HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH。隨後在減壓下移除MEK。於第三步驟中，藉由添加7.77 g甲基丙烯酸異氰醯基乙酯(IEM)及另一份0.063 g DBTDL，以甲基丙烯酸異氰醯基氧基乙基蓋封末端羥基，形成IEM-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-IEM。

或者，可如下製備CE-PDMS。將240.43 g KF-6001添加至安裝有攪拌器、溫度計、低溫恆溫器、滴液漏斗及氮氣/真空入口配接器之1升反應器中，及隨後藉由施加高真空(2×10^{-2} mBar)乾燥。然後，在無水氮氣氛圍下，將320 g經蒸餾之MEK添加至該反應器中，及均勻攪拌混合物。將0.235 g DBTDL添加至該反應器。在反應器升溫至45℃之後，藉由添加漏斗以10分鐘時間，於適當攪拌下將45.86 g IPDI添加至反應器。使反應在60℃下維持2小時。添加溶於452 g經蒸餾MEK中之630 g KF-6002及攪拌，直至形成均質溶液。添加0.235 g DBTDL，及使反應器維持於55℃無水氮氣套下過夜。隔日，藉由閃蒸法移除MEK。冷卻反

應器及隨後將 22.7 g IEM 裝入該反應器，接著添加 0.235 g DBTDL。於 3 小時之後，添加另一份 3.3 g IEM 及使反應進行過夜。隔日，將反應混合物冷卻至 18℃ 以獲得 CE-PDMS 大分子單體。

實例 3

此實例說明本發明將具有胺基之模型化合物併入隱形鏡片中之方法。

製備鏡片調配物：藉由將實例 2 中製備之 CE-PDMS 大分子單體及表 1 中羅列之其他組分溶於第三戊基醇中，製備鏡片調配物。注意：首先添加以下描述之所有組分，及溶解。將 VDMA 添加至調配物，軋製 ~1 小時及然後立即鑄造。

表 1

調配物 編號	CE-PDMS (%)	Tris-Am (%)	DMA (%)	第三戊基醇 (%)	DC1173 (%)	VDMA (%)	MBA (%)
對照	30.9	25.3	17.5	22.6	1.0	-	0.2
測試	30.9	25.3	17.5	22.6	1.0	2.5	0.2

製備鏡片：以約 75 微升如上製備之鏡片調配物填充聚丙烯鏡片模具之凹部，及以聚丙烯鏡片模具(底彎模具)之凸部封閉模具。藉由使經封閉之模具在安裝有 Phillips 光源 (40 瓦特，F405) 且頂光強度為約 3.61 mW/cm² 及底光強度為約 3.54 mW/cm² 之雙側 UV 固化箱中固化 5 分鐘，獲得隱形鏡片。

併入模型化合物：將如上製備之已固化鏡片(對照及測試鏡片)自模具脫模，於甲基乙基酮(MEK)中萃取 324 秒，

然後在DI水中浸漬共約180秒，及封裝於含有約1 mg/ml俾斯麥棕Y染料(Sigma目錄編號861111)之磷酸緩衝鹽水中並高壓消毒。高壓消毒後，將鏡片浸漬於約50 mL 新鮮1-丙醇中約10分鐘。重複此浸漬製程一次，隨後置於新鮮1-丙醇中約2天，加以攪拌，以使所吸附之染料分子自鏡片基質移除。對照鏡片在鏡片基質中出現極低量之殘餘染料。測試鏡片清晰顯示因染料而帶上鮮豔橘紅色。染料藉由染料中之一級胺基與存在於鏡片聚合物基質中之吡內酯基之反應，而共價結合至鏡片。

實例4

此實例說明將實例1中製備之UV吸收性化合物併入隱形鏡片中之方法。

製備鏡片調配物

藉由將實例2中製備之CE-PDMS大分子單體及表2中所羅列之其他組分溶於1-PrOH中，製備鏡片調配物。表2中所示之濃度係以重量百分比計。

注意：首先添加以下描述之所有組分並溶解。將VDMA添加至調配物，軋製~1小時及隨後立即鑄造。可改用(甲基)丙烯酸縮水甘油酯替代VDMA，以將環氧基併入聚矽氧水凝膠隱形鏡片之聚合物基質中，用於隨後併入具胺基官能基之Norbloc中。

表 2

	鏡片調配物			
	對照A	I	II	III
CE-PDMS	30.9	30.9	31.5	31.5
Tris-Am	25.3	25.3	20.5	20.5
DMA	17.5	17.5	23.0	23.0
MBA	0.2	0.2		
CuP			0.1	0.1
L-PEG			0.5	0.5
VDMA		2.5	0.75	0.75
DC 1173	1.0	1.0	1.0	1.0
1-PrOH			22.6	22.6
第三戊基醇	22.6	22.6		

製備鏡片：以約75微升如上製備之鏡片調配物填充聚丙
烯鏡片之凹部，及以聚丙烯模具(底彎模 具)之凸部封閉模
具。藉由使已封閉之模具在安裝有Phillips光源(40瓦特，
F405)且頂光強度為約 3.61 mW/cm^2 及底光強度為約 3.54
 mW/cm^2 之雙側UV固化箱中固化約5分鐘，獲得隱形鏡
片。

或者，由如上製備之鏡片調配物在可再利用模具(類似
於美國專利第7,384,590號及第7,387,759號之圖1至6中所示
之模具(圖1至6))中鑄造模製，來製備鏡片。該模具包含一
個由 CaF_2 製造之凹半模及一個由PMMA製造之凸半模。UV
輻射源係具有328 nm-截止濾片及約 16 mW/cm^2 強度之
Hamamatsu燈。在模具中之鏡片調配物係藉由UV照射源照
射約30秒。

將如上製備之已固化鏡片(對照A及測試鏡片I、II及III)

自模具脫模。將經脫模之鏡片連續浸入表3所示之一系列浸液中。採用含經胺基官能化之Norbloc, Norbloc-NH₂(於實例1中製備)之MEK溶液來併入UV吸收劑。然後, 將鏡片封裝於磷酸緩衝鹽水(PBS)或含有約0.25重量%聚合材料(Kymene VSP33PL(聚醯胺基胺-環氧氯丙烷)與聚(丙烯醯胺-共聚-丙烯酸)(90:10)之反應產物)之磷酸緩衝鹽水中。將調配物II之鏡片封裝於磷酸緩衝鹽水中, 及將調配物III之鏡片封裝於含聚合材料之磷酸緩衝鹽水中。

表 3

鏡片I	時間(s)	鏡片II	時間(s)	鏡片III	時間(s)
水	56	水	56	水	56
MEK	135	MEK	45	MEK	45
MEK	135	MEK	56	MEK	56
3% Norbloc-NH ₂ 之MEK溶液	112	1.25% Norbloc-NH ₂ 之MEK溶液	56	MEK	56
水	56	緩衝液pH 9.0 @ 40°C	112	MEK	56
MEK	56	MEK	56	MEK	56
MEK	56	MEK	56	MEK	56
MEK	56	水	56	1.25% Norbloc-NH ₂ 之MEK溶液	56
MEK	56	PAA-90%	22	水@ RT	45
水	56	PAA-100%	78	水@ RT	56
水	56	水	56	水	56
PBS	900	1-PrOH	45	PAA之1-PrOH溶液	45
於高壓消毒後1-PrOH	1 h	1-丙醇	56	PAA之1-丙醇溶液	56
1-PrOH	1 h	水	56	水	56
1-PrOH	1 h	水	56	水	56
1-PrOH	12 h	水	56	水	56
PBS	900	PBS	900	PBS	900

UV吸收率係利用以下公式計算：

發光率 %T=在 780至 380 nm之間之平均透光率 %

$$\text{UVA \%T} = \frac{380 \text{ 至 } 316 \text{ nm 之間之平均透光率 \%}}{\text{發光率 \%T}} \times 100$$

$$\text{UVB \%T} = \frac{315 \text{ 至 } 280 \text{ nm 之間之平均透光率 \%}}{\text{發光率 \%T}} \times 100$$

爲了證實經胺基官能化之羥基苯基三唑對整體之共價結合性，於高壓消毒之後，將鏡片浸漬於三種 2-PrOH 浸液中各約 1 小時及浸泡於 2-PrOH 中過夜，以 2-PrOH 萃取調配物 I 之數個鏡片。然後，將鏡片放置於 PBS 中平衡，隨後評價鏡片之 UV 吸收率。將鏡片手工放置於經專門製造之樣品固持器中，該固持器可維持鏡片置於眼鏡上時之形狀。隨後將此固持器浸沒至含有 PBS 作為參考物之測光路徑長度 1 cm 之石英管中。用於此分析之儀器係安裝有 LabSphere DRA-CA-302 分光器之 Varian Cary 3E UV-可見光分光光度計。於 250 至 800 nm 之波長範圍下，每隔 0.5 nm 收集透光度百分比 %T。將此資料轉置於 Excel 計算表中，用於確定鏡片是否符合第 1 級 UV 吸收率。UV 吸收光譜顯示，在萃取後之 UV 吸收率下降程度低至可以忽略。

調配物 II 之鏡片之橫截面沒有出現單體調配物中併入 UV 阻斷劑之鏡片時所常見之內應力。

在兩種封裝溶液中之調配物 II 及 III 的鏡片提供了第 1 級的 UVA/UVB 鏡片。

於高壓消毒後，如上文所述測定鏡片之 UV 吸收性質。共測量 6 片鏡片之透光率 %。結果示於表 4 中且顯示此實驗

之所有鏡片測出值均符合第1級UVA/UVB鏡片之ISO標準。

鏡片調配物	LUM %T	UVA %T	UVB %T
I	95.06	1.61	0.21
II	95.85	8.24	0.31
III於PBS中	97.53	7.18	0.19
III於含聚合材料之PBS	97.52	7.43	0.22

藉由鏡片調配物中針對%VDMA、MEK浸液中經胺基官能化之羥基苯基三唑濃度及浸泡順序之不同組合，設計進行一系列實驗。發現要獲得第1級UVA/B鏡片時，至少要求鏡片調配物中含0.75重量% VDMA，及浸液中含1.00重量%經胺基官能化之羥基苯基三唑。需浸泡UV吸收劑至少56秒，接著在室溫下浸泡在水中112秒或更多。UV計算顯示，浸泡UV吸收劑後經過水浸泡處理之鏡片符合UV吸收性鏡片之第1級參數，而在浸泡UV吸收劑後接受MEK處理之鏡片則不符合第1或2級($UVA\%T < 50\%$ ， $UVB\%T < 5\%$)標準。

實例5

此實例說明將實例1中製備之UV吸收性化合物併入隱形鏡片中之方法。

80%-經乙烯官能化之聚矽氧烷之合成法

於約55°C下及高真空下，在具有頂置式攪拌器、附接真空/氮氣管出口之乾淨冷凝器、瓶塞、溫度計及歧管之500 mL夾套三頸燒瓶(反應器)中，將KF-6001(α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷， $M_n=2000$ ，來自Shin-Etsu)及

KF-6002(α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷， $M_n=3000$ ，來自 Shin-Etsu)乾燥至少2小時(較佳約12小時)。

藉由羥基滴定法確定KF-6001及KF-6002之OH莫耳當量重量及用於計算在合成法中所使用之毫莫耳當量。

將約150毫莫耳當量(mEq)新蒸餾出之異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)添加至含有約75 mEq無水KF-6001之反應器中，在約55°C下適當攪拌(300 rpm)直至IPDI完全溶解。以氮氣沖刷反應器，並攪拌加熱至45°C，隨後利用Eppendorf添加100微升二月桂酸二丁基錫(DBTL)。密封反應器，及維持氮氣正向氣流。(一般觀察到放熱至90°C)。放熱發生時，令反應混合物冷卻後，在約55°C之夾套溫度下攪拌約2小時。形成IPDI-PDMS-IPDI。藉由反應混合物樣品之異氰酸酯滴定證實反應完全。將約150 mEq KF-6002裝入含有IPDI-PDMS-IPDI之反應器中。反應混合物變渾濁。藉由Eppendorf添加約100微升DBTDL。在約55°C氮氣下將反應混合物攪拌過夜。反應混合物過夜後一般會轉呈澄清。中止加熱迴路，打開反應器通向周圍環境。提高攪拌至約500 rpm，以將空氣併入溶液中(大量氣泡)。將約120 mEq 甲基丙烯酸異氰酸乙酯(IEM)與約100微升DBTDL一起裝入反應器中。使反應進行過夜，或接著滴定。藉由旋轉蒸發及些微空氣沖刷來移除揮發物。藉由過濾器(截斷值5.0微米)過濾所得之反應產物(80%經乙烯官能化之PDMS或80%-以IEM蓋封之PDMS)及製備待用。

預聚合物之合成法

以 500-mL 添加漏斗、頂置式攪拌器、附接氮氣/真空入口配接器之回流冷凝器、溫度計及取樣配接器裝配 1 升夾套反應器。將根據實例 2 中所描述之製程獲得之 45.6 g 80%-以 IEM 蓋封之 PDMS 裝入反應器並密封反應器。將含 0.65 g HEMA、25.80 g DMA、27.80 g TRIS 之 279 g 乙酸乙酯溶液裝入添加漏斗中。在 <1 mbar 及 RT 下，藉由高真空泵使反應器脫氣 30 分鐘。在 100 mbar 及 RT 下使單體溶液脫氣 10 分鐘並進行三個循環，在脫氣循環之間利用氮氣中斷真空。隨後將單體溶液裝入反應器，及攪拌反應混合物並加熱至 67°C。於加熱時，將含 1.50 g 巰基乙醇(鏈轉移劑，CTA)及 0.26 g 疊氮異丁腈之 39 g 乙酸乙酯溶液裝入添加漏斗中，在 100 mbar，RT 下脫氣三次各 10 分鐘。當反應器達到 67°C 時，將引發劑/CTA 溶液添加至 PDMS/單體溶液中。令反應進行 8 小時，隨後終止加熱，並在 15 分鐘內使反應器溫度降至室溫。

將以上反應混合物虹吸至具有氣密蓋之乾燥單頸燒瓶中，將 4.452 g IEM 與 0.21 g 二月桂酸二丁基錫一起加入。在室溫下將混合物攪拌 24 小時。將含 100 μ L 羥基四亞甲基胡椒基氧之乙酸乙酯 (2 g/20 mL) 溶液添加至反應溶液，然後將溶液濃縮至 200 g (~50%) 及經過 1 μ m 孔徑濾紙過濾。隨後將 100 g 1-丙醇添加至反應溶液中並在 30°C 下經由旋轉蒸發法脫除 100 g 溶劑，而將溶劑換成 1-丙醇。在三次循環後完成此製程。藉由在 80°C 真空烘箱內移除溶劑，來測

量固體含量。

鏡片調配物製法

藉由將以上製備之預聚合物及表4中所羅列之其他組分溶於1-PrOH中，製備鏡片調配物。注意：首先添加以下描述之所有組分並溶解。將VDMA添加至調配物，軋製~1小時及隨後立即鑄造。可改用(甲基)丙烯酸縮水甘油酯替代VDMA，將環氧基併入聚矽氧水凝膠隱形鏡片之聚合物基質中，以便隨後併入經胺基官能化之羥基苯基三唑。

表 4

	預聚合物	DMA	VDMA	DC1173	DMPC	1-PrOH
對照B	71	4		1	0.75	23.25
IV	71	4	0.75	1	0.75	22.5

如以上實例4中所述，由所製備之鏡片調配物在聚丙烯模具中鑄造模製，並在UV下固化，製備鏡片。

將以上製備之已固化鏡片(對照B及測試鏡片III)自模具脫模。將經脫模之鏡片連續浸泡於如下一系列浸液中：一個水浸液約56秒；MEK浸液(6個浸液，浸泡時間分別為約45、56、56、56、56及56秒)；1%經胺基官能化羥基苯基三唑(於實例1中製備)之MEK溶液，約56秒；室溫下之三個水浸液，分別為約45秒、約56秒及約56秒；兩個含有0.36%聚丙烯酸(PAA)之1-PrOH溶液之浸液，分別約44秒及約56秒；三個水浸液，各為約56秒。然後，將鏡片封裝於磷酸緩衝鹽水(PBS)或含有約0.25重量%聚合材料(其係Kymene VSP33PL(聚醯胺基胺-環氧氯丙烷)與聚(丙烯醯

胺-共聚-丙烯酸)90:10之反應產物)中。

於高壓消毒後，確定鏡片之UV吸收性質。結果顯示於表5中。對照鏡片在UV/可見吸收光譜中展現極低量UV吸收性，而測試鏡片在UV/可見吸收光譜中清楚顯示強UV吸收性。封裝於PBS及含有表5中所示聚合材料之PBS中之兩組鏡片均獲得第I級UVA/B吸收鏡片。連同UV-可見光測定值一起，測試兩組鏡片及對照組之模量、相對於Alsacon鏡片之IP及Dk_c(估測之固有Dk或針對對邊界層效應所導致之氧通量之表面抗性校正之Dk)及將數據示於表6中。調配物IV之鏡片所顯示之IP高於對照組。鏡片中之UV吸收劑不會影響Dk，或模量/Etb(斷裂伸長率)。

封裝於含聚合材料之PBS中之調配物IV鏡片展現低得多之Dk及Etb。此等作用需藉由塗層組研究。

表 5

鏡片調配物	LUM %T	UVA %T	UVB %T
IV於PBS中	94.82	9.64	0.67
IV於含有聚合材料之PBS中	94.48	9.26	0.63

表 6

鏡片	封裝溶液	鏡片性質			
		IP	Dk _c	E模量	Etb
對照B	PBS	3.8	215	0.51	694
對照B	含聚合物之PBS	3.8	104	0.52	432
鏡片IV	PBS	6.1	209	0.51	646
鏡片IV	含聚合物之PBS	6.5	111	0.51	226

透氧性測量：根據類似於美國專利第5,760,100號及

Winterton等之文獻(The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh Ed., Raven Press: New York 1988, pp273-280)中所描述之技術測定鏡片之透氧性及鏡片材料之透氧率，該兩案係以引用全文之方式併入本文。氧通量(J)係於34℃下在濕測定槽中(即，氣流維持於約100%相對濕度)，利用Dk100儀器(自Applied Design and Development Co., Norcross, GA獲得)或類似分析儀器測量。使具有已知氧氣百分比(例如，21%)之空氣流依約10至20 cm³/分鐘之速率通過鏡片之一側，同時使氮氣流依約10至20 cm³/分鐘之速率通過鏡片之相反側。於測試介質(即，鹽水或蒸餾水)中在預定測試溫度下使樣品平衡至少30分鐘，然後測量，但平衡不超過45分鐘。用作上覆層之任何測試介質均先於預定測試溫度下平衡至少30分鐘再測量，但平衡不超過45分鐘。將攪拌馬達之速度設定為1200±50 rpm，相當於步進馬達控制器上之標示設定400±15。測量圍繞系統之氣壓，P_{測量值}。藉由Mitotoya測微器VL-50或類似儀器測量約10處位置之鏡片厚度，及取測量平均值，來確定曝露用於測試之面積。利用DK1000儀器測量氮氣流中之氧濃度(即，擴散通過鏡片之氧氣)。由下式確定鏡片材料之表觀透氧性：

$$Dk_{app}=Jt/(P_{O_2})$$

其中 J=氧通量[微升 O₂/cm²·分鐘]

$P_{O_2}=(P_{測量值}-P_{水蒸氣})=(空氣流中之\%O_2)[mm\ Hg]=空氣流中之氧分壓$

$P_{\text{測量值}} = \text{氣壓 (mm Hg)}$

$P_{\text{水蒸氣}} = 34^{\circ}\text{C}$ 下 0 mm Hg(於乾測定槽中)(mm Hg)

$P_{\text{水蒸氣}} = 34^{\circ}\text{C}$ 下之 40 mm Hg(於濕測定槽中)(mm Hg)

$t = \text{鏡片所曝露之測試區域之平均厚度 (mm)}$

Dk_{app} 係以帕 (barrer) 為單位。

材料之透氧率 (Dk/t) 可由透氧性 (Dk_{app}) 除以鏡片之平均厚度 (t) 計算。

上述測量值並未針對因在氧通量測量期間於隱形鏡片之頂部上使用水或鹽水浸液所導致之所謂之邊界層效應進行校正。邊界層效應會導致聚矽氧水凝膠材料之表觀 Dk 之呈現值低於實際固有 Dk 值。此外，邊界層效應在較薄鏡片上之相對影響高於較厚鏡片。淨效應係該所呈現之 Dk 會隨鏡片厚度變化，而非理應上的維持恒定。

可基於針對對如下邊界層所導致之氧通量之表面抗性進行校正之 Dk 值評估鏡片之固有 Dk 值。

利用相同設備測定參照物 lotrafilcon A(來自 CIBA VISION CORPORATION 之 Focus® N&D®) 或 lotrafilcon B(來自 CIBA VISION CORPORATION 之 AirOptix™) 鏡片之表觀透氧性值(單個點)。參照鏡片具有類似測試鏡片之光功率，且係與測試鏡片同時測量。

利用如針對上述表觀 Dk 測量值之相同設備，測量通過一系列厚度之 lotrafilcon A 或 lotrafilcon B 之氧通量，以獲得參照鏡片之固有 Dk 值 (Dk_i)。厚度系列應涵蓋約 100 μm 或更大之厚度範圍。較佳，參照鏡片厚度之範圍包括測試鏡片厚度。此等參照鏡片之 Dk_{app} 必需在與測試鏡片相同之設

備上測量，且理想上應與測試鏡片同時測量。設備設定及測量參數應在整個實驗中維持恒定。若需要，可多次測量個別樣品。

於計算時利用公式 1，由參照鏡片結果確定殘餘氧抗性值 R_r 。

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

其中 t 係測試鏡片 (即，亦為參照鏡片) 之厚度，及 n 係所測量之參照鏡片之數量。繪製殘餘氧抗性值 R_r 對 t 數據之圖及擬合曲線 $Y=a+bX$ ，其中針對第 j 個鏡片， $Y_j=(\Delta P/J)_j$ 及 $X=t_j$ 。殘餘氧抗性 R_r 等於 a 。

利用以上確定之殘餘氧抗性值，依據公式 2 計算測試鏡片之真確透氧性 Dk_c (估測之固有 Dk)。

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

可利用測試鏡片之估測之固有 Dk ，依據公式 3 計算標準厚度鏡片在相同測試環境中之表觀 Dk ($Dk_{a_標準}$)。Lotrafalcon A 之標準厚度 ($t_{標準}$) = 85 μm 。Lotrafalcon B 之標準厚度 = 60 μm 。

$$Dk_{a_標準} = t_{標準} / [(t_{標準}/Dk_c) + R_{r_標準}] \quad (3)$$

離子通透性測定法：根據美國專利第 5,760,100 號 (以引用全文之方式併入本文) 中所述之製程測量離子通透性。於表 6 中描述之離子通透性值係相對作為參照材料之鏡片材料 Alsacon 的相對離子通量擴散係數 ($D/D_{參照}$)。Alsacon 具有 $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{分鐘}$ 之離子通量擴散係數。

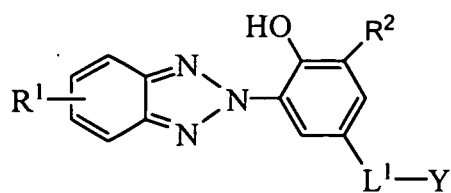
七、申請專利範圍：

1. 一種製造吸收UV之隱形鏡片之方法，其包含步驟：

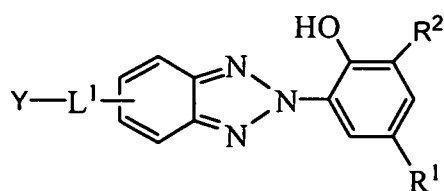
(1)獲得包含聚合物基質之隱形鏡片，該聚合物基質包含各具有吡內酯基、環氧基、異氰酸基、氮丙啶基或其組合之第一反應官能基之反應性乙烯系單體單元，其中在模具中使包含選自由含吡內酯乙烯系單體、含環氧基乙烯系單體、含異氰酸基乙烯系單體、含氮丙啶基乙烯系單體及其等組合組成之群之反應性乙烯系單體之鏡片調配物聚合，獲得該隱形鏡片；

(2)獲得包含具有UV吸收性部分體及作為第二反應官能基之胺基或巰基之UV吸收性化合物之溶液；及

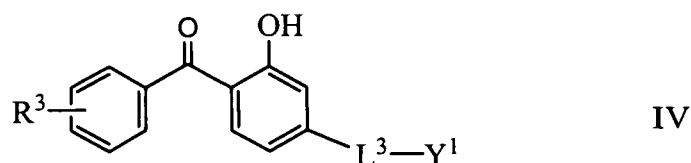
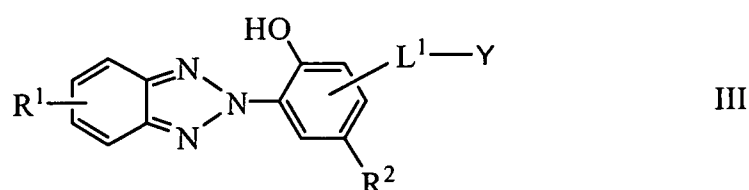
(3)藉由使該隱形鏡片與該UV吸收性化合物之溶液接觸，使該等UV吸收性部分體經由該UV吸收性化合物之第二反應基團與該聚合物基質之該反應性乙烯系單體單元之第一反應官能基之一者之間的反應所形成之共價鍵結而共價結合至該隱形鏡片之聚合物基質，其中在步驟(2)之UV吸收性化合物包含如式I、II、III或IV之化合物



I



II



其中

R^1 、 R^2 及 R^3 彼此獨立地係氫、 C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型烷基、鹵原子(Cl或Br)、 C_6 至 C_{24} 芳基、 C_7 至 C_{24} 烷芳基、 C_7 至 C_{24} 芳烷基或 C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型烷氧基；

L^1 及 L^3 彼此獨立地係共價鍵或二價基團 $-X_a-E_1-X_b-E_2-X_c-$ ，其中 X_a 係共價鍵、 $-O-$ 、羰基($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$)、二價基團 $-(R^aO)_n-$ ，其中 R^a 係直鏈或支化型 C_1 至 C_{12} 伸烷基及 n 為1至10； $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-O-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{N}}}-$ ，其中 R'' 係H或 C_1 至 C_8 烷基， E_1 及 E_2 彼此獨立地係共價鍵、二價基團 $-(R^aO)_n-$ ，其中 R^a 及 n 係如上定義； $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-O-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{N}}}-$ ，其中 R'' 係H或 C_1 至 C_8 烷基、 C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型伸烷基二價基團、具有至多40個碳原子之環烷基二價基團、具有至多40個碳原子之烷基環烷基二價基團、具有至多40個碳原子之烷芳基二價基團、具有至多40個碳原子之芳基伸烷基二價基團，或具有式 $-\text{C}(\text{O})\text{L}^2\text{C}(\text{O})-$ 之二羰基，其中 L^2 係 C_1 至 C_{12} 直鏈或支化型伸烷基二價基團，及 X_b 及 X_c 彼此獨立地係共價鍵、羰基、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ 、 $-O-$ 、 $-\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{N}}}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{N}}}-$ 、 $-\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ 、 $-\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{N}}}-$ 、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-$ 、

$-\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 及 $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-$ ，其中R"係如上定義；及

Y及Y¹彼此獨立地係巰基或-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。

2. 如請求項1之方法，其中該鏡片調配物中之反應性乙烯系單體含量占該鏡片調配物之0.05重量%至6.0重量%。
3. 如請求項1之方法，其中該隱形鏡片之聚合物基質包含吡內酯基、環氧基、異氰酸基或氮丙啶基或其組合，其中該UV吸收性化合物包含如式I、II、III或IV中之一或多種化合物，其中Y及Y¹係-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。
4. 如請求項2之方法，該隱形鏡片之聚合物基質包含吡內酯基、環氧基或氮丙啶基或其組合，其中該UV吸收性化合物包含如式I、II、III或IV中之一或多種化合物，其中Y及Y¹係-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。
5. 如請求項1之方法，其中該隱形鏡片之聚合物基質包含吡內酯基，其中該UV吸收性化合物包含如式I、II、III或IV中之一或多種化合物，其中Y及Y¹係-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。
6. 如請求項1之方法，其中該隱形鏡片之聚合物基質包含環氧基，其中該UV吸收性化合物包含如式I、II或III或IV中之一或多種化合物，其中Y及Y¹係-NHR之胺基，其

中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。

7. 如請求項1之方法，其中該隱形鏡片之聚合物基質包含氮丙啶基，其中該UV吸收性化合物包含如式I、II、III或IV中之一或多種化合物，其中Y及Y¹係-NHR之胺基，其中R係氫或C₁至C₂₀未經取代或經取代之直鏈或支化型烷基。

8. 如請求項1至7中任一項之方法，其中該UV吸收性化合物包含如式I、II或III之化合物，其中Y係-NHR之胺基(R係如上定義)，R¹及R²彼此獨立地係氫、鹵原子、C₁至C₆直鏈或支化型烷氧基、C₁至C₁₂直鏈或支化型烷基、或C₆至C₁₅芳基，L係共價鍵或二價基團-X_a-E₁-X_b-E₂-X_c-，其中X_a係共價鍵或-O-、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}$ ，其中R''係H或C₁至C₈烷基，E₁及E₂彼此獨立地係共價鍵、二價基團-(R^aO)_n-，其中R^a係直鏈或支化型C₁至C₁₂伸烷基及n為1至10；C₁至C₁₂直鏈或支化型伸烷基二價基團、具有至多12個碳原子之環烷基二價基團、具有至多20個碳原子之烷基環烷基二價基團、具有至多20個碳原子之烷基苯基二價基團或具有至多20個碳原子之苯基伸烷基二價基團，X_b及X_c彼此獨立地係共價鍵、羰基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、-O-、 $\text{—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{R}''}{\text{N—}}$ 、 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 、 $\text{—S—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 、-S-及 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—S—}$ ，其中R''係如上定義；及Y係-NHR之胺基，其中R係係如上定義。

9. 如請求項8之方法，其中該UV吸收性化合物溶液係由該UV吸收性化合物溶於水或水與水可混溶有機溶劑之混合物中而製得。
10. 如請求項8之方法，其中該UV吸收性化合物溶液係由該UV吸收性化合物溶於有機溶劑或一或多種有機溶劑之混合物中而製得。
11. 如請求項9之方法，其中該隱形鏡片係經過選自下列組成之群中之一或多個製程：鏡片之萃取、水合、表面處理、封裝於含有封裝溶液之鏡片封裝中、藉由高壓釜消毒及其組合。
12. 如請求項10之方法，其中該隱形鏡片係經過選自下列組成之群中之一或多個製程：鏡片之萃取、水合、表面處理、封裝於含有封裝溶液之鏡片封裝中、藉由高壓釜消毒及其組合。
13. 如請求項11之方法，其中該隱形鏡片係軟式隱形鏡片。
14. 如請求項12之方法，其中該隱形鏡片係軟式隱形鏡片。
15. 如請求項13之方法，該軟式隱形鏡片係聚矽氧水凝膠隱形鏡片。
16. 如請求項14之方法，該軟式隱形鏡片係聚矽氧水凝膠隱形鏡片。
17. 一種根據如請求項8之方法製造之隱形鏡片。