



(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 I820002 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：106122322

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 04 日

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

B29D11/00 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

G02C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2016/07/06 美國

15/203,414

(71)申請人：美商壯生和壯生視覺關懷公司(美國) JOHNSON & JOHNSON VISION CARE, INC.  
(US)

美國

(72)發明人：阿里 艾札姆 ALLI, AZAAM (US)；辛哈 多拉 SINHA, DOLA (US)

(74)代理人：陳彥希；何愛文

(56)參考文獻：

TW 200914496A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：36 項 圖式數：2 共 129 頁

(54)名稱

於中心光學區具增加之韌性的散光矯正軟式隱形眼鏡

(57)摘要

一種包含韌性較隱形眼鏡之周邊區為高的光學區的模製隱形眼鏡，以提供用於矯正散光之光學元件，而無須或實質上最小化矯正旋轉未對準之需求。此較高彈性模數光學區會在角膜上方形成拱頂，藉以讓淚液透鏡能夠形成。此淚液透鏡會順服或呈現隱形眼鏡之後表面形狀。淚液透鏡與該光學區之組合會提供一用於矯正折射誤差之光學元件。

A molded contact lens comprising a stiffer optic zone relative to the peripheral zone of the contact lens provides an optical element for correcting astigmatism without the need for or substantially minimizing the need for the correction of rotational misalignment. The higher elastic modulus optic zone vaults over the cornea thereby allowing a tear lens to form. The tear lens follows or assumes the shape of the back surface of the contact lens. The combination of the tear lens and the optical zone provide an optical element for correction of refractive error.

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

### 【發明名稱】（中文/英文）

於中心光學區具增加之韌性的散光矯正軟式隱形眼鏡  
INCREASED STIFFNESS CENTER OPTIC IN SOFT  
CONTACT LENSES FOR ASTIGMATISM CORRECTION

### 【中文】

一種包含韌性較隱形眼鏡之周邊區為高的光學區的模製隱形眼鏡，以提供用於矯正散光之光學元件，而無須或實質上最小化矯正旋轉未對準之需求。此較高彈性模數光學區會在角膜上方形成拱頂，藉以讓淚液透鏡能夠形成。此淚液透鏡會順服或呈現隱形眼鏡之後表面形狀。淚液透鏡與該光學區之組合會提供一用於矯正折射誤差之光學元件。

### 【英文】

A molded contact lens comprising a stiffer optic zone relative to the peripheral zone of the contact lens provides an optical element for correcting astigmatism without the need for or substantially minimizing the need for the correction of rotational misalignment. The higher elastic modulus optic zone vaults over the cornea thereby allowing a tear lens to form. The tear lens follows or assumes the shape of the back surface of the contact lens. The combination of the tear lens and the optical zone provide an optical element for correction of refractive error.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【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】(中文/英文)

於中心光學區具增加之韌性的散光矯正軟式隱形眼鏡

INCREASED STIFFNESS CENTER OPTIC IN SOFT

CONTACT LENSES FOR ASTIGMATISM CORRECTION

## 【相關申請案】

【0001】 本申請案主張2016年7月6日提交之美國專利申請案第15/203,414號之優先權，該申請案係2012年3月27日提交之美國專利申請案第13/430,891號之部分接續案。

## 【技術領域】

【0002】 本發明涉及在中央光學區之韌性較周邊區為高的隱形眼鏡，尤其是在中央光學區結合之水凝膠模數較周邊區為高的軟式隱形眼鏡，以用於矯正散光屈光不正以及由角膜幾何所產生的可能高階像差。較高模數水凝膠材料會產生韌性較高之中央光學區（相較於隱形眼鏡之周邊區）。

## 【先前技術】

【0003】 近視（Myopia或nearsightedness）是一種眼睛的光學或折射缺陷，其中來自一影像之光線在其抵達視網膜前即聚焦至一點。近視通常會發生的原因是眼球過長，或者角膜之形狀或輪廓太過

陡峭。可使用負度數(minus powered)球面透鏡來矯正近視。遠視(hyperopia或farsightedness)係一種眼睛之光學或折射缺陷，其中來自一影像之光線在其抵達視網膜之後才聚焦至某一點或聚焦於視網膜後方。遠視通常會發生的原因是眼球過短，或者角膜之形狀或輪廓太過平坦。可使用正度數(plus powered)球面透鏡來矯正遠視。散光係一種光學或折射缺陷，其中個體的視力因為眼睛不能將點狀物體聚焦成視網膜上的聚焦影像而造成影像成像模糊。與近視及/或遠視不同的是，散光與眼球大小或角膜陡峭度無關，而是由於角膜為非旋轉對稱所造成，或者由於水晶體未對準或位置不正。絕大多數的散光發生是因為角膜曲率為非旋轉對稱。理想角膜為旋轉對稱，然而在大多數具有散光的個體中，其角膜並非旋轉對稱。換言之，角膜實際上在一個方向上比在另一個方向上更彎曲或更陡，從而導致影像被伸長而不是聚焦至一點。可使用一柱面鏡片或複曲面隱形眼鏡（而非球面透鏡）來解決散光。

**【0004】** 可使用硬式或剛性可透氣隱形眼鏡來矯正角膜散光。在此情況下，一流體或淚液透鏡可存在於該剛性隱形眼鏡之後表面與角膜間。此流體或淚液透鏡會順服或呈現隱形眼鏡之後表面形狀。因為該流體或淚液透鏡之折射率幾乎與角膜匹配，角膜複曲面性(corneal toricity)可以在光學上獲得消除或降低。在這些情形下，將不需要使用複曲面鏡片。然而，剛性可透氣隱形眼鏡與硬式隱形眼鏡通常比軟式或水凝膠隱形眼鏡來得不舒服。由於軟式或水凝膠隱形眼鏡會包覆角膜，通常不會發現流體透鏡並且淚液會更類似一薄膜。在此情況下，則需要使用一複曲面鏡片設計。

**【0005】** 複曲面鏡片是一種光學元件，其在兩個互相垂直之方

位上具有兩種不同屈光度。基本上，複曲面鏡片具有一個用於矯正近視或遠視之球面屈光度，另具有一個用於矯正散光之柱面屈光度，而此兩種屈光度係建造於單一鏡片中。此等屈光度係以在不同角度下之曲率來產生，而較佳地為相對於眼睛維持這些角度。複曲面鏡片可用於眼鏡、人工水晶體與隱形眼鏡。用於眼鏡及人工水晶體中之複曲面鏡片相對於眼睛保持固定，藉以隨時提供最佳視力矯正。然而，複曲面隱形眼鏡在眼球上容易旋轉，因此而暫時地提供次佳的視力矯正。因此，目前使用之複曲面隱形眼鏡亦包括當配戴者眨眼或向四周觀看時，保持隱形眼鏡在眼睛上為相對穩定之機構。針對許多高階像差，很多都是非旋轉對稱，亦需要位置穩定性來提供最佳視力矯正。

**【0006】** 在複曲面隱形眼鏡首次放置在眼睛中時，其必需自動定位或自定位其本身，然後長時間維持此位置。然而，一旦複曲面隱形眼鏡定位後，其傾向會在眼睛上旋轉，因為眼瞼在眨眼以及眼瞼與淚液移動期間會對隱形眼鏡施予力量。維持複曲面隱形眼鏡的眼睛上位向通常是藉由變更複曲面隱形眼鏡的機械特徵來達成。例如，稜鏡穩定化(prism stabilization)，包括隱形眼鏡前表面相對於後表面的偏軸(decentering)、增厚下隱形眼鏡周緣、在隱形眼鏡表面形成凹陷或凸起，以及截平隱形眼鏡邊緣，皆為已經使用的方法。

**【0007】** 較傳統的穩定化技術各有其關聯的優劣之處。此類設計的主要不利之處在於，它們依靠眼瞼與隱形眼鏡之厚度差的交互作用來使隱形眼鏡對向配戴者眼睛上的正確位置。在使用用於近視之正度數複曲面隱形眼鏡時，此問題尤為嚴重。

**【0008】** 亦已揭示一種散光遮蔽鏡片(astigmatic masking lenses)，其中鏡片在角膜上成穹狀彎曲，從而在角膜表面與鏡片之間

產生一空間。淚膜填充該空間並且遮蔽角膜之散光性質。在中央區域具有足夠韌性之當前遮蔽透鏡係非所欲地厚，或者與周邊使用之水凝膠材料係不相容的。

【0009】 US4166255揭示一種基於常規水凝膠之混合式隱形眼鏡，其具有一剛性中央光學區域，該光學區域由具有一可撓性周邊之一相對柔軟透明塑膠部件所環繞或嵌入該部件中。

【0010】 US4701288揭示一種製造混合式隱形眼鏡之方法，該方法係藉由在模具中對不同反應性混合物進行依序紫外線光聚合以製造可藉以加工成隱形眼鏡的複合物品來進行的。

【0011】 US5923397揭示一種雙模數隱形眼鏡，其包含一剛性透氣聚合物芯及一環狀地圍繞該芯部分附接之較軟端部。

【0012】 US6579918揭示一種製造一複合隱形眼鏡的方法，其中一個光學部件圍繞一第二光學部件來鑄造模製，藉以將第二光學部件囊封。

【0013】 US8662663揭示一種混合式軟式隱形眼鏡，其包括一具有435 psi與14,503 psi之間之楊氏模數的中心部分及一具有29 psi與435 psi之間之楊氏模數的周邊部分。

【0014】 然而，在中央區域具有足夠韌性之當前遮蔽透鏡係非所欲厚，或者與周邊使用之水凝膠材料係不相容的。

【0015】 因此，設計隱形眼鏡（包括複曲面隱形眼鏡）使其能夠矯正散光，以及由角膜幾何造成的可能高階像差，並且降低對特定眼睛上位向的依賴，從而減少或不需要穩定化手段，將會是有利者。

**【發明內容】**

**【0016】** 為了使軟式隱形眼鏡在角膜表面上成穹狀彎曲，鏡片之中央部分必須足夠堅硬，以維持成穹狀彎曲所需的形狀，同時不會引起患者之不適。本發明涉及聚矽氧水凝膠，其在相對較高水含量下具有成穹狀彎曲之足夠韌性，以便與可舒適佩戴之其他聚矽氧水凝膠形成複合軟式隱形眼鏡。

**【0017】** 在本發明之一實施例中，提供具有中央區域及周邊區域之複合隱形眼鏡，其中中央區域由聚矽氧水凝膠形成，該等聚矽氧水凝膠係由包含至少一N-烷基甲基丙烯醯胺、至少一含聚矽氧組分、及至少一交聯劑、及可選組分（包括至少一親水性單體、至少一潤濕劑）的反應性混合物形成。此等聚矽氧水凝膠具有約10重量百分比至約40重量百分比之水含量及約15,000 psi至約75,000 psi之模數。可在周邊區域中使用具有約10至約40重量百分比之水含量及約20至約500 psi、約50至約200 psi、或約50至約150 psi單體之模數的聚矽氧水凝膠調配物。第一或第二、或兩種聚矽氧水凝膠可進一步包含至少一內部潤濕劑及一或多種親水性組分。

**【0018】** 在另一實施例中，描述一種用於製造此等複合隱形眼鏡之方法，其包含(a)將如請求項1之第一聚矽氧水凝膠調配物施配至第一模具中，(b)將該第一聚矽氧水凝膠調配物部分地固化成凝膠，(c)將第二聚矽氧水凝膠調配物施配至該第一模具中，(d)等待一段時間以使該第二聚矽氧水凝膠調配物吸收至該凝膠中，(e)將第二模具安置在該第一模具之頂部，及(f)將該組合完全固化以形成該複合隱形眼鏡。

**【0019】** 本發明亦關於一種隱形眼鏡。該隱形眼鏡包含光學區及周邊區，該光學區係由具有約10重量百分比至約40重量百分比之水

含量及約10,000 psi至約200,000 psi之間之楊氏模數的材料所形成，該周邊區係由具有約10至約40重量百分比之水含量及約20至約500 psi、小於200 psi或小於150 psi之楊氏模數的材料所形成。

**【0020】** 一種製造眼用裝置之方法，該方法包含：

將包含至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺及至少一含聚矽氧組分的第一反應性混合物施配至隱形眼鏡前曲模具之中心部分中；

在該隱形眼鏡前曲模具中的第一材料之頂部上，施配在固化時具有小於約 200 psi 之第二楊氏模數的第二材料，且其中該第一材料在固化時具有大於約 1000 之第一楊氏模數，且其中該等第一及第二反應性混合物在從施配至固化之一時段期間內係實質上不混溶；

將隱形眼鏡後曲模具定位在該第二材料上；以及固化該等反應性混合物。

**【0021】** 本發明亦關於一種隱形眼鏡，該隱形眼鏡包含光學區及周邊區，該光學區係由具有在約1,000 psi與約200,000 psi之間之第一楊氏模數的第一材料所形成，該第一材料係由包含至少一*N*-烷基甲基丙烯醯胺及至少一含聚矽氧組分的反應性混合物所形成，該周邊區係由具有小於約200 psi或約150 psi之第二楊氏模數的材料所形成。

**【0022】** 本發明亦關於一種隱形眼鏡，該隱形眼鏡包含具有第一韌性之光學區及具有第二韌性之周邊區，該光學區係由具有在約1,000 psi與約200,000 psi之間之第一楊氏模數的第一材料所形成，該第一材料係由包含至少一*N*-烷基甲基丙烯醯胺及至少一含聚矽氧組分的反應性混合物所形成，該周邊區係由具有小於約200 psi或約150 psi之第二楊氏模數的材料所形成，該第一韌性大於該第二韌性。

【0023】 在整個說明書中，用語「韌性(stiffness)」應理解為隨著材料之楊氏模數、材料之厚度、材料之形狀、及在材料中內建之任何張力或應力而變化。因此，在一給定形狀及一給定厚度下，具有較高楊氏模數之一材料比具有較低楊氏模數之一材料韌性更高。

【0024】 本發明係關於一種在光學區中增加韌性之隱形眼鏡。此增加韌性光學區可以許多方式來達成，包括在光學區中使用一反應性混合物，該反應性混合物在固化時提供比形成隱形眼鏡之主體材料更高的楊氏模數，在光學區中使用提高楊氏模數之一合適添加劑，藉由使用特定製程來製造隱形眼鏡，諸如改變鏡片上之固化光強度，藉以使鏡片中心之韌性增加，或藉由將隱形眼鏡預加張力以便當放置在眼睛上時產生抗變形性。藉由使光學區之韌性較高，該光學區會在角膜之散光幾何上方成穹狀彎曲或者不適形於角膜之散光幾何，而隱形眼鏡之其餘部分則會適形於角膜之散光幾何。此穹狀彎曲或缺乏適形性能夠在角膜與光學區間形成一淚液或流體透鏡。此淚液或流體透鏡順服或採取隱形眼鏡之後表面形狀，此形狀為旋轉對稱或含有小於角膜散光之柱面矯正。因為淚液之折射率實質上與角膜相同，流體透鏡與隱形眼鏡之組合會形成一光學表面或元件，此光學表面或元件會矯正由角膜幾何所造成之全部或部分視力缺陷或屈光不正。換言之，因為該流體或淚液透鏡之折射率幾乎與角膜匹配，當其與該隱形眼鏡光學件組合時，角膜複曲面性可以在光學上獲得消除或降低。

【0025】 本發明之隱形眼鏡可利用任何適當製程來製造，並且不會明顯增加費用或複雜性。此設計可在任何數目或類型之軟式隱形眼鏡中實施。

**【圖式簡單說明】**

【0026】 從以下對本發明較佳實施例之更詳細說明中，如所附圖式所繪示，將更清楚明白本發明之前述及其他特徵與優勢。

圖 1a 及 1b 係製造根據本發明之一隱形眼鏡之步驟之示意圖。

圖 2 為根據本發明之一隱形眼鏡之平面圖。

**【實施方式】**

【0027】 有關本揭露中使用之用語，其定義分別如下所述。聚合物定義與在由 Richard G. Jones、Jaroslav Kahovec、Robert Stepto、Edward S. Wilks、Michael Hess、Tatsuki Kitayama、及 W. Val Metanowski 編著之 *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008* 中揭示之聚合物定義一致。

【0028】 如本文中所使用，用語「約(about)」係指經其修飾之數字的 $\pm 5\%$ 之範圍。例如：詞組「約10」將包括9.5及10.5二者。

【0029】 用語「(甲基)」指示可選的甲基取代。因此，用語諸如「(甲基)丙烯酸酯」表示甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯基團兩者。

【0030】 在所有給出化學結構處，應理解為可用任何組合方式結合所揭露用於該結構上作為取代基之替代者。因此，若一結構含有取代基 $R^*$ 及 $R^{**}$ ，其等各者含有潛在基團之三個列表，則揭示9個組合。相同理解方式應用於性質之組合。

【0031】 當使用下標（諸如通式 $[**]_n$ 中之「n」）描述聚合物之化學式中之重複單元之數目時，此式應解讀為表示巨分子之數均分

子量。

【0032】 「巨分子(macromolecule)」係具有大於1500之分子量之有機化合物，並且可為反應性或非反應性的。

【0033】 「聚合物(polymer)」係連接在一起成為一鏈或網絡結構之重複化學單元之一巨分子並且包含包括在反應性混合物中之單體及巨分子單體所衍生的重複單元。

【0034】 「均聚物(homopolymer)」係由一種單體或巨分子單體製成之聚合物；「共聚物(copolymer)」係由兩種或更多種單體、巨分子單體或其組合製成之聚合物；「三聚物(terpolymer)」係由三種單體、巨分子單體或其組合製成之聚合物。「嵌段共聚物(block copolymer)」係包含成分不同之嵌段或鏈段。雙嵌段共聚物具有兩個嵌段。三嵌段共聚物具有三個嵌段。「梳型或接枝共聚物(comb or graft copolymer)」由至少一巨分子單體製成。

【0035】 「重複單元」或「重複化學單元」係由單體及巨分子單體之聚合所產生的聚合物中之原子之最小重複基團。

【0036】 「生物醫學裝置」係被設計成在哺乳動物組織或流體中或上使用、及較佳在人類組織或流體中或上使用之任何物品。此等裝置之實例包括但不限於傷口敷料、密封劑、組織填充劑、藥物遞送系統、塗層、防沾黏貼片(adhesion prevention barrier)、導管、植入物、支架、縫合線及眼用裝置如人工水晶體及隱形眼鏡。生物醫學裝置可為眼用裝置，諸如隱形眼鏡，包括由聚矽氧水凝膠製成之隱形眼鏡。

【0037】 「個體(individual)」包括人類及脊椎動物。

【0038】 「眼睛表面(ocular surface)」包括角膜、結膜、淚

腺、副淚腺、鼻淚管及臉板腺之表面及腺上皮，以及其頂端及底端基質、點(puncta)及相鄰或相關結構，該等結構包括藉由上皮之連續性、藉由神經分布二者所連結為機能系統的眼瞼，以及內分泌及免疫系統。

**【0039】** 「眼用裝置(ophthalmic device)」係指駐留在眼睛或眼睛之任何部分（包括眼睛表面）中或上的任何裝置。這些裝置可以提供光學校正、加強妝飾、視力增強、治療效益（例如繃帶）或遞送活性組分諸如醫藥及營養組分，或任何前述之組合。眼用裝置之實例，包括但不限於，鏡片及光學插件及眼插件，包括但不限於，淚管塞及類似者。「鏡片(lens)」包括軟式隱形眼鏡、硬式隱形眼鏡、混合式隱形眼鏡、人工水晶體、及覆蓋鏡片。眼用裝置可包含隱形眼鏡。

**【0040】** 「隱形眼鏡(contact lens)」係指一種結構，一種可安置在個體之眼睛之角膜上之眼用裝置。隱形眼鏡可提供矯正、美容及治療效益，包括創傷癒合、藥物或營養製劑的遞送、診斷評估或監控、或阻擋紫外線及減少可見光或眩光、或其等之組合。隱形眼鏡可具有在此項技術中已知之任何合適材料，並且可為軟式鏡片、硬式鏡片、或含有具有不同性質之至少兩個相異部分的混合式鏡片，該等性質諸如模數、水含量、光吸收特性或其組合。

**【0041】** 本發明之生物醫學裝置、眼用裝置、及鏡片可包含聚矽氧水凝膠。這些聚矽氧水凝膠通常含有在經固化裝置中彼此共價鍵接的聚矽氧組分及/或疏水性及親水性單體。

**【0042】** 「聚矽氧水凝膠隱形眼鏡」係指包含至少一種聚矽氧水凝膠材料之隱形眼鏡。與習知水凝膠相比，聚矽氧水凝膠隱形眼鏡通常具有增加之透氧性。聚矽氧水凝膠隱形眼鏡使用其水及聚合物內

含物兩者來將氧傳輸至眼睛。

【0043】 「聚合網絡(polymeric network)」係可膨脹但是不能溶解在溶劑中之交聯巨分子，因為聚合網絡基本上係一個巨分子。

「水凝膠」或「水凝膠材料」係指含有呈平衡狀態之水的聚合網絡。水凝膠通常含有至少約10 wt.%水。

【0044】 「習知水凝膠」係指由無任何矽烷氧基、矽氧烷或碳矽氧烷基團之單體製成之聚合網絡。習知水凝膠由主要含有親水性單體之單體混合物製備，該等親水性單體諸如甲基丙烯酸2-羥乙酯(「HEMA」)、N-乙基吡咯啉酮(「NVP」)、N,N-二甲基丙烯醯胺(「DMA」)、或乙酸乙烯酯。美國專利第4,436,887、4,495,313、4,889,664、5,006,622、5,039,459、5,236,969、5,270,418、5,298,533、5,824,719、6,420,453、6,423,761、6,767,979、7,934,830、8,138,290、及8,389,597號揭示習知水凝膠之形成。市售之水凝膠調配物包括但不限於etafilcon、polymacon、vifilcon、genfilcon、lenefilcon、hilafilcon、nesofilcon、及omafilcon，包括所有其變異體。

【0045】 「聚矽氧水凝膠」係指藉由至少一含聚矽氧組分與至少一親水性組分之共聚作用而獲得之水凝膠。親水性組分亦可包括非反應性聚合物。含聚矽氧組分及親水性組分之各者可為單體、巨分子單體或其組合。含聚矽氧組分含有至少一矽氧烷或碳矽氧烷基團。市售之聚矽氧水凝膠之實例包括balafilcon、acquafilcon、lotrafilcon、comfilcon、delefilcon、enfilcon、fanfilcon、formofilcon、galyfilcon、senofilcon、narafilcon、falcon II、asmofilcon A、samfilcon、riofilcon、stenficlon、somofilcon、以及如美國專利第

4,659,782 、 4,659,783 、 5,244,981 、 5,314,960 、 5,331,067 、  
 5,371,147 、 5,998,498 、 6,087,415 、 5,760,100 、 5,776,999 、  
 5,789,461 、 5,849,811 、 5,965,631 、 6,367,929 、 6,822,016 、  
 6,867,245 、 6,943,203 、 7,247,692 、 7,249,848 、 7,553,880 、  
 7,666,921 、 7,786,185 、 7,956,131 、 8,022,158 、 8,273,802 、  
 8,399,538 、 8,470,906 、 8,450,387 、 8,487,058 、 8,507,577 、  
 8,637,621 、 8,703,891 、 8,937,110 、 8,937,111 、 8,940,812 、  
 9,056,878 、 9,057,821 、 9,125,808 、 9,140,825 、 9,156,934 、  
 9,170,349 、 9,244,196 、 9,244,197 、 9,260,544 、 9,297,928 、 9,297,929  
 號以及WO 03/22321、WO 2008/061992、及US 2010/048847中製備  
 之聚矽氧水凝膠。此等專利，以及在此段落中揭示之所有其他專利全  
 部以引用形式併入本文。

【0046】 「含聚矽氧組分」係指含有呈矽氧烷[-Si-O-Si]基團  
 或碳矽氧烷基團形式之至少一矽-氧鍵的單體、巨分子單體、預聚物、  
 交聯劑、起始劑、添加劑、或聚合物。含聚矽氧組分之實例包括但不  
 限於聚矽氧巨分子單體、預聚物、及單體。聚矽氧巨分子單體之實例  
 包括但不限於以側接親水性基團來甲基丙烯酸酯化的聚二甲基矽氧  
 烷。適用於本發明之含聚矽氧組分之實例可見於美國專利第  
 3,808,178 、 4,120,570 、 4,136,250 、 4,153,641 、 4,740,533 、  
 5,034,461 、 5,962,548 、 5,244,981 、 5,314,960 、 5,331,067 、  
 5,371,147 、 5,760,100 、 5,849,811 、 5,962,548 、 5,965,631 、  
 5,998,498 、 6,367,929 、 6,822,016 、 5,070,215 、 US,8662,663 、  
 7,994,356 、 8,772,422 、 8,772,367 、 EP080539及WO2014/123959號。

【0047】 「反應性混合物」及「反應性單體混合物」係指混合

在一起並且在經受聚合條件時形成本發明之聚矽氧水凝膠及鏡片的組分（反應性及非反應性兩者）之混合物。反應性混合物包含反應性組分，例如單體、巨分子單體、預聚物、交聯劑、起始劑、稀釋劑及額外組分如潤濕劑、脫模劑、染料、光吸收化合物如UV吸收劑、顏料、染料及光致變色化合物（上述任一者可為反應性或非反應性的，但需能夠保留在所得生物醫學裝置中），以及活性組分如藥物及營養化合物以及任何稀釋劑。應可理解的是，可基於所製造的生物醫學裝置及其預期用途加入範圍廣泛的添加物。反應性混合物的組分濃度是依該反應混合物中全部組分（不含稀釋劑）之重量%給定。當使用稀釋劑時，它們的濃度是基於反應混合物中所有組分及稀釋劑的量以重量%給定。

**【0048】** 「單體」係具有非重複官能基之分子，其可經歷鏈鎖成長聚合，且尤其是自由基聚合。一些單體具有可充當交聯劑之雙官能雜質。「巨分子單體(macromer)」係具有一重複結構及可經歷鏈鎖成長聚合之至少一反應性基團的線性或支鏈聚合物。單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷（分子量= 500至1500 g/mol）(mPDMS)及單-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基)-丙基醚封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷（分子量= 500至1500 g/mol）(OH-mPDMS)被稱為巨分子單體。

**【0049】** 「反應性組分(reactive component)」係反應性混合物中之組分，其藉由共價鍵結、氫鍵結或互穿網絡之形成而變成所得聚矽氧水凝膠之聚合網絡之結構的一部分。不成為聚合物結構之一部分的稀釋劑及加工助劑不是反應性組分。通常，巨分子單體之化學結構不同於目標巨分子之化學結構，亦即巨分子單體之側基的重複單元不

同於目標巨分子或其主鏈之重複單元。

**【0050】** 「可聚合(polymerizable)」意味著化合物包含可經歷鏈鎖成長聚合(諸如自由基聚合)之至少一反應性基團。反應性基團之實例包括以下列出之單價反應性基團。「不可聚合(non-polymerizable)」意味著化合物不包含此種可聚合基團。

**【0051】** 「單價反應性基團(monovalent reactive group)」係可經歷鏈鎖成長聚合(諸如自由基及/或陽離子聚合)之基團。自由基反應性基團之非限制性實例包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯醯胺、O-乙烯基胺甲酸酯、O-乙烯基碳酸酯、及其他乙烯基。在一實施例中，自由基反應性基團包含(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯醯胺、及苯乙烯官能基、或(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、及任何前述基團之混合物。

**【0052】** 前述基團之實例包括經取代或未經取代C<sub>1-6</sub>烷基(甲基)丙烯酸酯、C<sub>1-6</sub>烷基(甲基)丙烯醯胺、C<sub>2-12</sub>烯基、C<sub>2-12</sub>烯基苯基、C<sub>2-12</sub>烯基萘基、C<sub>2-6</sub>烯基苯基C<sub>1-6</sub>烷基，其中該等C<sub>1-6</sub>烷基上之合適取代基包括醚、羥基、羧基、鹵素及其組合。

**【0053】** 亦可使用其他聚合途徑，諸如活性自由基及離子聚合。形成裝置之單體可形成水凝膠共聚物。對於水凝膠，反應性混合物通常包括至少一親水性單體。

**【0054】** 親水性組分係在25°C下以10 wt.%之濃度與去離子水混合時產生透明單相之組分。

**【0055】** 「互穿聚合物網絡(interpenetrating polymer network)」或「IPN」係包含兩個或更多個聚合網絡之聚合物，該等聚

合網絡在分子尺度上至少部分地交錯，但是不彼此共價鍵結，並且除非化學鍵斷裂，否則不能分離。

**【0056】** 「半互穿聚合物網絡(semi-interpenetrating polymer network)」或「半IPN(semi-IPN)」係包含一或多個聚合物網絡及一或多個線性或支鏈聚合物之聚合物，其特徵在於在分子尺度上，至少一些線性鏈或支鏈穿透該等網絡中之至少一者。

**【0057】** 「交聯劑(cross-linking agent)」係雙官能或多官能組分，其可在分子上之兩個或更多個位置處經歷自由基聚合，從而建立分支點及聚合網絡。常見實例係乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、亞甲基雙丙烯酸醯胺、三聚氰酸三烯丙酯、及類似者。

**【0058】** 針對本發明之目的，將隱形眼鏡劃分為至少兩個不同的區。內部區或光學區為由此獲得視力矯正之處，而隱形眼鏡外周邊區則提供隱形眼鏡在眼睛上之機械穩定性。在某些情況下，一位於該內部光學區與外周邊區間之可選的中間區或區域，可用於以平順之方式摻合前述之兩個區，而使不連續性不會發生。亦將隱形眼鏡界定出一前表面或表面度數、一後曲面或基底曲面以及一邊緣。

**【0059】** 該內部區或光學區提供視力矯正並且針對特定需求而設計，例如單一視力近視或遠視矯正、散光視力矯正、雙焦距視力矯正、多焦距視力矯正、定製矯正或任何其他提供視力矯正之設計。該外周邊或周邊區提供隱形眼鏡在眼睛上之定位或穩定化，包括共軸與位向。當光學區包括非旋轉對稱特徵時，例如散光矯正及/或高階像差矯正，位向穩定化係非常重要。該可選的中間區或區域會確保該光學區與該周邊區為平順摻合。重要的是請留意，該光學區與該周邊區皆

可獨立設計，雖然當特定要求為必要時，其設計則為強烈相關。

**【0060】** 現在請參照圖1，所繪示者為一示例性隱形眼鏡設計或構造之平面圖，此係依據本發明。隱形眼鏡100包含一光學區102及一環繞光學區102之周邊區104。此安排或配置為標準隱形眼鏡設計。然而，依據本發明；光學區102係經修改而使其韌性較周圍區為高，如詳述於後者；周圍區亦即周邊區104。光學區102可經由多種方法與手段而使其韌性較周邊區104為高，如論述於後者。較高韌性光學區102可利用與周邊區104中之材料相比，在光學區102中之具有較高楊氏模數或較高彈性模數之材料來達成。除了具有較高彈性模數以外，與第二水凝膠反應性混合物相比，光學區102中之材料亦可具有較高黏度，以使得第一聚矽氧水凝膠反應性混合物保持固定在適當的位置。第一聚矽氧水凝膠混合物亦可先部分地或完全地固化，再行施配第二水凝膠反應性混合物。

**【0061】** 所欲的是界面最大限度地減少所得鏡片中之第一與第二水凝膠聚合物之間之處應力的產生。此可藉由實質上匹配第一及第二水凝膠反應性混合物之水含量及/或膨脹來實現。

**【0062】** 據發現，藉由自光致變色染料單體混合物與透明單體混合物所形成之聚合物膨脹係數之平衡，具有所欲光學及舒適性之水凝膠隱形眼鏡可被製成。在一實施例中，自各別單體混合物形成之聚合物的膨脹係數在約10%內，在一些實施例中在約8%內，且在其他實施例中在約5%內。膨脹係數可藉由調控多種調配變數來調整，該等調配變數包括稀釋劑濃度、親水性及疏水性組分之濃度及親水性或疏水性、及起始劑及交聯劑之濃度、及其組合。許多光致變色染料為高度疏水，且於本發明所用之濃度，對含有該等光致變色染料的水凝膠之

膨脹係數有影響。在一實施例中，在光致變色染料為疏水性之情況中，其係被添加於配方中置換相似用量的另一疏水性組分。同樣的，若光致變色化合物為親水性，其將被添加於配方中置換相似用量的另一親水性組分。在一些實施例中，例如：在生產聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之情況中，維持聚矽氧組分濃度，並置換其中一種親水性組分之一部分可為所欲的。在這些實施例中，可能需要多重調整以取得所需之膨脹係數。

**【0063】** 此外，亦可修改其他配方變數以達成所需之膨脹係數。在一些實施例中，變化親水性組分濃度、稀釋劑濃度及起始劑濃度、及其組合，對於產生具有所欲光學及舒適性之光致變色隱形眼鏡是有效的。在一實施例中，可將親水聚合物添加至光致變色染料單體混合物，親水聚合物諸如聚(乙烷基吡咯啉酮) (PVP)、甲基丙烯酸、聚二甲基丙烯酸醯胺或聚(乙烷基甲基乙醯胺)。

**【0064】** 在中央及周邊區中使用相同或類似組分可為所欲的。例如，在兩種反應性混合物中包括相同親水性組分可為所欲的。在此情況下，除了親水組性分濃度以外，配方變數可被變化。

**【0065】** 當使用單側固化時，膨脹係數可使用單體、稀釋劑濃度及其組合來匹配。固化僅從一側實施（諸如在光固化期間）之情形中，增加起始劑濃度亦可為所欲的。

**【0066】** 周邊區域可從由基於HEMA之水凝膠或聚矽氧水凝膠材料製成之隱形眼鏡材料來形成，包括但不限於聚矽氧水凝膠及氟水凝膠(fluorohydrogel)。軟式隱形眼鏡配方之實例，包括但不限於 etafilcon A、genfilcon A、lenefilcon A、polymacon、acquafilcon A、balafilcon A、galyfilcon A、senofilcon、narafilcon A、

narafilcon B、comfilcon、filcon II 3、asmofilcon、單體 A 以及 lotrafilcon A、及類似者之配方。亦可使用聚矽氧水凝膠配方，諸如在美國專利第 5,998,498 號；美國專利申請第 09/532,943 號，2000 年 8 月 30 日提交之美國專利申請第 09/532,943 號之部分接續案，及美國專利第 6,087,415 號、U.S. 6,087,415、U.S. 5,760,100、U.S. 5,776,999、U.S. 5,789,461、U.S. 5,849,811、U.S. 5,965,631、US7,553,880、WO2008/061992、US2010/048847 中揭示之聚矽氧水凝膠配方。上述專利之水凝膠組成物於此合併參照。在一實施例中，隱形眼鏡配方係選自 etafilcon A、balafilcon A、acquafilcon A、lotrafilcon A、galyfilcon A、senfilcon、comfilcon、narafilcon、單體 A 及聚矽氧水凝膠。

【0067】 具有較高楊氏模數之材料的韌性比具有較低楊氏模數之材料更高。一組件、元件及/或部件之韌性會決定其在給定負載下之彎曲程度。材料之韌性越高，則使其彈性變形所需之負載越大；然而，元件之韌性亦隨著材料厚度以及元件形狀而變化。因此，在給定形狀及厚度下，楊氏模數愈高，韌性愈大。在此類設計下，散光矯正可經由增加旋轉對稱或非旋轉對稱之光學區的隱形眼鏡韌性而達成，並且藉由使隱形眼鏡 100 之中央光學件或光學區 102 在角膜的散光幾何上方成穹狀彎曲，從而在光學上中和或減少角膜散光之效應。換言之，光學區 102 在角膜之散光幾何上方成穹狀彎曲，或者不適形於角膜之散光幾何，同時周邊區 104 保持接觸眼睛，以致在角膜與光學區 102 間形成一較厚之淚液透鏡。因為淚液之折射率實質上與角膜相同，淚液透鏡與隱形眼鏡之組合會形成一光學表面或元件，此光學表面或元件會矯正由角膜幾何所造成之視力缺陷或屈光不正。換言之，考慮到

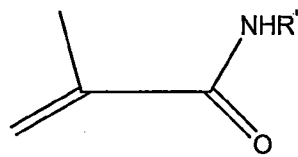
該流體或淚液透鏡之折射率幾乎與角膜匹配；當其與隱形眼鏡光學件組合時，角膜複曲面性可以在光學上獲得中和或降低。本發明之一項優勢為在減少或消除隱形眼鏡包含非旋轉對稱光學矯正之需求時，可減小穩定化特徵之大小或免用穩定化特徵，藉以提供更舒適之鏡片。

**【0068】** 基於經由具有約10,000至約200,000 psi、15,000 psi至約100,000 psi之模數之第一聚矽氧水凝膠材料並結合散光角膜幾何頂部之特定透鏡幾何形狀，例如，球面、非球面及/或複曲面來達成之比韌性，以此方式設計之隱形眼鏡可用於矯正低階散光並且亦可選擇性地用於針對較高量之散光以及由角膜幾何形狀產生之任何可能較高階像差來增強視力。因此，本發明利用具有特定處方但形成有以具有約10,000至約200,000 psi、或15,000 psi至約100,000 psi之模數之聚矽氧水凝膠形成之光學區的隱形眼鏡來矯正光學缺陷，且在通常需要旋轉對準時，較不需要或不需維持鏡片為旋轉對準。應瞭解具有較高模數值之聚矽氧水凝膠將提供更大設計彈性並且允許更薄的光學區。

**【0069】** 為了實現此設計，光學區102較佳包含具有約10,000 psi至約200,000 psi、或約15,000至約100,000 psi之模數之聚矽氧水凝膠。令人意外的是，儘管此等模數值非常高，聚矽氧水凝膠亦包含介於約10 wt%與40 wt%或10 wt%至30 wt%之間之水含量。

### 第一聚矽氧水凝膠反應性混合物

**【0070】** 本發明之聚矽氧水凝膠由包含以下之反應性混合物形成：(a)至少一N-烷基甲基丙烯醯胺單體、(b)至少一含聚矽氧組分、及(e)至少一交聯劑。N-烷基甲基丙烯醯胺單體具有式I所示之結構：



式 I

其中 R' 係選自含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基、苄基或苯基，其中之任一者可未經取代或用額外官能基諸如羥基、胺基、及類似者取代。

【0071】 R' 亦可選自由未經取代 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基組成之群組。

【0072】 當 R' 係甲基時，N-烷基甲基丙烯醯胺單體係 N-甲基甲基丙烯醯胺 (NMMA)。

【0073】 N-烷基甲基丙烯醯胺單體可以基於所有反應性組分之介於約 1 與約 50 重量百分比、約 5 至約 50、約 7 至約 30、約 7 至約 25 或約 7 至約 20 wt% 之間之濃度存在於反應性混合物中。

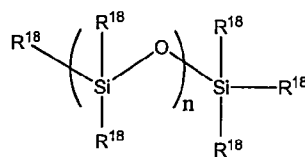
【0074】 已經意外地發現由包含至少一 N-烷基甲基丙烯醯胺單體及至少一含聚矽氧組分之反應性混合物製成之水凝膠展現出顯著增加之模數，同時仍然保持大於 10% 或 15% 水之水含量值。模數值可在至多 200,000 psi 之範圍內。儘管其模數令人意外地增加，本發明之聚矽氧水凝膠係不易碎的，並且具有大於 5%、或大於 10% 之可接受 % 伸長值。此等材料可用於產生混合式隱形眼鏡，其剛性中心在置於眼睛上時保持其形狀，而不是在角膜上成穹狀彎曲。此產生相對於隱形眼鏡之周邊區而言韌性較高之中央光學區。韌性係材料之模數 E 乘以厚度 t 之立方： $Et^3$ 。

【0075】 對於隱形眼鏡，當鏡片變得較厚，尤其超過約 150 或

200微米時，鏡片意識感增加。因此，在產生混合式片鏡時，可能需要使用具有大於約1,000、10,000或100,000之模數的材料可為所欲的。與沒有至少一*N*-烷基甲基丙烯醯胺單體及至少一含聚矽氧組分之配方相比，至少一*N*-烷基甲基丙烯醯胺單體與至少一含聚矽氧組分上之矽氧烷基團似乎彼此相互作用而產生具有增加模數值之水凝膠。

【0076】 含聚矽氧組分可為單體或巨分子單體並且可包含至少一單價反應性基團及至少一矽氧烷基團。含聚矽氧組分可具有至少四個重複矽氧烷單元，其等可為以下定義之基團中之任一者。

【0077】 含聚矽氧組分亦可含有至少一氟原子。含聚矽氧組分可選自式II之聚二取代(polydisubstituted)矽氧烷巨分子單體，



式 II

其中：

至少一  $\text{R}^{18}$  係單價反應性基團，且其餘  $\text{R}^{18}$  係獨立地選自單價反應性基團、單價烷基、或單價芳基，前述中之任一者可進一步包含選自羥基、胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、烷氧基、醯胺基、胺甲酸酯、碳酸酯、鹵素或其組合之官能基；氟烷基烷基或芳基；部分氟化之烷基或芳基；鹵素；線性、支鏈或環狀烷氧基或芳氧基；線性或支鏈聚乙烯氧基烷基、聚丙

烯氧基烷基、或聚(乙烯氧基-共-丙烯氧基烷基)  
(poly(ethyleneoxy-co-propyleneoxyalkyl group))；及  
包含 1 至 100 之間之矽氧烷重複單元之單價矽氧烷鏈，其等可  
進一步包含選自烷基、烷氧基、羥基、胺基、氧雜、羧基、烷  
基羧基、烷氧基、醯胺基、胺甲酸酯、鹵素或其組合之官能  
基；

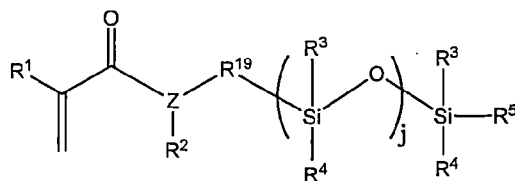
其中 n 係 0 至 500 或 0 至 200、或 0 至 100、或 0 至 20，應瞭解當 n  
不為 0 時，n 係具有等於一指定值之一眾數之分佈。

【0078】 在式II中，一個至三個R<sup>18</sup>可包含單價反應性基團。

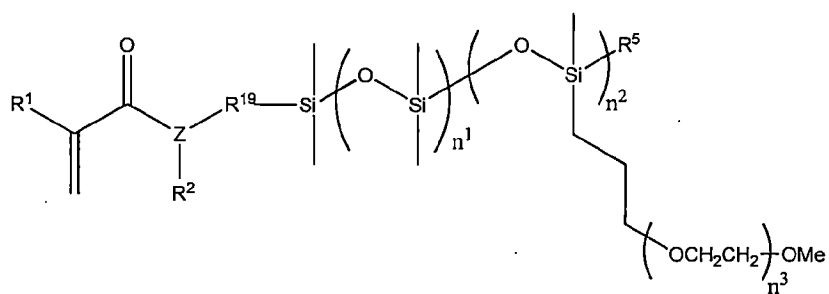
【0079】 合適的單價烷基及芳基包括

未經取代及經取代單價線性、支鏈或環狀 C<sub>1</sub> 至 C<sub>16</sub> 烷基；  
或未經取代單價 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷基，諸如經取代及未經取代甲基、乙  
基、丙基、丁基；經取代或未經取代 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基；或經取代或  
未經取代 C<sub>6</sub> 芳基，其中取代基包括醯胺基、醚、胺基、鹵基、  
羥基、羧基、羰基；或苯基或苄基、其組合、及類似者。

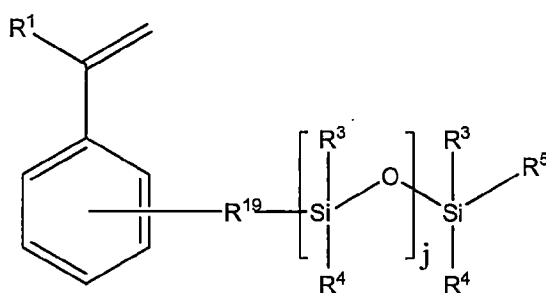
【0080】 當一個R<sup>18</sup>係單價反應性基團時，額外含聚矽氧化合  
物可選自式IIIa或IIIb之聚二取代矽氧烷巨分子單體；式IVa或IVb之苯  
乙烯基聚二取代矽氧烷巨分子單體或式IVc之碳矽烷：



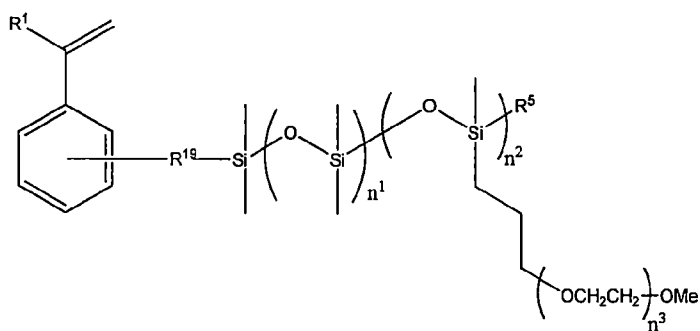
式 IIIa



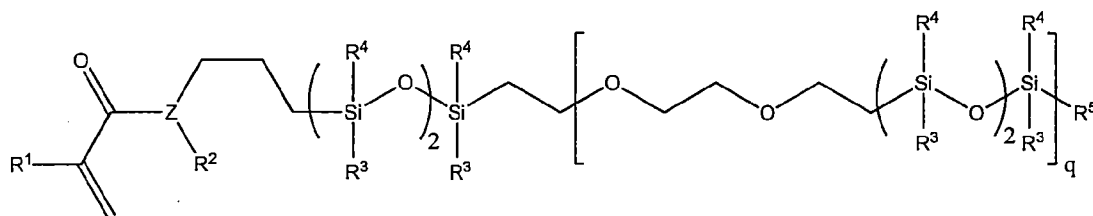
式 IIIb



式 IVa



式 IVb



式 IVc

其中  $R^1$  係氫原子或甲基；

$Z$  係選自  $O$ 、 $N$ 、 $S$  或  $NR_1CH_2CH_2O$ ；當  $Z = O$  或  $S$  時， $R^2$  並非必需的；

其中  $j$  係 1 與 20 之間的整數；

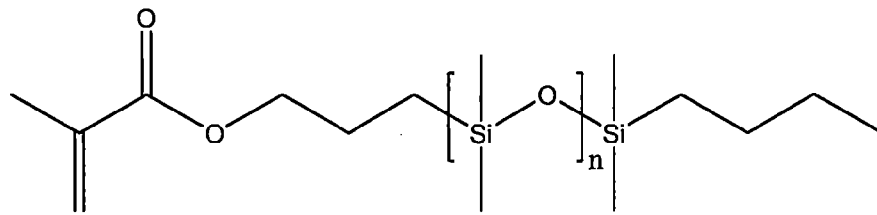
其中  $R^{19}$  係經取代或未經取代  $C_{1-6}$ 、 $C_{1-4}$  或  $C_{2-4}$  伸烷基鏈段  $(CH_2)_r$ ，各亞甲基可任選地獨立地可用醚、胺、羰基、羧酸酯、胺甲酸酯及其組合取代；或氧伸烷基鏈段  $(OCH_2)_k$  且  $k$  係一至三之整數，或其中  $R^{19}$  可為伸烷基與氧伸烷基鏈段之混合物且  $r$  與  $k$  之和在 1 與 9 之間；

其中各  $R^3$  及  $R^4$  獨立地係含有介於一個與六個之間之碳原子的線性、支鏈、或環狀烷基，含有介於一個與六個之間之碳原子的線性、支鏈、或環狀烷氧基，線性或支鏈聚乙烯氧基烷基，苯基，苄基，經取代或未經取代芳基，氟烷基，部分氟化之烷基，全氟烷基，氟原子，或其組合；

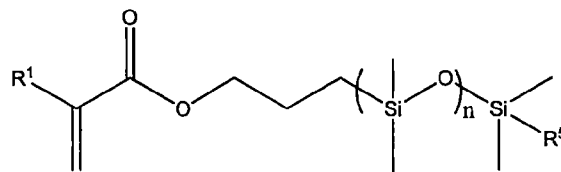
其中  $R^5$  係具有 1 個至八個碳原子、或 1 至 4 個碳原子之經取代或未經取代的線性或支鏈烷基，或甲基或丁基；或芳基，其中之任一者可用一或多個氟原子取代。

**【0081】** 聚矽氧烷巨分子單體之非限制性實例包括如式V所示之單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷 (mPDMS)，其中  $n$  在 3 與 15 之間；如式VIa及VIb所示之單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正烷基封端之聚二甲基矽氧烷，單正烷基封端之聚二

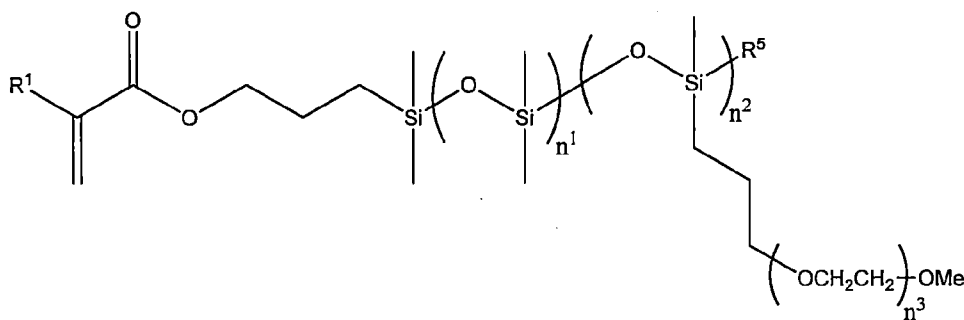
甲基聚乙二醇矽氧烷，其中 $q$ 係至多50、5至30或10至25； $n^1$ 及 $n^2$ 在4至100、4至50、或4至25之間； $n^3$ 係1至50、1至20、或1至10，且 $R^2$ 至 $R^4$ 係如上文所定義； $q$ 係至多50、5至30或10至25；及具有如式VIIa至式Xb所示之化學結構的巨分子單體，其中 $n$ 在4至100、4與20之間、或3與15之間，且 $R^5$ 可為C1-C4烷基或甲基或丁基。



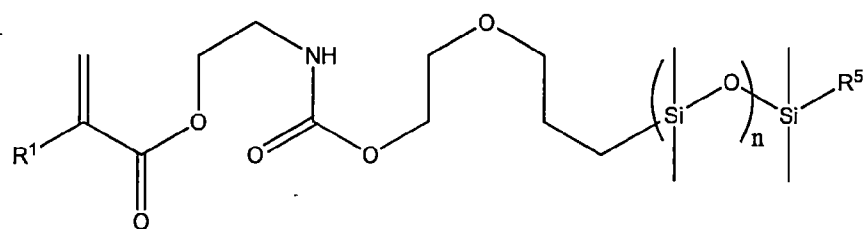
式 V



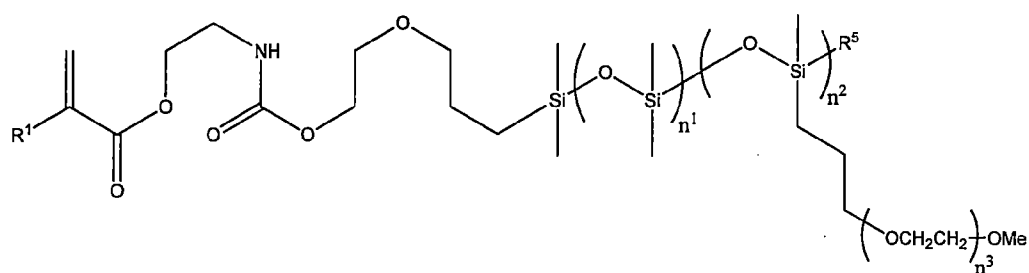
式 VIa



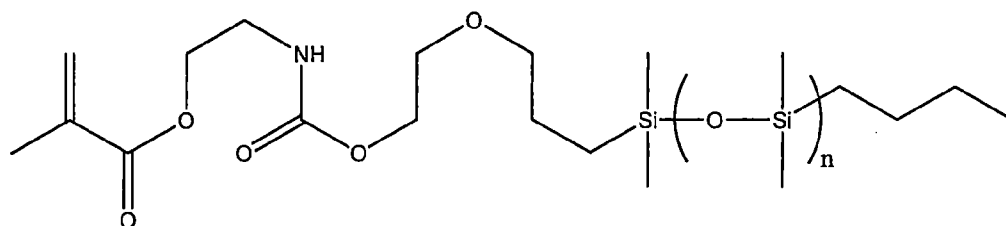
式 VIb



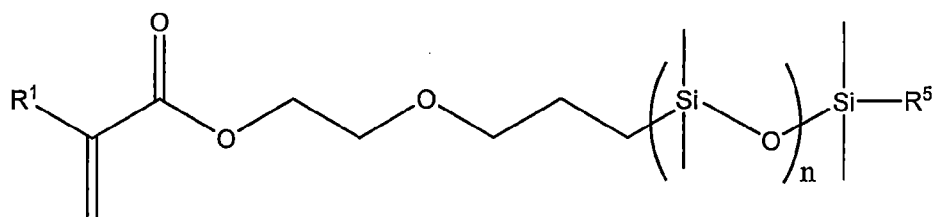
式 VIIa



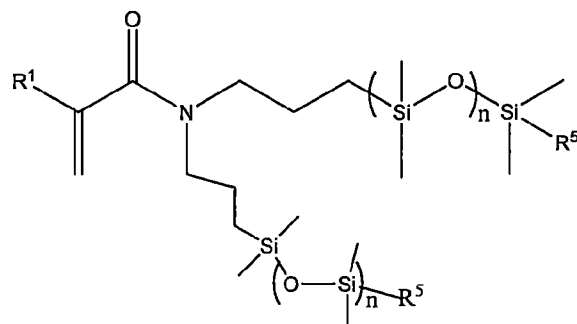
式 VIIb



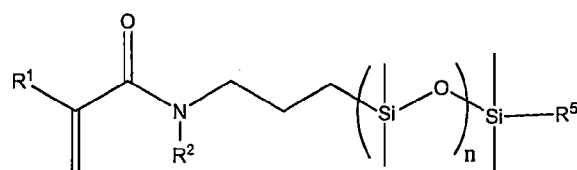
式 VIIc



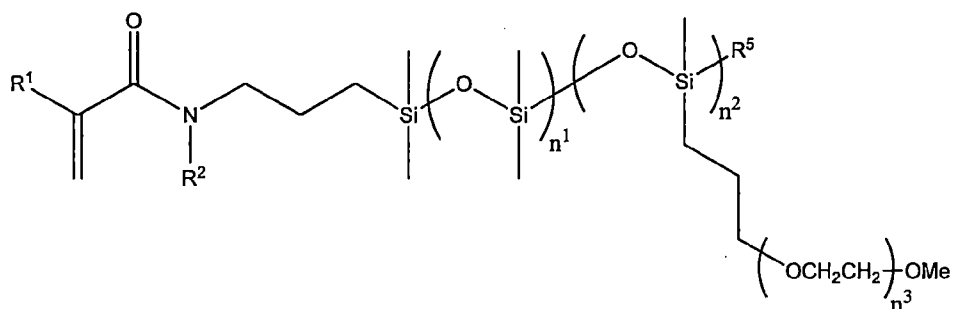
式 VIII



式 IX



式 Xa



式 Xb

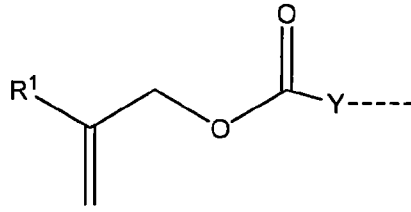
【0082】 合適的單(甲基)丙烯醯氧基烷基聚二取代矽氧烷之實例包括單(甲基)丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷、單(甲基)丙烯醯氧基丙基封端之單正甲基封端之聚二甲基矽氧烷、單(甲基)丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二乙基矽氧烷、單(甲基)丙烯醯氧基丙基封端之單正甲基封端之聚二乙基矽氧烷、單(甲基)丙烯醯胺基烷基聚二烷基矽氧烷單(甲基)丙烯醯氧基烷基封端之單烷基聚二芳基矽氧烷、及其混合物。

【0083】 在式II中，當n係零時，一或多個 $R^{18}$ 可包含單價反應性基團，兩個或兩個以上 $R^{18}$ 包含參三 $C_{1-4}$ 烷基矽烷氧基矽烷基團，包含1至100、1至10或1至5個之間的矽氧烷重複單元之單價矽氧烷鏈，其可進一步包含選自烷基、烷氧基、羥基、胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、烷氧基、醯胺基、胺甲酸酯、鹵素或其組合之官能基；且其餘 $R^{18}$ 係選自具有1至16、1至6或1至4個碳原子之單價烷基。聚矽氧組分之非限制性實例包括3-甲基丙烯醯氧基丙基參(三甲基矽氧基)矽烷(TRIS)、3-甲基丙烯醯氧基丙基雙(三甲基矽氧基)甲基矽烷、及3-甲基丙烯醯氧基丙基五甲基二矽氧烷。

【0084】 矽氧烷重複單元之數目n亦可為2至50、3至25、或3至15；其中至少一終端 $R^{18}$ 包含單價反應性基團，且其餘 $R^{18}$ 係選自具有1至16個碳原子之單價烷基、或具有1至6個碳原子之單價烷基。含聚矽氧之化合物亦可包括如下之化合物：其中n係3至15，一個終端 $R^{18}$ 包含單價反應性基團，另一個終端 $R^{18}$ 包含具有1至6個碳原子之單價烷基，且其餘 $R^{18}$ 包含具有1至3個碳原子之單價烷基。聚矽氧組分之非限制性實例包括單甲基丙烯醯氧基丙基正丁基封端之聚二甲基矽氧烷( $M_n=800$ 至1000)，(mPDMS，如V所示)。

【0085】 式II亦可包括如下之化合物：其中n係5至400或10至300，兩個終端 $R^{18}$ 皆包含單價反應性基團，且其餘 $R^{18}$ 係彼此獨立地選自具有1至18個碳原子之單價烷基，其在碳原子之間可具有醚鍵聯，且可進一步包含鹵素。

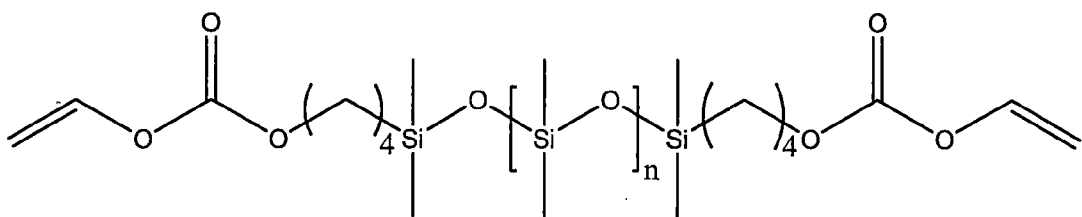
【0086】 式II中之一個至四個 $R^{18}$ 可包含式XI之乙烯基碳酸酯或乙烯基胺甲酸酯：



式 XI

其中：Y 表示 O-、S-或者 NH-；R<sup>1</sup> 表示氫原子或甲基。

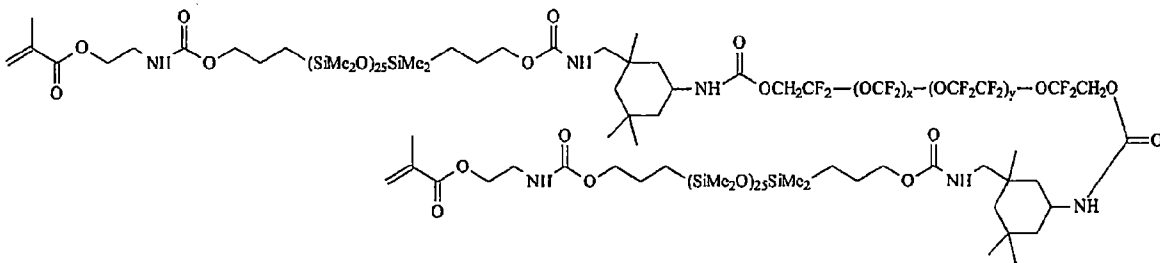
【0087】 含聚矽氧碳酸乙烯酯或乙烯基胺甲酸酯單體具體包括：1,3-雙[4-(乙烯基氧基羰基氧基)丁-1-基]四甲基-二矽氧烷；3-(乙烯基氧基羰基硫基)丙基-[參(三甲基矽氧基)矽烷] (3-(vinylloxycarbonylthio) propyl-[tris(trimethylsiloxy)silane])；3-[參(三甲基矽氧基)矽基]丙基烯丙基胺甲酸酯 (3-[tris(trimethylsiloxy)silyl] propyl allyl carbamate)；3-[參(三甲基矽氧基)矽基]丙基乙烯基胺甲酸酯 (3-[tris(trimethylsiloxy)silyl] propyl vinyl carbamate)；三甲基矽基乙基乙烯基碳酸酯 (trimethylsilylethyl vinyl carbonate)；三甲基矽基甲基乙烯基碳酸酯、及式XII之交聯劑。



式 XII

當期望生物醫學裝置具有低於約 200 psi 之模數時，僅一個  $R^{18}$  包含單價反應性基團，且其餘  $R^{18}$  基團中不多於兩個包含單價矽氧烷基團。

【0088】 另一個合適的含聚矽氧之巨分子單體係式XIII化合物，其中x與y之和係在10至30之範圍內的數字。式XXIII之含聚矽氧之巨分子單體係藉由氟醚、經基封端之聚二甲基矽氧烷、異佛爾酮二異氰酸酯及異氰酸基乙基甲基丙烯酸酯之反應來形成。



式 XIII

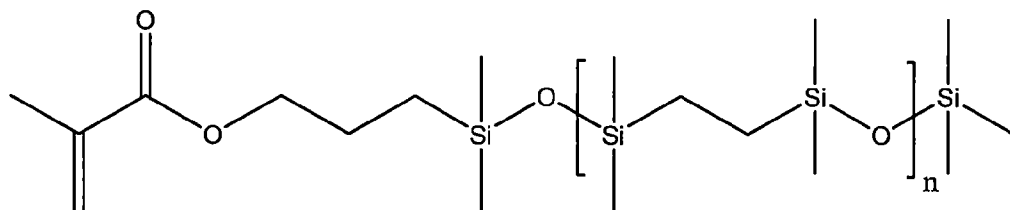
【0089】 非含經基之含聚矽氧組分可選自美國專利第8,415,405號之非含經基之丙烯醯胺聚矽氧。合適用於本發明的其他聚矽氧組分包括說明於WO 96/31792者，例如含有聚矽氧烷、聚伸烷基醚、二異氰酸酯、多氟化烴、多氟化醚和多醣基團之巨分子單體。另一類合適的含聚矽氧組分包括經由GTP製成之含聚矽氧之巨分子單體，諸如美國專利第5,314,960號、第5,331,067號、第5,244,981號、第5,371,147號、及第6,367,929號中所揭示者。美國專利第5,321,108號、第5,387,662號、及第5,539,016號描述具有極性氟化接枝或側基之聚矽氧烷，該極性氟化接枝或側基具有附接至終端經二氟取代之碳原子的氫原子。US 2002/0016383描述含有醚及矽氧烷鍵聯之親水性矽氧烷基

甲基丙烯酸酯、及含有聚醚及聚矽氧烷基團之可交聯單體。前述聚矽氧烷中之任一者亦可用作為本發明之含聚矽氧組分。

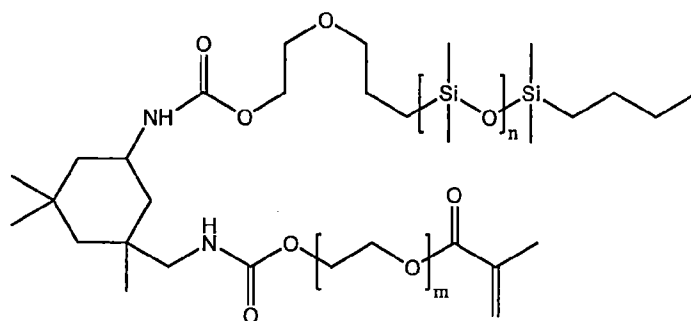
【0090】 非含羥基之聚矽氧組分可選自由以下所組成之群組：單甲基丙烯酸醯氧基丙基封端、單正烷基封端之線性聚二取代矽氧烷；甲基丙烯酸醯氧基丙基封端之線性聚二取代矽氧烷；及其混合物。

【0091】 非含羥基之聚矽氧組分亦可選自單甲基丙烯酸酯封端、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基封端之線性聚二甲基矽氧烷；及其混合物。

【0092】 在一些情況下，非羥基官能化之含聚矽氧組分可以多約10 wt%之量來使用。實例包括選自以下者：式XXII之mPDMS，其中R<sup>5</sup>係甲基或丁基；式XXVIa、XVIIb至XVIIIb、XX、XXIa、XXIb之化合物；及式XXV或XXVI所示之巨分子單體，其中n係1至50且m係1至50、1至20或1至10：



式 XIV

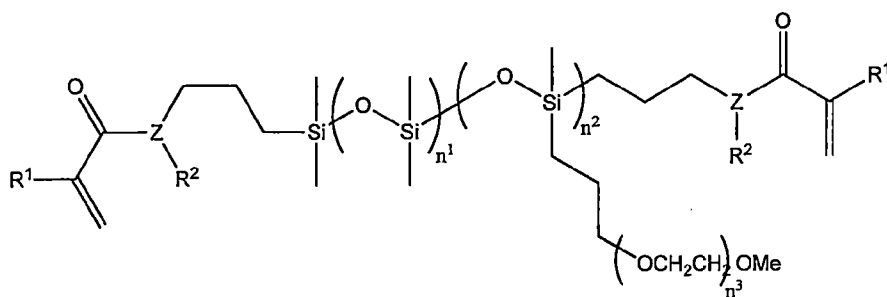


式 XV

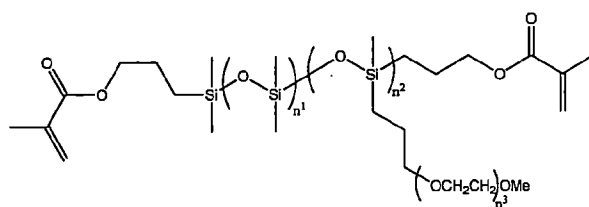
【0093】 非羥基官能化之含聚矽氧組分之具體實例包括：式

VIa之mPDMS；式VIIa或VIIb、或式VIII之化合物，其中 $R^1$ 係甲基，且 $R^5$ 係選自甲基或丁基；及式XIV所示之巨分子單體，其中n係1至50或4至40、4至20。

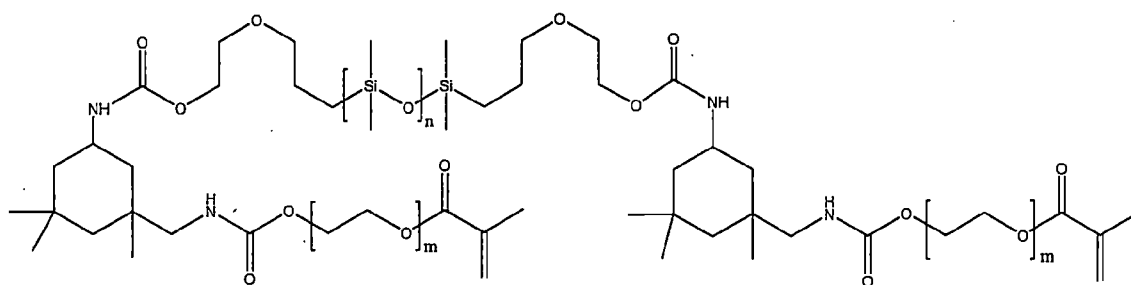
【0094】 含聚矽氧之交聯劑之具體實例包括：雙甲基丙烯醯氧基丙基聚二甲基矽氧烷，其中n可為4至200、或4至150；及以下式XVIa至式XVIc之化合物，其中 $n^1$ 及 $n^2$ 係獨立地選自4至100、4至50、或4至25， $n^3$ 係1至50、1至20或1至10，m係1至100、1至50、1至20或1至10，且q係至多50、5至30或10至25。



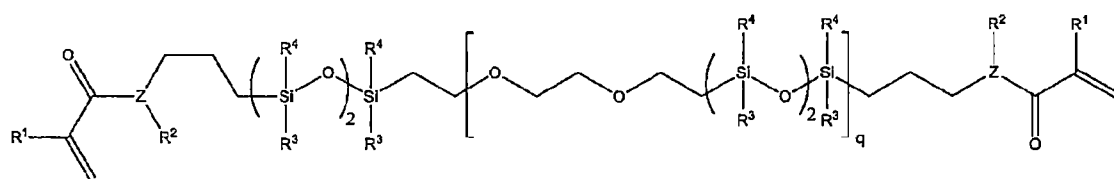
式 XVIa



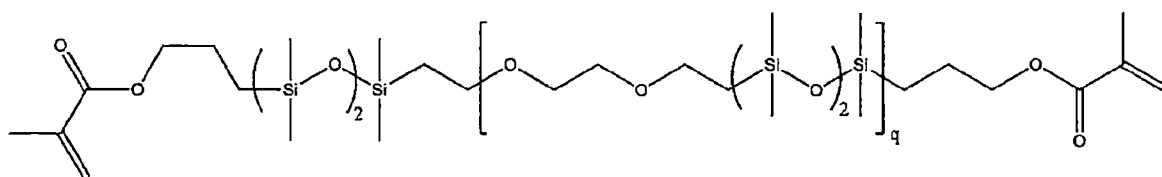
式 XVIb



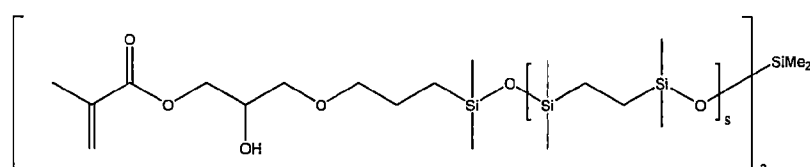
式 XVIc



式 XVIIa



式 XVIIb



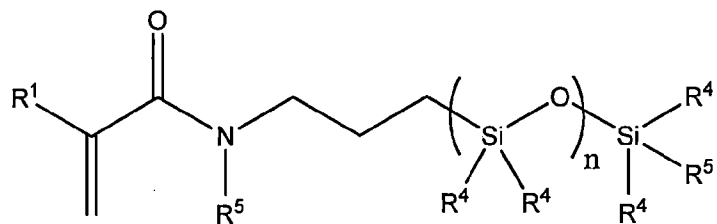
式 XVIIc

【0095】 非含羟基之聚矽氧组分可具有约400至约4000道耳顿之平均分子量。

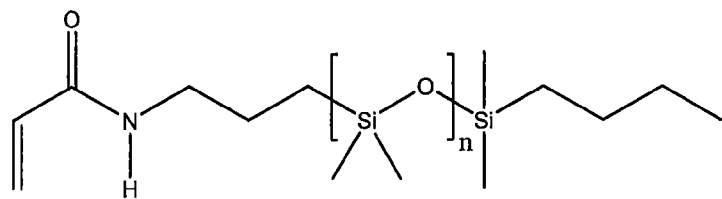
【0096】 当Z係O时，含聚矽氧组分可为如式VI所示之单甲基丙烯酸酯氧基丙基封端之单正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(mPDMS)，其中n在3与15之间；如式VIa所示之单甲基丙烯酸酯氧基丙基封端之单正烷基封端之聚二甲基矽氧烷，其中n在3与15之间，且R係含有在1与8个之间之碳原子的线性、支链、或环状烷基；及具有如式VIIa至式XIIc、或式VIII所示之化学结构的巨分子单体，其中n在4与20之间，或在3与15、3至30、3至25、3至20或3至15之间。

【0097】 当X係N时，聚矽氧烷巨分子单体之进一步实例包括

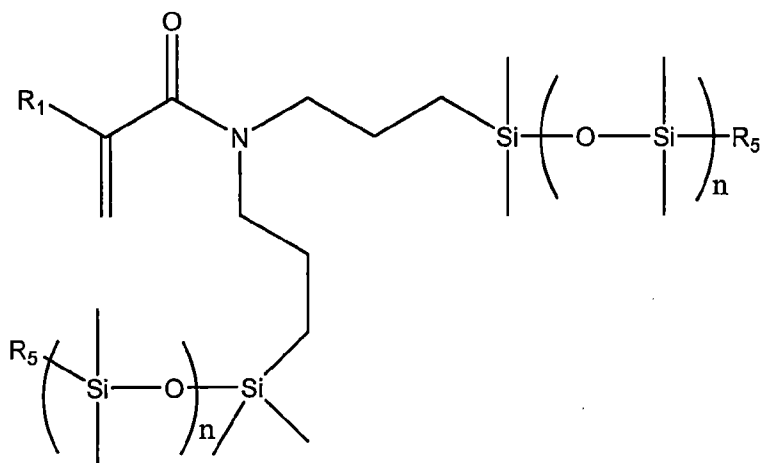
可選自US8415405所揭示之單(甲基)丙烯醯胺基烷基聚二烷基矽氧烷的巨分子單體；及式XIII所示之巨分子單體；單(甲基)丙烯醯胺基烷基聚二甲基矽氧烷，諸如式XIX至式XXIII中之巨分子單體；及N-(2,3-二羥基丙烷)-N'-(丙基四(二甲基矽氧烷基)二甲基丁基矽烷)丙烯醯胺：



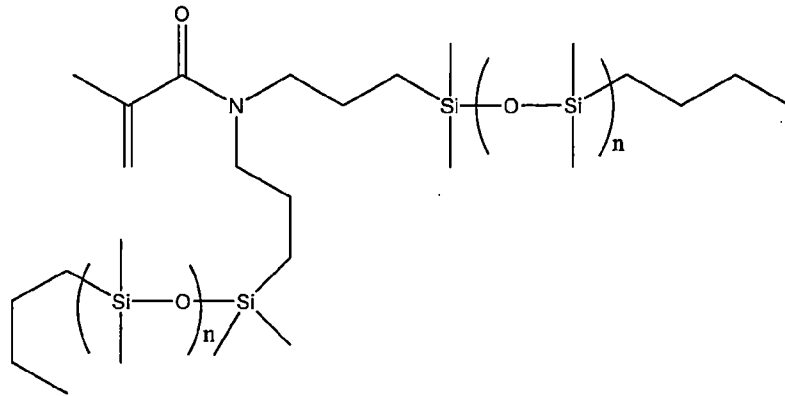
式 XIII



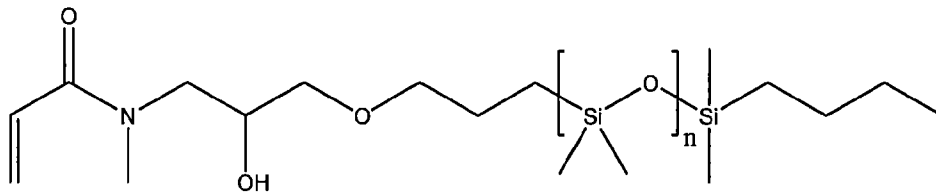
式 XIX



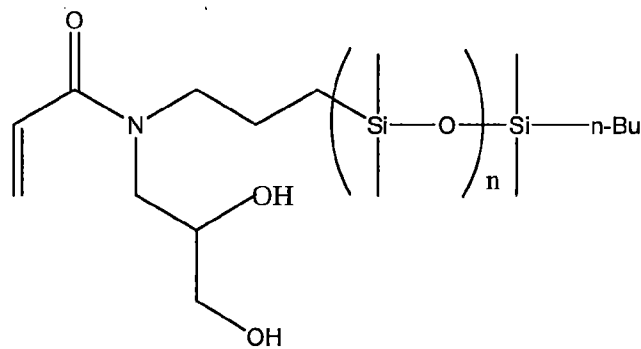
式 XX



式 XXI

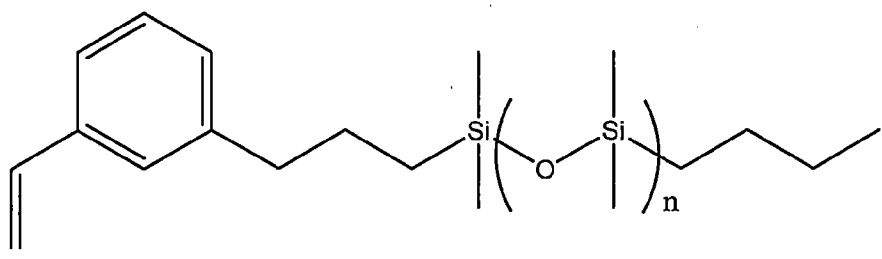


式 XXII

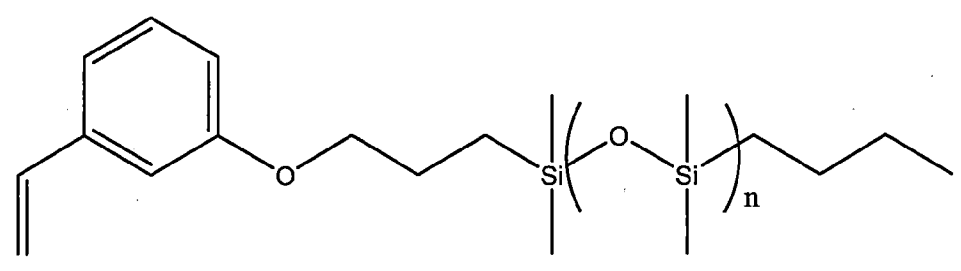


式 XXIII (SA2)

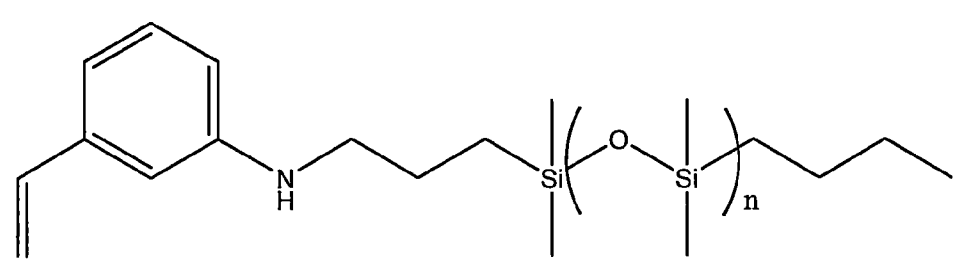
【0098】 苯乙烯基單體之實例包括參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯。苯乙烯基巨分子單體之實例係顯示於以下化學式XXIV至XIX中，其中n係如上文所定義。



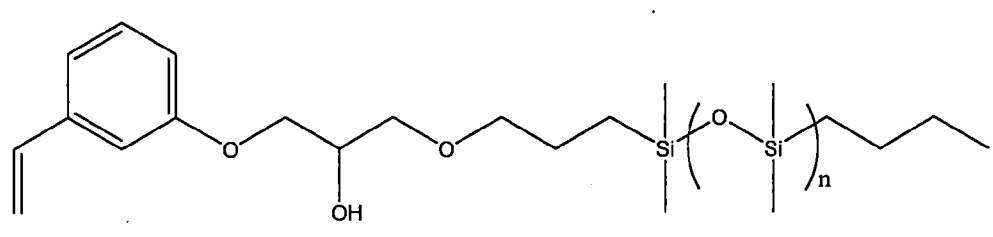
式 XXIV



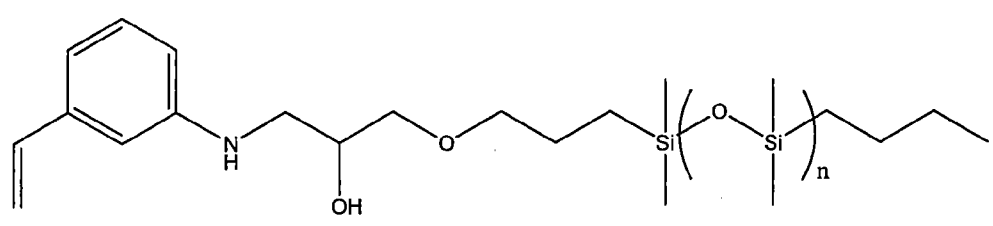
式 XXV



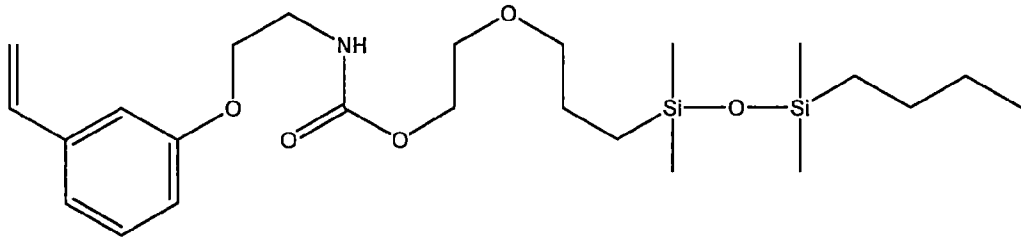
式 XXVI



式 XXVII



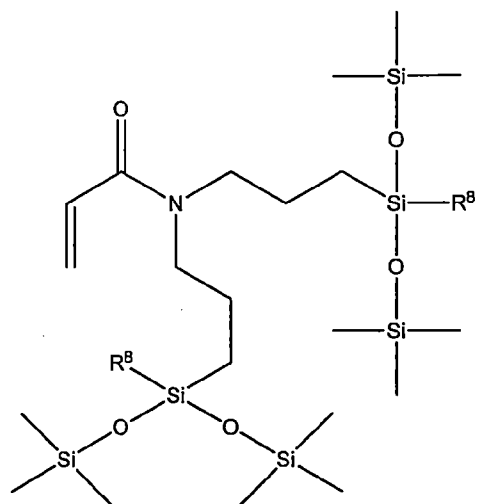
式 XXVIII



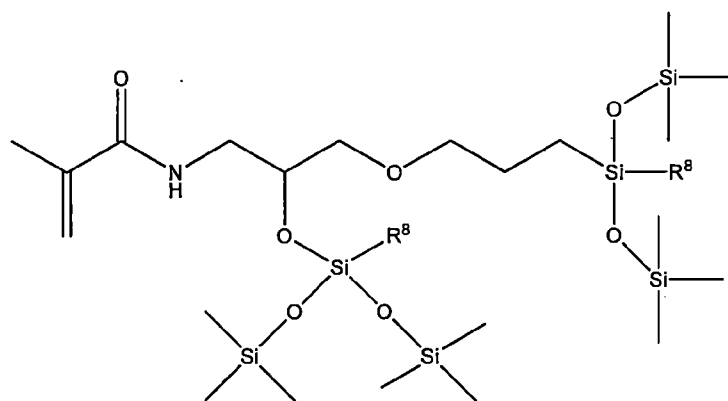
式 XIX

【0099】 聚矽氧鏈之長度可能對所得聚矽氧水凝膠之模數產生影響，並且可與反應性混合物之其他組分一起調節，以達成物理及機械性質之所需平衡。例如，可選擇NMMA之量及聚矽氧鏈之長度以達降低韌性同時增加斷裂伸長率的聚矽氧水凝膠之含水量。隨著聚二烷基矽氧烷鏈長度之增加，模數將降低，且斷裂伸長率將增加。可選擇在1與20、1與15、3至30、3至25、3至20或3至15之間之聚二烷基矽氧烷鏈長度。

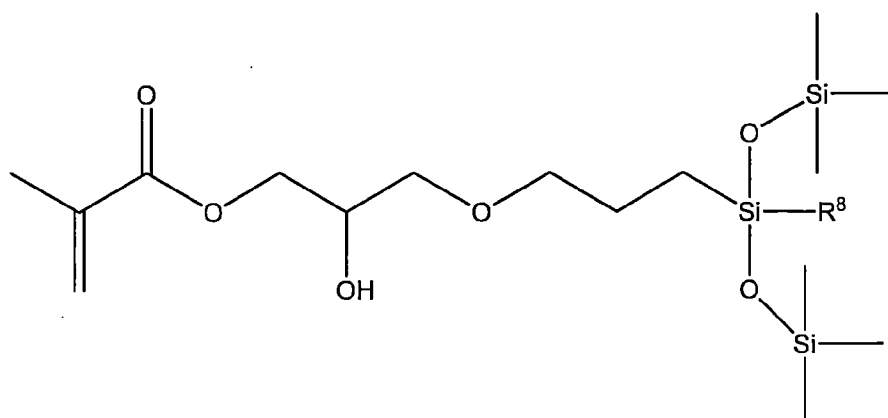
【0100】 含聚矽氧組分可進一步包括具有支鏈矽氧烷基團的含聚矽氧單體。實例包括參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯(苯乙烯基-TRIS)、3-參(三甲基矽氧基)矽丙基甲基丙烯酸酯(TRIS)、N-[3-參(三甲基矽氧基)矽基]-丙基丙烯醯胺(TRIS-Am, 式XXI)、2-羥基-3-[3-甲基-3,3-二(三甲基矽氧基)矽基丙氧基]-丙基甲基丙烯酸酯(SiMAA)、及其他大體積(bulky)聚矽氧單體，諸如式XXa至式XXe中之單體，其中R<sup>8</sup>及R<sup>9</sup>獨立地係含有一個與八個之間之碳原子的線性、支鏈、或環狀烷基、或係三甲基矽氧基。



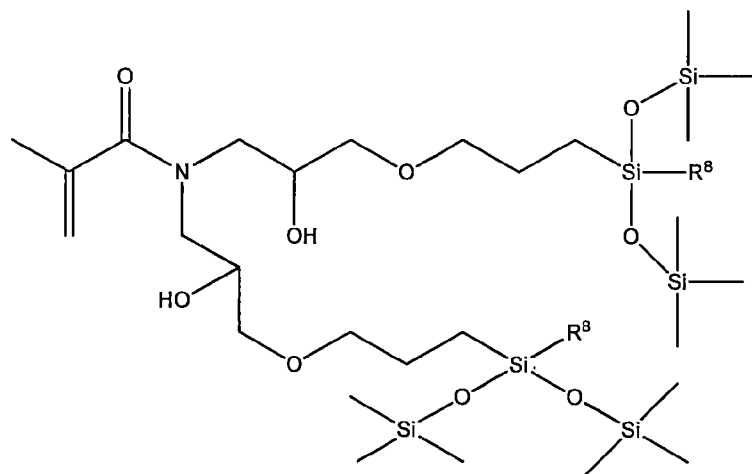
式 XXa



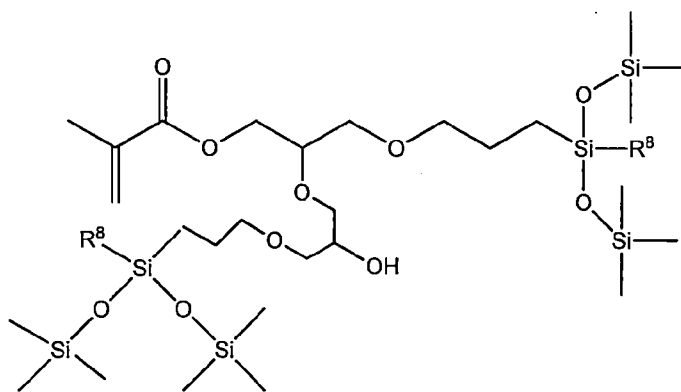
式 XXXb



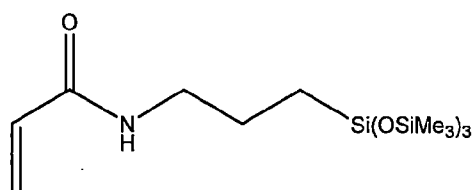
式 XXc



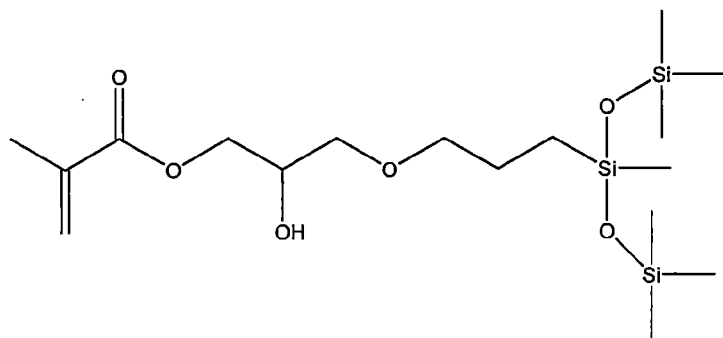
式 XXd



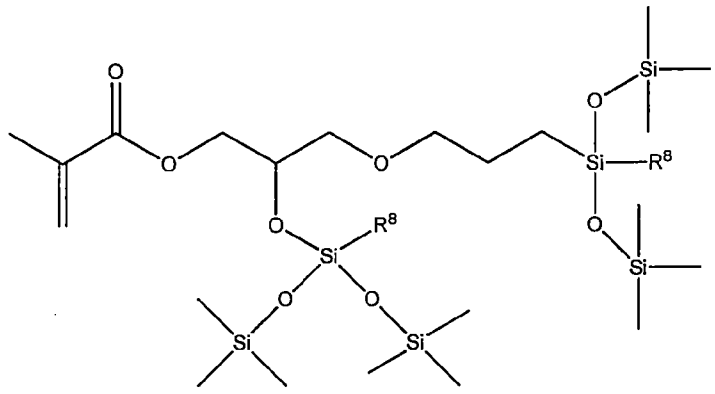
式 XXe



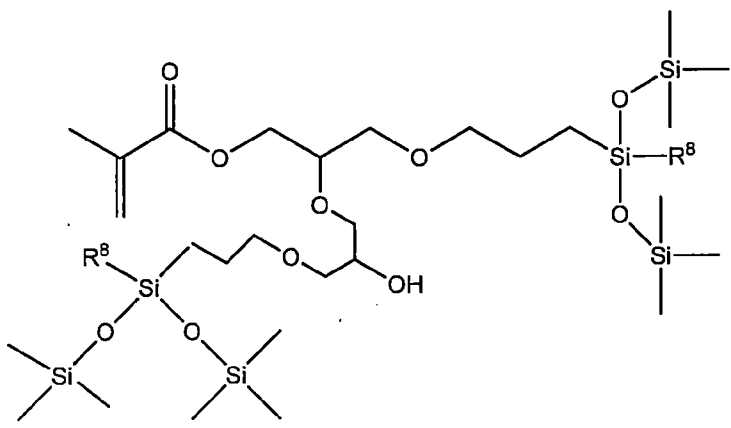
式 XXf



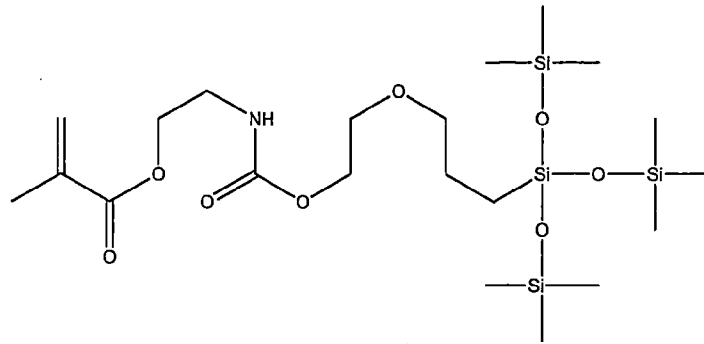
式 XXg



式 XXh



式 XXi



式 XXj

【0101】 前述巨分子單體具有甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、或甲基丙烯醯胺反應性基團。此等反應性基團可用能夠經歷自由基聚合之任何其他反應性基團置換，諸如丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯醯胺、N-乙烯基醯亞胺、N-乙烯基脲、O-乙烯基胺甲酸酯、O-乙烯基碳酸酯、及其他乙烯基化合物。當期望大於約 5000 psi 之模數時，可有利地包括具有苯乙烯基反應性基團之單體及巨分子單體。

【0102】 適合使用的替代含聚矽氧組分包括在 WO 96/31792 及專利 US5314960、US5331067、US5244981、US5371147、US6367929、US5321108、US5387662、US5539016、US 6867245 中所描述者，且其他者對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將為顯而易知的。

### 含羥基之聚矽氧組分

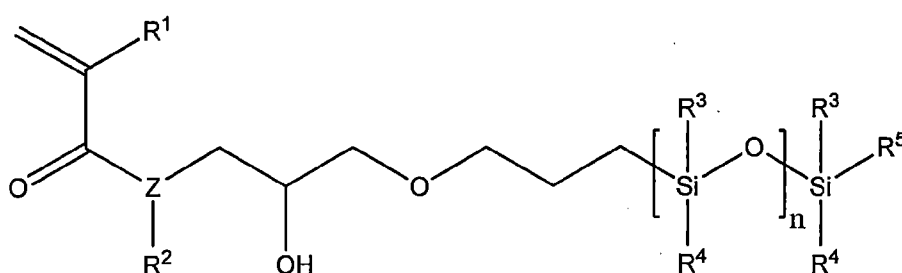
【0103】 含聚矽氧組分亦可包含一或多種含羥基之聚矽氧組分。含羥基之聚矽氧組分可有助於使較高濃度之含聚矽氧組分與親水性組分（包括聚合物親水性組分）、及具有大體積矽氧烷基團或較長

鏈的重複矽氧烷單元之聚矽氧組分相容。含羥基之聚矽氧組分包括含羥基之聚矽氧單體及巨分子單體。含羥基之聚矽氧組分可具有4至200個、4至100個或4至20個矽氧烷重複單元，且可為單官能或多官能的。

【0104】 在矽氧烷鏈中具有4個聚二取代矽氧烷重複單元的含羥基之聚矽氧組分不是分佈，而是在各單體中具有四個重複單元。對於在矽氧烷鏈中具有多於四個聚二取代矽氧烷重複單元的所有含羥基之聚矽氧組分而言，重複單元之數目係分佈，並且分佈峰圍繞所列出之重複單元數目集中。

【0105】 含羥基之聚矽氧單體之實例包括丙烯酸-2-甲基-2-羥基-3-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基矽基)氧基]-1-二矽氧烷基]丙氧基]丙基酯（「SiGMA」）、及2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基丙基-參(三甲基矽氧基)矽烷、及式XXd之化合物。

【0106】 含羥基之聚矽氧組分可選自式XXI之單官能經羥基取代的聚(二取代矽氧烷)：



式 XXI

其中 Z 係選自 O、N、S 或  $\text{NR}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ，當 Z 係 O 或 S 時， $\text{R}^2$  不存在；

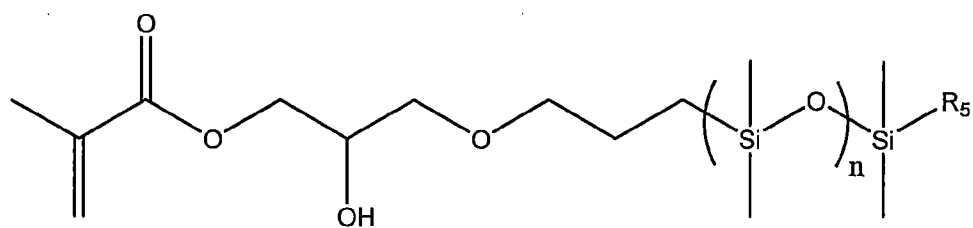
$R^1$  獨立地係 H 或甲基；

$R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  獨立地係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代； $R^3$  及  $R^4$  可獨立地選自甲基、乙基或苯基，或可為甲基；

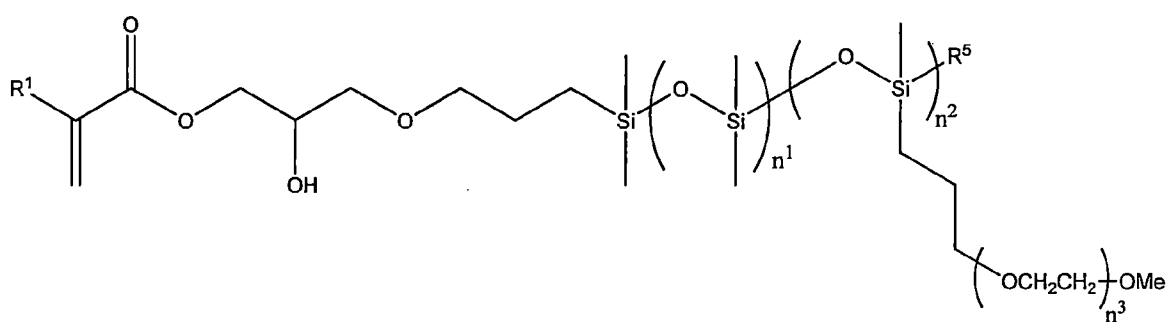
$n$  係矽氧烷單元之數目，且對於第一單官能經羥基取代的聚(二取代矽氧烷)單體而言， $n$  係 4 至 8，且  $R^5$  係選自直鏈或支鏈  $C_1$  至  $C_8$  烷基，其可任選地用一或多個羥基、醯胺、醚、及其組合取代。 $R^5$  可為直鏈或支鏈  $C_4$  烷基，其任一者可任選地用羥基取代，或可為甲基。

【0107】 含單官能羥基之聚矽氧組分之實例包括如式XXIIa所示之單-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基)-丙基醚封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(OH-mPDMS)，其中 $n$ 在4與30、4至8或10至20之間；及具有如式XXIIb至式XXIIIId所示之化學結構的聚二甲基矽氧烷，其中 $n$ 在4與30、4與8或10與20之間； $n^1$ 、 $n^2$ 、及 $n^3$ 獨立地在4至100、4至50、4至25之間； $R^5$ 係選自直鏈或支鏈 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基，其可任選地用一或多個羥基、醯胺、醚、選自具有其中 $f=1$ 至8且 $g+h=2f+1$ 之式 $C_fH_g(OH)_h$ 的直鏈或支鏈 $C_1$ 至 $C_8$ 基團及具有其中 $f=1$ 至8且 $g+h=2f-1$ 之式 $C_fH_g(OH)_h$ 的環狀 $C_1$ 至 $C_8$ 基團之多羥基、及其組合取代；或 $R^5$ 可選自經甲基、丁基或羥基取代之 $C_2$ - $C_5$ 烷基，包括羥基乙基、羥基丙基、羥基丁基、羥基戊基及2,3-二羥基丙基，及式XXIV之聚碳矽氧烷，其中 $a$ 及 $b$ 在4至100或4至8之間，且對於第一含羥基之聚矽氧組分而言， $c$

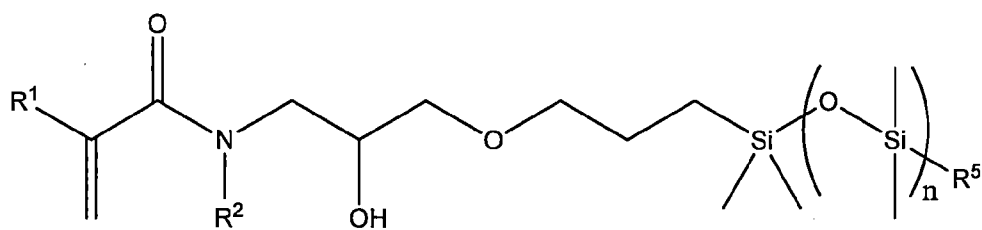
係4至8，且R<sup>1</sup>及R<sup>5</sup>係如上文所定義。



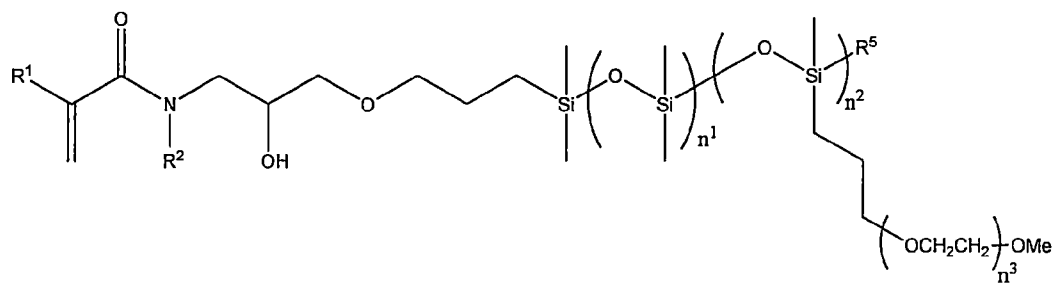
式 XXIIa



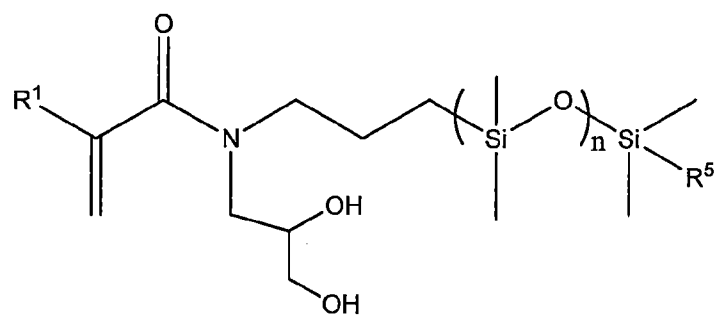
式 XXIIb



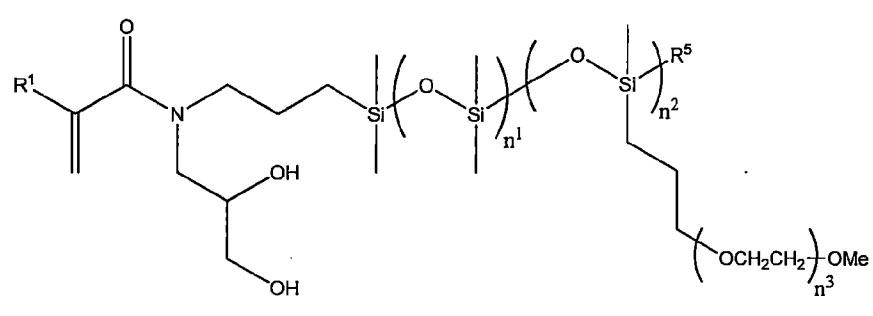
式 XXIIIa



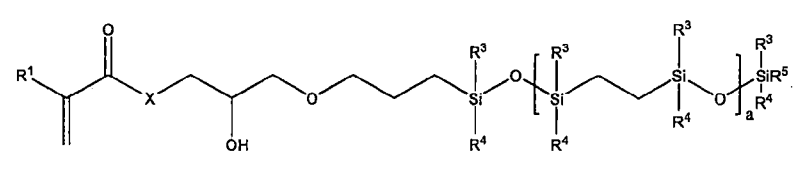
式 XXIIIb



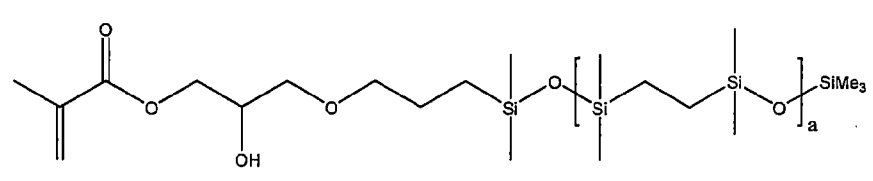
式 XXIIIc



式 XXIIIId

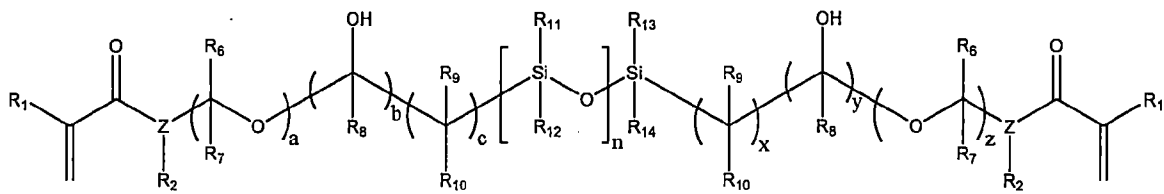


式 XXIVa



式 XXIVb

【0108】 含羟基之聚矽氧组分亦可选自具有10至500、或10至200、或10至100个矽氧烷重复单元的式XXV之经多官能羟基取代的聚(二取代矽氧烷)、及其混合物：



式 XXV

其中在式 XXV 中，Z 係選自 O、N、S 或  $\text{NR}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ；其中  $\text{R}^1$  獨立地係氫原子或甲基；對於  $Z = \text{O}$  及 S 而言， $\text{R}^2$  並非必需的；

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  係獨立地選自由以下所組成之群組：

氫原子或針對  $\text{R}^{11}$  至  $\text{R}^{14}$  定義之取代基中之任一者；

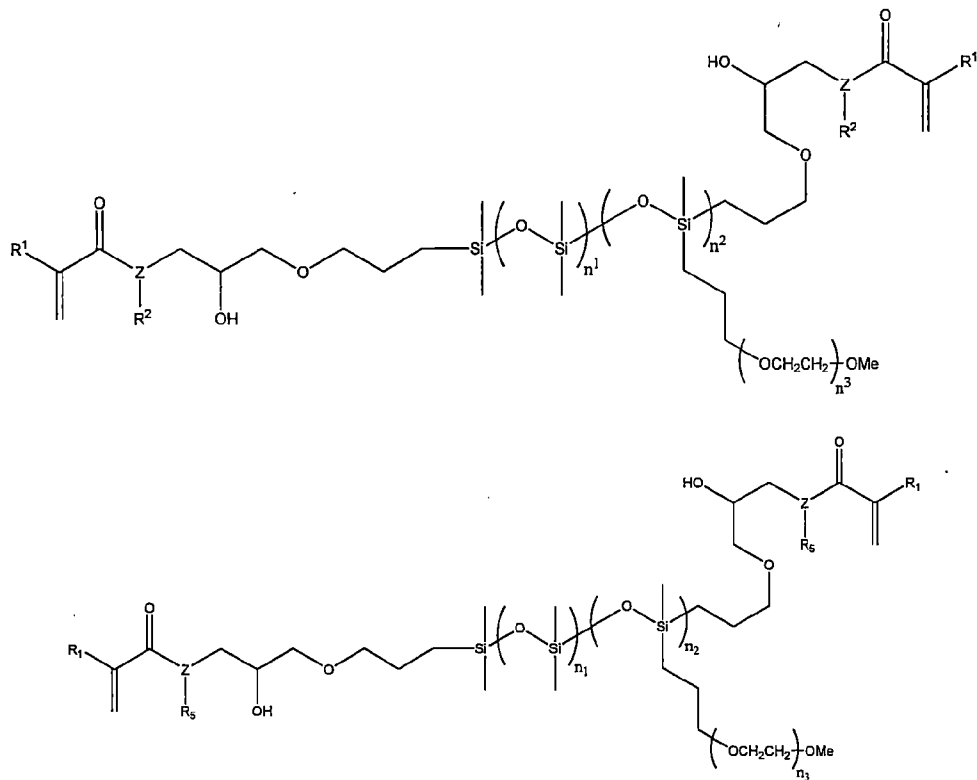
$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  係獨立地選自由以下所組成之群組：含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基、醯胺基、醚、胺基、羧基、羰基及組合取代；線性或支鏈伸烷氧基，尤其是乙烯氧基  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_p$ ，其中 p 在 1 與 200、或 1 與 100、或 1 與 50、或 1 與 25、或 1 與 20 之間，其可任選地用一或多個羥基、胺基、醯胺基、醚、羰基、羧基、及其組合取代；

$\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  線性或支鏈氟烷基，其可任選地用一或多個羥基、胺基、醯胺基、醚、羰基、羧基、及其組合取代；

經取代或未經取代芳基，尤其是苯基，其中取代基係選自鹵素、羥基、烷氧基、烷基羰基、羧基、及線性或支鏈或環狀烷基，其可進一步用鹵素、羥基、烷氧基、烷基羰基、及羧

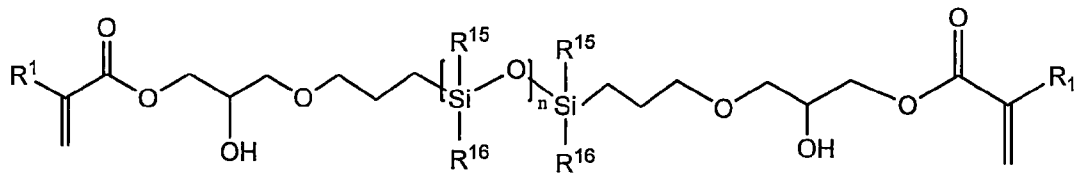
基、及其組合取代；且  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $x$ 、 $y$  及  $z$  獨立地在 0 與 100 之間、0 與 50 之間、0 與 20 之間、0 與 10 之間、或 0 與 5 之間；且  $n$  係矽氧烷重複單元之數目，且係 10 至 500、10 至 200、10 至 100、10 至 50、10 至 20。

【0109】 多官能含羥基之聚矽氧的實例包括 $\alpha$ -(2-羥基-1-甲基丙烯醯氧基丙氧基丙基)- $\omega$ -丁基-十甲基五矽氧烷及式 XXVI 或式 XXVII 之二官能聚矽氧烷：



式 XXVI

其中取代基係如上文所定義；



式 XXV

其中

$R^1$  獨立地係氫原子或甲基；

$R^{15}$  及  $R^{16}$  獨立地係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基、醯胺基、醚、胺基、羧基、羰基及其組合取代；或係獨立地選自未經取代  $C_{1-4}$  烷基及用羥基或醚取代之  $C_{1-4}$  烷基；或係選自甲基、乙基或  $-(CH_2CH_2O)_nOCH_3$ ；

$n^1$  及  $n^2$  係獨立地選自 4 至 100、4 至 50、或 4 至 25，且  $n^3$  係 1 至 50、1 至 20、及 1 至 10。

**【0110】** 至少一含聚矽氧組分以足以提供聚矽氧水凝膠所需之模數及透氧性的量存在於反應性混合物中。已經發現當包括在亦包含含聚矽氧組分之調配物中時，N-烷基甲基丙烯醯胺提供模數之意外增加。模數之此增加在習知水凝膠調配物中並未觀察到。含聚矽氧組分可以約20至約60重量%、或約30至約55重量%、約30重量%至約50重量%、約50重量%至約60重量%之量包括在反應性混合物中，全部係基於所有反應性組分之總重量。

**【0111】** 所得聚矽氧水凝膠展示出大於約50巴勒、在約50巴勒與約200巴勒之間、在約70巴勒與約150巴勒之間、或在約80巴勒與約

150巴勒之間的透氧性亦可為所欲的。

## 交聯劑

【0112】 本發明之聚矽氧水凝膠包括至少一交聯劑。可使用各種交聯劑，包括含聚矽氧及非含聚矽氧之交聯劑、及其混合物。非含聚矽氧之交聯劑包括乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、甘油三甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯；2,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯；1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯；1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸醯氧基乙基乙基碳酸酯(HEMAVc)、甲基丙烯酸烯丙酯、亞甲基雙丙烯醯胺(MBA)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯（其中聚乙二醇較佳具有至高5,000道耳頓之分子量）。以上揭示之多官能含聚矽氧組分中之任一者可用作交聯劑。

【0113】 其他交聯劑為所屬技術領域中具有通常知識者已知的，且可用以製造本發明之聚矽氧水凝膠。

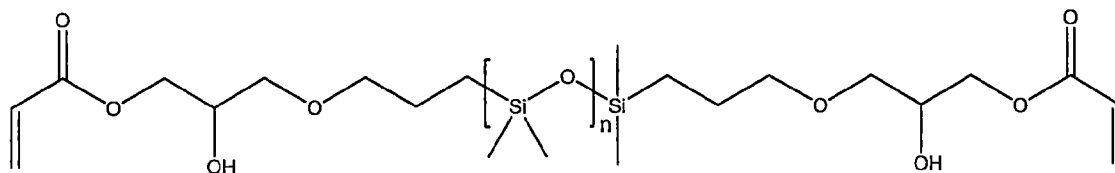
【0114】 非含聚矽氧之交聯劑以約0.5重量%至約20重量%、3重量%至20重量%或約3重量%至約15重量%之量來使用，全部係基於所有反應性組分之總重量。精確量取決於機械性質目標及反應性混合物中之其他反應性組分而變化。在其他單元中，交聯劑可從100克反應性混合物中之約16毫莫耳變化至100克反應性混合物中之約30毫莫耳，並且較佳在16毫莫耳/100克與25毫莫耳/100克反應性混合物之間。選擇具有與其他組分之反應速率類似的反應速率之反應性基團的交聯劑來形成聚矽氧水凝膠網絡可為所欲的。因此，選擇具有與包括

在其他反應性組分中之反應性基團相同之至少一反應性基團之交聯劑可為所欲的。所得聚矽氧水凝膠之結構及形態亦可受所使用之稀釋劑及固化條件影響。

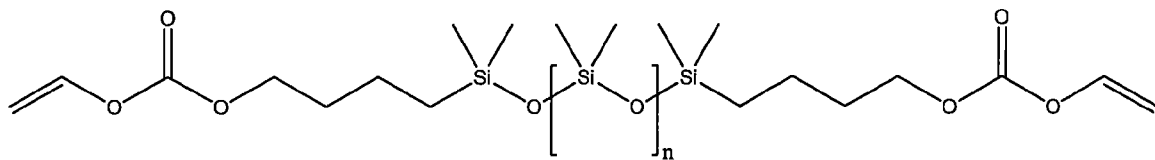
【0115】 亦可包括多官能含聚矽氧組分（包括巨分子單體）以進一步增加模數並保持拉伸強度。含聚矽氧之交聯劑可單獨或與其他交聯劑組合使用。可作為交聯劑且當存在時，不需要將交聯單體添加至反應混合物的含聚矽氧單體之實例包括 $\alpha, \omega$ -雙甲基丙烯醯基丙基聚二甲基矽氧烷。

【0116】 當聚矽氧交聯劑用於調配物中時，將聚矽氧交聯劑中之矽氧烷重複單元之數目限制在5與200、5與150、5與120之間允許保持模數值超過15,000 psi，而不顯著影響其他性質，諸如透氧性、及伸長率。當超過15,000 psi之模數為所欲的時，可包括0至約25重量百分比之間、或約10重量百分比與20重量百分比之間之量的聚矽氧交聯劑，全部係基於所有反應性組分之總重量。

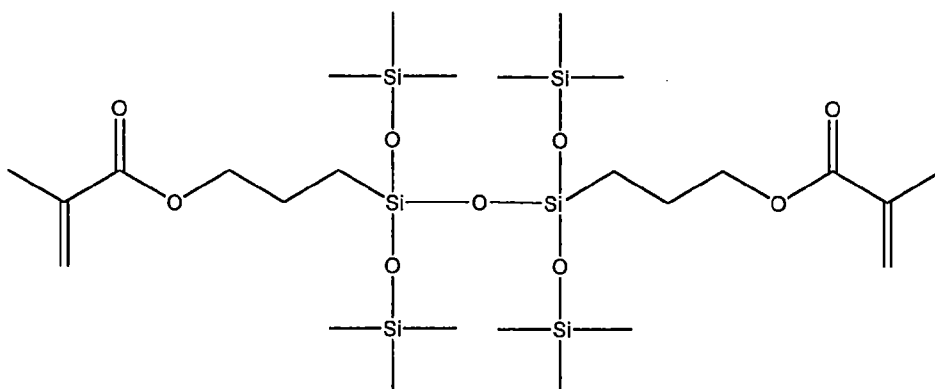
【0117】 聚矽氧交聯劑之非限制性實例係顯示於以上式XII、XIII、XVIa至XVIIc及以下化學式XXVI至XXXVII中，其中n在1與200之間，較佳n在50與150之間，更佳在50與100之間，並且最佳n在10與50之間。



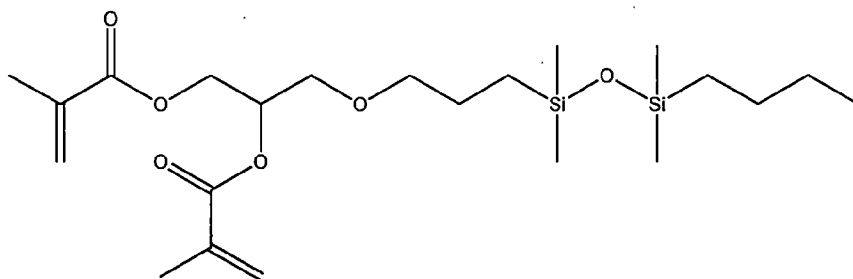
式 XXVI



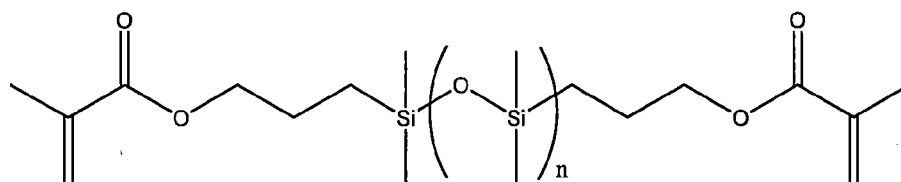
式 XXVII



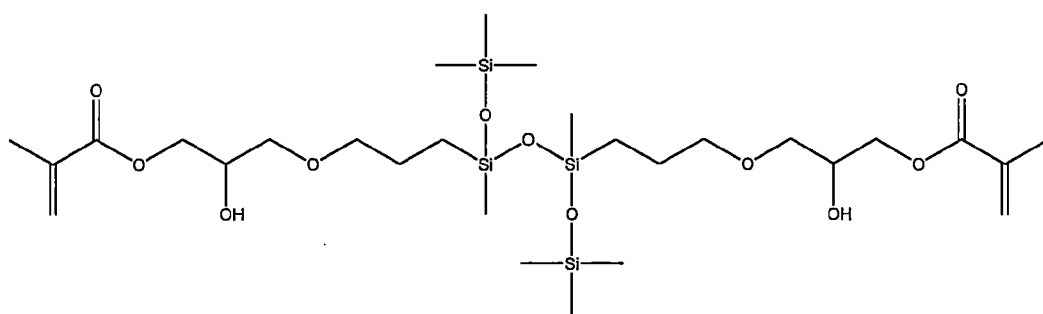
式 XXVII



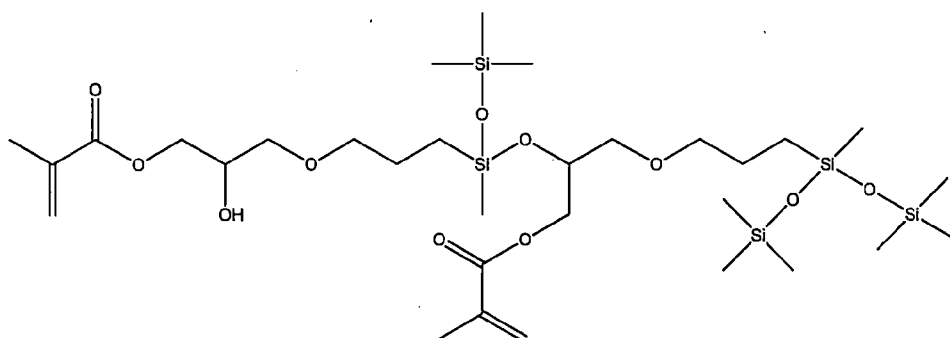
式 XXIX



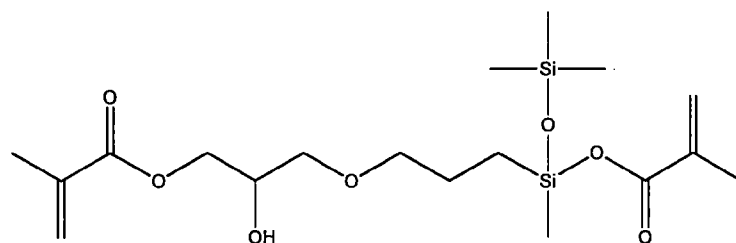
式 XXX



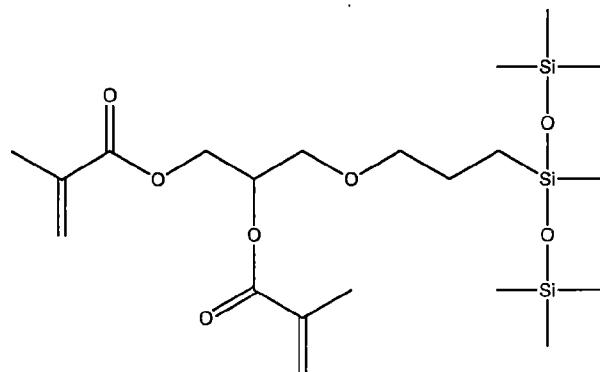
式 XXXI



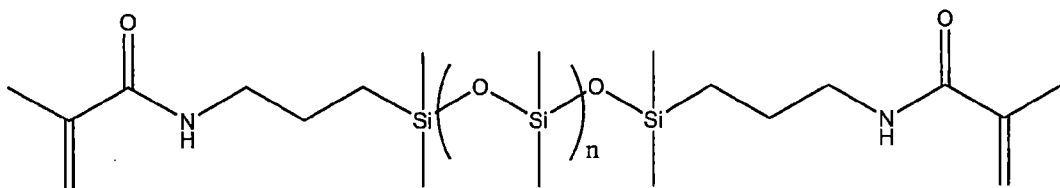
式 XXXII



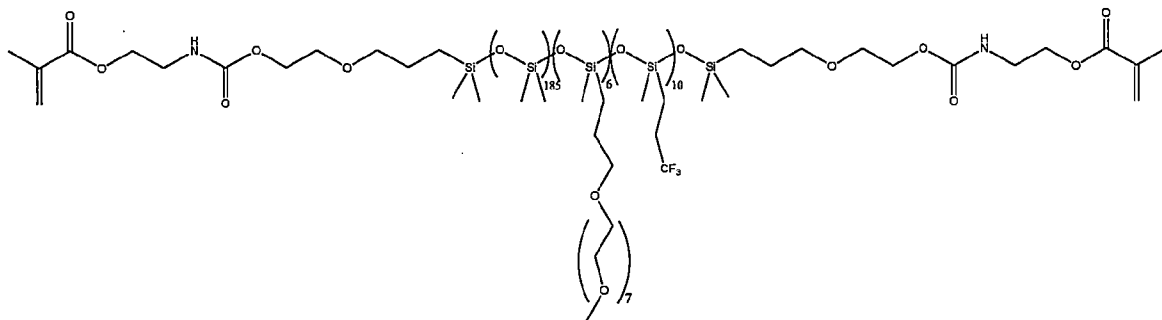
式 XXXIII



式 XXXIV



式 XXXV



式 XXXVI

【0118】 前述聚矽氧交聯劑亦可具有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、O-乙烯基碳酸酯、或甲基丙烯醯胺反應性基團。此等反應性基團可用能夠經歷自由基聚合之任何其他反應性基團置換，諸如苯乙烯、乙烯基醚、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯醯胺、N-乙烯基醯亞胺、N-乙烯基脲、O-乙烯基胺甲酸酯、及其他乙烯基化合物。在一些實施例中，具有苯乙烯基反應性基團之聚矽氧交聯劑係較佳的。

【0119】 亦可使用具有剛性化學結構及經歷自由基聚合之反應性基團之交聯劑。合適的剛性結構之非限制性實例包括包含苯基及苄基環之交聯劑，諸如1,4-伸苯基二丙烯酸酯、1,4-伸苯基二甲基丙烯酸酯、2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧基苯基)-丙烷、2,2-雙[4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(2-羟基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)苯基]丙烷、及4-乙烯基苄基甲基丙烯酸酯、及其組合。可包括約2與約15、或

2至10、3至7之間之量的剛性交聯劑，此係基於所有反應性組分之總重量。

【0120】 所使用之NMMA愈多，可使用之交聯劑愈多，同時仍然達到目標水含量、及模數。

【0121】 本發明之聚矽氧水凝膠之物理及機械性質可針對特定用途藉由調整反應性混合物中之組分來優化。本發明之益處係所欲模數可使用單官能含聚矽氧組分來達成。

### 親水性單體

【0122】 本發明之聚矽氧水凝膠可進一步包括一或多種親水性單體。親水性單體可為已知適用於製造水凝膠之任何親水性單體。合適的親水性單體之類別包括含丙烯酸單體及含乙烯基單體。合適的親水性單體家族之實例包括*N*-乙基醯胺、*N*-乙基醯亞胺、*N*-乙基內醯胺、親水性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、親水性苯乙烯、乙基醚、*O*-乙基碳酸酯、*O*-乙基胺甲酸酯、*N*-乙基脛、其他親水性乙烯基化合物及其混合物。

【0123】 可用於製造本發明之聚合物的親水性單體具有至少一可聚合雙鍵及至少一親水性官能基。此類親水性單體可本身用作為交聯劑，然而，當使用具有多於一個可聚合官能基之親水性單體時，親水性單體之濃度應如以上論述受到限制，以提供具有所欲模數之隱形眼鏡。用語「乙烯基型(vinyl-type)」或「含乙烯基(vinyl-containing)」單體係指含有乙烯基(-CH=CH<sub>2</sub>)且通常為高度反應性之單體。此類親水性含乙烯基單體已知可相對容易地聚合。

【0124】 「丙烯酸型(acrylic-type)」或「含丙烯酸(acrylic-

containing)」單體係含有丙烯酸基團( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COX}$ )之單體，其中R係H或 $\text{CH}_3$ ，且X係O或N，其亦已知易於聚合，諸如*N,N*-二甲基丙烯醯胺(DMA)、2-羥基乙基甲基丙烯醯胺、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、其混合物、及類似者。

【0125】 可使用具有至少一個羥基(羥烷基單體)之親水性單體。羥基烷基係可選自 $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ 經單或二羥基取代之烷基、及具有1至10個重複單元之聚(乙二醇)；或係選自2-羥基乙基、2,3-二羥基丙基、或2-羥基丙基、及其組合。

【0126】 羥烷基單體之實例包括2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯(HEMA)、3-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、1-羥基丙基2-(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-2-甲基-丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基-2,2-二甲基-丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺、*N*-(2-羥基丙基)(甲基)丙烯醯胺、*N,N*-雙(2-羥基乙基)(甲基)丙烯醯胺、*N,N*-雙(2-羥基丙基)(甲基)丙烯醯胺、*N*-(3-羥基丙基)(甲基)丙烯醯胺、2,3-二羥基丙基(甲基)丙烯醯胺、甘油(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、及其混合物。

【0127】 羥烷基單體亦可選自由以下所組成之群組：甲基丙烯酸2-羥乙酯、甘油甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羥丙酯、羥基丁基甲基丙烯酸酯、3-羥基-2,2-二甲基-丙基甲基丙烯酸酯、及其混合物。

【0128】 羥烷基單體可包含甲基丙烯酸2-羥乙酯、3-羥基-2,2-二甲基-丙基甲基丙烯酸酯、羥基丁基甲基丙烯酸酯或甘油甲基丙烯酸酯。

【0129】 當大於約3 wt%之數量的親水性聚合物為所欲的時，含羥基之(甲基)丙烯酸醯胺通常會太親水性以致於不可作為相容性羥烷基單體而包括在內，且含羥基之(甲基)丙烯酸酯可包括在反應性混合物中，且可選擇較低量之羥烷基單體以為最終鏡片提供小於約50%或小於約30%之霧度值。

【0130】 應理解的是，羥基組分之量將取決於許多因素而變化，包括羥烷基單體上之羥基之數目、含聚矽氧組分上之親水性官能基之量、分子量及存在。親水性羥基組分可以至多約15%、至多約10 wt%、約3與約15 wt%或約5與約15 wt%之間之量存在於反應性混合物中。

【0131】 可併入水凝膠中之親水性含乙烯基單體包括諸如親水性N-乙烯基內醯胺及N-乙烯基醯胺單體的單體，包括：N-乙烯基吡咯啉酮(NVP)、N-乙烯基-2-哌啉酮、N-乙烯基-2-己內醯胺、N-乙烯基-3-甲基-2-己內醯胺、N-乙烯基-3-甲基-2-哌啉酮、N-乙烯基-4-甲基-2-哌啉酮、N-乙烯基-4-甲基-2-己內醯胺、N-乙烯基-3-乙基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-4,5-二甲基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基乙醯胺(NVA)、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺(VMA)、N-乙烯基-N-乙基乙醯胺、N-乙烯基-N-乙基甲醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基-N-甲基丙醯胺、N-乙烯基-N-甲基-2-甲基丙醯胺、N-乙烯基-2-甲基丙醯胺、N-乙烯基-N,N'-二甲基脲、1-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮；1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-N-丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-N-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、N-乙烯基-N-乙

基乙醯胺、*N*-乙烯基-*N*-乙基甲醯胺、*N*-乙烯基甲醯胺、*N*-乙烯基異丙基醯胺、*N*-乙烯基己內醯胺、*N*-羧乙烯基- $\beta$ -丙胺酸(VINAL)、*N*-羧乙烯基- $\alpha$ -丙胺酸、*N*-乙烯基咪唑、及其混合物。

【0132】 親水性*O*-乙烯基胺甲酸酯及*O*-乙烯基碳酸酯單體包括：*N*-2-羥基乙基乙烯基胺甲酸酯及*N*-羧基- $\beta$ -丙胺酸*N*-乙烯基酯。親水性乙烯基碳酸酯或乙烯基胺甲酸酯單體之進一步實例係在美國專利第5,070,215號中揭示，且親水性嘮唑啉酮單體係在美國專利第4,910,277號中揭示。

【0133】 乙烯基胺甲酸酯及碳酸酯，包括*N*-2-羥基乙基乙烯基胺甲酸酯、*N*-羧基- $\beta$ -丙胺酸*N*-乙烯基酯。

【0134】 其他親水性乙烯基單體，包括乙烯基咪唑、乙二醇乙烯基醚(EGVE)、二(乙二醇)乙烯基醚(DEGVE)、烯丙醇、2-乙基嘮唑啉、乙酸乙烯酯、丙烯腈、及其混合物。

【0135】 (甲基)丙烯醯胺單體亦可作為親水性單體包括在內。實例包括*N,N*-二甲基丙烯醯胺、丙烯醯胺、*N,N*-雙(2-羥基乙基)丙烯醯胺、丙烯腈、*N*-異丙基丙烯醯胺、*N,N*-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、及以上列出之任何羥基官能(甲基)丙烯醯胺。

【0136】 可併入本文揭示之聚合物中之親水性單體係可選自*N,N*-二甲基丙烯醯胺(DMA)、2-羥基乙基丙烯醯胺、2-羥基乙基甲基丙烯醯胺、*N*-羥基丙基甲基丙烯醯胺、雙羥基乙基丙烯醯胺、2,3-二羥基丙基(甲基)丙烯醯胺、*N*-乙烯基吡咯啉酮(NVP)、*N*-乙烯基-*N*-甲基乙醯胺、*N*-乙烯基甲基乙醯胺(VMA)、及聚乙二醇單甲基丙烯酸酯。

【0137】 親水性單體係可選自DMA、NVP、VMA、NVA、及

其混合物。

【0138】 本發明之親水性單體可為線性或支鏈聚(乙二醇)、聚(丙二醇)之巨分子單體，或為環氧乙烷及環氧丙烷之統計隨機或嵌段共聚物。此等聚醚之巨分子單體具有一個反應性基團。此類反應性基團之非限制性實例係丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、及其他乙烯基化合物。在一實施例中，此等聚醚之巨分子單體包含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、及其混合物。其他合適的親水性單體對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將為顯而易知的。

【0139】 親水性單體亦可包含帶電荷單體，包括但不限於丙烯酸、甲基丙烯酸、3-丙烯醯胺基丙酸(ACA1)、4-丙烯醯胺基丁酸、5-丙烯醯胺基戊酸(ACA2)、3-丙烯醯胺-3-甲基丁酸(AMBA)、N-乙烯基氧基羰基- $\alpha$ -丙胺酸、N-乙烯基氧基羰基- $\beta$ -丙胺酸(VINAL)、其組合、及類似者。

【0140】 親水性單體係可選自N, N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、N-乙烯基吡咯啉酮(NVP)、甲基丙烯酸2-羥乙酯(HEMA)、N-乙烯基甲基乙醯胺(VMA)、及N-乙烯基N-甲基乙醯胺(NVA)、N-羥基丙基甲基丙烯醯胺、單甘油甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基丙烯醯胺、2-羥基乙基甲基丙烯醯胺、雙羥基乙基丙烯醯胺、2,3-二羥基丙基(甲基)丙烯醯胺及其混合物。

【0141】 親水性單體係可選自DMA、NVP、HEMA、VMA、NVA、及其混合物。

【0142】 親水性單體(包括羥基烷基單體)可以至多約60 wt%、約1至約60重量%之間、約5至約50重量%之間、或約5至約40重

量%之量存在，此係基於所有反應性組分之重量。

【0143】 本發明之聚矽氧水凝膠可進一步包含至少一潤濕劑。如本文中所使用，潤濕劑係具有大於約5,000道耳頓、約150,000道耳頓至約2,000,000道耳頓之間、約300,000道耳頓至約1,800,000道耳頓之間、或約500,000道耳頓至約1,500,000道耳頓之間之重量平均分子量的親水性聚合物。

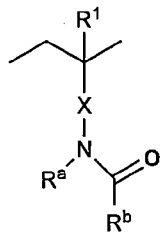
【0144】 添加至本發明之反應性混合物的潤濕劑之量可取決於所使用之其他組分及所得聚矽氧水凝膠之所欲性質而改變。當存在時，反應性混合物中之內部潤濕劑可以約1重量百分比至約20重量百分比、約2重量百分比至約15百分比、或約2至約12百分比之量包括在內，全部係基於所有反應性組分之總重量。

【0145】 潤濕劑包括但不限於均聚物、統計隨機共聚物、二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、分段嵌段共聚物(segmented block copolymer)、接枝共聚物、及其混合物。內部潤濕劑之非限制性實例係聚醯胺、聚酯、聚內酯、聚醯亞胺、聚內醯胺、聚醚、多酸均聚物及共聚物，其藉由合適單體之自由基聚合來製備，合適單體包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯醯胺、O-乙烯基胺甲酸酯、O-乙烯基碳酸酯、及其他乙烯基化合物。潤濕劑可由任何親水性單體來製成，包括本文列出之單體。

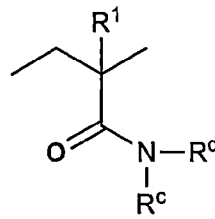
【0146】 潤濕劑可包括非環狀聚醯胺，其包含側接非環狀醯胺基並且能夠與羥基締合。環狀聚醯胺包含環狀醯胺基並且能夠與羥基締合。

【0147】 合適的非環狀聚醯胺之實例包括包含式XXXVII或式

XXXVIII之重複單元的聚合物及共聚物：



式 XXXVII



式 XXXVIII

其中 X 係直接鍵(direct bond)、-(CO)-、或 -(CO)-NHR<sup>e</sup>，其中 R<sup>e</sup> 係 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub> 烷基；R<sup>a</sup> 係選自 H、直鏈或支鏈、經取代或未經取代 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基；R<sup>b</sup> 係選自 H、直鏈或支鏈、經取代或未經取代 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基、具有至多兩個碳原子之胺基、具有至多四個碳原子之醯胺基、及具有至多兩個碳基團之烷氧基；R<sup>c</sup> 係選自 H、直鏈或支鏈、經取代或未經取代 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基，或甲基、乙氧基、羥基乙基、及羥甲基；R<sup>d</sup> 係選自 H、直鏈或支鏈、經取代或未經取代 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基，或甲基、乙氧基、羥基乙基、及羥甲基，其中 R<sup>a</sup> 及 R<sup>b</sup> 中之碳原子之數目總共係 8 或更小，包括 7、6、5、4、3、或更小，且其中 R<sup>c</sup> 及 R<sup>d</sup> 中之碳原子之數目總共係 8 或更小，包括 7、6、5、4、3、或更小。R<sup>a</sup> 及 R<sup>b</sup> 中之碳原子之數目總共可為 6 或更小或 4 或更小。R<sup>c</sup> 及 R<sup>d</sup> 中之碳原子之數目總共可為 6 或更小。如本文中所使用，經取代之烷基包括用胺、醯胺、醚、羥基、羰基、羧基或其組合取代之烷基。

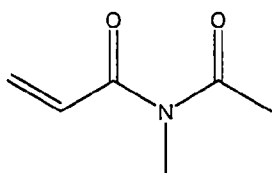
【0148】 R<sup>a</sup>及R<sup>b</sup>係可獨立地選自H、經取代或未經取代C<sub>1</sub>至C<sub>2</sub>

烷基。X可為直接鍵，且R<sup>a</sup>及R<sup>b</sup>係可獨立地選自H、經取代或未經取代C<sub>1</sub>至C<sub>2</sub>烷基。

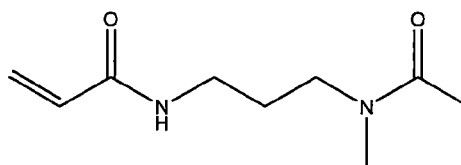
【0149】 R<sup>c</sup>及R<sup>d</sup>係可獨立地選自H、經取代或未經取代C<sub>1</sub>至C<sub>2</sub>烷基、甲基、乙氧基、羥基乙基、及羥甲基。

【0150】 本發明之非環狀聚醯胺可包含大部分式XXXVII或式XXXVIII之重複單元，或非環狀聚醯胺可包含至少約50莫耳%的式XXXVII或式XXXVIII之重複單元，包括至少約70莫耳%，及至少80莫耳%。

【0151】 式XXXVII或式XXXVIII之重複單元的具體實例包括衍生自以下的重複單元：*N*-乙烯基-*N*-甲基乙醯胺、*N*-乙烯基乙醯胺、*N*-乙烯基-*N*-甲基丙醯胺、*N*-乙烯基-*N*-甲基-2-甲基丙醯胺、*N*-乙烯基-2-甲基-丙醯胺、*N*-乙烯基-*N,N'*-二甲基脲、*N,N'*-二甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、及結構(C)及(D)之非環狀醯胺：

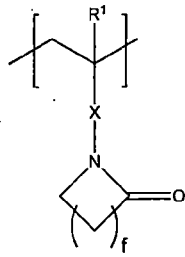


式 XXXIX



式 XL

【0152】 可用於形成環狀聚醯胺之合適環狀醯胺之實例包括α-內醯胺、β-內醯胺、γ-內醯胺、δ-內醯胺、及ε-內醯胺。合適的環狀聚醯胺之實例包括包含式XLI之重複單元的聚合物及共聚物：



式 XLI

其中  $f$  係 1 至 10 之數字， $X$  係直接鍵、 $-(CO)-$ 、或  $-(CO)-NH-Re$ ，其中  $Re$  係 C1 至 C3 烷基。在式 XLI 中， $f$  可為 8 或更小，包括 7、6、5、4、3、2、或 1。在式 E 中， $f$  可為 6 或更小，包括 5、4、3、2、或 1，或可為 2 至 8，包括 2、3、4、5、6、7、或 8，或可為 2 或 3。

【0153】 當  $X$  係直接鍵時， $f$  可為 2。在此類情況下，環狀聚醯胺可為聚乙烯吡咯啉酮(PVP)。

【0154】 本發明之環狀聚醯胺可包含 50 莫耳%或更多的式 E 重複單元，或環狀聚醯胺可包含至少約 50 莫耳%的式 E 重複單元，包括至少約 70 莫耳%，及至少約 80 莫耳%。

【0155】 式 XLI 重複單元之具體實例包括衍生自 N-乙基吡咯啉酮之重複單元，其形成 PVP 均聚物及乙基吡咯啉酮共聚物或用親水性取代基（諸如磷酸膽鹼）取代之 N-乙基吡咯啉酮。

【0156】 聚醯胺亦可為包含環狀醯胺、非環狀醯胺重複單元之共聚物、或包含環狀及非環狀醯胺重複單元兩者之共聚物。額外重複單元可從選自羥烷基(甲基)丙烯酸酯、烷基(甲基)丙烯酸酯或其他親水性單體及經矽氧烷取代之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的單體來形成。列

出為合適親水性單體之任一個單體皆可用作形成額外重複單元之共聚單體。可用於形成聚醯胺之額外單體之具體實例包括2-羥乙基甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯酸羥丙基酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯及羥基丁基甲基丙烯酸酯、GMMA、PEGS、及類似者、及其混合物。亦可包括離子單體。離子單體之實例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、2-甲基丙烯酸醯氧基乙基磷酸膽鹼、3-(二甲基(4-乙基苄基)銨基)丙烷-1-磺酸酯(DMVBAPS)、3-((3-丙烯醯胺基丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(AMPDAPS)、3-((3-甲基丙烯醯胺基丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(MAMPDAPS)、3-((3-(丙烯醯氧基)丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(APDAPS)、甲基丙烯醯氧基(丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(MAPDAPS)。

**【0157】** 反應性單體混合物可包含非環狀聚醯胺及環狀聚醯胺兩者或其共聚物。非環狀聚醯胺可為本文所述之非環狀聚醯胺或其共聚物中之任一者，且環狀聚醯胺可為本文所述之環狀聚醯胺或其共聚物中之任一者。聚醯胺係可選自基團聚乙炔吡咯啉酮(PVP)、聚乙炔甲基乙醯胺(PVMA)、聚二甲基丙烯醯胺(PDMA)、聚乙炔基乙醯胺(PNVA)、聚(羥基乙基(甲基)丙烯醯胺)、聚丙烯醯胺、及共聚物及其混合物。

**【0158】** 潤濕劑可由DMA、NVP、HEMA、VMA、NVA、及其組合製成。潤濕劑亦可為反應性組分，如本文所定義，具有例如藉由內部潤濕劑之HEMA重複單元上之側接羥基與甲基丙烯醯氧或甲基丙烯酸酐之間的醯化反應來製成之反應性基團。其他官能化方法對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將為顯而易知的。

**【0159】** 此類內部潤濕劑係在專利US6367929、US6822016、

7,052,131、US7666921、US7691916、US7786185、US8022158、及US8450387中揭示。

**【0160】** 本發明之聚矽氧水凝膠可包括韌化劑。如前所述，韌化劑係其對應均聚物展示出高於40°C之玻璃轉移溫度且當添加至反應性混合物時改良所得聚矽氧水凝膠之伸長率的單體。此類單體之非限制性實例係甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸異茨酯、甲基丙烯酸環己酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、N-4-乙炔基苄基-N-烷基乙醯胺、N-4-乙炔基苄基吡咯啉酮、及其組合。

**【0161】** 反應混合物可含有額外反應性或非反應性組分，諸如但不限於UV吸收劑、可見光吸收劑、光致變色化合物、藥品、營養品、抗微生物物質、著色劑、顏料、可共聚及非可聚合染料、脫模劑及其組合。

**【0162】** 適合用於聚矽氧水凝膠反應混合物的稀釋劑之類別包括具有2至20個碳的醇、衍生自一級胺之具有10至20個碳原子的醯胺、及具有8至20個碳原子的羧酸。可使用一級及三級醇。較佳類別包括具有5至20個碳的醇及具有10至20個碳原子的羧酸。

**【0163】** 可使用之具體稀釋劑包括1-乙氧基-2-丙醇、二異丙基胺基乙醇、異丙醇、3,7-二甲基-3-辛醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-辛醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、2-己醇、2-辛醇、3-甲基-3-戊醇、三級戊醇、三級丁醇、2-丁醇、1-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2-丙醇、1-丙醇、乙醇、2-乙基-1-丁醇、(3-乙醯氧基-2-羥基丙氧基)-丙基雙(三甲基矽氧基)甲基矽烷、1-三級丁氧基-2-丙醇、3,3-二甲基-2-丁醇、三級丁氧基乙醇、2-辛基-1-十二烷醇、癸酸、辛酸、十二烷酸、2-(二異丙基胺基)乙醇、其混合物、及類似者。

【0164】 較佳稀釋劑包括3,7-二甲基-3-辛醇、1-十二烷醇、1-癸醇、1-辛醇、1-戊醇、1-己醇、2-己醇、2-辛醇、3-甲基-3-戊醇、2-戊醇、三級戊醇、三級丁醇、2-丁醇、1-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、乙醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-辛基-1-十二烷醇、癸酸、辛酸、十二烷酸、其混合物、及類似者。

【0165】 更佳稀釋劑包括3,7-二甲基-3-辛醇、1-十二烷醇、1-癸醇、1-辛醇、1-戊醇、1-己醇、2-己醇、2-辛醇、1-十二烷醇、3-甲基-3-戊醇、1-戊醇、2-戊醇、三級戊醇、三級丁醇、2-丁醇、1-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-辛基-1-十二烷醇、其混合物、及類似者。

【0166】 非質子性溶劑，包括在醯胺部分上經羥基取代、經烷基取代的醯胺溶劑，包括環狀及非環狀醯胺，包括N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、N, N-二甲基丙醯胺、羥乙基吡咯啉酮、及類似者。

【0167】 可使用稀釋劑之混合物。稀釋劑可以反應混合物中之總共全部組分之至多約55重量%之量來使用。更佳地，稀釋劑係以反應混合物中之總共全部組分之小於約45%之量、及更佳約15與約40重量%之間之量來使用。

【0168】 聚合起始劑較佳係包括在用於形成諸如隱形眼鏡的基材之反應混合物中。非限制性起始劑包括在適度升高溫度下產生自由基之化合物，諸如月桂基過氧化物、過氧化苯甲醯、異丙基過碳酸酯、偶氮雙異丁腈、及類似者；及光起始劑系統，諸如芳族 $\alpha$ -羥基酮、烷氧基氧苯偶姻(alkoxyoxybenzoin)、苯乙酮、醯基磷氧化物、雙醯基磷氧化物、及具有三級胺的二酮、其混合物、及類似者。

【0169】 光起始劑之說明性實例係1-羥基環己基苯基酮、2-羥

基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物(DMBAPO)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(Irgacure 819)、2,4,6-三甲基苄基二苯基膦氧化物及2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、苯偶姻甲酯及樟腦醌與4-(*N,N*-二甲基胺基)苯甲酸乙酯之組合。市售之可見光起始劑系統包括Irgacure 819、Irgacure 1700、Irgacure 1800、Irgacure 819、Irgacure 1850(全部皆來自Ciba Specialty Chemicals)及Lucirin TPO起始劑(可購自BASF)。市售之UV光起始劑包括Darocur 1173及Darocur 2959(Ciba Specialty Chemicals)。這些與其它可能被使用之起始劑係揭示於Volume III, Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 第4版, 編輯者為J.V.Crivello & K. Dietliker; 編輯者為G. Bradley; John Wiley and Sons; New York; 1998, 以上皆以引用方式併入本說明書中。

【0170】 起始劑係以起始反應混合物之聚合的有效量來用於反應混合物中, 通常以反應性混合物之約0.1至約2重量百分比之量使用。反應混合物之聚合可使用熱、可見光、紫外線照射、或取決於所使用之聚合起始劑之其他手段的適當選擇來起始。或者, 起始作用可在沒有光起始劑的情況下、使用例如電子束來進行。然而, 當使用光起始劑時, 較佳起始劑係雙醯基膦氧化物, 諸如雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(Irgacure 819®)或1-羥基環己基苯基酮與雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物(DMBAPO)之組合, 且較佳方法係可見光照射。最佳光起始劑係雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(Irgacure 819®)。

【0171】 反應混合物可藉由所屬技術領域中具有通常知識者已

知的任何方法來形成，諸如振盪或攪拌，然後用於藉由已知方法來形成聚合物或裝置。例如，生物醫學裝置可藉由將反應性組分及稀釋劑與聚合起始劑混合並藉由適當條件來固化以形成產物而製備，該產物可隨後藉由車削、切削、及類似者來形成適當形狀。或者，可將反應混合物放置在模具中，且隨後將其固化成適當物品。

## 第二水凝膠反應性混合物

**【0172】** 用於周邊區中之第二水凝膠反應性混合物可由任何已知習知或聚矽氧水凝膠調配物形成。第二水凝膠反應性混合物可為聚矽氧水凝膠反應性混合物，且可為具有與如上所述針對第一聚矽氧水凝膠反應性混合物所描述之組分類似的組分之反應性混合物。

**【0173】** 第二反應性混合物可包含如上針對第一聚矽氧水凝膠反應性混合物所述之組分，但不含N-烷基甲基丙烯醯胺單體。

**【0174】** 第二反應性混合物可包含

- a. 約 1 與約 15 wt%之間的至少一非環狀聚醯胺；
- b. 至少一第一單官能、經經基取代之聚(二取代矽氧烷)，其具有 4 至 8 個矽氧烷重複單元；
- c. 至少一第二經經基取代之聚(二取代矽氧烷)，其係選自由以下所組成之群組：具有 10 至 200 或 10 至 100 個矽氧烷重複單元的單官能經經基取代之聚(二取代矽氧烷)、及具有 10 至 200 或 10 至 100 個矽氧烷重複單元的多官能經經基取代之聚(二取代矽氧烷)、及其混合物；

- d. 約 5 至約 30 wt%的至少一額外親水性單體；
- e. 其中第一經羥基取代、線性聚(二取代矽氧烷)及第二單官能經羥基取代、線性聚(二取代矽氧烷)係以提供 0.4 至 1.3、或 0.4 至 1.0 的所有第一經羥基取代、線性聚(二取代矽氧烷)之 wt%對所有一個第二經羥基取代之聚(二取代矽氧烷)之 wt%的比率之濃度存在。

**【0175】** 反應性單體混合物亦包括不同分子量或不同組成物之含羥基聚矽氧組分的混合物。第一含羥基聚矽氧組分係可選自含羥基聚矽氧單體、及含羥基聚二取代矽氧烷，其具有至少4個聚二取代矽氧烷重複單元或4至8個聚二取代矽氧烷重複單元；及至少一單價反應性基團。當第一含羥基聚矽氧組分係含羥基聚矽氧單體時，第二含羥基聚矽氧組分係可選自具有4至8個矽氧烷重複單元的經羥基取代之聚(二取代矽氧烷)，具有10至200、10至100或10至20個矽氧烷重複單元的單官能經羥基取代之聚(二取代矽氧烷)，及具有10至200、或10至100個矽氧烷重複單元的多官能經羥基取代之聚(二取代矽氧烷)，及其混合物。當第一含羥基聚矽氧組分係具有4至8個矽氧烷重複單元的經羥基取代之聚(二取代矽氧烷)時，第二含羥基聚矽氧組分係可選自具有10至200、10至100或10至20個矽氧烷重複單元的單官能經羥基取代之聚(二取代矽氧烷)，及具有10至200、或10至100個矽氧烷重複單元的多官能經羥基取代之聚(二取代矽氧烷)，及其混合物。含羥基聚矽氧組分可為上述者之任一者。當存在時，含羥基聚矽氧組分可以約40至約70、或約45至約70 wt%之間之量存在。

**【0176】** 親水性組分（包括帶電荷組分及親水性羥基組分，但

是排除非環狀聚醯胺) 可以至多約50 wt%之量、或約10至約50 wt. % 範圍內、或約10至約40 wt. %範圍內之量存在於第二反應性混合物中，此係基於反應性單體混合物中之反應性組分之總重量。

【0177】 第二水凝膠反應性混合物可含有在反應混合物中之每100克反應性組分有約0.000415至約0.0156莫耳之量的交聯劑。

【0178】 第二水凝膠反應性混合物可包含潤濕劑、非羥基含聚矽氧組分、額外組分及稀釋劑，全部係如上所述（包括如上所述之量）。

【0179】 微施配技術可用於製作或製造具有比周圍鏡片更高楊氏模數之光學區102的隱形眼鏡100。在第一步驟中，將給定處方之標準前曲面定位以接收用於形成隱形眼鏡之反應性混合物。將第一聚矽氧水凝膠反應性混合物施配至隱形眼鏡前曲模具之中心部分。將第二聚矽氧水凝膠反應性混合物施配至第一聚矽氧水凝膠反應性混合物之頂部上。第一聚矽氧水凝膠反應性混合物通常具有比第二聚矽氧水凝膠反應性混合物更高之黏度。此允許混溶或部分混溶之反應性混合物用於第一及第二聚矽氧水凝膠反應性混合物。使用混溶或部分混溶之反應性混合物係有益的，因為其在發生兩個反應混合物之混合時提供過渡區。此提供更為平緩之轉變，從而可減輕經固化隱形眼鏡之周邊與光學區之間的界面應力。

【0180】 隱形眼鏡模具係藉由沉降基曲模具來閉合。接著，將閉合之模具定位以使反應性混合物可固化成最終隱形眼鏡，其中中央光學件或光學區具有如以上闡明之楊氏模數。

【0181】 請參照圖2A及圖2B，示意性地顯示兩種製造隱形眼鏡之方法。在圖2a所示的第一種方法中，在步驟10a提供前曲面11a。

前曲面11a是兩件式模具之一部分，為凹入形狀，使得倒入之材料藉由重力而聚集於模具中心。在步驟12a，將較小且精確劑量的第一聚矽氧水凝膠反應性混合物13a供應或施配在前曲模具11a之表面上，較佳在實質上中央位置且呈實質上圓形組態。

**【0182】** 可將第一聚矽氧水凝膠反應性混合物施配在隱形眼鏡之光學區內的中央圓形區域。此中央圓形區域之大小可與光學區相同，在一般隱形眼鏡中約為9 mm或以下之直徑範圍。在一實施例中，中央圓形區域之直徑為約4至約7 mm，且在另一實施例中為約4至約6 mm之直徑。

**【0183】** 可任選地，第一聚矽氧水凝膠反應性混合物可在步驟12a透過受控固化機制來至少部分地聚合。接著，在步驟14a，將一劑量之第二聚矽氧水凝膠反應性混合物施配在第一聚矽氧水凝膠反應性混合物13a之頂部上。將該劑量之第二聚矽氧水凝膠反應性混合物15a填充凹形前曲面11a至所欲量，然後在步驟16a，提供基曲面17a並將半模具11a、17a置於其等之最終固化位置，並將單體混合物固化及/或聚合，從而完成模製製程。其中該聚合製程包括光聚合機制，輻射可導向前曲半模具或是基曲半模具、或兩者。接著，萃取模製鏡片以移除非所欲之化學組分，並加以水合。

**【0184】** 替代方法係顯示於圖2b，其中在步驟12b，將第一劑量之第一聚矽氧水凝膠反應性混合物13b提供在前曲模具11b之中心，然後在步驟14b，將第二聚矽氧水凝膠反應性混合物15b之環圈施配在前曲模具11b之邊緣。第二聚矽氧水凝膠反應性混合物15b之所得環圈藉由重力而被引至前曲面之中心。接著，在步驟16b，供應基曲模具17b且起始並完成固化，以及進行萃取及水合步驟（未圖示）以形成最

終水凝膠隱形眼鏡產品。

**【0185】** 為了提供具有兩個區域之可接受分離（印記品質 (print quality)）及低變形的水凝膠隱形眼鏡，通常在第一聚矽氧水凝膠反應性混合物11分佈方面，已經發現增加單體混合物13、15之黏度，尤其與第二聚矽氧水凝膠反應性混合物15相比，增加第一聚矽氧水凝膠反應性混合物13之黏度可減少單體13、15之分子擴散，從而將第一聚矽氧水凝膠反應性混合物維持在中央區域。使用具有比第二聚矽氧水凝膠反應性混合物更高黏度之第一聚矽氧水凝膠反應性混合物有助於減少兩個單體混合物之界面處的剪切，從而減少物理混合。以下所示為史托克斯-愛因斯坦方程式分析，說明影響材料擴散係數之參數：

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r}$$

其中 D 係分子擴散係數，k 係波茲曼常數，T 係溫度，μ 係黏度，且 r 係分子半徑。在低溫操作及使用較高黏度單體可降低分子擴散速率。在一實施例中，第一聚矽氧水凝膠反應性混合物之黏度比第二聚矽氧水凝膠反應性混合物之黏度高至少約 1000 cp，且在另一實施例中高至少約 1500 cp。

**【0186】** 本發明之方法亦可包含在施配第一聚矽氧水凝膠材料之前，用第二聚矽氧水凝膠材料塗佈鏡片模具。或者，第三材料可作為模具轉移塗層來施加。塗層可在施配第一聚矽氧水凝膠反應性混合

物之前經部分地或完全固化，或可將經塗佈之模具加熱以將溶劑從塗層組成物中移除。

【0187】 具有以上揭示之楊氏模數及水含量之現有聚矽氧水凝膠調配物可用於第二聚矽氧水凝膠反應性混合物。商品化聚矽氧水凝膠調配物之實例包括galyficon、senofilcon、narafilcon、lotrafilcon、balafilcon、comfilcon、samfilcon、acquafilcon、stenfilcon、enfilcon、formofilcon。

【0188】 更具剛性或挺度的光學區102材料與較不具挺度的周邊104鏡片材料不必然具有明顯過渡，因為在組裝期間，可能會有兩種材料之摻合。此意指鏡片100之韌性可在該光學區外逐漸改變，此係隨其距隱形眼鏡中心之位置而變動。此外，高韌性之光學區102材料會在隱形眼鏡之中央光學件前表面至中央光學件後表面間為連續。此與混合式隱形眼鏡(hybrid contact lens)不同，混合式隱形眼鏡將剛性鏡片插件囊封在軟式鏡片材料殼體內部，並且從高韌性光學區至較軟周邊間具有明顯過渡。此亦與裙式剛性可透氣隱形眼鏡(RGP)不同，因為隱形眼鏡並非模製於剛性中央光學件上，而是將兩種材料模製在一起，從而產生非均質之軟式隱形眼鏡。

【0189】 第一及第二聚矽氧水凝膠反應性混合物係透明的，彼此相容，具有彼此10%內之折射率。可輕易修改現有用於形成隱形眼鏡之製程來製造依據本發明之隱形眼鏡。

【0190】 第二水凝膠反應性混合物與部分固化之第一水凝膠反應性混合物相容。此有益於最小化混合式鏡片中之聚合物之間的應力。然而，因為第二RMM與第一RMM相容，所以在對其進行固化之前可插入完全或部分固化之第一RMM中。完全或部分固化RMM之完

全混合可能非所欲地改變第一SH之性質，包括降低模數。因此，在固化之前限制第二RMM與第一部分或完全固化之RMM接觸的時間（「停留時間(dwelling time)」）可為所欲的。停留時間小於約5分鐘且較佳小於約1分鐘。隨著溫度增加，停留時間可減少。

**【0191】** 本發明之複合鏡片之固化可依序進行，其係藉由完全或部分地固化中心施配材料，藉由固化第一鏡片且插入中央材料並固化，或藉由三維像素藉由使用具有針對中央及周邊區域之不同反應性基團的反應性組分來進行三維像素固化(voxel curing)。鏡片插件亦可用於中央區域，且前述方法中之任一者可加以組合。

**【0192】** 光學區與周邊區間之黏度差可用來維持鏡片製造過程期間的分離，例如使用在鏡片模具關閉時不會向外流至周邊的較高黏度中央單體。兩種材料的收縮與膨脹率必須加以考慮，以形成符合要求之鏡片。

**【0193】** 固化光強度可在隱形眼鏡中改變，以進一步改變在不同區域中實現之韌性。因此，藉由選擇性固化，可達成一韌性相對於周邊區為高之光學區。

**【0194】** 請參照圖1，示意性地顯示兩種製造複合光致變色隱形眼鏡之方法。在圖1a所示的第一種方法中，在步驟10a提供前曲面11a。前曲面11a是兩件式模具之一部分，為凹入形狀，使得倒入之材料藉由重力而聚集於模具中心。在步驟12a，將較小且精確劑量之包含N-烷基甲基丙烯醯胺的第一單體混合物13a供應或施配在前曲模具11a之表面上，較佳在實質上中央位置且呈實質上圓形組態。

**【0195】** 此中央圓形區域之大小可與光學區相同，在一般隱形眼鏡中約為9 mm或以下之直徑範圍。在一實施例中，中央圓形區域之

直徑為約4至約7 mm，且在另一實施例中為約4至約6 mm之直徑。

**【0196】** 可任選地，第一單體混合物可在步驟12a透過受控固化機制來至少部分地聚合。接著，在步驟14a，將一劑量之第二單體混合物15a施配在第一單體混合物13a之頂部上，該第二單體混合物將形成具有小於約200 psi、或小於約150 psi之模數的水凝膠。將該劑量之第二單體混合物15a以所需量來填充中凹的前曲面11a，然後在步驟16a，提供基曲面17a並且將半模具11a、17a置於其最終固化位置並且將單體混合物固化及/或聚合，從而完成模製製程。其中該聚合製程包括光聚合機制，輻射可導向前曲半模具或是基曲半模具、或兩者。接著，萃取模製鏡片以移除非所欲之化學組分，並加以水合。

**【0197】** 替代方法係顯示於圖1b，其中在步驟12b，將第一單體混合物13b提供在前曲模具11b之中心，然後在步驟14b，將第二單體混合物15b之環圈施配在前曲模具11b之邊緣。第二反應性混合物15b之所得環圈藉由重力而被引至前曲面之中心。接著，在步驟16b，供應基曲模具17b且起始並完成固化，以及進行萃取及水合步驟（未圖示）以形成最終水凝膠隱形眼鏡產品。

**【0198】** 所欲的是防止第一及第二單體混合物之實質性混合以保留中央及周邊區中之所欲模數值。當不利用中央區中之第一單體混合物之固化（部分或完全）時，如與第二、周邊單體混合物15相比，增加第一單體混合物13之黏度可減少單體13、15之分子擴散。使用具有比透明單體混合物更高黏度之第一單體混合物有助於減少兩個單體混合物之界面處的剪切，從而減少物理混合。以下所示為史托克斯-愛因斯坦方程式分析，說明影響材料擴散係數之參數：

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r}$$

其中 D 係分子擴散係數，k 係波茲曼常數，T 係溫度， $\mu$  係黏度，且 r 係分子半徑。在低溫操作及使用較高黏度單體可降低分子擴散速率。在一實施例中，第一單體混合物之黏度比周邊單體混合物之黏度高至少約 1000 cp，且在另一實施例中高至少約 1500 cp。

【0199】 然而，僅如US2003/0142267所提議之控制單體混合物的黏度，並不足以產生具有適當光學及舒適性之水凝膠隱形眼鏡。已經發現藉由採用第一單體混合物之部分或完全固化且將從第一及第二單體混合物形成之聚合物的膨脹係數加以平衡，可產生具有所欲光學及舒適性之水凝膠隱形眼鏡。在一實施例中，自各別單體混合物形成之聚合物的膨脹係數在約10%內，在一些實施例中在約8%內，且在其他實施例中在約5%內。膨脹係數可藉由調控多種調配變數來調整，該等調配變數包括稀釋劑濃度、親水性及疏水性組分之濃度及親水性或疏水性、及起始劑及交聯劑之濃度、及其組合。維持聚矽氧組分之濃度，並置換其中一種親水性組分之一部分可為所欲的。在這些實施例中，可能需要多重調整以取得所需之膨脹係數。

【0200】 此外，亦可修改其他配方變數以達成所需之膨脹係數。舉例而言，變化親水性組分濃度、稀釋劑濃度及起始劑濃度、及其組合，對於產生具有所欲光學及舒適性之光致變色隱形眼鏡是有效的。在一實施例中，可將親水性聚合物添加至單體混合物，親水性聚合物諸如聚(乙烷基吡咯啉酮) (PVP)、甲基丙烯酸、聚二甲基丙烯酸

胺或聚(乙烷基甲基乙醯胺)。

【0201】 相同或類似組分可用於第一及第二單體混合物兩者中。例如，在兩種單體混合物中包含相同親水性組分可為所欲的。在此情況下，除了親水性組分濃度以外，配方變數可被變化。

【0202】 當使用單側固化時，膨脹係數可使用單體、稀釋劑濃度及其組合來匹配。固化僅從一側實施（諸如在光固化期間）之情形中，增加起始劑濃度亦可為所欲的。

【0203】 除了使用在中心及周邊具有楊氏模數之差異的雙材料隱形眼鏡以外，當放置在眼睛上時，鏡片之預加張力亦可產生額外抗變形性。經預加張力之鏡片將需要更多力量才會變形，因為必須克服其內部張力以及來自其模數、鏡片形狀與鏡片厚度之彈力。製造預加張力鏡片之方法包括變化反應速率，例如藉由將不同濃度之氧氣或其他反應抑制劑引入至鏡片模具之前與後表面。結果即，完整之鏡片會維持一「圓頂」形狀，但如果將其剖開將會傾向彎曲或變平。除了使整個前與後模具表面曝露於不同氧氣濃度外，氧氣或其他抑制劑之濃度可有橫跨前與後表面之變化，產生一橫跨鏡片之定製張力或應力曲線。

【0204】 此預加張力程序之基本前提是，不同塑膠模具材料會以不同速度吸收氧氣或其他反應抑制劑，並且以不同親和力保留氧氣或其他反應抑制劑。藉由使用不同材料來形成前及後曲模具，或者選擇性地使前及/或後曲模具曝露於氧氣或其他反應抑制劑，可改變其反應速率從而在隱形眼鏡中引發應力。例如，聚丙烯會迅速吸收氧氣，而zeonor與聚苯乙烯的吸收則明顯較少。因此，藉由將聚苯乙烯用於前曲模具並將聚丙烯用於後曲模具，並且使其接觸等量氧氣，後曲模

具將吸收比前曲模具更多的氧氣，因而與此表面接觸之單體將具有不同性質，進而在隱形眼鏡的前與後表面之間產生應力差。可藉由控制時間、溫度、環繞前與後曲模具表面之介質（環境）的濃度與壓力，來進一步調控氧氣或其他反應抑制劑之濃度。此外，橫跨這些表面之經吸收氧氣或其他反應抑制劑的濃度可有變化，例如藉由在曝露前遮罩部件或選擇性地移除經吸收氣體。

**【0205】** 假使根據具有旋轉對稱光學件之此設計有效地減少角膜性散光（由於藉由在中央光學件或光學區中增加楊氏模數、或藉由如本文詳細描述之任何其他合適手段（諸如改變固化光強度及將隱形眼鏡預加張力）來增加軟式隱形眼鏡之韌性），則隱形眼鏡不需要任何特定在眼睛上之位向，且因此更少需要或不需隱形眼鏡之機械穩定性。如果角膜散光與/或高階像差得以減少但卻不是可以忽略不計，則可能仍需要機械穩定化，但鏡片位置的變異將對於視力品質有較小衝擊。如上所提出者，本發明之一項優勢為可降低穩定化特徵之大小甚或實質上免用穩定化特徵，藉以提供更舒適之隱形眼鏡。本發明針對散光矯正提供一種簡單且優雅的解決方案。

## 測試方法

**【0206】** 標準偏差係顯示於括號中。應理解的是，本文指出之所有測試具有一定量之固有誤差。因此，本文所記述之結果不應視為絕對數字，而是基於特定測試之精確度的數值範圍。

**【0207】** 水含量係測量如下：使待測鏡片在包裝溶液中靜置24小時。使用海綿頭拭子將三個測試鏡片之各者自包裝溶液中移除，並放置在用包裝溶液沾濕之吸濕擦拭物上。使鏡片之兩側與擦拭物接

觸。使用鑷子，將測試鏡片放置在稱重盤（其經預稱重）中，並獲得濕鏡片之重量。如上述製備並稱重另外兩組樣本。

**【0208】** 藉由將樣本盤放置在預熱至60°C達30分鐘之真空烘箱中來測量乾重。施加真空直到達至少0.4吋Hg為止。關閉真空閥及泵，並將鏡片乾燥最少十二小時。打開清除閥(purge valve)，並使烘箱達到大氣壓力。將盤移除並稱重。水含量係計算如下：

濕重=秤盤與鏡片合併之濕重-秤盤之重量

乾重=秤盤與鏡片合併之乾重-秤盤之重量

$$\text{水含量}\% = \frac{(\text{濕重}-\text{乾重})}{\text{濕重}} \times 100$$

**【0209】** 計算並記述樣本含水量之平均及標準偏差。

**【0210】** 霧度係藉由以下測量：在環境溫度下，在將經水合之測試鏡片放置在平坦黑色背景上方之透明玻璃槽中的硼酸鹽緩衝鹽水中，用光纖燈（具有0.5”直徑光導之Dolan-Jenner PL-900光纖燈）以與鏡片槽法向夾66°之角度從下方照明，並用放置在鏡片固持器上方14 mm之攝影機（DVC 1300C:19130 RGB攝影機或配備有合適變焦攝影機鏡頭之等效物），從上方、法向於鏡片槽捕捉鏡片之影像。藉由使用EPIX XCAP V 3.8軟體，減去具有硼酸鹽緩衝鹽水之空白槽之影像（基線）來將背景散射從測試鏡片之散射中減去。高端散射（磨砂玻璃）之值係藉由將光強度調整至900至910之間的平均灰階來獲得。背景散射(BS)之值係使用鹽水填充玻璃槽來測量。減去之散射光影像藉由在鏡片中央10 mm上積分來定量地分析，磨砂玻璃標準作為高端散射標準。對光強度/功率設定進行調整以達

成磨砂玻璃標準的在900至910範圍內之平均灰階值；在此設定下，基線平均灰階值在50至70範圍內。將基線及磨砂玻璃標準之平均灰階值記錄並分別用於產生零至100之量表。接著，測量測試鏡片之平均灰階值及標準偏差，並與磨砂玻璃標準比較。對光強度/功率設定進行調整以達成磨砂玻璃標準的在900至910範圍內之平均灰階值；在此設定下，基線平均灰階值在50至70範圍內。將基線及磨砂玻璃標準之平均灰階值記錄並分別用於產生零至100之量表。在灰階分析中，記錄基線、磨砂玻璃及每一測試鏡片之平均及標準偏差。對於各透鏡，定標值(scaled value)係根據以下方程式計算：定標值等於平均灰階值（鏡片減去基線）除以平均灰階值（磨砂玻璃減去基線）乘以100。分析三個至五個測試鏡片，並將結果平均化。

**【0211】** 水含量係藉由重力法來測量。使鏡片在包裝溶液中平衡24小時。使用海綿頭拭子將三個測試鏡片之各者自包裝溶液中移除，並放置在用包裝溶液沾濕之吸濕擦拭物上。使鏡片之兩側與擦拭物接觸。使用鑷子，將測試鏡片放置在配衡稱重盤中並稱重。製備並稱重另外兩組樣本。所有重量測量皆重複三次進行，且將彼等值之平均用於計算中。濕重係定義為盤與濕鏡片之組合重量減去單獨稱重盤之重量。

**【0212】** 藉由將樣本盤放置在預熱至60°C達30分鐘之真空烘箱中來測量乾重。施加真空直到壓力達到至少1吋Hg為止；允許較低的壓力。關閉真空閥及泵，並將鏡片乾燥至少十二小時；一般為過夜。打開清除閥以允許乾燥空氣或乾燥氮氣進入。使烘箱達到大氣壓力。取出樣本盤秤重。乾重係定義為盤與乾燥鏡片之組合重量減去單獨稱重盤之重量。測試鏡片之水含量係計算如下：

$$\text{水含量}\% = \frac{(\text{濕重}-\text{乾重})}{\text{濕重}} \times 100$$

【0213】 計算水含量之平均及標準偏差，且將平均值記述為測試鏡片之水含量百分比。

【0214】 隱形眼鏡之折射率(RI)係藉由Leica ARIAS 500 Abbe折射計以手動模式、或藉由Reichert ARIAS 500 Abbe折射計以自動模式以100微米之稜鏡間隙距離來測量。儀器係使用20°C (+/- 0.2°C)下之去離子水來校準。打開稜鏡總成，且將測試透鏡放置在最接近於光源之磁點之間的在下部稜鏡上。若稜鏡為乾的，將幾滴鹽水施加至底部稜鏡。鏡片之前曲面抵靠著底部稜鏡。接著關閉稜鏡總成。在調整控制器以使陰影線出現在瞄標區域中之後，測量折射率。對五個測試鏡片進行RI測量。將從五個測量結果計算之平均RI記錄為折射率以及其標準偏差。

【0215】 透氧性(Dk)係藉由大致描述於ISO 9913-1:1996及ISO 18369-4:2006中之極譜法來判定，但是具有下列修改。在含有2.1%氧之環境中進行測量，該環境係藉由使測試室配備有設定在適當比率下之氮及空氣輸入而建立，例如1800 mL/min的氮及200 mL/min的空氣。使用調整後之氧濃度來計算其t/Dk。使用磷酸鹽緩衝液。藉由使用純濕潤之氮環境來測量暗電流，而非應用MMA鏡片。在測量前並未擦濕鏡片。將四個鏡片堆疊，而非使用以公分為單位測量之各種厚度(t)的鏡片。使用彎曲感測器代替平坦感測器；半徑係7.8 mm。針對7.8 mm半徑感測器及10%(v/v)氣流之計算如下：

$$Dk/t = (\text{測量電流}-\text{暗電流}) \times (2.97 \times 10^{-8} \text{ mL O}_2/(\mu\text{A}\cdot\text{sec}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mm Hg}))$$

【0216】 邊緣校正與材料之Dk相關。

【0217】 對於小於90巴勒之所有Dk值：

$$t/Dk \text{ (經邊緣矯正校正)} = [1 + (5.88 \times t)] \times (t/Dk)$$

對於 90 與 300 巴勒之間之 Dk 值：

$$t/Dk \text{ (經邊緣矯正校正)} = [1 + (3.56 \times t)] \times (t/Dk)$$

對於大於 300 巴勒之 Dk 值：

$$t/Dk \text{ (經邊緣矯正校正)} = [1 + (3.16 \times t)] \times (t/Dk)$$

【0218】 非經邊緣校正Dk係從數據之線性迴歸分析所獲得之斜率的倒數來計算，其中x變數係以公分為單位之中心厚度，且y變數係t/Dk值。另一方面，經邊緣校正Dk係從數據之線性迴歸分析所獲得之斜率的倒數來計算，其中x變數係以公分為單位之中心厚度，且y變數係經邊緣校正之t/Dk值。所得Dk值係以巴勒為單位記述。

【0219】 鏡片之可潤濕性係使用以下方法判定。動態接觸角(DCA)係藉由Wilhelmy平板法(Wilhelmy plate method)在室溫下使用Cahn DCA-315儀器並使用去離子水作為探測溶液來判定。實驗係藉由以下執行：將已知參數之鏡片樣品浸泡在已知表面張力之包裝溶液中，同時測量由於藉由靈敏天平潤濕所致的施予在樣本上之力。包裝溶液在鏡片上之前進接觸角從在樣本浸泡期間收集之力數據來判定。後退接觸角同樣地從在將樣本從液體中取出時的力數據來判定。Wilhelmy平板法係基於下式： $F_g = 72.83 \cos \theta - 1.4135$ ，其中F=液體與鏡片之間之潤濕力(mg)，g=重力加速度(980.665 cm/sec<sup>2</sup>)， $\gamma$ =探測液體之表面張力(達因/cm)， $\rho$ =在液體/鏡片彎月面處之隱形眼鏡的周長(cm)， $\theta$ =動態接觸角(度)，並且B=浮力(mg)。在零深度的浸沒時，B係零。從隱形眼鏡之中央區域切割出四個測試條。

各條近似5 mm寬，並在包裝溶液中平衡。接著，各樣本經循環四次，並將結果平均化以獲得鏡片之前進及後退接觸角。

**【0220】** 鏡片之可潤濕性亦使用在室溫下使用KRUSS DSA-100 TM儀器來測量之不濡液滴(sessile drop)技術，並使用DI水作為探測溶液來判定。在DI水潤洗待測鏡片（3至5個/樣本）以除去來自包裝溶液之帶出液。將各測試鏡片放置於用包裝溶液沾濕之吸濕不含棉絨擦拭物上。使鏡片之兩側與擦拭物接觸，以移除表面水分但不使鏡片乾燥。為了確保適當扁平化，將鏡片「碗側向下(bowl side down)」放置在隱形眼鏡塑膠模具之凸面上。將塑膠模具及透鏡放置在不濡液滴儀器固持器中，確保適當的中央注射器對準。使用DSA 100-Drop Shape Analysis軟體，在注射器尖端形成去離子水之3至4微升液滴，確保液滴自鏡片懸離。將針頭下移，使液滴平順釋出於鏡片表面。釋出液滴後，立即將針頭移開。使液滴在鏡片上平衡5至10秒，並測量液滴影像與鏡片表面之間的接觸角。

**【0221】** 隱形眼鏡之機械性質係藉由使用配備有荷重元及氣動夾持控制器之拉伸測試機（諸如Instron型號1122或5542）來測量。負一屈光度鏡片係較佳鏡片幾何結構，此係因為其中央均勻厚度概況。將自-1.00度數鏡片切割出之狗骨形樣本（具有0.522吋長、0.276吋「耳(ear)」寬及0.213吋「頸(neck)」寬）加載至夾具中，並以每分鐘2吋之恆定應變率來拉長直到其斷裂為止。在測試之前，狗骨樣本之中心厚度係使用電子厚度規測量。測量樣本之初始標距( $L_0$ )及樣本斷裂長度( $L_f$ )。測量各組成物之至少五個樣品，並使用平均值計算斷裂伸長率百分比：伸長百分比=  $[(L_f - L_0)/L_0] \times 100$ 。拉伸模數係計算為應力-應變曲線之初始線性部分的斜率；模數之單位係磅/平方吋或psi。拉伸強度係從峰值負載及原始橫截面面積來計算：拉伸強度=峰值負載除以原始橫截面面積；拉伸強度之單位係

psi。韌度(toughness)係從樣本之斷裂能量及原始體積來計算：韌度=斷裂能量除以原始樣本體積；韌度之單位係in-lbs/in<sup>3</sup>。

【0222】 鑄造為平面之樣本亦藉由Instron測試來測量；然而，測試物品係從類似於用於製造隱形眼鏡之模具但沒有曲度之平坦圓形塑膠模具（直徑約15 mm）來製備，以產生平坦圓盤。模具係設計成製造具有250與550微米之間之中心厚度的圓盤，取決於所施配之反應性單體混合物之體積。將圓盤切割至所欲樣本大小（寬度：3.1 mm；長度：約7 mm）。使十字頭恆定移動速率類型測試機配備有100牛頓荷重元及具有菱形鋸齒狀夾鉗面之氣動作用夾具（最大250牛頓）。將樣品加載至夾具中，然後以每分鐘1吋來拉長直到其斷裂為止。從所得應力-應變曲線獲得拉伸性質。另外，對於所有機械測試實驗，將樣本儲存在包裝溶液中直到立即在分析之前，以最小化脫水作用。

【0223】 中心厚度係使用電子厚度規個別地測量。

【0224】 下列縮寫在整個實例中使用

BC：後曲塑膠模具

FC：前曲塑膠模具

NVP：N-乙烯基吡咯啉酮(Acros Chemical)

DMA：N,N-二甲基丙烯醯胺(Jarchem)

HEMA：甲基丙烯酸 2-羥乙酯(Bimax)

NMMA：N-甲基甲基丙烯醯胺

VMA：N-乙烯基 N-甲基乙醯胺(Aldrich)

藍色 HEMA：1-胺基-4-[3-(4-(2-甲基丙烯醯氧基-乙氧基)-6-氯三吡-2-基胺基)-4-磺基苯胺基]蔥醌-2-磺酸，如美國專利 5944853 之實例 4 中所述

苯乙烯基-TRIS：參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯

pVMA：聚(N-乙烯基 N-甲基乙醯胺)

PVP：聚(N-乙烯基吡咯啉酮) K90 (ISP Ashland)

EGDMA：乙二醇二甲基丙烯酸酯(Esstech)

TEGDMA：三甘醇二甲基丙烯酸酯(Esstech)

TMPTMA：三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(Esstech)

BMPP：2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧基苯基)-丙烷(PolySciences)

BAPP：2,2-雙[4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基]丙烷(PolySciences)

BHMPP：2,2-雙[4-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)苯基]丙烷  
(PolySciences)

Tegomer V-Si 2250：二丙烯醯氧基聚二甲基矽氧烷，具有 20 個平均二甲基矽氧烷基重複單元(Evonik)

D3O：3,7-二甲基-3-辛醇(Vigon)

Irgacure 819：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)-苯基膦氧化物

Irgacure 1870：雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化物與 1-羥基-環己基-苯基-酮之摻合物

mPDMS：單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷 (800 至 1000 MW) (Gelest)

HO-mPDMS : 單-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基)-丙基醚封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷 (400 至 1000 MW) (DSM)

SiMAA : 2-甲基-2-羥基-3-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基矽基)氧基]二矽氧烷基]丙氧基]丙基酯(Toray)

SA2 : N-(2,3-二羥丙基) N-(3-四(二甲基矽氧烷基)二甲基丁基矽烷丙基)丙烯醯胺

TAM : 三級戊醇(BASF)

3E3P : 3-乙基 3-戊醇

DI 水 : 去離子水

IPA : 異丙醇

Norbloc : 2-(2'-羥基-5-甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑  
(Janssen)

PP : 聚丙烯

Zeonor : 聚環烯烴熱塑性聚合物(Nippon Zeon Co Ltd)

硼酸鹽緩衝液 : 藉由將 8.3 gm NaCl (來自 Sigma Aldrich) 、9.1 gm 硼酸 (來自 Mallinckrodt) 及 1 gm 硼酸鈉 (來自 Mallinckrodt) 溶解在 1L 去離子水 (來自 Milli Q) 中來製備之溶液。

## 實例

## 實例 1 至 10

【0225】 藉由以下來形成各反應性混合物：將表1所列之反應性組分混合，使用加熱或未加熱之不銹鋼或玻璃注射器將其過濾通過3  $\mu\text{m}$ 過濾器，然後藉由在環境溫度下施加真空約15分鐘來脫氣。接著，在具有氮氣及小於0.1百分比氧氣之手套箱中，將75至100  $\mu\text{L}$ 的反應性混合物在室溫下施配至FC中。接著，將BC放置在前曲模具上。在施配之前，將模具在手套箱中平衡最少十二小時。將托盤轉移至維持在60至65°C下之相鄰手套箱中，並使用具有4至5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度的TLO3螢光燈泡從頂部將鏡片固化20分鐘。光源係在托盤上方約六吋。固化製程及設備之詳細敘述可見於美國專利第8,937,110號中。

【0226】 在大多數鏡片黏附至FC的情況下，將鏡片手動地脫模，並藉由將64個鏡片懸浮在約一升的水性IPA溶液中約一或兩小時來釋放，之後用另一水性IPA溶液清洗，用DI清洗兩次，且最後用硼酸鹽緩衝包裝溶液清洗兩次。水性IPA溶液之濃度係列於表1。各清洗步驟歷時約30分鐘。鏡片係藉由在122°C下高壓蒸氣處理30分鐘來滅菌。測量無菌鏡片之物理及機械性質並列於表2。

表 1

組分	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10
OH-mPDMS n=4	43.2	43	42.75	42.5	43.5	41.5	41.5	41.5	43.5	43.5
NMMA	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
HEMA	16.98	16.98	16.98	16.98	16.98	16.98	14.48	12	13.98	13.98
pVMA (507 KDa)	10	10	10	10	7	7	7	7	10	10

Tegomer 2250	10.7	10.5	10.25	10	10	10	10	10	10	10
EGDMA	2.1	2.5	3	3.5	5.5	7.5	7.5	7.5	5.5	7.5
Norbloc	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
TMPTMA	0	0	0	0	0	0	2.5	4.98	0	0
CGI 819	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
藍色 HEMA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
稀釋劑	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
D3O	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
FC	Z	Z	Z	Z	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT
BC	Z	Z	Z	Z	PP	PP	PP	PP	PP	PP
IPA%釋放	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
IPA%清洗	70	70	70	70	50	50	50	50	50	50

表 2

實例 編號	水%	霧度 %	DCA (°)	D <sub>k</sub>	CT (μm)	機械性質				RI
						模數 (psi)	TS (psi)	韌度	伸長率 (%)	
1	28.6	7	34	96	121	1727	469	236	80	1.4435
2	27.8	8	32	102	125	1907	498	238	76	1.4459
實例 2 平面	NM	NM	NM	NM	NM	2287	NM	NM	NM	NM
實例 3	27	4	44	93	122	2145	476	152	55	1.4467
實例 3 平面	NM	NM	NM	NM	332	5038	279	14	11	NM
4	26.5	5	39	85	133	2415	441	103	46	1.4467
5	18.6	2	41	83	NM	NM	NM	NM	NM	1.454
6	17.5	4	39	96	187	3030	250	14	262	1.4605
實例 6 平面	NM	NM	NM	NM	NM	7794	NM	NM	NM	NM
7	14.3	4	28	58	NM	NM	NM	NM	NM	NM
8	12.9	3	29	50	298	17399	292	2	5	1.468
9	21.2	4	55	111	555	4251	88	0.7	7.1	NM
10	19.2	4	41	93	547	6588	141	6.3	1.4	NM

【0227】 本發明之調配物提供廣泛範圍之模數。藉由改變交聯劑之濃度及類型（諸如包括短鏈、較高官能度交聯劑，諸如 TMTPA），可達成至多約20,000 psi之模數。

### 實例 11 至 22

【0228】 藉由以下來形成各反應性混合物：將表3及表4所列之反應性組分混合，然後藉由在環境溫度下施加真空約20分鐘來脫氣。接著，在具有氮氣氛及小於0.1百分比氧氣之手套箱中，將約100  $\mu$ L的反應性混合物在室溫下施配至由表3及表4所示之材料製成的FC中。接著，將由表3及表4所示之材料製成的BC放置在前曲模具上。將石英片放置在八個此類模具總成之托盤頂部上，以維持適當擬合。在施配之前，將模具在手套箱中平衡最少十二小時。將托盤轉移至維持在60至65°C下之相鄰手套箱中，並使用具有4至5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度的TLO3螢光燈泡從頂部將鏡片固化12分鐘。

【0229】 在大多數鏡片黏附至BC的情況下，將鏡片手動地脫模，且除了如表中提及外，使用40% IPA來釋放，之後用40% IPA清洗兩次持續約0.5至1小時，用DI水清洗兩次持續約0.5至1小時，且最後用硼酸鹽緩衝包裝溶液清洗兩次持續約30分鐘。鏡片係藉由在122°C下高壓蒸氣處理30分鐘來滅菌。測量無菌鏡片之物理及機械性質並列於表5。

表 3

組分	實例 11	實例 12	實例 13	實例 14	實例 15	實例 16	實例 17	實例 18
SiMAA	42.8	21.4	21.4	0	0	0	0	0

苯乙烯基 TRIS	0	0	21.4	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
TRIS	0	21.4	0	0	0	0	0	0
NMMA	15	15	15	15	15	15	15	18
HEMA	16.98	16.98	16.98	17	16.98	16.89	16.98	16.98
pVMA (507 KDa)	10	10	10	0	0	0	7	7
pVMA (617 KDa)	0	0	0	10	10	0	0	0
pVMA (700 KDa)	0	0	0	0	0	10	0	0
Tegomer 2250	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	13.2	10.2
EGDMA	3	3	3	3	3	3	3	3
Norbloc	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
TMPTMA	0	0	0	0	0	0	2.5	4.98
CGI 819	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0	0.25	0.25
CGI 1870	0	0	0	0	0.34	0.34	0	0
藍色 HEMA	0.02	0.02	0.02	0	0.02	0.02	0.02	0.02
FC	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	Z	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT
BC	PP	PP	PP	PP	55:45 Z:PP	PP	PP	PP
IPA%清洗	40	40	40	40	40	40	無	無
稀釋劑	23	23	23	23	23	23	23	23
D3O	100	100	100	100	100	100	100	100

表 4

組分	實例 19	實例 20	實例 21	實例 22
SiMAA	21.4	0	0	0
苯乙烯基 TRIS	21.4	42.8	42.8	42.8
NMMA	15	15	12.5	10.5
HEMA	16.98	16.98	16.98	16.98
DMA	0	0	2	4
pVMA (507 KDa)	0	0	10	10
PVP K90	10	10	0	0
Tegomer 2250	10.2	10.2	10.2	10.2
EGDMA	3	3	3.5	3.5
Norbloc	1.75	1.75	1.75	1.75
CGI 819	0.25	0.25	0.25	0.25
藍色 HEMA	0.02	0.02	0.02	0.02
FC 材料	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT
BC 材料	PP	PP	PP	PP
IPA%清洗	40	40	40	40
稀釋劑	23	23	23	23
D3O	100	100	100	100

表 5

實例編號	水%	霧度%	DCA (度)	D <sub>k</sub>	CT (μm)	機械性質				RI
						模數 (psi)	TS (psi)	韌度	伸長率 (%)	
實例 11	24.9	4.9	60.6	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
實例 12	24	7	55.8	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
實例 13	22.6	15.8	38.4	NM	399	32562	NM	NM	9.2	NM
實例 14	21.5	26	37	NM	405	41181	2147	106	10.7	1.467
實例 15	20	19	56.4	199	370	57251	2469	156	12	NM
實例 16	25	141	34	NM	186	37983	1445	47	10	1.4464
實例 17	16.2	55	42.9	83	NM	NM	NM	NM	NM	NM
實例 18	17.7	63	36.4	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
實例 19	20.8	13	38	NM	297	32267	1331	60.2	8.5	1.464
實例 19 平面	NM	NM	NM	NM	288	32267	1331	60.2	8.5	NM
實例 20	17.1	44	32.7	NM	276	61629	2521	98.6	8.5	1.472
實例 20 平面	NM	NM	NM	NM	292	53600	1989	56.3	8.5	NM
實例 21	20.3	20	35.3	NM	290	56333	2339	90.7	9	1.467
實例 21 平面	NM	NM	NM	NM	299	46901	1956	61.2	8.9	NM
實例 22	18.3	20	39	NM	286	53690	2145	79.1	8.8	1.467
實例 22 平面	NM	NM	NM	NM	289	42899	1589	40.8	8.6	NM

【0230】 產生具有超過60,000 psi之模數但仍展現出15至約25%之水含量的聚矽氧水凝膠。聚矽氧水凝膠展現出所欲霧度、D<sub>k</sub>及接觸角。

### 實例 23 至 32

【0231】 藉由以下來形成各反應性混合物：將表6所列之反應性組分混合，然後藉由在環境溫度下施加真空約20分鐘來脫氣。接

著，在具有氮氣氛及小於0.1百分比氧氣之手套箱中，將約100  $\mu\text{L}$ 的反應性混合物在室溫下施配至由Zeonor製成之FC中。接著，將由Zeonor:聚丙烯之55:45 (w/w)摻合物製成之BC放置在前曲模具上。在施配之前，將模具在手套箱中平衡最少十二小時。將托盤轉移至維持在60至65 $^{\circ}\text{C}$ 下之相鄰手套箱中，並使用具有4至5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度的420 nm LED燈從頂部將鏡片固化20分鐘。

【0232】 在大多數鏡片黏附至BC的情況下，將鏡片手動地脫模，並且使用40% IPA來釋放過夜，之後用40% IPA清洗0.5至1小時，用DI水清洗兩次持續約0.5至1小時，且最後用硼酸鹽緩衝包裝溶液清洗兩次持續約30分鐘。鏡片係藉由在122 $^{\circ}\text{C}$ 下高壓蒸氣處理30分鐘來滅菌。測量無菌鏡片之物理及機械性質並列於表7。

表 6

組分	實例 23	實例 24	實例 25	實例 26	實例 27	實例 28	實例 29	實例 30	實例 31	實例 32
苯乙烯基 TRIS	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
NMMA	15	15	15	12	9	15	15	15	15	15
HEMA	16.64	13.64	10.64	10.64	16.64	10.64	10.64	10.64	10.64	10.64
DMA	3	6	9	12	9	9	9	9	9	9
PVP K90	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Tegomer 2250	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
EGDMA	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Norbloc	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CGI 1870	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
藍色 HEMA	0.02	0.02	0.02	0	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
稀釋劑	23	23	23	23	23	20	25	30	35	40
D3O	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 7

實例 編號	水%	霧度 %	不滲 液滴 (°)	Dk	CT ( $\mu\text{m}$ )	機械性質				RI
						模數 (psi)	TS (psi)	韌度	伸長率 (%)	
實例 23	16	71	44.9	83	187	60219	2212	63.5	9.1	1.4713
實例 24	17	83	64.4	93	177	58448	2173	61	9.6	1.4722
實例 25	23	90	46.6	NM	184	58232	1996	61	9.6	1.4720
實例 26	22	94	60.9	96	169	40827	1454	39.8	10	1.4685
實例 27	19	64	50.4	109	188	43687	1919	63.3	10.2	1.4701
實例 28	20	10	25.7	NM	207	27958	1087	37.8	9.8	1.4591
實例 29	20	14	25.2	NM	212	27514	1067	35.8	9.9	1.4609
實例 30	19	45	30.5	NM	215	25849	1004	31.7	9.1	1.4568
實例 31	21	52	29.8	NM	177	27993	1102	39.4	9.7	1.4512
實例 32	19	18	31.6	NM	170	30335	1064	34.7	12.3	1.4532

### 實例 33 至 37

【0233】 藉由以下來形成各反應性混合物：將表8所列之反應性組分混合，然後藉由在環境溫度下施加真空約20分鐘來脫氣。接著，在具有氮氣氛及小於0.1百分比氧氣之手套箱中，將約100  $\mu\text{L}$ 的反應性混合物在室溫下施配至由Zeonor製成之FC中。接著，將由Zeonor：聚丙烯之55:45 (w/w)摻合物製成之BC放置在前曲模具上。將石英片放置在八個此類模具總成之托盤頂部上，以維持適當擬合。在施配之前，將模具在手套箱中平衡最少十二小時。將托盤轉移至維持在60至65 $^{\circ}\text{C}$ 下之相鄰手套箱中，並使用具有4至5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度的

TL03燈從底部將鏡片固化20分鐘。

【0234】 在大多數鏡片黏附至BC的情況下，將鏡片手動地脫模，且使用40% IPA釋放過夜，並使用50% IPA釋放過夜，之後用40% IPA清洗兩次持續約0.5至1小時，用DI水清洗兩次持續約0.5至1小時，且最後用硼酸鹽緩衝包裝溶液清洗兩次持續約30分鐘，且最後用硼酸鹽緩衝包裝溶液清洗兩次持續約30分鐘。鏡片係藉由在122°C下高壓蒸氣處理30分鐘來滅菌。測量實例33至36之無菌鏡片之物理及機械性質並列於表9。

表 8

組分	實例 33	實例 34	實例 35	實例 36	實例 37
苯乙烯基 TRIS	42.8	44.8	44.3	43.8	42.8
NMMA	15	15	15	15	15
HEMA	17	16.98	16.98	16.98	16.98
pVMA (507 KDa)	10	10	10	10	10
Tegomer 2250	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
EGDMA	3	1	1.5	2	3
Norbloc	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
CGI 819	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
藍色 HEMA	0	0.02	0.02	0.02	0.02
稀釋劑	23	30	30	30	30
3E3P	100	100	100	100	100

表 9

實例編號	水%	霧度%	不滯液滴(°)	CT (µm)	機械性質			
					模數 (psi)	TS (psi)	韌度	伸長率 (%)
實例 33	29	370	41.6	446	30106	1249	57.1	10.8
實例 34	29	230	38	452	32991	1517	53.8	10.5
實例 35	26	101	34.7	461	30656	1333	40.3	8.6
實例 36	21	43	34.8	400	42900	1978	83.9	10.1

【0235】 實例33至36之聚矽氧水凝膠展現出至多43,000 psi之模數、及約20與30%之間的水含量。

### 實例 38 至 53

【0236】 藉由以下來形成各反應性混合物：將表10及表11所列之反應性組分混合，使用加熱或未加熱之不銹鋼或玻璃注射器將其過濾通過3  $\mu\text{m}$ 過濾器，然後藉由在環境溫度下施加真空約10至20分鐘來脫氣。接著，在具有氮氣氛及小於0.1百分比氧氣之手套箱中，使用Eppendorf吸量管將約75至100  $\mu\text{L}$ 的反應性混合物在室溫下施配至FC中。接著，將BC放置在FC上。在施配之前，將模具在手套箱中平衡最少十二小時；模具材料係列於表10至表11。將各含有八個此類模具總成之八個托盤放置在鏡面金屬板上，並將石英板放置在托盤頂部上，以維持適當擬合及對準。將板轉移至維持在60至65 $^{\circ}\text{C}$ 下之相鄰手套箱中，並如表10至表11所列，使用具有4至5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度的TLO3燈從頂部將鏡片固化12或15分鐘。

【0237】 在大多數鏡片黏附至FC的情況下，將鏡片手動地脫模，且藉由將64個鏡片懸浮在約一升的水性IPA溶液中約兩或三小時來釋放，之後用另一水性IPA溶液清洗兩或三次，用DI清洗兩次，且最後用硼酸鹽緩衝包裝溶液清洗兩次。實例39之鏡片釋放過程包括在40% IPA中釋放過夜，接著在DI及PS清洗步驟之前，進行使用40%及50% IPA的兩個IPA清洗步驟。實例45之鏡片釋放過程包括歷時4至5小時的兩個70% IPA清洗。水性IPA溶液之濃度係列於表10至表11。各清洗步驟歷時約30分鐘。鏡片釋放一般在實驗室滾筒機(laboratory

roller)上在罐子中執行。將鏡片轉移至小瓶中，隨後藉由在122°C下高壓蒸氣處理30分鐘來滅菌。測量無菌鏡片之物理及機械性質並列於表12。NM=未測量。

表 10

組分	實例 38	實例 39 55	實例 40	實例 41	實例 42	實例 43	實例 44	實例 45	實例 46	實例 47	實例 48	實例 49
OH- mPDMS n=4	45	46.75	30	30	25	20	15	10	10	10	10	10
OH- mPDMS n=15	0	0	30	30	35	40	45	50	50	50	50	50
DMA	12.5	12.5	7	10	10	10	10	10	10	10	12.5	11.25
HEMA	16.98	16.98	11	11	10.98	10.98	10.98	10.98	12.66	12.66	13.48	12.23
pVMA (507 KDa)	10	10	10	7	7	7	7	7	0	0	7	7
pVMA (549 KDa)	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0
pVMA (700 KDa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0
Tegomer 2250	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	7.5
TEGDM A	3.5	1.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Norbloc	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	0	0	1.75	1.75
CGI 819	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0	0.25	0.25
CGI 1870	0	0	0	0	0	0	0	0	0.34	0.34	0	0
藍色 HEMA	0.02	0.02	0	0	0.02	0.02	0.02	0.02	0	0	0.02	0.02
固化時間 (min)	12	12	12	12	12	12	12	12	15	15	12	12
FC 材料	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	NM	NM	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	9:1 Z:TT	PP	Z	Z	Z
BC 材料	PP	PP	NM	NM	PP	PP	PP	PP	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP
IPA%釋 放	70	40	NM	NM	40	40	40	40	70	40	40	40
IPA%清 洗	70	40	NM	NM	40	40	40	40	70	40	40	40

稀釋劑	23	23	23	23	23	23	23	23	23	30	23	23
D3O	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 11

組分	實例 50	實例 51	實例 52	實例 53	實例 54	實例 55
OH-mPDMS n=4	15	10	10	10	10	10
OH-mPDMS n=15	45	50	50	50	50	50
DMA	10	10	10	10	12	12
HEMA	10.98	10.98	12.73	15.73	15.73	15.73
PVP K90	10	10	7	7	5	7
Tegomer 2250	7	7	10	7	7	5
Norbloc	1.75	1.75	0	0	0	0
CGI 819	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
藍色 HEMA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
固化時間(min)	12	12	15	15	15	15
FC 材料	Z	Z	Z	Z	Z	Z
BC 材料	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP	55:45 Z:PP
IPA%釋放	40	40	40	40	40	40
IPA%清洗	40	40	40	40	40	40
稀釋劑	23	23	23	23	23	23
D3O	100	100	100	100	100	100

表 12

實例 編號	水%	霧度 %	DCA (°)	D <sub>k</sub>	CT (μm)	機械性質				RI
						模數 (psi)	TS (psi)	韌度	伸長率 (%)	
38	29.1	5	NM	107	110	385	182	106	101	1.439
39	31.3	7	NM	110	111	297	148	104	120	1.435
40	25.5	10	55	110	120	220	144	134	158	1.429
41	25.2	6	94	78	101	180	135	133	166	1.430
42	24.5	5	69	96	95	218	115	88	124	1.427
43	23.8	4	92	145	97	182	125	104	150	1.427
44	23.1	3	61	125	102	219	150	108	135	1.428
45	24.2	5	70	135	103	178	129	116	158	1.425
46	32	18	46	225	124	118	110	154	247	1.415
47	27.7	12	53	170	122	145	86	66	126	1.420
48	31	17	47	139	101	155	126	140	201	1.420

49	31	17	48	262	129	139	123	129	189	1.419
50	NM	8	45	303	113	186	111	87	132	1.426
51	NM	9	41	208	113	175	118	132	186	1.425
52	NM	10	37	NM	114	147	118	136	191	1.425
53	NM	13	34	NM	119	141	106	139	222	1.420

#### 實例 54

【0238】 接著，在具有氮氣氛及小於0.1百分比氧氣之手套箱中，在60至65°C下將來自實例15之約20  $\mu\text{L}$ 至約35  $\mu\text{L}$ 的經脫氣反應性混合物施配至由Zeonor：聚丙烯之55:45 (w/w)摻合物製成之FC中。使用實際體積以控制光學區。接著，將FC在具有4至5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度的420 nm LED燈下照射2分鐘，以產生部分固化之凝膠。其後，表13之約125  $\mu\text{L}$ 的經脫氣反應性混合物施配至FC中之前述部分固化凝膠之頂部上。將由Zeonor製成之BC放置在前曲模具上。將石英片放置在八個此類模具總成之托盤頂部上，以維持適當擬合。在施配之前，將模具在手套箱中平衡最少十二小時。使用具有4至5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度的420 nm LED燈，將鏡片從底部固化18分鐘。

【0239】 藉由下列方法來將鏡片自模具溶劑釋放，其防止由於兩個調配物之差異所致的對鏡片之任何損傷：(1)懸浮在20% IPA中過夜，在20% IPA中一個小時，在30% IPA中2至4小時，在40% IPA中過夜，在30% IPA中2至4小時，在20% IPA中過夜，且最後在DI水中過夜。鏡片係藉由在122°C下高壓蒸氣處理30分鐘來滅菌。

【0240】 用於周邊及中央區中之水凝膠之性質係列於下表14。使用活體外測試方法來評估所得隱形眼鏡之散光遮蔽，其中將隱形眼鏡裝在眼睛模型上，且使用光同調斷層掃描(OCT)以產生隱形眼鏡在模型眼睛上之影像。在圖2中，OCT影像證明實例49中製備之隱形眼鏡

能夠在眼睛模型之角膜區域上成穹狀彎曲，從而提供以人工淚液填充之間隙，其從光學觀點可遮蔽任何散光角膜。

表 13

組分	周邊反應性混合物
OH-mPDMS n=4	10
OH-mPDMS n=15	50
DMA	10
HEMA	10.98
pVMA (507 KDa)	7
Tegomer 2250	10
Norbloc	1.75
CGI 819	0.25
藍色 HEMA	0.02
稀釋劑	23
D3O	100

表 14

區	不濡液滴	水%	霧度%	機械性質			
				模數(psi)	伸長率(%)	TS (psi)	韌度
中央	37 (8)	22 (0)	26 (2)	41181 (2385)	11 (1)	2148 (149)	106 (26)
周邊	65 (6)	24 (0)	5 (0)	178 (12)	158 (42)	129 (29)	116 (53)

區	不濡液滴	水%	霧度%	機械性質			
				模數(psi)	伸長率(%)	TS (psi)	韌度
中央	37 (8)	22 (0)	26 (2)	41181 (2385)	11 (1)	2148 (149)	106 (26)
周邊	65 (6)	24 (0)	5 (0)	178 (12)	158 (42)	129 (29)	116 (53)

【0241】 儘管所顯示與所描繪者是被認為最實用且最佳的實施例，但對所屬技術領域中具有通常知識者來說，仍可輕易思及偏離所描述且所顯示的特定設計與方法，且可加以運用而不脫離本發明的精神與範疇。本發明並不限於所敘述及繪示的具體構造，而是應建構為

符合可落在所附申請專利範圍之範疇內的所有修改形式。

**【符號說明】**

**【0001】**

10a...步驟

11...第一聚矽氧水凝膠反應性混合物

11a...前曲面/半模具

11b...前曲模具

12a...步驟

12b...步驟

13...第一聚矽氧水凝膠反應性混合物/單體

13a...第一聚矽氧水凝膠反應性混合物/第一單體混合物

13b...第一聚矽氧水凝膠反應性混合物/第一單體混合物

14a...步驟

14b...步驟

15...第二聚矽氧水凝膠反應性混合物/單體

15a...第二聚矽氧水凝膠反應性混合物/第二單體混合物

15b...第二聚矽氧水凝膠反應性混合物/第二單體混合物

16a...步驟

16b...步驟

17a...基曲面/半模具

17b...基曲模具

100...隱形眼鏡

102...光學區

104...周邊區

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

**【序列表】(請換頁單獨記載)**

無

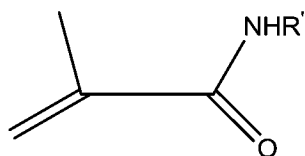
## 申請專利範圍

### 1. 一種眼用裝置，其包含：

隱形眼鏡，其具有中央光學區及環繞該中央光學區之周邊區，該隱形眼鏡由具有第一楊氏模數之第一材料形成；及

第二材料，其係併入該隱形眼鏡之該中央光學區中，該第二材料具有約 10,000 至約 200,000 psi 之楊氏模數及至少約 10% 之含水量，且由包含至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺及至少一含聚矽氧組分的第二反應性混合物形成；

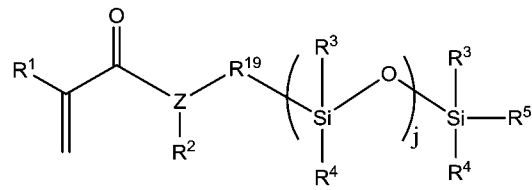
其中該至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺具有下式



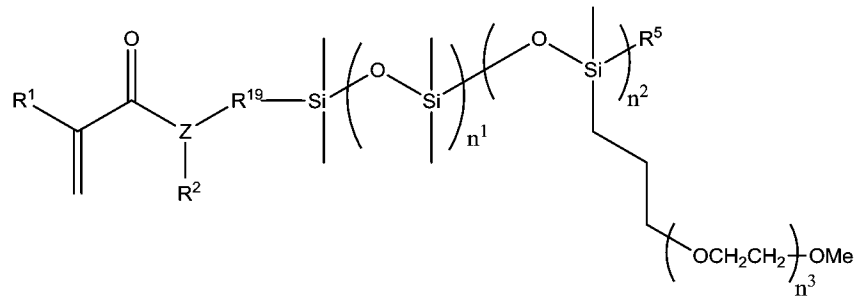
式 I

其中 *R'* 係選自含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基、苄基或苯基，其中之任一者可未經取代或用選自由羥基、胺基、及其組合所組成之群組的額外官能基所取代；

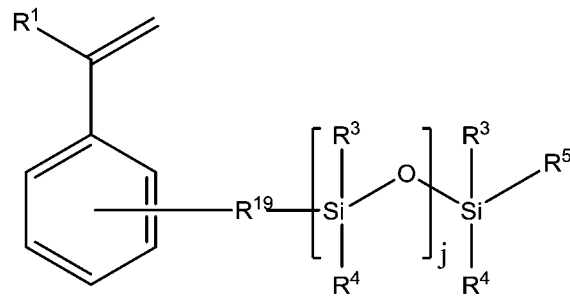
其中該至少一含聚矽氧組分係選自參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯、式 IIIa 至式 IVc 之化合物、及其組合：



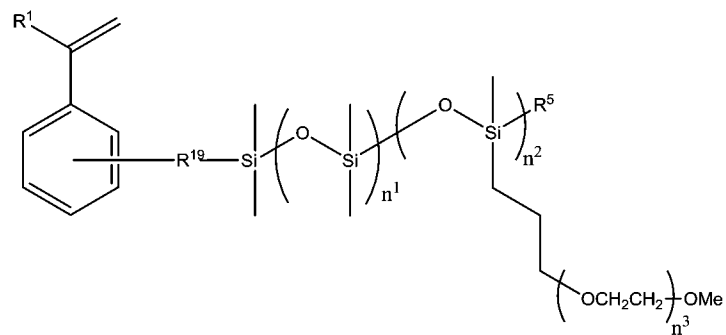
式 IIIa



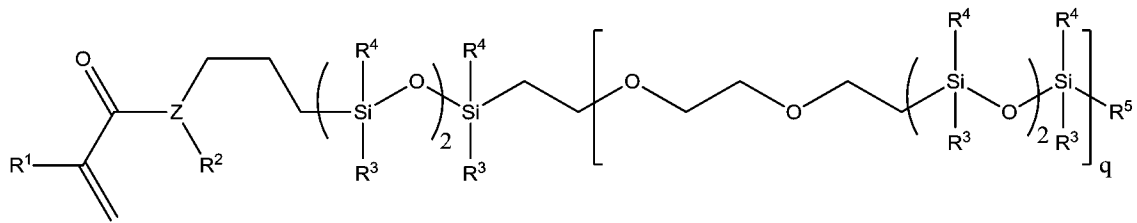
式 IIIb



式 IVa



式 IVb



式 IVc

其中  $R^1$  係氫原子或甲基；

$R^2$  係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代；

Z 係選自 O、N、S 或  $NR^1CH_2CH_2O$ ；當  $Z = O$  或 S 時， $R^2$  並非必需的；

其中 j 係 1 與 20 之間的整數；

其中  $R^{19}$  係

經取代或未經取代  $C_{1-6}$  伸烷基鏈段  $(CH_2)_r$

各亞甲基可任選地獨立地用醚、胺、羰基、羧酸酯、胺甲酸酯及其組合取代；或

氧伸烷基鏈段  $(OCH_2)_k$ ，且

k 係一至三的整數，或其中  $R^{19}$  可為伸烷基與氧伸烷基鏈段之混合物，且 r 與 k 之和係在 1 與 9 之間；

其中各  $R^3$  及  $R^4$  獨立地係含有介於一個與六個之間之碳原子的線性、支鏈、或環狀烷基，含有介於一個與六個之間之碳原子的線性、支鏈、或環狀烷氧基，線性或支鏈聚乙烯氧基烷基，苯基，苄基，經取代或未經取代芳基，氟烷基，部分氟化之烷基，全氟烷基，氟原子，或其組合；

其中  $R^5$  係具有 1 個至八個碳原子之經取代或未經取代的線性或支鏈烷基；或芳基，其中之任一者可用一或多個氟原子取代；

$n^1$  及  $n^2$  在 4 至 100 之間； $n^3$  係 1 至 50；且

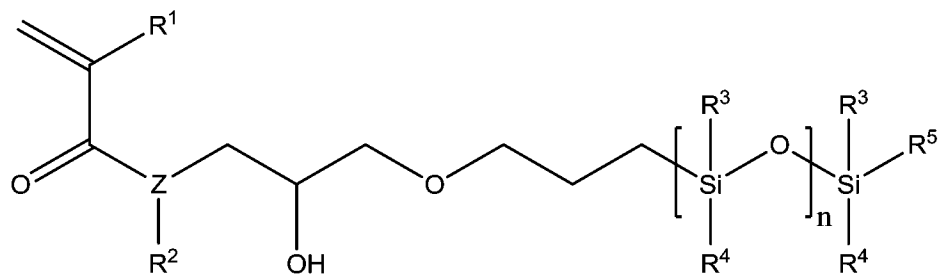
$q$  係至多 50；

其中該第一材料包含小於約 200 psi 之楊氏模數。

2. 如請求項 1 之眼用裝置，其中該第二材料進一步包含約 20 至約 40% 之水含量。
3. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該第二反應性混合物進一步包含至少一光起始劑。
4. 如請求項 1 之眼用裝置，其中該隱形眼鏡係經由曝露於光、或可見光來固化。
5. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該含聚矽氧組分包含至少一個聚矽氧鏈，該聚矽氧鏈具有 3 至 30 個矽氧烷重複單元。

6. 如請求項 5 之眼用裝置，其中該至少一個聚矽氧鏈係聚二烷基矽氧烷鏈。
7. 如請求項 5 之眼用裝置，其中該至少一個聚矽氧鏈係聚二甲基矽氧烷鏈。
8. 如請求項 5 之眼用裝置，其中該至少一個聚矽氧鏈係聚二芳基矽氧烷鏈。
9. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中基於所有反應性組分，該第二反應性混合物包含約 20 至約 60 wt% 的該含聚矽氧組分。
10. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中基於所有反應性組分，該第二反應性混合物包含約 5 wt% 至約 50 wt% 的該至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺。
11. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該 *N*-烷基甲基丙烯醯胺係 *N*-甲基甲基丙烯醯胺。
12. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該第二材料具有約 10,000 psi 至約 200,000 psi 之模數，該第二反應性混合物包含約 5 至約 15 wt% 至少一交聯組分。
13. 如請求項 12 之眼用裝置，其中該模數係約 10,000 至約 100,000 psi。

14. 如請求項 12 之眼用裝置，其中基於所有反應性組分，該第二反應性混合物包含約 20 至約 80 wt% 的該含聚矽氧組分。
15. 如請求項 12 之眼用裝置，其中基於所有反應性組分，該第二反應性混合物包含約 5 wt% 至約 50 wt% 的該至少一 *N*-烷基甲基丙烯酸醯胺。
16. 如請求項 12 之眼用裝置，其中該第二反應性混合物進一步包含約 5 wt% 至約 40 wt% 的至少一種羥基官能含聚矽氧組分。
17. 如請求項 16 之眼用裝置，其中該羥基官能含聚矽氧組分係選自由以下所組成之群組的羥基官能聚矽氧烷：聚二烷基矽氧烷及聚二芳基矽氧烷。
18. 如請求項 17 之眼用裝置，其中該第二反應性混合物包含約 10 至約 40 wt% 的該羥基官能聚矽氧烷。
19. 如請求項 17 之眼用裝置，其中該羥基官能聚矽氧烷包含至少一種聚二甲基矽氧烷。
20. 如請求項 17 之眼用裝置，其中該羥基官能含聚矽氧組分係選自由以下所組成之群組：式 XXI 之單官能經羥基取代的聚(二取代矽氧烷)：



式 XXI

其中 Z 係選自 O、N、S 或  $\text{NR}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ，當 Z 係 O 或 S 時， $\text{R}^2$  不存在；

$\text{R}^1$  獨立地係 H 或甲基；

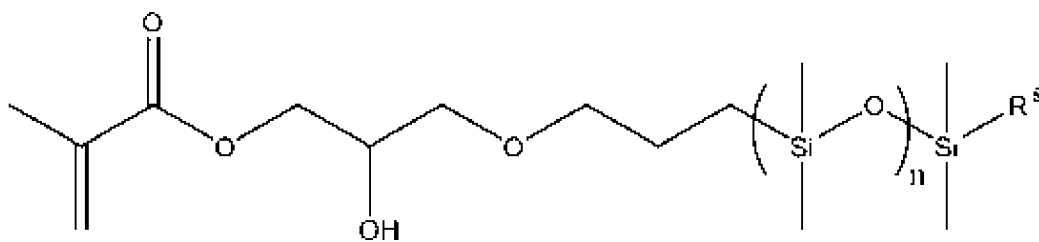
$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  獨立地係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代；

n 係矽氧烷單元之數目，且對於第一單官能經羥基取代的聚(二取代矽氧烷)單體而言，n 係 4 至 8；且

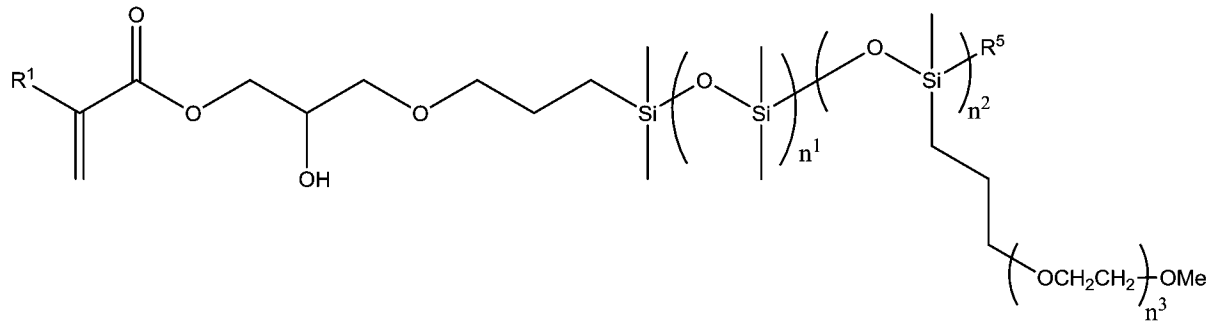
$\text{R}^5$  係選自直鏈或支鏈  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_8$  烷基，其可任選地用一或多個羥基、醯胺、醚、及其組合取代。

21. 如請求項 17 之眼用裝置，其中該羥基官能含聚矽氧組分包含如式 XXIIa 所示之單-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基)-丙基醚封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(OH-mPDMS)，其中 n 在 4 與 30 之間；及具有如式 XXIIb 至式 XXIIIId 所示之化學結構的聚二甲基矽氧烷，其中 n 在 4 與 30 之間； $n^1$ 、 $n^2$ 、及  $n^3$  獨立地在 4

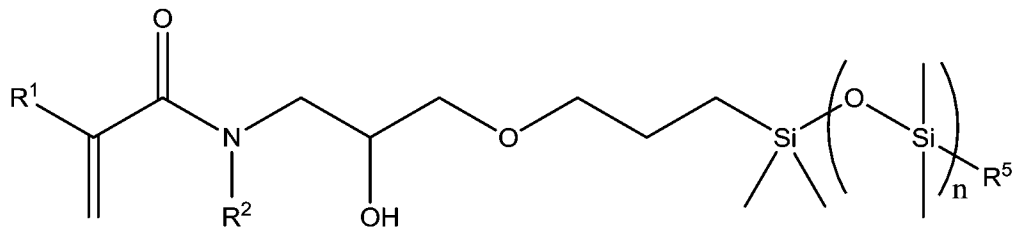
至 100 之間； $R^1$  係氫原子或甲基； $R^2$  係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代； $R^5$  係選自直鏈或支鏈  $C_1$  至  $C_8$  烷基，其可任選地用一或多個羥基、醯胺、醚、選自具有其中  $f=1$  至 8 且  $g+h=2f+1$  之式  $C_fH_g(OH)_h$  的直鏈或支鏈  $C_1$  至  $C_8$  基團及具有其中  $f=1$  至 8 且  $g+h=2f-1$  之式  $C_fH_g(OH)_h$  的環狀  $C_1$  至  $C_8$  基團之多羥基、及其組合取代；或  $R^5$  係可選自係可選自經甲基、丁基或羥基取代之  $C_2$ - $C_5$  烷基，及式 XXIVa 或式 XXIVb 之聚碳矽氧烷，其中  $a$  在 4 至 100 之間，且  $R^1$  及  $R^5$  係如上文所定義； $R^3$  及  $R^4$  獨立地係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代：



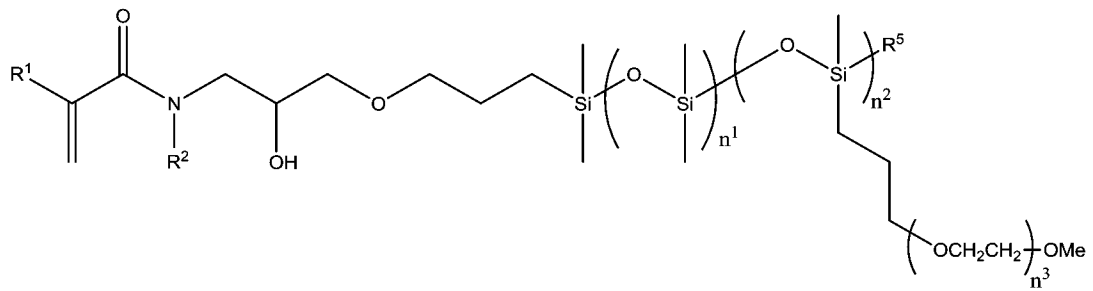
式 XXIIa



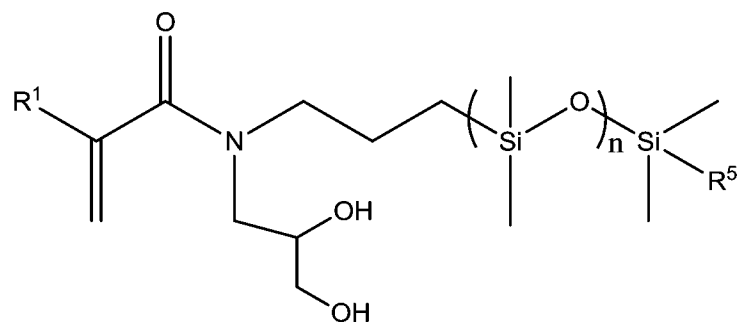
式 XXIIb



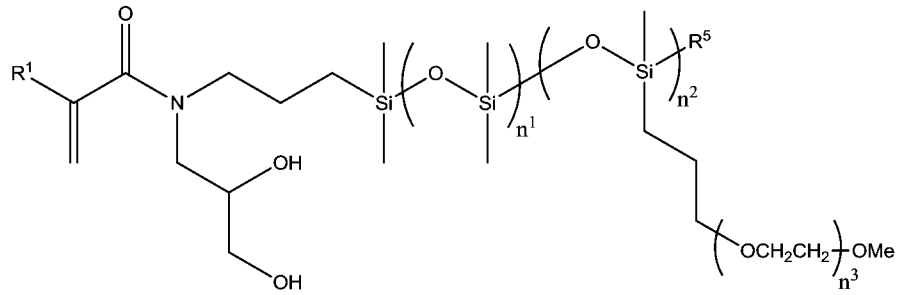
式 XXIIIa



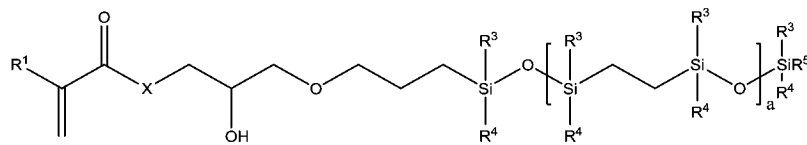
式 XXIIIb



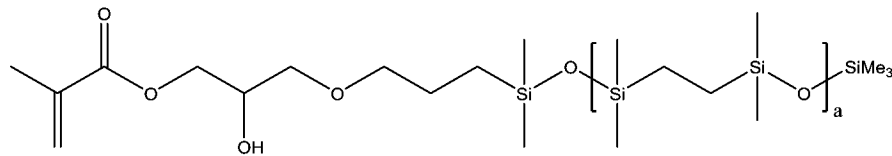
式 XXIIIc



式 XXIIIId

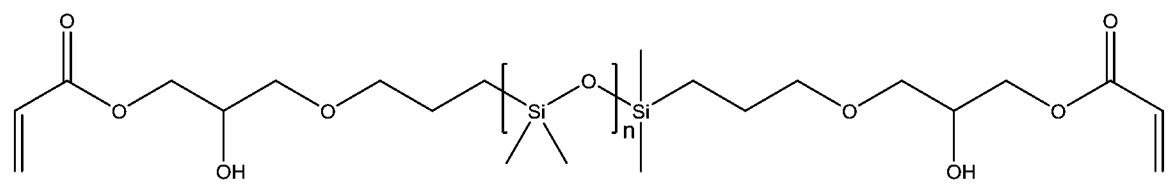


式 XXIVa

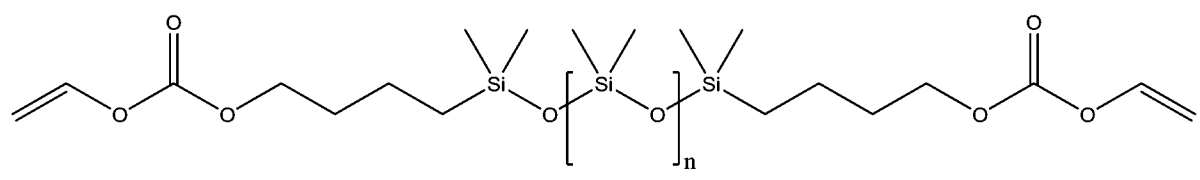


式 XXIVb。

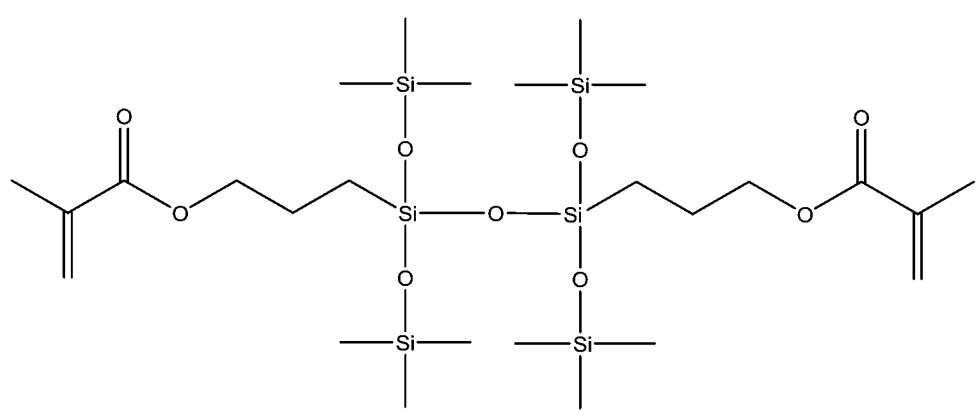
22. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該第二反應性混合物進一步包含至少一含聚矽氧之交聯劑。
23. 如請求項 22 之眼用裝置，其中該第二反應性混合物包含約 4 至約 15 wt% 的該含聚矽氧之交聯劑。
24. 如請求項 22 之眼用裝置，其中該含聚矽氧之交聯劑具有式 XXVI 至式 XXXVI 之結構：



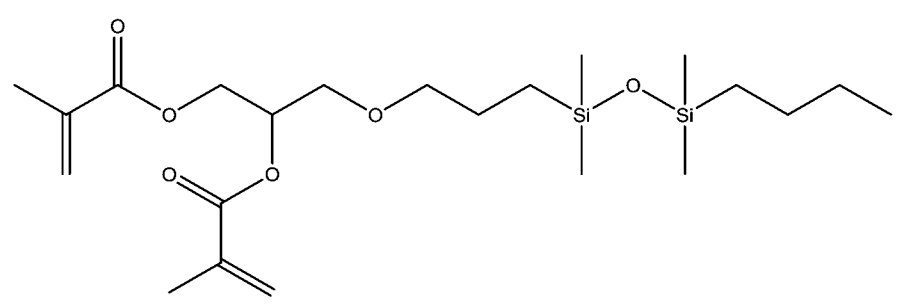
式 XXVI



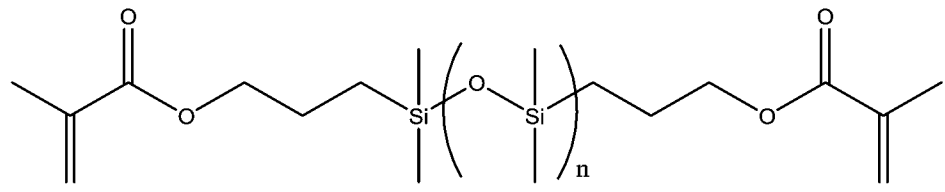
式 XXVII



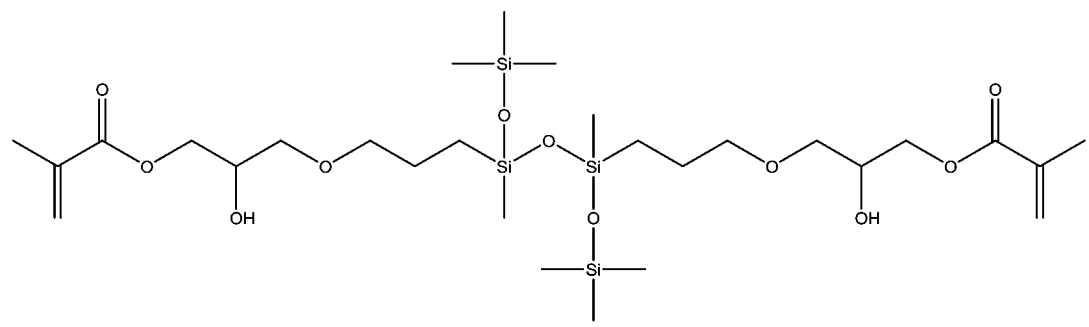
式 XXVII



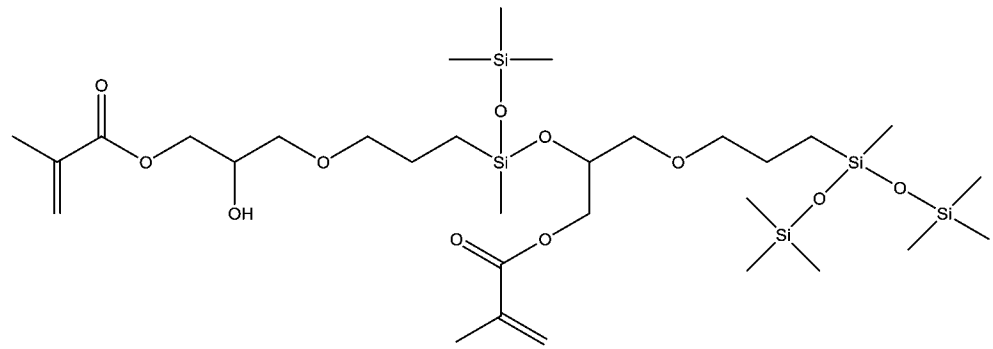
式 XXIX



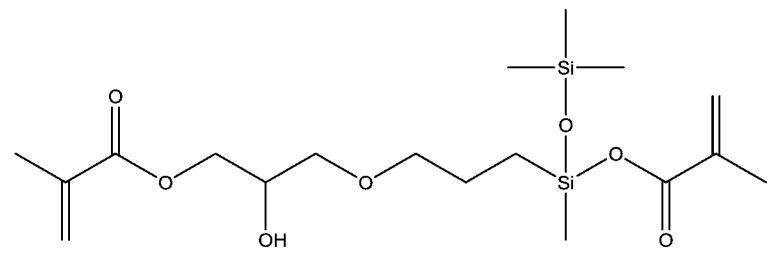
式 XXX



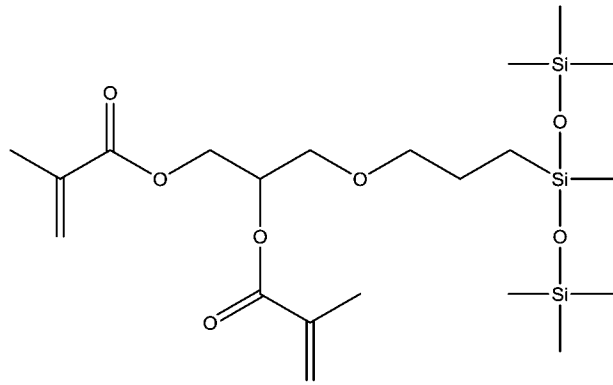
式 XXXI



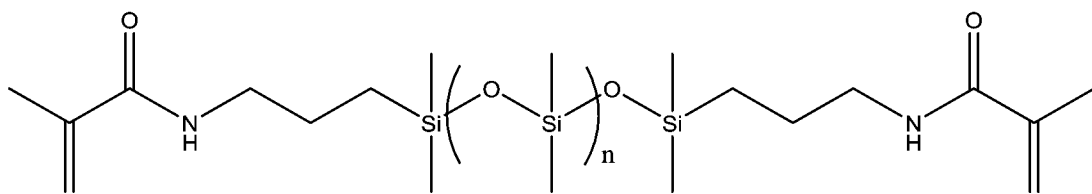
式 XXXXII



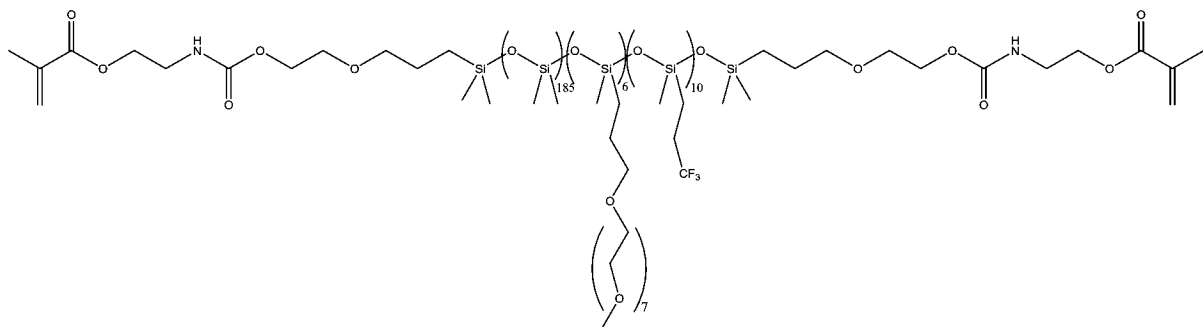
式 XXXXIII



式 XXXIV



式 XXXV



式 XXXVI

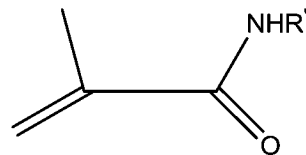
其中  $n$  在 1 與 200 之間。

25. 如請求項 13 之眼用裝置，其中該 *N*-烷基甲基丙烯醯胺係 *N*-甲基  
 甲基丙烯醯胺。
26. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中基於所有反應性組分，該第二  
 反應性混合物包含約 20 至約 80 wt% 的該含聚矽氧組分。

27. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中基於所有反應性組分，該第二反應性混合物包含約 5 wt% 至約 50 wt% 的該至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺。
28. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該眼用裝置包含複曲面隱形眼鏡。
29. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該中央光學區之直徑係約 9 mm 或更小。
30. 如請求項 1 或 2 之眼用裝置，其中該中央光學區具有在約 4 與約 7 mm 之間的直徑。
31. 一種製造眼用裝置之方法，該方法包含：

將包含至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺及至少一含聚矽氧組分的第一反應性混合物施配至隱形眼鏡前曲模具之中心部分中；

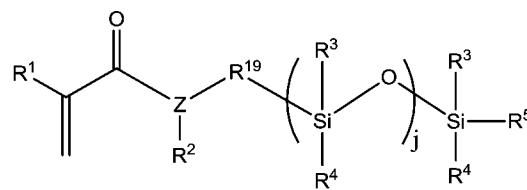
其中該至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺具有下式



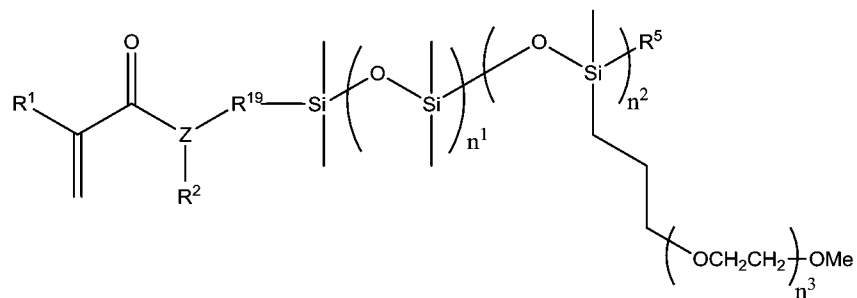
式 I

其中 R' 係選自含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基、苄基或苯基，其中之任一者可未經取代或用選自由羥基、胺基、及其組合所組成之群組的額外官能基所取代；

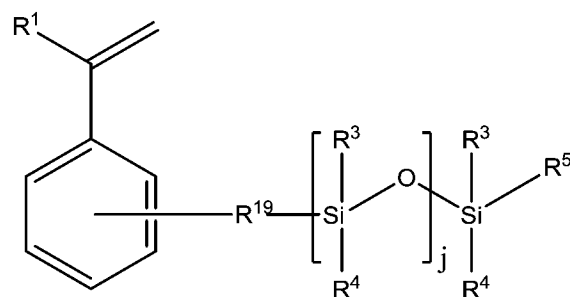
其中該至少一含聚矽氧組分係選自參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯、式 IIIa 至式 IVc 之化合物、及其組合：



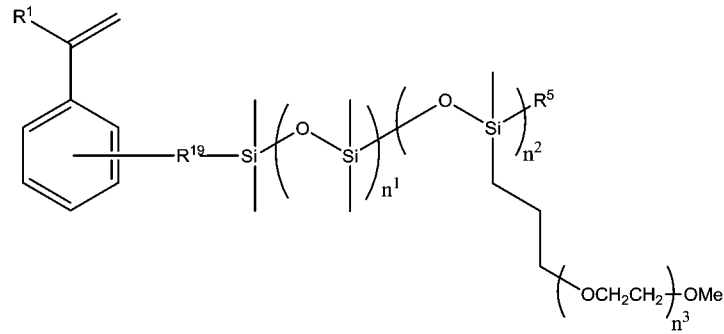
式 IIIa



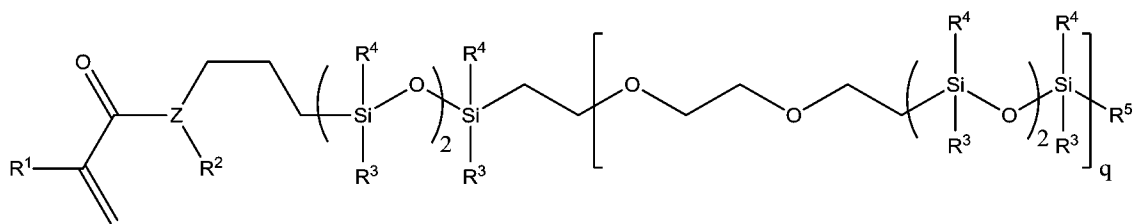
式 IIIb



式 IVa



式 IVb



式 IVc

其中  $R^1$  係氫原子或甲基；

$R^2$  係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代；

Z 係選自 O、N、S 或  $NR^1CH_2CH_2O$ ；當  $Z = O$  或 S 時， $R^2$  並非必需的；

其中 j 係 1 與 20 之間的整數；

其中  $R^{19}$  係

經取代或未經取代  $C_{1-6}$  伸烷基鏈段  $(CH_2)_r$

各亞甲基可任選地獨立地用醚、胺、羰基、羧酸酯、  
胺甲酸酯及其組合取代；或

氧伸烷鏈段 $(OCH_2)_k$ ，且

k 係一至三的整數，或其中  $R^{19}$  可為伸烷基與氧伸  
烷鏈段之混合物，且 r 與 k 之和係在 1 與 9 之間；

其中各  $R^3$  及  $R^4$  獨立地係含有介於一個與六個之間之碳原子  
的線性、支鏈、或環狀烷基，含有介於一個與六個之間之碳原子  
的線性、支鏈、或環狀烷氧基，線性或支鏈聚乙烯氧基烷基，苯  
基，苄基，經取代或未經取代芳基，氟烷基，部分氟化之烷基，  
全氟烷基，氟原子，或其組合；

其中  $R^5$  係具有 1 個至八個碳原子之經取代或未經取代的線  
性或支鏈烷基；或芳基，其中之任一者可用一或多個氟原子取代；

$n^1$  及  $n^2$  在 4 至 100 之間； $n^3$  係 1 至 50；且

q 係至多 50；

在該隱形眼鏡前曲模具中在由該第一反應性混合物形成之  
第一材料之頂部上，施配在固化時具有小於約 200 psi 之第二楊  
氏模數的由該第二反應性混合物形成之第二材料，且其中該第一  
材料在固化時具有約 10,000 psi 至約 200,000 psi 之第一楊氏模

數，且其中該等第一及第二反應性混合物在從施配至固化之一時段期間內係實質上不混溶；

將隱形眼鏡後曲模具定位在該第二材料上；及

固化該等反應性混合物。

32. 如請求項 31 之方法，其進一步包含在施配該第二反應性混合物之前，至少部分地固化該第一反應性混合物之步驟。

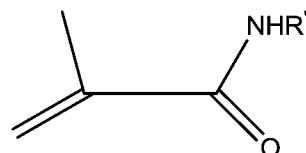
33. 如請求項 31 之方法，其中在施配該第一反應性混合物之前，將該第二反應性混合物塗佈在該前曲模具上，以使該第一材料得以囊封在該第二材料中。

34. 如請求項 31 至 33 中任一項之方法，其中該等第一及第二材料具有約 10% 內之膨脹係數。

35. 一種隱形眼鏡，其包含：

光學區，該光學區由具有在約 10,000 psi 與約 200,000 psi 之間之第一楊氏模數的第一材料形成，該第一材料由包含至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺及至少一含聚矽氧組分的反應性混合物形成；

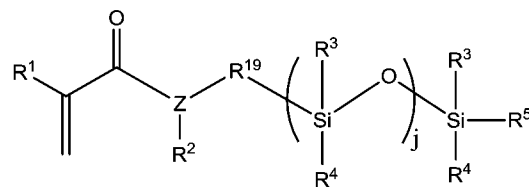
其中該至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺具有下式



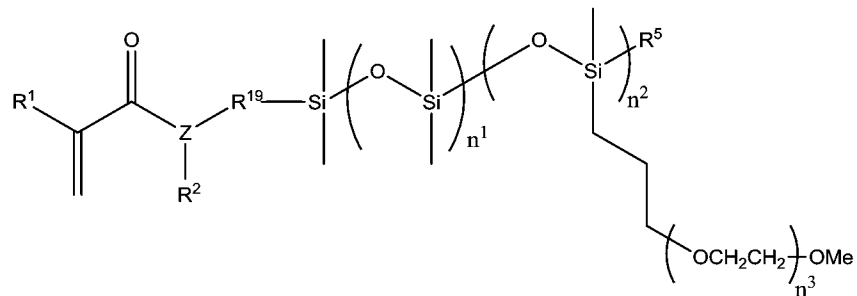
## 式 I

其中 R' 係選自含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基、苄基或苯基，其中之任一者可未經取代或用選自由羥基、胺基、及其組合所組成之群組的額外官能基所取代；

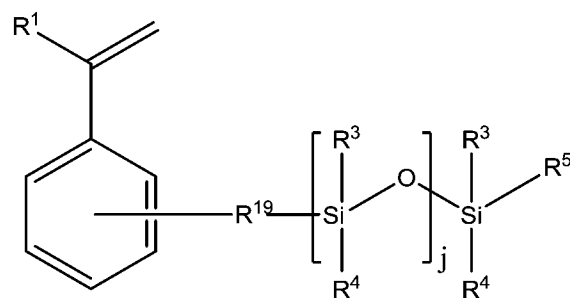
其中該至少一含聚矽氧組分係選自參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯、式 IIIa 至式 IVc 之化合物、及其組合：



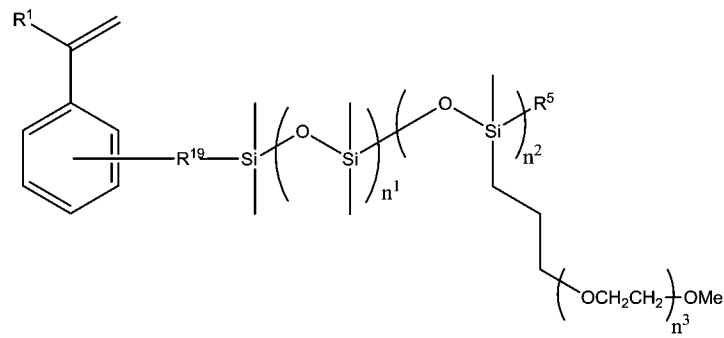
式 IIIa



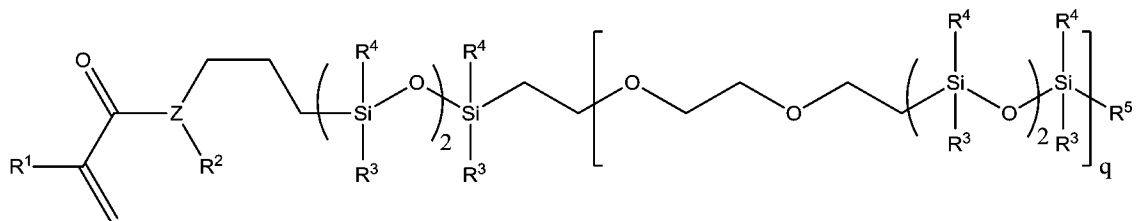
式 IIIb



式 IVa



式 IVb



式 IVc

其中  $R^1$  係氫原子或甲基；

$R^2$  係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羟基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代；

$Z$  係選自  $O$ 、 $N$ 、 $S$  或  $NR^1CH_2CH_2O$ ；當  $Z = O$  或  $S$  時， $R^2$  並非必需的；

其中  $j$  係 1 與 20 之間的整數；

其中  $R^{19}$  係

經取代或未經取代  $C_{1-6}$  伸烷基鏈段  $(CH_2)_r$

各亞甲基可任選地獨立地用醚、胺、羰基、羧酸酯、  
胺甲酸酯及其組合取代；或

氧伸烷鏈段 $(OCH_2)_k$ ，且

$k$  係一至三的整數，或其中  $R^{19}$  可為伸烷基與氧伸  
烷鏈段之混合物，且  $r$  與  $k$  之和係在 1 與 9 之間；

其中各  $R^3$  及  $R^4$  獨立地係含有介於一個與六個之間之碳原子  
的線性、支鏈、或環狀烷基，含有介於一個與六個之間之碳原子  
的線性、支鏈、或環狀烷氧基，線性或支鏈聚乙烯氧基烷基，苯  
基，苄基，經取代或未經取代芳基，氟烷基，部分氟化之烷基，  
全氟烷基，氟原子，或其組合；

其中  $R^5$  係具有 1 個至八個碳原子之經取代或未經取代的線  
性或支鏈烷基；或芳基，其中之任一者可用一或多個氟原子取代；

$n^1$  及  $n^2$  在 4 至 100 之間； $n^3$  係 1 至 50；且

$q$  係至多 50；及

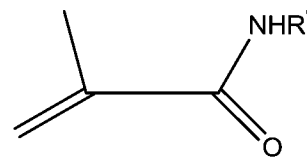
周邊區，該周邊區由具有小於約 200 psi 或約 150 psi 之第二  
楊氏模數的材料形成。

### 36. 一種隱形眼鏡，其包含：

具有第一韌性之光學區，該光學區由具有在約 10,000 psi 與  
約 200,000 psi 之間之第一楊氏模數的第一材料形成，該第一材

料由包含至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺及至少一含聚矽氧組分的反應性混合物形成；

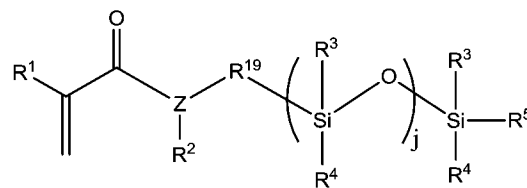
其中該至少一 *N*-烷基甲基丙烯醯胺具有下式



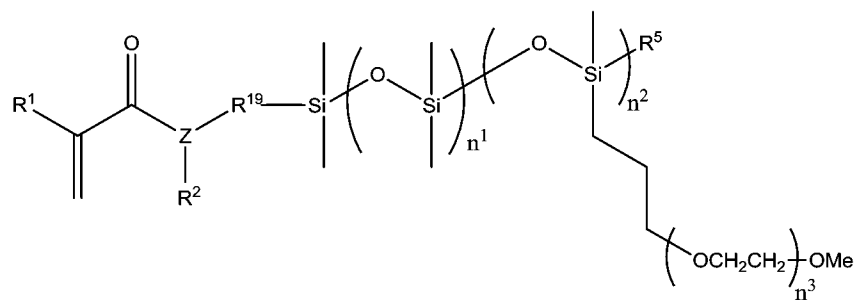
式 I

其中  $R'$  係選自含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基、苄基或苯基，其中之任一者可未經取代或用選自由羥基、胺基、及其組合所組成之群組的額外官能基所取代；

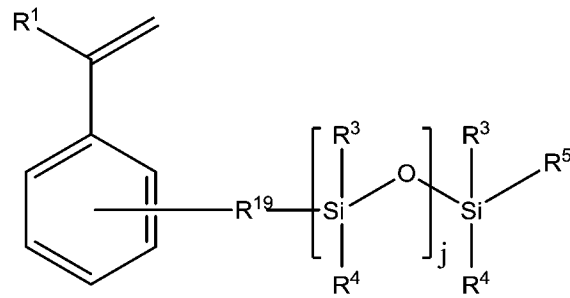
其中該至少一含聚矽氧組分係選自參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯、式 IIIa 至式 IVc 之化合物、及其組合：



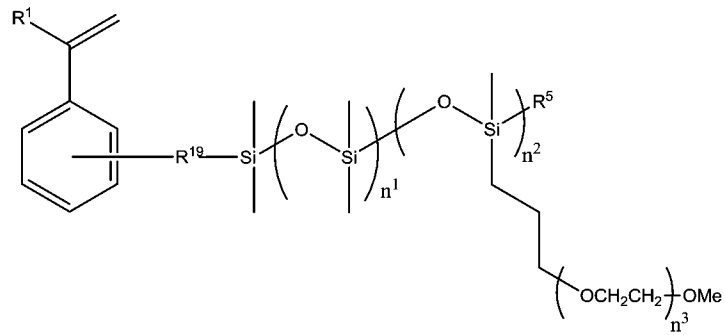
式 IIIa



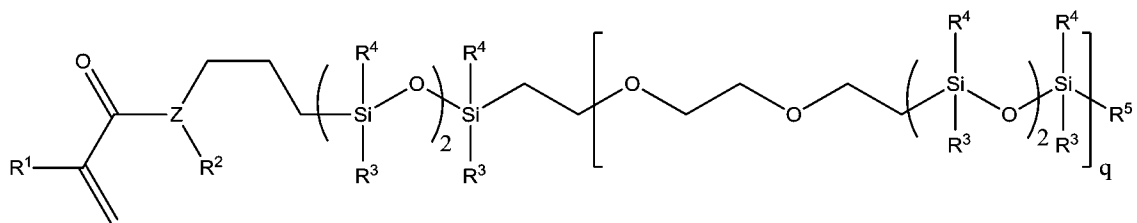
式 IIIb



式 IVa



式 IVb



式 IVc

其中  $R^1$  係氫原子或甲基；

$R^2$  係含有一個至八個碳原子之線性、支鏈、或環狀烷基，其中之任一者可進一步用至少一個羥基取代，且其可任選地用醯胺、醚、及其組合取代；

$Z$  係選自 O、N、S 或  $NR^1CH_2CH_2O$ ；當  $Z = O$  或 S 時， $R^2$  並非必需的；

其中  $j$  係 1 與 20 之間的整數；

其中  $R^{19}$  係

經取代或未經取代  $C_{1-6}$  伸烷基鏈段  $(CH_2)_r$

各亞甲基可任選地獨立地用醚、胺、羰基、羧酸酯、胺甲酸酯及其組合取代；或

氧伸烷基鏈段  $(OCH_2)_k$ ，且

$k$  係一至三的整數，或其中  $R^{19}$  可為伸烷基與氧伸烷基鏈段之混合物，且  $r$  與  $k$  之和係在 1 與 9 之間；

其中各  $R^3$  及  $R^4$  獨立地係含有介於一個與六個之間之碳原子的線性、支鏈、或環狀烷基，含有介於一個與六個之間之碳原子的線性、支鏈、或環狀烷氧基，線性或支鏈聚乙烯氧基烷基，苯基，苜基，經取代或未經取代芳基，氟烷基，部分氟化之烷基，全氟烷基，氟原子，或其組合；

其中  $R^5$  係具有 1 個至八個碳原子之經取代或未經取代的線性或支鏈烷基；或芳基，其中之任一者可用一或多個氟原子取代；

$n^1$  及  $n^2$  在 4 至 100 之間； $n^3$  係 1 至 50；且

$q$  係至多 50；及

具有第二韌性之周邊區，該周邊區由具有小於約 200 psi 或約 150 psi 之第二楊氏模數的材料形成，該第一韌性大於該第二韌性。

圖式

圖1a

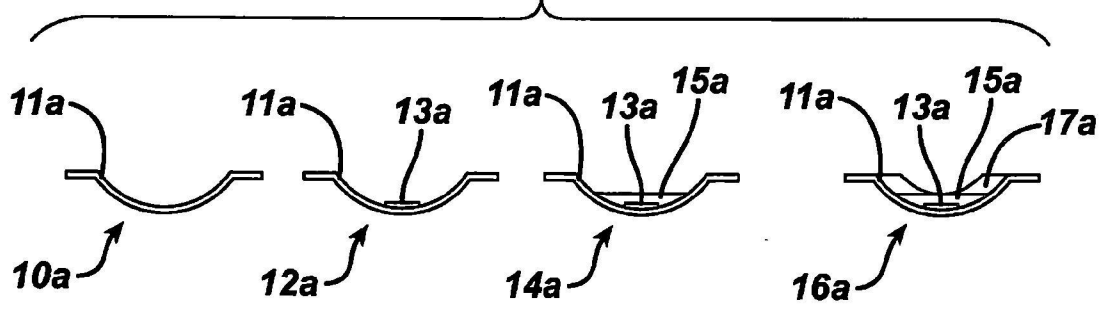
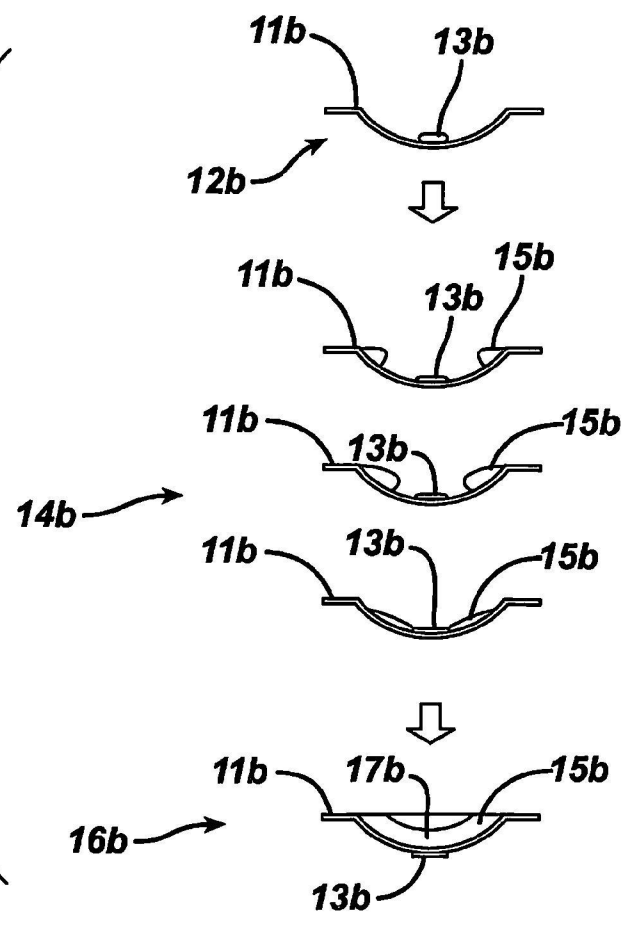


圖1b



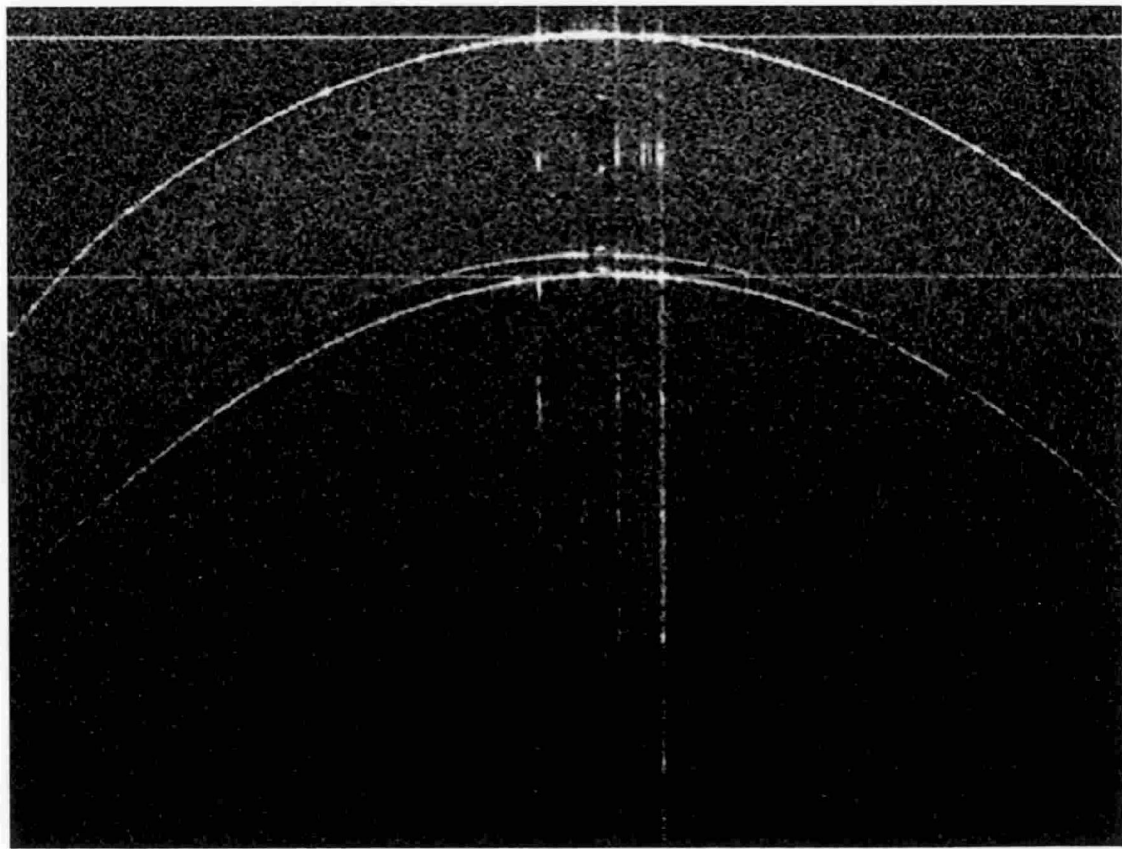


圖2