



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 29 798 T2** 2006.10.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 096 905 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 29 798.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/15804**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 937 242.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/004848**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **03.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **08.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.10.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61F 2/16** (2006.01)

**G02B 1/04** (2006.01)

**C08K 5/132** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**121071 21.07.1998 US**

(73) Patentinhaber:

**Novartis AG, Basel, CH**

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FAUBL, Hermann, Lake Bluff, IL 60044, US**

(54) Bezeichnung: **ULTRAVIOLETTE STRAHLEN BLOCKIERENDE LINSEN SOWIE BENZOTRIAZOL UND BENZO-  
PHENON ENTHALTENDE MATERIALIEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### Hintergrund der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft transparente Kunststoffmaterialien zur optischen Verwendung und insbesondere Okularvorrichtungen, die Ultraviolettstrahlung absorbieren, und deren Herstellung aus Ultraviolett-absorbierenden Verbindungen, wie durch Copolymerisieren der Verbindungen mit geeigneten reaktiven Monomeren.

**[0002]** Kontaktlinsen, die Verbindungen zum Blockieren von Ultraviolett(„UV“)licht enthalten, sind seit vielen Jahren auf dem Markt. Solche Linsen sind für alle verwendbar, die in Gebieten leben, wo helles Sonnenlicht üblich ist. Da UV-Strahlung wahrscheinlich eine Ursache von Katarakten und seniler Makulardegeneration ist, kann jeder, der Kontaktlinsen trägt, von der Art, die diese Strahlung blockiert, profitieren. Jüngere Personen, deren Augenlinsen mehr Ultraviolettstrahlung durchlassen als jene von älteren Personen, sollten sich auch um das Bereitstellen eines zusätzlichen Schutzes bemühen.

**[0003]** Loshaek fand die Verwendung von polymerisierbaren UV-absorbierenden Verbindungen zum Herstellen von Kontakt- und Intraokularlinsen in den frühen 70ern, beispielsweise wie in US Patent Nr. Re. 33 477 gezeigt. Vor kurzem wurden substituierte 2-Phenylbenzotriazolverbindungen mit einer polymerisierbaren Acrylgruppe verwendet, um Kontaktlinsen herzustellen, beispielsweise wie in US Patent Nr. 4 716 234 von Dunks et al. Die UV-Absorptionstechnologie wurde primär auf steife gaspermeable Linsen angewendet; wobei die meisten kommerziell erhältlichen weichen Linsen keine UV-Absorptionsmittel enthalten.

**[0004]** Hydrogele sind zur Verwendung in Linsen erwünscht. Jedoch aufgrund ihrer hydrophilen Natur und ausgedehnten bzw. geschäumten Struktur war es schwierig, UV-absorbierende Verbindungen in Hydrogele einzuarbeiten. UV-Absorptionsmittel des Standes der Technik sind im Allgemeinen hydrophob und haben begrenzte Löslichkeit in Hydrogelen. Aufgrund dieser begrenzten Löslichkeit wurde es schwierig, UV-Absorptionsmittel mit Hydrogel bildenden Monomeren zu copolymerisieren. UV-Absorptionsmittel werden vorzugsweise copolymerisiert, anstatt physikalisch in das Hydrogel einzuschließen, um das Absorptionsmittel am Auslaugen aus dem UV-absorbierenden Hydrogel zu hindern, wenn das Hydrogel in der wässrigen Umgebung des Auges vorliegt oder in Lösung gelagert wird.

**[0005]** Zusätzlich zu Problemen der Einarbeitung von UV-Absorptionsmitteln in Hydrogele waren UV-Absorptionsmittel mit den geforderten Eigenschaften, wie UV-Absorption zwischen 300–400 nm und hydrolytischer Stabilität schwierig, zu synthetisieren.

**[0006]** Vor kurzem fanden Collins et al. eine neue Klasse von Benzotriazolen, die in weichen Kontaktlinsen verwendbar sind, wie in US Patent Nr. 5 637 726 gezeigt. Die Verbindungen absorbieren UV-Licht sehr gut am oberen Ende des UV-Spektrums. Diese Benzotriazole copolymerisieren gut in Hydrogelpolymeren ohne die Probleme des Auslaugens. Auch wirksame Mengen von diesen in das Kontaktlinsenpolymer eingearbeiteten Benzotriazolen beeinflussen die Eigenschaften des Polymers nicht negativ. Auch erhöhen diese Verbindungen den Brechungsindex und das optische Potenzial der Kontaktlinsen, was dünnere Linsen mit verstärkter Sauerstoffpermeabilität zulässt. Diese Verbindungen haben auch einen höheren Cut-off bis zu 400 nm, um mehr Licht im UV-Bereich zu blockieren.

**[0007]** Während Kontaktlinsen, die eine UV-absorbierende Verbindung enthalten, nun kommerziell erhältlich sind, blockieren diese Linsen nicht das gesamte UV-Licht vor dem Eintreten in das Auge und typischerweise blockieren nur etwa 90% des gesamten UV-Bereichs. Der UV-Bereich ist im Allgemeinen in zwei Unterbereiche, bekannt als UVA und UVB, unterteilt. ANSI Klasse I Spezifizierungen für UV-Absorption erfordern eine mittlere Prozent Durchlässigkeit von weniger als 1,0% bei 280–315 nm (UVB-Bereich) und nur weniger als 10% bei 316–380 nm (UVA-Bereich). Kommerziell erhältliche UV-absorbierende Kontaktlinsen erfüllen diesen Standard nicht.

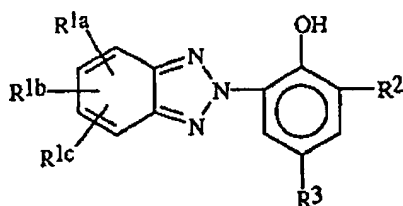
**[0008]** Die Schwierigkeit bei Gewinnen einer UV-blockierenden Kontaktlinse, die die Standards von Klasse I durch Anwenden eines Benzotriazols erfüllt, wie von Collins et al. beschrieben, besteht darin, dass man soviel Benzotriazol verwenden muss, dass die Linsen auch eine wesentliche Menge an Licht am oberen Ende des UVA-Bereichs und in dem Bereich des sichtbaren Lichts absorbieren. Dies ergibt eine beobachtbare gelbliche Tönung in der Kontaktlinse, die für Verbraucher nicht anziehend ist. Von besonderer Bedeutung ist, dass diese gelbliche Tönung das kosmetische Aussehen von gefärbten Kontaktlinsen beeinträchtigt. Außerdem kann zuviel Benzotriazol oder andere UV-absorbierende Verbindung die Eigenschaften des Linsenpolymers, wie Dau-

erhaftigkeit, Flexibilität, Hydrophilizität, Stabilität für sterilisierende Regime usw., negativ beeinflussen. Auch kann die Verbindung in zu hohen Mengen vorliegen, dass alles davon kovalent mit anderen Monomeren während der Polymerisation gebunden wird, was einen übermäßigen Restmonomergehalt ergibt, der schrittweise während der Anwendung auslaugen kann.

**[0009]** Hung et al., US Patent Nr. 4 963 160 schlägt eine Lösung für einige dieser Probleme durch Binden von zwei verschiedenen UV-absorbierenden Verbindungen vor, die jeweils ein verschiedenes UV-absorbierendes Spektrum aufweisen an ein Triazinderivat, welches dann als eine Beschichtung auf eine Polymerlinse aufgetragen wird. Die UV-Absorptionsmittel werden vorzugsweise ausgewählt, dass ein UV-absorbierendes Mittel mit dem am breitesten möglichen UV-Absorptionsbereich bereitgestellt wird. Hung et al. offenbarten Ausführungsformen von diesen UV-absorbierenden Mitteln, die p-Aminobenzoesäure und ein Benzotriazol oder p-Aminobenzoesäure und ein Benzophenon einschließen. Die Verwendung von diesem UV-absorbierenden Mittel hat bestimmte Begrenzungen, weil die UV-absorbierenden Verbindungen nur in einem eins-zu-eins-Molverhältnis verwendet werden können, sodass das UV-Absorptionsspektrum der Linse nicht optimiert werden kann. Auch gibt es Schwierigkeiten, um konsistente Beschichtungsdicken zu erreichen.

#### Kurzdarstellung der Erfindung

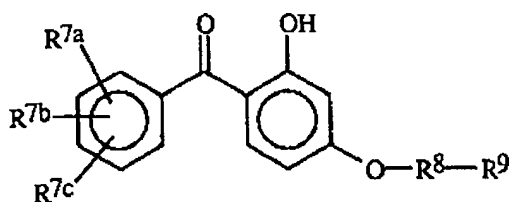
**[0010]** Die vorliegende Erfindung überwindet einige von diesen von UV-blockierenden Linsen des Standes der Technik ungelösten Problemen durch Bereitstellen eines Kunststoffmaterials, vorzugsweise in Form einer Okularvorrichtung, wie eine Kontaktlinse, umfassend ein Polymer, gebildet durch Polymerisieren von einem oder mehreren Monomeren, die zur Verwendung bei der Herstellung solcher Linsen geeignet sind, und Einarbeiten wirksamer Mengen eines ersten Ultraviolettabsorptionsmittels und eines zweiten Ultraviolettabsorptionsmittels, wobei das erste UV-Absorptionsmittel eine durch die Formel:



wiedergegebene Benzotriazolverbindung darstellt, worin  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$  und  $R^{1c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^2$  Wasserstoff oder Niederalkyl, vorzugsweise tert-Butyl, Aryl oder substituiertes Aryl darstellt;  $R^3$   $R^4$ - $R^5$ - $R^6$  darstellt, worin  $R^4$  Sauerstoff darstellt oder nicht vorliegt,  $R^5$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus  $-(CH_2)_nO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_nOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt;

$R^6$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $n$  2 oder 3 ist;

und worin das zweite UV-Absorptionsmittel ein substituiertes 2-Hydroxy-benzophenon gemäß der Formel darstellt:



worin  $R^{7a}$ ,  $R^{7b}$  und  $R^{7c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^8$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus Alkylen,  $-(CH_2)_mO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_mOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt; und  $R^9$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $m$  2 oder 3 ist.

**[0011]** Andere Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung im Einzelnen deutlich.

#### Kurzbeschreibung der Zeichnung

**[0012]** [Fig. 1](#) zeigt ein UV-Transmissionsspektrum aus den Formulierungen von Beispiel 5.

## Beschreibung der Zeichnung im Einzelnen und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

**[0013]** In der nachstehenden Beschreibung und den Ansprüchen wird der Begriff „Prozent“ verwendet, um einen Prozentsatz auf das Gewicht wiederzugeben, sofern der Zusammenhang es nicht anders ausweist.

**[0014]** Kontaktlinsen, die in Verbindungen mit der vorliegenden Erfindung denkbar sind, können sowohl jene, bezüglich mangelhafter visueller Genauigkeit, als auch die so genannten „Bandagenlinsen“ einschließen, welche beim Behandeln von Augenstörungen verwendet werden, sowie die reinen kosmetischen Linsen, die für die Zwecke des Veränderns der Augenfarbe verwendet werden.

**[0015]** Zweckmäßigerweise werden die nachstehenden Akronyme und Abkürzungen verwendet, um die nachstehend ausgewiesenen Verbindungen zu beschreiben, sofern nicht anders ausgewiesen.

## A. UV-absorbierende Verbindungen

## 1. BZT

2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-(3''-(4'''-vinylbenzoxo) propoxy)phenyl)-5-methoxy-2H-benzotrizol;  $C_{29}H_{33}N_3O_4$

## 2. UVAM

2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-vinylphenyl)-5-chlor-2H-benzotrizol;  $C_{18}H_{18}ClN_3O$

## 3. BP

2-Hydroxy-4-acryloxyethoxy-benzophenon;  $C_{18}H_{16}O_5$

## 4. MBP

2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon;  $C_{14}H_{12}O_3$

## B. Linsenmonomere und Strukturen

1. HEMA; Hydroxyethylmethacrylat;  $C_6H_{10}O_3$ 

$CH_2=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2OH$

2. EOEMA; Ethoxyethylmethacrylat;  $C_8H_{14}O_3$ 

$CH_2=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$

3. EDMA; Ethylenglycoldimethacrylat;  $C_{10}H_{14}O_4$ 

$[CH_2=C(CH_3)CO_2CH_2-]_2$

4. MAA; Methacrylsäure;  $C_4H_6O_2$ 

$CH_2=C(CH_3)CO_2H$

5. NVP; N-Vinylpyrrolidon;  $C_6H_9NO$ 

$(CH_2)_3C(O)N-CH=CH_2$

6. AMA; Allylmethacrylat;  $C_7H_{10}O_2$ 

$CH=C(CH_3)CO_2CH_2CH=CH_2$

7. MMA; Methylmethacrylat;  $C_5H_8O_2$ 

$CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$

8. DMA; N,N-Dimethylacrylamid;  $C_5H_9NO$ 

$CH_2=CHC(O)N(CH_3)_2$

9. GMA; Glycerylmethacrylat;  $C_6H_{12}O_4$ 

$CH=C(CH_3)CO_2CH_2CH(OH)CH_2OH$

## 10. TEGDMA; Tetraethylenglycoldimethacrylat,

$CH_2=C(CH_3)COOCH_2(CH_2OCH_2)_3CH_2OOC(CH_3)C=CH_2$

## 11. Polymerisationsstarter

VAZO 64; 2,2'-Azobis(2-methylpropanitril);  $C_8H_{12}N_4$

$[C(CH_3)_2(CN)-N=]_2$

VAZO 52; 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentannitril);  $C_{14}H_{24}N_4$

$[C(C_4H_9)(CH_3)(CN)-N=]_2$

tBPP; t-Butylperoxypivalat;  $C_9H_{12}O_3$

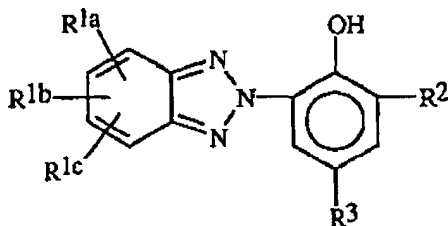
$(CH_3)_3CO_2C(O)C(CH_3)_3$

IPP; Isopropylperoxydicarbonat;  $C_8H_{14}O_6$

$[(CH_3)_2CHOC(O)O-]_2$

**[0016]** Die vorliegende Erfindung schließt eine Kontaktlinse oder einen optischen Qualitätskunststoff ein, der ein durch Einarbeiten von einem oder mehreren Monomeren, die zur Verwendung beim Herstellen solcher Linsen geeignet sind, und wirksamer Mengen für ein erstes Ultraviolettabsorptionsmittel und ein zweites Ultraviolettabsorptionsmittel gebildetes Polymer umfasst, um einen Grad an UV-Absorption bereitzustellen, der die

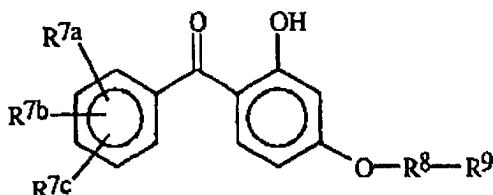
Spezifikationen der ANSI Klasse I ohne Erzeugen einer beobachtbaren Gelbtönung der Linse erfüllt, wobei das erste UV-Absorptionsmittel eine durch die Formel:



wiedergegebene Benzotriazolverbindung darstellt, worin  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$  und  $R^{1c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^2$  Wasserstoff oder Niederalkyl, vorzugsweise tert-Butyl, Aryl oder substituiertes Aryl darstellt;  $R^3$   $R^4$ - $R^5$ - $R^6$  darstellt, worin  $R^4$  Sauerstoff darstellt oder nicht vorliegt,  $R^5$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus  $-(CH_2)_nO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_nOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt;

$R^6$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $n$  2 oder 3 ist;

und worin das zweite UV-Absorptionsmittel ein substituiertes 2-Hydroxy-benzophenon gemäß der Formel darstellt:

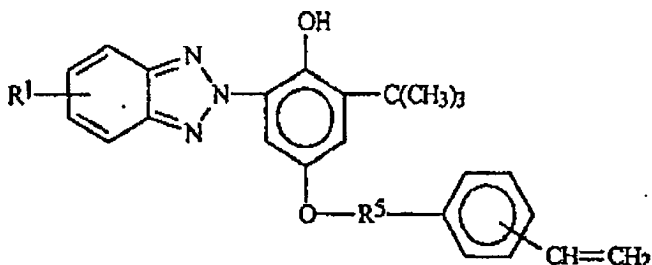


worin  $R^{7a}$ ,  $R^{7b}$  und  $R^{7c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^8$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus Alkylen,  $-(CH_2)_mO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_mOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt; und  $R^9$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $m$  2 oder 3 ist.

**[0017]** Für das erste UV-Absorptionsmittel, die Benzotriazolderivate, sind bevorzugte Substituentengruppen für  $R^1$  H, Cl und  $CH_3O-$ , bevorzugter  $CH_3O-$ . Vorzugsweise sind  $R^{1a}$  und  $R^{1b}$  Wasserstoff, wenn  $R^{1c}$  Methoxy darstellt. Die bevorzugte Substituentengruppe für  $R^2$  ist tert-Butyl.  $R^3$  ist vorzugsweise Sauerstoff.  $R^4$  ist vorzugsweise Sauerstoff.  $R^5$  ist vorzugsweise ausgewählt aus  $-(CH_2)_3OCH_2-$  und  $-(CH_2)_2OCH_2-$ , bevorzugter ist  $R^5$ , ausgewählt aus  $-(CH_2)_3OCH_2-$ .  $R^6$  ist vorzugsweise Methacrylat oder Styrol. Die bevorzugtere Verbindung ist jene, worin  $R^1$   $CH_3O-$  darstellt;  $R^2$   $-C(CH_3)_3$  darstellt;  $R^4$  O darstellt;  $R^5$   $-(CH_2)_3OCH_2-$  darstellt; und  $R^6$  Styrol darstellt. Die Arylgruppe kann gegebenenfalls mit Halogen, Alkyl-, halogenierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl-, Alkiny- und Aminogruppen substituiert sein.

**[0018]** Im Allgemeinen können Benzotriazolderivate, die UV-absorbierende Eigenschaften aufweisen, welche mit jenen speziell in dieser Anmeldung beschriebenen vergleichbar sind, als Alternativen zu jenen, die durch diese Erfindung definiert werden, verwendbar sein. Der Fachmann wird solche Verbindungen herausfinden oder synthetisieren und dieselben gemäß den Lehren dieser Erfindung ohne unangemessene Versuchsführung anwenden.

**[0019]** Eine bevorzugte Klasse von Benzotriazolverbindungen wird durch die Formel wiedergegeben:



worin  $R^1$  und  $R^5$  wie vorstehend definiert sind.

**[0020]** Speziell werden einige der bevorzugten Benzotriazolverbindungen dieser Erfindung durch die nach-

stehenden Verfahren hergestellt, beschrieben in US Patent Nr. 5 637 726, Collins et al. Beispielsweise erhält man durch Umsetzen eines Vinylbenzylchlorids mit 2-[2'-Hydroxy-5'-( $\gamma$ -hydroxyalkoxy)-3'-t-butylphenyl]-5-(alkoxy[oder Halogen])-2H-benzotriazol die Verbindung der vorstehenden Formel. Das Ausgangsbenzotriazol kann durch das in Beispielen 1–3 von US Patent Nr. 4 716 234, Dunks et al., beschriebene Verfahren durch Substituieren von 4-Halogen-2-nitroanilin gegen das 4-Methoxy-2-nitroanilin, wenn es erwünscht ist, eine Halogengruppe zu erzeugen und unter Verwendung von einem beliebigen von 3-Chlor-1-propanol, 2-Chlorethanol, 2-Chlor-1-propanol oder 1-Chlor-2-propanol zur Herstellung der gewünschten Gruppe für R<sup>2</sup> hergestellt werden. Der Fachmann wird von anderen Gruppen Kenntnis haben, die gegen diese Chlorgruppen ausgetauscht werden können, wie andere Halogene und für Gruppen, wie Methoxy. Durch geeignete Auswahl des substituierten Nitroanilins kann R<sup>1</sup> erzeugt werden, um Ringpositionen, die von den in der vorstehenden Strukturformel gezeigten verschieden sind, einzunehmen.

**[0021]** Für die zweiten UV-Absorptionsmittel, die Benzophenonverbindungen ist R<sup>7</sup> vorzugsweise Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy. Bevorzugter ist R<sup>7</sup> Wasserstoff oder p ist null. R<sup>8</sup> ist vorzugsweise Alkylen, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O- oder liegt nicht vor. R<sup>9</sup> ist vorzugsweise Acrylat oder Methacrylat. Vorzugsweise sind die ausgewählten Verbindungen 2-Hydroxy-4-acryloxyethoxy-benzophenon oder 2-Hydroxy-4-methacryloxy-benzophenon. Besonders bevorzugt ist 2-Hydroxy-4-acryloxyethoxy-benzophenon ausgewählt zur Verwendung in Hydrogellinsen.

**[0022]** Typischerweise liegen verwendbare Mengen der UV-absorbierenden Verbindungen in einem Polymer im Bereich von etwa 0,01 Prozent bis etwa 25 Prozent, in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung des Polymers, vor. Im Allgemeinen ist es erwünscht, die Menge an verwendeter Verbindung zu minimieren, sodass die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Grundpolymers (andere als UV-Absorption) unwesentlich oder nachteilig beeinflusst werden. Für Kontaktlinsen, die primär aus Acrylat- und Methacrylatpolymeren hergestellt werden, können etwa 0,05 bis etwa 10% UV-Absorptionsmittel verwendet werden. Zum Erzeugen von Kontaktlinsen, die die Spezifikationen von Klasse I erfüllen und die keine beobachtbaren Gelbtönungen aufweisen, können weniger als 0,4% der ersten UV-absorbierenden Verbindung (Benzotriazol) verwendet werden. Die bevorzugten Gesamtmengen an UV-Absorptionsmitteln liegen zwischen etwa 0,8 und etwa 3,0%, wobei zwischen etwa 1,0 und etwa 2,0% bevorzugt sind. Das gewünschte Verhältnis der Menge von dem ersten UV-Absorptionsmittel zu dem zweiten UV-Absorptionsmittel (beispielsweise BZT:BP) liegt zwischen etwa 5:1 und etwa 1:3, vorzugsweise zwischen etwa 3:1 und 1:3.

**[0023]** Die Mengen der einzelnen verwendeten UV-absorbierenden Verbindungen hängen von der Polymergrundlage, Dicke der Linse, Wasser oder Feststoffgehalt und erwünschtem Anteil der UV-Absorption ab. Die bevorzugten Mengen werden natürlich in Abhängigkeit von dem Wassergehalt und der Dicke der Linsen variieren. Beispielsweise wird eine Linse, die zweimal so dick ist, nur die Hälfte der Konzentration an UV-Absorptionsmittel benötigen unter der Annahme, dass ihr Wassergehalt der gleiche ist. Andererseits wird eine doppelt so dicke Linse mit verdoppeltem Wassergehalt, die gleiche Konzentration an UV-Absorptionsmittel erfordern.

**[0024]** In der Praxis liegen die ersten und zweiten UV-Absorptionsmittel in Mengen vor, um eine verstärkte Verminderung des Anteils an UV-Transmission, verglichen mit dem Anteil an UV-Transmission, der unter Verwendung der gleichen Gesamtmenge an einer UV-absorbierenden Verbindung allein erreicht werden kann, bereitzustellen. In anderen Worten, die zwei UV-absorbierenden Verbindungen in Kombination verstärken die gesamte wirksame UV-Lichtblockierung. Größeres Blockieren von UV-Licht kann unter Verwendung von geringeren Gesamtmengen der Kombination von BZT und BP erreicht werden, als beim Anwenden einer ähnlichen Menge von entweder BZT und BP allein.

**[0025]** Die UV-absorbierenden Verbindungen können mit einer großen Anzahl an ungesättigten und anderen Monomeren copolymerisiert werden, um Polymere mit verstärkten UV-blockierenden Eigenschaften herzustellen. Repräsentative verwendbare Monomere schließen ohne Begrenzung ein:

- a) Olefine, entweder gerad- oder verzweigt, einschließlich Ethylen, Propen, Butene, Pentene und dergleichen;
- (b) Diene, wie Butadien, und Triene;
- (c) Styrol und substituierte Styrole;
- (d) Silane;
- (e) Halogen enthaltende Vinyl- oder Vinylidenverbindungen, Vinylalkohole oder Ester und dergleichen;
- (f) Acryl und Methacrylsäuren, Ester, Amide, Nitrile und dergleichen;
- (g) Silizium-substituierte Alkyl- oder Arylacryl- oder Methacrylester, einschließlich Alkylsilikate;
- (h) fluorierte Alkyl- oder Aryl-substituierte Acryl- oder Methacrylester;
- (i) Vinylpyrrolidone;

- (j) Vinylsilane;
- (k) Vinylsulfone;
- (l) reaktive Gemische von Polyaminen oder Polyhydroxyverbindungen und mehrbasigen Verbindungen;
- (m) Epoxide, Alkylenoxide oder Ether;
- (n) Alkylden oder Phenylenoxide;
- (o) reaktive Gemische von Carbon- oder Kohlensäuren und Polyhydroxyverbindungen; und
- (p) reaktive Gemische von Isocyanaten und Polyhydroxyverbindungen.

**[0026]** Der Fachmann wird erkennen, dass verschiedene der Monomere und reaktive Gemische, die vorstehend aufgeführt wurden, sowie andere copolymerisiert werden können und dass die Verbindungen dieser Erfindung angewendet werden können, um UV-absorbierende Polymere mit solchen Gemischen von Monomeren zu bilden. Copolymere, die gebildet werden, können statistische Block- oder gepfropfte Polymere sein.

**[0027]** Zusätzlich zum Einarbeiten der Verbindungen in Polymere durch Copolymerisation ist es möglich, eine neue UV-absorbierende Polymerstruktur durch Kondensieren oder andersartiges Kuppeln von absorbierenden Verbindungen mit einem polymerisierten Material mit seitenständigen, reaktiven Gruppen zu bilden oder ein UV-absorbierendes Polymer durch physikalisches Dispergieren der Verbindungen als Additive in einem gebildeten Polymer, beispielsweise durch Zusetzen einer Verbindung zu einer Polymerschmelze zu bilden, vorausgesetzt, dass das Verhältnis der verschiedenen UV-absorbierenden Verbindungen in dem Polymer eingestellt werden kann, um das gewünschte verstärkte UV-Blockieren zu erreichen.

**[0028]** Hydrogele zur Verwendung in Kontaktlinsen sollten idealerweise eine UV-absorbierende Verbindung enthalten. Die vorliegende Erfindung ist auf UV-absorbierende Hydrogele mit den nachstehenden Eigenschaften gerichtet.

**[0029]** Erstens sollte das UV-absorbierende Monomer des UV-blockierenden Hydrogels UV-Strahlung zwischen etwa 300–400 nm blockieren, weil der Zweck des Einarbeitens eines UV-absorbierenden Mittels in einem Hydrogel ist, die Durchlässigkeit von UV-Strahlung für die Retina zu verhindern. Wie vorstehend erörtert, wird diese Funktion normalerweise durch die natürliche Linse des Auges ausgeführt, die jedoch durch UV-Strahlung geschädigt wird. Obwohl das UV-blockierende Hydrogel UV-Strahlung zwischen etwa 300 bis 400 nm blockieren sollte, ist es erwünscht, dass die Absorption scharf oberhalb 400 nm sinkt. Wenn die Absorption oberhalb 400 nm nicht scharf sinkt, wird das UV-absorbierende Hydrogel eine wesentliche Gelbtönung annehmen. In einigen Fällen jedoch kann etwas Gelbtönung erwünscht sein, beispielsweise wird angenommen, dass erhöhte Lichtabsorption in diesem Bereich durch Brillen, Schutzbrillen, Kontaktlinsen, usw. die Sichtgenauigkeit verstärkt.

**[0030]** Zweitens ist es erwünscht, ein UV-absorbierendes Monomer in das Hydrogel bei der geringsten möglichen Konzentration einzuarbeiten, um den Einfluss der Verbindung auf die Struktur des Hydrogels zu minimieren. Hydrogele sind besonders anfällig, durch den Zusatz von anderen Verbindungen nachteilig beeinflusst zu werden, aufgrund von ihrer ausgedehnten bzw. expandierten Struktur. Die meisten UV-absorbierenden Monomere mit guten UV-absorbierenden Eigenschaften, sind hydrophiler als Hydrogel-bildende Monomere. Der Zusatz von irgendeiner signifikanten Menge eines UV-absorbierenden Monomers zu einem Hydrogel-bildenden Monomer senkt den Wassergehalt des erhaltenen UV-absorbierenden Hydrogels. Dies kann eine nachteilige Auswirkung auf die gewünschten Eigenschaften des Hydrogels ausüben. Deshalb ist es erwünscht, mindestens zwei verschiedene UV-absorbierende Verbindungen, die in Kombination eine verstärkte wirksame Blockierung der UV-Strahlung aufweisen, wodurch die Konzentration des erforderlichen Absorptionsmittels klein gehalten wird, zu verwenden.

**[0031]** Drittens ist es von Bedeutung, dass das UV-absorbierende Hydrogel als ein Copolymer stabil ist und insbesondere hydrolytische Langzeitstabilität zeigt.

**[0032]** Viertens muss die in das Hydrogel einzuarbeitende UV-absorbierende Verbindung in dem Hydrogel bildenden Monomer löslich sein, sodass sie mit dem Hydrogel bildenden Monomer copolymerisiert werden kann. Es ist notwendig, dass das UV-Absorptionsmittel mit dem Hydrogel bildenden Monomer aufgrund der ausgedehnten Beschaffenheit der Hydrogele copolymerisiert wird. Aufgrund dieser ausgedehnten Struktur ist es nicht ratsam, sich auf das Einbetten oder Dispergieren von UV-absorbierenden Verbindungen innerhalb des Hydrogels zu verlassen, was mit Linsen vom steifen gaspermeablen (RGP) Typ getan werden kann. Darüber hinaus verhindert Copolymerisation des UV-Absorptionsmittels, dass das Hydrogel, bei Vorliegen in dem Auge oder in einer Lagerungslösung ausgelaugt wird. Wenigstens sollte das UV-absorbierende Monomer in dem Hydrogel bildenden Monomer in einer Menge löslich sein, die ausreichend ist, um den gewünschten Grad

an UV-Absorption in dem blockierenden Hydrogel bereitzustellen.

**[0033]** Okulare Linsen oder UV-blockierende optische Kunststoffe gemäß der Erfindung können durch Einarbeiten einer ersten UV-absorbierenden Verbindung, einer zweiten UV-absorbierenden Verbindung und mindestens einer monomeren Verbindung, die zum Herstellen einer Okularen Vorrichtung geeignet ist, vorzugsweise im Fall von Kontakt- und intraokularen Linsen, Hydroxyethylmethacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Alkylmethacrylate, wie Methylmethacrylat, Arylmethacrylate, Silikonmethacrylat, Glycerylmethacrylat, fluoriierte Methacrylate, Alkyl-substituiertes Styrol oder Kombination davon, hergestellt werden. Natürlich können andere Linsen-erzeugende Monomere verwendet werden.

**[0034]** Die Copolymerisation kann durch jedes der Verfahren, die innerhalb der Okularvorrichtungsindustrie bekannt sind, beispielsweise durch Wärme oder UV-Licht oder mit einem geeigneten Starter stattfinden. Polymerisationstemperaturen sind typischerweise 25° bis 140°C, bevorzugter 30° bis 100°C, für 5 Minuten bis 96 Stunden, bevorzugter 1 bis 24 Stunden. Geeignete Polymerisationskatalysatoren schließen Azobisisobutyronitril, erhältlich von E. I. DuPont de Nemours Corporation, Wilmington, Del. U.S.A., als Vazo 64<sup>TM</sup>, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-pentannitril), erhältlich von DuPont als Vazo 52<sup>TM</sup> und 2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)hexan, erhältlich von Elf-Atochem, Buffalo, N. Y., U.S.A., als Lupersol 256<sup>TM</sup>, sowie andere Peroxide, ein.

**[0035]** Wenn UV-Licht zum Starten der Polymerisation verwendet wird, sollte seine Intensität etwa 0,1 bis etwa 50 Milliwatt pro Quadratcentimeter, bevorzugter 1 bis 5 W/cm<sup>2</sup>, sein. Im Allgemeinen ist die erforderliche Zeit von 1 Minute bis 10 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 2 Stunden. Die Temperatur liegt zwischen etwa 20 und 50°C, vorzugsweise 25–30°C. Lichterzeugte Radikale sind von Startern, wie Vazo 52 und dergleichen, abgeleitet.

**[0036]** Die erfindungsgemäßen Linsen können auch durch zuerst Polymerisieren eines Stabs des Copolymer, Schneiden des Stabs in Kappen oder Knöpfe, und Maschinenverarbeiten der Kappen oder Knöpfe zu Linsen, wie auf dem Fachgebiet gut bekannt, hergestellt werden. Wenn das Polymer eine UV-Härtung eingeht, kann das Monomergemisch nach Aussetzen der UV-Quelle wärmegehärtet werden. Alternativ können die Linsen durch jede der bekannten Form- oder Gießtechniken hergestellt werden, wie die Verfahren, die von Kindt-Larsen et al. in US Patent Nr. 5 039 459 angeführt werden. Die genaue Art, die zur Polymerisation und Linsenformen verwendet wird, ist eine Frage der Auswahl und ist für diese Erfindung nicht kritisch.

**[0037]** Die nachstehenden Beispiele beschreiben die Erfindung weiterhin, sind jedoch nicht gedacht, den Umfang der Erfindung zu begrenzen. Im Allgemeinen werden, sofern nicht anders ausgewiesen, die relativen Mengen der Bestandteile auf einer Trockengewichtsbasis angegeben. In Beispielen, wo die Gesamtbestandteile nicht exakt 100 Prozent oder dezimal 1,000 sind, sollte die Menge an Bestandteilen als angenähert an relative Verhältnisse betrachtet werden.

#### Beispiel 1 – auf HEMA basierende Linse Klasse I

Bestandteil	Gewichtsfraction von Polymergrundlage
HEMA	0,5788
EOEMA	0,0647
EDMA	0,0148
MAA	0,0106
BZT	0,0044
BP	0,0096
IPA (Isopropylalkohol)	0,3099
<u>Vazo 52</u>	<u>0,0072</u>
GESAMT	1,0000

**[0038]** Die hydratisierte Linse hatte einen Wassergehalt von 53 mit einer mittleren Dicke von 0,083 mm. Die mittlere Lichtdurchlässigkeit war %T (280–315 nm) = 0,02% und %T (315–380 nm) = 2,2%.



## Beispiel 2 – NVP basierende Linse Klasse I

Bestandteil	Gewichtsfraction
MMA	0,2954
NVP	0,6743
AMA	0,0016
BZT	0,0063
BP	0,0136
<u>Vazo 64</u>	<u>0,0088</u>
GESAMT	1,0000

**[0039]** Die hydratisierte Linse hatte einen Wassergehalt von 74%.

## Beispiel 3 – GMA basierende Linse Klasse I

Bestandteil	Gewichtsfraction
GMA	0,6897
MMA	0,2871
EDMA	0,0034
BZT	0,0062
BP	0,0134
<u>IPP</u>	<u>0,0002</u>
GESAMT	1,0000

**[0040]** Die hydratisierte Linse hatte einen Wassergehalt von 38%.

## Beispiel 4 – GMA/MMA basierende Linse Klasse I

Bestandteil	Gewichtsfraction
GMA	0,5282
MMA	0,4303
Wasser	0,0196
EDMA	0,0010
BZT	0,0062
BP	0,0137
<u>tBPP</u>	<u>0,0010</u>
GESAMT	1,0000

## Beispiel 5(a-h) – auf HEMA basierende Linsen

Bestandteil	Gewichtsprozent							
	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	<u>5d</u>	<u>5e</u>	<u>5f</u>	<u>5g</u>	<u>5h</u>
HEMA	52,912							
EOEMA	05,727							
IPA	37,00							
EDMA	01,618			(GLEICH)				
MAA	1,057							
Vazo-52	0,336							
Lupersol 256	0,331							
BZT	1,0	0,75	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	1,0
BP*	0,5	0,5	0,5	0,5	--	0,75	0,75	--
Methyl-BZT**	--	--	--	0,5	0,5	--	0,75	1,0
%H <sub>2</sub> O	49	51	50	49	50	48	47	48
Durchschnitt %T (280-315 nm)	0,45	0,92	2,26	0,25	1,23	0,34	0,25	0,14
Durchschnitt %T (316-380 nm)	0,32	0,82	2,85	1,91	5,24	0,57	0,46	0,13

\* 2-Hydroxy-4-methacryloxy-benzophenon

\*\* 2-(2'-(4"-Vinylbenzoxy)-5'-methylphenyl)-2H-benzotriazol

**[0041]** Der Feststoffgehalt von diesen Linsen wird auf einer Trockengewichtsbasis gezeigt. Die hydratisierten Linsen hatten einen wie in der Tabelle gezeigten Wassergehalt. Die Linsen wurden durch Anordnen der Monomerformulierung in der Kontaktlinsenform bei 70°C für 30 Minuten, dann Erhöhen auf 120°C innerhalb 10 Minuten und Halten für 30 Minuten hergestellt. Die Linsen wurden heruntergekühlt und durch einen Autoklaven in Salzlösung im Kreislauf gefiltert.

**[0042]** Die UV-Transmissionsspektren für die Linsen von Beispielen 5a bis 5h werden in [Fig. 1](#) gezeigt.

## Beispiel 6(a-d)

Bestandteil	Gewichtsprozent			
	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	<u>6d</u>
MMA	29,88			
NVP	69,34			
AMA	0,15		(GLEICH)	
Vazo 64	0,89			
BP	0,90	0,90	0,90	0,90
BZT	0,40	0,80	-	-
UVAM	-	-	0,80	1,60
%H <sub>2</sub> O(nach Hydratisierung)	77	76	72	68
Durchschnitt %T (280-315 nm)	5,6	4,0	1,6	0,09
Durchschnitt %T (316-380 nm)	17,5	9,2	9,3	0,54

## Beispiel 7(a-f) RGP Linsen

Bestandteil	% Gewicht Polymergrundlage					
	7a	7b	7c	7d	7e	7f
TPMD	40,00					
MMA	54,77					
MAA	5,00				(GLEICH)	
TEGDMA	0,10					
TBPP	0,13					
D&C Green#6	0,00715					
Dye						
TINUVIN-326	0,60	0,75	0,50	0,75	0,82	0,90
MBP	0,15	--	0,15	0,15	--	--
Durchschnitt %T (280-315 nm)	0,82	1,50	0,89	0,41	1,02	0,91
Durchschnitt %T (316-380 nm)	1,09	0,39	1,17	0,34	0,23	0,15

**[0043]** Eine Stammlösung der vorstehenden Polymergrundbestandteile wurde hergestellt und variierende Mengen an Tinuvin-326 und MBP wurden zum Trennen der Anteile der Polymergrundlage zum einzelnen Gewinnen von Formeln 7a-7f zugegeben. Die Stäbe wurden gefüllt und auf 48°C für 24 Stunden erwärmt, dann für 24 Stunden bei 110°C gehärtet. Die Stäbe wurden durch Erhöhen der Temperatur auf 110°C innerhalb 2 Stunden und Halten für 70 Stunden erhitzt (annealed), dann über einen Zeitraum von 2 Stunden abgekühlt. Die Stäbe wurden mit einer 1,0 mRad Co-60-Quelle bestrahlt. Die Stäbe wurden zu Knöpfen in Scheiben geschnitten und dann maschinenverarbeitet und in Linsen mit 8 mm Durchmesser poliert. Fünf Linsen für jede UV-Absorptionsmittelformulierung, Beispiel 7a-7f, wurden zur UV-Absorption gemessen. Die Ergebnisse wurden gemittelt und vorstehend angeführt.

## Beispiel Nr.8 auf HEMA basierender UV-Vergleich

## Beispiel 8a:

**[0044]** Eine Polymergrundlage wurde gemäß dem Gezeigten auf einer Gesamtfeuchtbasis hergestellt: HEMA-49,491%, EOEMA-4,97%, APM-0,08%, IPA-42,10%, EDMA-1,20%, MAA-4,059%, Vazo 52-0,028%, BZT-0,82%. Diese Menge an zugegebenem BZT ist äquivalent 1,42 Gew.-% Trockenpolymer. Die erhaltenen Kontaktlinsen hatten mittlere Durchlässigkeitswerte von 6,8% bis für 280-315 nm (UVB) und 2,1% bis für 316-380 nm (UVA). Bei 280 nm war die Durchlässigkeit 18,72%, was äquivalent 0,73 Absorptionseinheiten ist.

## Beispiel 8b:

**[0045]** Die gleiche Polymergrundlage wie vorstehend 0,75% BZT und 0,79% BP auf einer Trockengewichtsbasis wurden für insgesamt 1,54% UV-Absorptionsmittel auf einer Trockengewichtsbasis zugegeben. Die erhaltenen Kontaktlinsen hatten mittlere Durchlässigkeitswerte von 1,03% für 280-315 nm (UVB) und 4,07% für 316-380 nm (UVA). Bei 280 nm war die Durchlässigkeit 1,89%, was äquivalent 1,72 Absorptionseinheiten ist.

## Vergleich von Beispielen 8(a) und 8(b):

**[0046]** Bezogen auf die Ergebnisse von 8(a) kann man die Menge an benötigtem BZT, um die gleiche Absorption zu erhalten, berechnen, wie in 8(b) erhalten unter Verwendung eines Gemisches BZT und BP. Unter Anwendung des Beer'schen Gesetzes wird die nachstehende Gleichung verwendet  $\% \text{ BZT (8a)} \times \text{Abs(8b)/Abs(8a)} = \text{BZT}$ . Unter Bearbeiten der Zahlen wie nachstehend:  $1,42\% \times 1,72/0,73$  gleich 3,35% BZT wird auf einer Trockengewichtsbasis berechnet, um 1,89% Durchlässigkeit bei 280 nm zu erhalten. Dies ist mehr als das Doppelte der Gesamtmenge auf das Gewicht der vereinigten UV-Absorptionsmittel, die in Beispiel 8(b) verwendet wurden.

## Beispiel 8(c):

**[0047]** Zu derselben Polymergrundlage wie vorstehend wurden 0,64% BZT und 0,139% BP auf einer Trockengewichtsbasis für insgesamt 2,03% UV-Absorptionsmittel auf einer Trockengewichtsbasis gegeben. Die

erhaltenen Kontaktlinsen hatten mittlere Durchlässigkeitswerte von 0,15% für 280–315 nm (UVB) und 3,67% für 316–380 nm (UVA). Bei 280 nm war die Durchlässigkeit 0,249%, was äquivalent 2,62 Absorptionseinheiten ist.

Vergleich von Beispielen 8(a) und 8(c):

**[0048]** Bezogen auf die Ergebnisse von 8(a) kann man die Menge an benötigtem BZT berechnen, um die Gesamtaborption, wie in 8(c) erhalten, unter Verwendung eines Gemisches von BZT und BP zu erhalten. Wiederum kann man unter Verwendung des Beer'schen Gesetzes die Menge an benötigtem BZT berechnen, wie nachstehend:  $1,42\% \times 2,62/0,73$  ist gleich 5,10% BZT auf einer Trockengewichtsbasis, wie berechnet, um 1,89% Durchlässigkeit bei 280 nm zu erhalten. Dies ist mehr als das 2,5-fache der Gesamtmenge auf das Gewicht von in Beispiel 8(c) verwendeten kombinierten UV-Absorptionsmitteln.

Beispiel Nr. 9 – DMA/MMA basierende Linsen, Vergleichsbeispiel

**[0049]** In diesem Beispiel wurden UV-blockierende Monomere, BP und BZT einzeln verwendet und in Kombination mit gleichen Anteilen, um geformte experimentelle RGP-Linsen herzustellen. Zum Vergleich werden die gemittelten Prozent Durchlässigkeitsdaten im UVA- und UVB-Bereich nachstehend angeführt.

Zielformulierungen für Beispiele 9a und 9b

Linsen	IMT	UV Blocker	DMA/MMA Verhältnis	IMT	AIBN Gew.- %	BP Gew.- %	BZT Gew.- %
9a-1	D&C *	BP	1,07:1	75ppm	0,30	1,00	
9b-1	D&C	BZT	1,07:1	75ppm	0,30		1,50
9a-2	APM **	BP	1,07:1	75ppm	0,30	1,00	
9b-2	APM	BZT	1,07:1	75ppm	0,30		1,50

\*D&C = D&C Green Nummer 6

\*APM = eine Dispersion von Phthalocyanin grün in DMA/MMA

Formulierungsinformation für Beispiel 9c

Bestandteil	Linse 9c-1 (tatsächliches Gewicht (g))	Linse 9c-2 (tatsächliches Gewicht (g))
MMA	36,774	48,774
MMA/D+C	10,003	10
DMA	50,078	40,078
BP	1,001	1,003
BZT	1,505	1,506
AZBN	0,304	0,301
EGDMA	0,358	0,355

Linsenherstellung

**[0050]** Die Linsen wurden in einen Füller/Versiegler vom LCCM-Typ unter Anwendung von Handfüllung der Hohlräume gefüllt. Die Linsen wurden hydratisiert und wie nachstehend verarbeitet: Härten wurde in einem Gallenkampofen wie nachstehend ausgeführt:

Stickstoffspülung für eine Stunde bei Umgebungsbedingungen

Steigern auf 72°C bei 45°C Stunde

Verbleiben bei 72°C für eine Stunde

Steigern auf 124°C bei 45°C Stunde

Verbleiben bei 124°C für 48 Stunden

Aus

**[0051]** Diese Polymerisation ist eine thermische Härtung unter Verwendung von AZBN (oder AIBN, Vazo 64,

usw.). Die Linsen wurden nach Polymerisation hydratisiert.

**[0052]** Die UV/V-Spektren wurden unter Verwendung eines Perkin-Elmer-Spektrophotometers, ausgestattet mit einem integrierenden Kugeldetektor, laufen lassen. Die Prozent Durchlässigkeiten der verschiedenen Linsenformulierungen wurden über den UVA- und UVB-Bereich gemittelt und in Kategorien gemäß der UV-Monomerzusammensetzung, wie nachstehend gezeigt, aufgelistet.

#### UV-Durchlässigkeitsvergleich

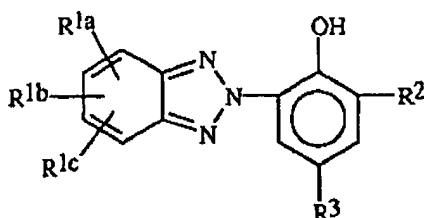
Beispiel	UV-Monomer(e) (Trockengewichtsbasis)	Durchschnitt %T (280-315 nm)	Durchschnitt %T (316-380 nm)
9a	1 % BP	1,6	26,7
9b	1,5 % BZT	4,7	7,7
9c	1 % BP & 1,5 % BZT	0,1	0,25

**[0053]** Die vorstehenden Daten zeigen in einer deutlichen Weise den Vorteil, der vom Kombinieren von UV-Blockierungsmitteln abgeleitet ist. Neben dem vorhersagbaren „Abdecken von Löchern“ im UV-Spektrum wird beobachtet, dass eine verstärkte Verminderung in Prozent Durchlässigkeit, stärker als erwartet werden könnte, erhalten wird.

**[0054]** Die Erfindung wurde mit Bezug auf spezielle Ausführungsformen beschrieben, die nur als Beispiel bereitgestellt werden und nicht als den Umfang der Erfindung, wie durch die beigefügten Ansprüche definiert, begrenzend aufzufassen sind.

#### Patentansprüche

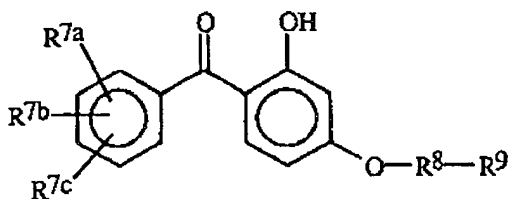
1. Kontaktlinse, umfassend ein Hydrogelpolymer, gebildet durch Polymerisieren von einem oder mehreren Monomeren, die zur Verwendung bei der Herstellung solcher Linsen geeignet sind und Einarbeiten wirksamer Mengen eines ersten Ultraviolettabsorptionsmittels und eines zweiten Ultraviolettabsorptionsmittels, wobei das erste UV-Absorptionsmittel eine durch die Formel:



wiedergegebene Benzotriazolerverbindung darstellt, worin  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$  und  $R^{1c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^2$  Wasserstoff oder Niederalkyl, Aryl oder substituiertes Aryl darstellt;  $R^3$   $R^4$ - $R^5$ - $R^6$  darstellt, worin  $R^4$  Sauerstoff darstellt oder nicht vorliegt,  $R^5$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus  $-(CH_2)_nO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_nOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt;

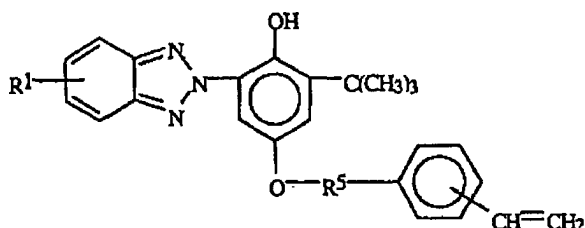
$R^6$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $n$  2 oder 3 ist;

und worin das zweite UV-Absorptionsmittel ein substituiertes 2-Hydroxy-benzophenon gemäß der Formel darstellt:



worin  $R^{7a}$ ,  $R^{7b}$  und  $R^{7c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^8$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus Alkylen,  $-(CH_2)_mO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_mOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt; und  $R^9$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $m$  2 oder 3 ist.

2. Linse nach Anspruch 1, worin das erste UV-Absorptionsmittel eine durch die Formel:



wiedergegebene Benzotriazolverbindung darstellt, worin  $R^1$  Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellt; und  $R^5$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus  $-(CH_2)_nO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_nOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt; und  $n$  2 oder 3 ist.

3. Linse nach Anspruch 2, worin  $R^1$  Methoxy darstellt.

4. Linse nach Anspruch 2, worin  $R^5$   $-(CH_2)_nOCH_2-$  darstellt.

5. Linse nach Anspruch 4, worin  $n$  3 ist.

6. Linse nach Anspruch 1, worin das zweite UV-Absorptionsmittel 2-Hydroxy-4-acryloxyethoxy-benzophenon oder 2-Hydroxy-4-methacryloxy-benzophenon ist.

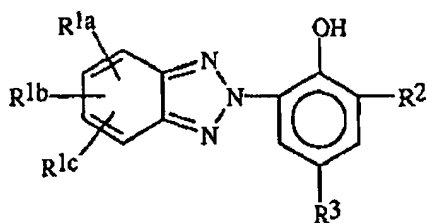
7. Linse nach Anspruch 1, worin im UVA-Bereich die mittlere UV-Durchlässigkeit weniger als 1,0 Prozent ist.

8. Linse nach Anspruch 1, worin das erste UV-Absorptionsmittel und das zweite UV-Absorptionsmittel in einem Verhältnis zwischen etwa 3:1 und 1:3 auf das Gewicht vorliegen.

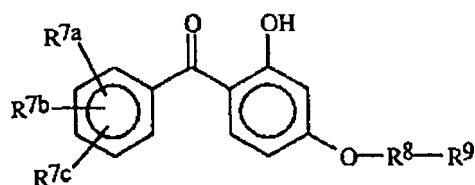
9. Linse nach Anspruch 1, worin die Gesamtmenge an vorliegenden UV-Absorptionsmitteln zwischen etwa 1,0 und etwa 2,0 Prozent auf das Trockengewicht des Linsenmaterials liegt.

10. Linse nach Anspruch 1, worin die Menge des ersten vorliegenden UV-Absorptionsmittels weniger als 0,4 Prozent auf das Trockengewicht des Linsenmaterials ist, sodass jegliche beobachtbare gelbliche Tönung minimiert wird.

11. UV-absorbierendes, transparentes Hydrogelpolymer mit darin copolymerisiert mindestens zwei UV-absorbierenden Verbindungen, worin das erste UV-Absorptionsmittel eine durch die Formel:

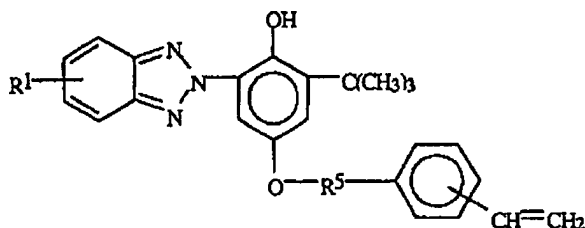


wiedergegebene Benzotriazolverbindung darstellt, worin  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$  und  $R^{1c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^2$  Wasserstoff oder Niederalkyl, Aryl oder substituiertes Aryl darstellt;  $R^3$   $R^4$ - $R^5$ - $R^6$  darstellt, worin  $R^4$  Sauerstoff darstellt oder nicht vorliegt,  $R^5$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus  $-(CH_2)_nO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_nOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt;  $R^6$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $n$  2 oder 3 ist; und worin das zweite UV-Absorptionsmittel ein substituiertes 2-Hydroxy-benzophenon gemäß der Formel darstellt:



worin  $R^{7a}$ ,  $R^{7b}$  und  $R^{7c}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellen;  $R^8$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus Alkylen,  $-(CH_2)_mO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_mOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt; und  $R^9$  Acrylat, Methacrylat, Styrol oder Vinyl darstellt; und  $m$  2 oder 3 ist.

12. Polymer nach Anspruch 11, worin das erste UV-Absorptionsmittel eine durch die Formel:



wiedergegebene Benzotriazolverbindung darstellt, worin  $R^1$  Wasserstoff, Halogen, gerad- oder verzweigt-kettige  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxygruppe, Aryl oder substituiertes Aryl darstellt; und  $R^5$  eine Bindungsgruppe, ausgewählt aus  $-(CH_2)_nO-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2O-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)O-$ ,  $-(CH_2)_nOCH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2OCH_2-$  oder  $-CH_2CH(CH_3)OCH_2-$  Gruppe, darstellt oder nicht vorliegt; und  $n$  2 oder 3 ist.

13. Polymer nach Anspruch 12, worin  $R^1$  Methoxy darstellt.

14. Polymer nach Anspruch 12, worin  $R^5$   $-(CH_2)_nOCH_2-$  darstellt.

15. Polymer nach Anspruch 14, worin  $n$  3 ist.

16. Polymer nach Anspruch 11, worin das zweite UV-Absorptionsmittel 2-Hydroxy-4-acryloxyethoxy-benzophenon oder 2-Hydroxy-4-methacryloxy-benzophenon ist.

17. Polymer nach einem der Ansprüche 11 bis 16, wobei die Linse im UVA-Bereich eine mittlere UV-Durchlässigkeit von weniger als 10 Prozent und im UVB-Bereich eine mittlere UV-Durchlässigkeit von weniger als 1,0 Prozent aufweist.

18. Polymer nach Anspruch 17, wobei im UVA-Bereich die mittlere UV-Durchlässigkeit weniger als 1,0 Prozent ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

