



(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 I483971 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：099131091

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08G77/442 (2006.01)

C08G77/44 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

G02C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/15 美國

61/242,405

(71)申請人：諾華公司 (瑞士) NOVARTIS AG (CH)

瑞士

(72)發明人：多明史柯 安潔莉卡 瑪利亞 DOMSCHKE, ANGELIKA MARIA (US)；荷蘭 特洛伊 佛農 HOLLAND, TROY VERNON (US)；圖瑞克 理查 查爾斯 TUREK, RICHARD CHARLES (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 6218463B1

US 20080231798A1

審查人員：陳彥彤

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 71 頁

(54)名稱

適於製造吸收紫外光之隱形眼鏡之預聚合物

PREPOLYMERS SUITABLE FOR MAKING ULTRA-VIOLET ABSORBING CONTACT LENSES

(57)摘要

本發明提供一類可光化交聯之含有聚矽氧的預聚合物，其包含(1)烯系不飽和基團及(2)吸收 UV 之聚合單元、潛伏吸收 UV 之聚合單元及/或雙光功能聚合單元。本發明之預聚合物可用於製備能夠吸收 UV/可見光輻射之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。本發明亦係關於由本發明之預聚合物製造之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，及以節省成本之方式且與初始鏡片設計具有高度一致性及高保真度來製造隱形眼鏡的方法。

The invention provides a class of actinically-crosslinkable silicone-containing prepolymers which comprise (1) ethylenically-unsaturated groups and (2) UV-absorbing polymeric units, latent UV-absorbing polymeric units, and/or dual photo-functional polymeric units. The prepolymer of the invention can be used to prepare silicone hydrogel contact lenses capable of absorbing UV/visible radiation. The present invention is also related to silicone hydrogel contact lenses made from a prepolymer of the invention and methods for making the contact lenses in a cost-effective way and with high consistency and high fidelity to the original lens design.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

99131091

C08G 77/442 (2006.01)

※ 申請日：

99. 9. 14

※IPC 分類：

77/44 (2006.01)

C08G; G02B

G02B 1/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G02C 7/64 (2006.01)

適於製造吸收紫外光之隱形眼鏡之預聚合物

PREPOLYMERS SUITABLE FOR MAKING ULTRA-VIOLET
ABSORBING CONTACT LENSES

二、中文發明摘要：

本發明提供一類可光化交聯之含有聚矽氧的預聚合物，其包含(1)烯系不飽和基團及(2)吸收UV之聚合單元、潛伏吸收UV之聚合單元及/或雙光功能聚合單元。本發明之預聚合物可用於製備能夠吸收UV/可見光輻射之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。本發明亦係關於由本發明之預聚合物製造之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，及以節省成本之方式且與初始鏡片設計具有高度一致性及高保真度來製造隱形眼鏡的方法。

三、英文發明摘要：

The invention provides a class of actinically-crosslinkable silicone-containing prepolymers which comprise (1) ethylenically-unsaturated groups and (2) UV-absorbing polymeric units, latent UV-absorbing polymeric units, and/or dual photo-functional polymeric units. The prepolymer of the invention can be used to prepare silicone hydrogel contact lenses capable of absorbing UV/visible radiation. The present invention is also related to silicone hydrogel contact lenses made from a prepolymer of the invention and methods for making the contact lenses in a cost-effective way and with high consistency and high fidelity to the original lens design.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一類含有吸收紫外光(UV)之部分的含有聚矽氧之預聚合物，及其製造方法。此外，本發明係關於由此類含有聚矽氧之預聚合物製造之吸收UV之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。

【先前技術】

大部分市售聚矽氧水凝膠隱形眼鏡係根據習知鑄塑成形技術製造，該技術包括在有或無大分子單體存在下使用拋棄式塑膠模及單體混合物。然而，因為在塑膠模射出成形期間，由於生產過程中之波動(溫度、壓力、材料特性)會導致模具尺寸波動，及亦因為所得模具在射出成形後可能發生不均勻收縮，所以拋棄式塑膠模固有地具有不可避免之尺寸變化。模具之此等尺寸變化可能導致欲製造之隱形眼鏡的參數(峰值折射率、直徑、基弧(basic curve)、中央厚度等)波動且在重複複雜鏡片設計時導致低保真度。

可藉由使用如美國專利第5,508,317號、第5,789,464號、第5,849,810號及第6,800,225號(其以全文引用的方式併入本文中)中所說明之所謂Lightstream TechnologyTM(CIBA Vision)來克服習知鑄塑成形技術中遭遇之該等缺陷。Lightstream TechnologyTM涉及(1)形成鏡片之組合物，其通常為一或多種實質上經純化的具有烯系不飽和基團之預聚合物的溶液，且其一般實質上不含小分子量之單體及交聯劑，(2)以高精度製造之可再用模具，及(3)在光化輻射

(例如 UV)之空間限制下固化。因為使用可再用高精度模具，所以根據 Lightstream TechnologyTM製造之鏡片可與初始鏡片設計具有高一致性及高保真度。此外，由於短固化時間及高產品收得率，因此可以相對較低之成本製造具有高品質之隱形眼鏡。

然而，不存在適於根據 Lightstream TechnologyTM製造吸收 UV 之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的可光化交聯之含有矽氧烷之預聚合物。因此，對該等預聚合物仍存在需要。

【發明內容】

在一態樣中，本發明提供可光化交聯之預聚合物，其能夠交聯形成吸收或阻斷 UV 之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。本發明之預聚合物包含：在預聚合物之分支共聚物鏈中，(1) 衍生自至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑的交聯聚矽氧烷聚合單元；(2) 衍生自一或多種親水性乙烯系單體之親水性聚合單元；(3) 吸收 UV 之聚合單元、潛伏吸收 UV 之聚合單元或雙光功能聚合單元，其中吸收 UV 之聚合單元衍生自可聚合 UV 吸收劑，其中潛伏吸收 UV 之聚合單元衍生自可聚合潛伏 UV 吸收劑，其中雙光功能聚合單元衍生自具有光引發部分及吸收 UV 之部分或潛伏吸收 UV 之部分的可聚合化合物；(4) 視情況存在之衍生自一或多種含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體的懸掛聚矽氧烷聚合單元，其中該等懸掛聚矽氧烷單元不含烯系不飽和基團；及(5) 視情況存在之衍生自至少一種含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷聚合單元，其中該預聚合物包含三個或三

個以上烯系不飽和基團且可溶於溶劑中形成溶液，且能夠在無一或多種單體存在下光化交聯形成聚矽氧水凝膠材料。

在另一態樣中，本發明提供由形成鏡片之材料製造的吸收UV之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，該形成鏡片之材料包括本發明之可光化交聯之預聚合物。

在另一態樣中，本發明提供由本發明之可光化交聯之預聚合物製造吸收UV之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之方法。

本發明亦提供製備本發明之可光化交聯之預聚合物的方法。

【實施方式】

除非另外定義，否則本文所用之所有技術及科學術語具有與一般熟習本發明所屬領域技術者通常所理解之含義相同的含義。一般而言，本文中所使用之命名法及實驗室程序為此項技術中所熟知且通常所使用者。此等程序使用習知方法，諸如此項技術中及各種一般參考文獻中所提供之彼等方法。在術語以單數形式提供之情形下，發明者亦預期彼術語之複數形式。本文中所使用之命名法及下文所述之實驗室程序為此項技術中所熟知且通常所使用的彼等命名法及程序。

「水凝膠」或「水凝膠材料」係指在充分水合時可吸收至少10重量%之水的聚合材料。

「聚矽氧水凝膠」係指藉由使包含至少一種含有聚矽氧之乙烯系單體或至少一種含有聚矽氧之乙烯系大分子單體

或至少一種可交聯之含有聚矽氧的預聚合物的可聚合組合物共聚獲得之含有聚矽氧之水凝膠。

如本文所用，「乙烯系單體」係指具有一個唯一烯系不飽和基團且可光化聚合或熱聚合之單體。

術語「烯性不飽和基團」或「烯系不飽和基團」以廣義用於本文中且欲涵蓋任何含有 $>C=C<$ 基團之基團。例示性烯系不飽和基團包括(但不限於)(甲基)丙烯醯基($-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH=CH_2$)及/或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$)、烯丙基、乙烯基($-\overset{|}{C}=CH_2$)、苯乙烯基或其他含有 $C=C$ 之基團。

如本文所用，關於可聚合組合物、預聚合物或材料之固化、交聯或聚合的「光化」意謂固化(例如交聯及/或聚合)藉由光化照射(諸如UV/可見光照射、電離輻射(例如 γ 射線或X射線照射)、微波照射及其類似照射)進行。熟習此項技術者熟知熱固化或光化固化方法。

如本文所用，術語「流體」表示能夠如液體般流動之材料。

「親水性乙烯系單體」係指可聚合形成水溶性聚合物或可吸收至少10重量%水之乙烯系單體。

如本文所用，「疏水性乙烯系單體」係指聚合形成不溶於水之聚合物且可吸收少於10重量%水的乙烯系單體。

「乙烯系大分子單體」或「大分子單體」係指可光化聚合且包含一或多個烯系不飽和基團之大分子單體。中高分子量通常意謂大於700道爾頓(Dalton)之平均分子量。

「預聚合物」係指起始聚合物，該起始聚合物含有一或

多個烯系不飽和基團且可光化固化(例如交聯)獲得分子量遠高於起始聚合物之分子量的交聯聚合物。

「含有聚矽氧之預聚合物」係指含有聚矽氧且可光化交聯獲得分子量遠高於起始聚合物之分子量的交聯聚合物之預聚合物。

除非另外特別指出或除非測試條件另外指示，否則如本文所用，聚合材料(包括單體或大分子單體材料)之「分子量」係指重量平均分子量。

「聚合物」意謂藉由聚合一或多種單體形成之材料。

如本文所用，關於共聚物或化合物之術語「烯系官能化」欲描述一或多個可光化交聯之基團根據偶合製程經共聚物或化合物之側位或末端官能基共價連接至共聚物或化合物。

如本文所用，術語「多個」係指三個或三個以上。

「光化輻射之空間限制」係指藉由例如遮罩或篩網或其組合引導呈射線形式之能量輻射使其以空間受限之方式照射在具有輪廓分明之周邊邊界的區域上之行為或過程。UV/可見光輻射之空間限制係藉由使用具有輻射(例如UV)可穿透區域、圍繞輻射可穿透區域之輻射(例如UV)不可穿透區域、及作為輻射不可穿透區域與輻射可穿透區域之間邊界的突出輪廓(projection contour)之遮罩或篩網獲得，如美國專利第6,800,225號(圖1-11)、及第6,627,124號(圖1-9)、第7,384,590號(圖1-6)、及第7,387,759號(圖1-6)之圖式中圖解說明，其均以全文引用的方式併入本文中。遮罩

或篩網使得空間上投射截面輪廓由遮罩或篩網之突出輪廓界定之輻射(例如UV/可見光輻射)束。投射之輻射(例如UV/可見光輻射)束限制輻射(例如UV/可見光輻射)照射在位於自模具之第一模製表面至第二模製表面的投射束路徑中的形成鏡片之材料上。所得隱形眼鏡包含由第一模製表面界定之前部表面、由第二模製表面界定之相對後部表面、及由投射之UV/可見光束的截面輪廓(亦即輻射之空間限制)界定之鏡片邊緣。用於交聯之輻射為輻射能量，尤其為UV/可見光輻射、 γ 輻射、電子輻射或熱輻射，輻射能量較佳呈實質上平行束之形式，以便一方面達成良好限制且另一方面達成對能量之有效使用。

在習知鑄塑製程中，模具之第一及第二模製表面彼此壓靠，形成界定所得隱形眼鏡邊緣之圓周接觸線。因為模製表面緊密接觸會破壞模製表面的光學品質，所以模具不能再使用。相比之下，在Lightstream TechnologyTM中，所得隱形眼鏡之邊緣並非藉由使模具之模製表面接觸界定，而是由輻射之空間限制界定。在模具的模製表面之間不發生任何接觸的情形下，可重複使用模具以高再現性製造高品質隱形眼鏡。

關於鏡片之「能見性調色」意謂對鏡片染色(或著色)以使使用者能夠輕易地在鏡片儲存、消毒或清潔容器內之澄清溶液中定位鏡片。此項技術中熟知可使用染料及/或顏料對鏡片進行能見性調色。

「染料」意謂可溶於溶劑或形成鏡片之流體材料中且用

於賦予顏色之物質。染料通常為半透明的且吸收但不散射光。

「顏料」意謂懸浮於液體(例如形成鏡片之流體材料)中之粉末狀物質，該粉末狀物質不溶於該液體中。

如本文所用，「抗微生物劑」係指能夠減少或消除或抑制微生物生長之化學品(如彼術語於此項技術中已知)。抗微生物劑之較佳實例包括(但不限於)銀鹽、銀錯合物、銀奈米粒子、含有銀之沸石、及其類似物。

「銀奈米粒子」係指基本上由銀金屬製造且尺寸小於1 μm 的粒子。

如熟習此項技術者所理解，「可聚合UV吸收劑」係指包含烯系不飽和基團及可吸收或篩出200 nm至400 nm範圍中之UV/可見光輻射的吸收UV之部分的化合物。

「可聚合潛伏UV吸收劑」係指包含烯系不飽和基團及吸收UV之部分的化合物，該吸收UV之部分已由不穩定官能基保護從而使200 nm至400 nm波長區之UV/可見光輻射吸收為未經不穩定官能基保護之吸收UV之部分的約50%或50%以下，較佳70%或70%以下，更佳約90%或90%以下。

術語「不穩定官能基」意謂保護性官能基，其可藉由任何化學方式自保護性官能基保護之另一官能基移除(裂解)。

材料之固有「透氧性」(Dk)為氧通過材料之速率。根據本發明，關於隱形眼鏡之術語「透氧性(Dk)」意謂對具有根據已知方法量測區域之平均厚度的樣品(膜或鏡片)量測

的表觀透氧性。透氧性適宜以單位 barrer 表示，其中「barrer」定義為 $[(\text{cm}^3 \text{ 氧})(\text{mm})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-10}$ 。

鏡片或材料之「氧透過率」(Dk/t)為氧通過所量測區域之平均厚度為 t [單位為 mm]之特定鏡片或材料的速率。氧透過率適宜以單位 barrer/mm 表示，其中「barrer/mm」定義為 $[(\text{cm}^3 \text{ 氧})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-9}$ 。

鏡片之「離子穿透性」與 Ionoflux 擴散係數相關。藉由應用如下之 Fick 定律測定 Ionoflux 擴散係數 D (單位為 $[\text{mm}^2/\text{min}]$)：

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

其中 n' =離子傳輸速率 $[\text{mol}/\text{min}]$ ； A =暴露之鏡片面積 $[\text{mm}^2]$ ； dc =濃度差 $[\text{mol}/\text{L}]$ ； dx =鏡片厚度 $[\text{mm}]$ 。

一般而言，本發明係針對一類可光化交聯之含有聚矽氧的預聚合物，其具有吸收 UV 之聚合單元、潛伏吸收 UV 之聚合單元、或雙光引發及潛伏吸收 UV 之聚合單元。該等預聚合物可用於製備具有 UV 吸收特性之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，尤其根據 Lightstream TechnologyTM(CIBA Vision)製備。

存在若干與使用本發明之預聚合物製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡有關的潛在獨特特徵。首先，本發明之預聚合物可在以秒計之時間量程內光化固化產生隱形眼鏡，而無較大輻射強度梯度引起之內應力或所引起之內應力最小。強度梯度為用於固化之光為鏡片調配物所吸收之量。因此，本

發明之預聚合物可充分利用Lightstream Technology™提供之優勢以相對較低之成本及與初始鏡片設計的高一致性及高保真度製造聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。其次，使用本發明之預聚合物製造吸收UV之隱形眼鏡可確保所製造鏡片的可再現UV吸收特性，因為吸收UV之部分共價連接至無法自鏡片浸出的高分子量預聚合物之主鏈。

在一態樣中，本發明提供可光化交聯之預聚合物，其能夠交聯形成吸收或阻斷UV之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡。本發明之預聚合物包含：在預聚合物之分支共聚物鏈中，(1)衍生自至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑的交聯聚矽氧烷聚合單元；(2)衍生自一或多種親水性乙烯系單體之親水性聚合單元；(3)吸收UV之聚合單元、潛伏吸收UV之聚合單元或雙光功能聚合單元，其中吸收UV之聚合單元衍生自可聚合UV吸收劑，其中潛伏吸收UV之聚合單元衍生自可聚合潛伏UV吸收劑，其中雙光功能聚合單元衍生自具有光引發部分及吸收UV之部分或潛伏吸收UV之部分的可聚合化合物；(4)視情況存在之衍生自一或多種含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體的懸掛聚矽氧烷聚合單元，其中該等懸掛聚矽氧烷單元不含烯系不飽和基團；及(5)視情況存在之衍生自至少一種含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷聚合單元，其中該預聚合物包含一或多個烯系不飽和基團且可溶於溶劑中形成溶液，且能夠在無一或多種單體存在下光化交聯形成聚矽氧水凝膠材料。

關於聚合單元之術語「衍生」意謂聚合單元在涉及烯系

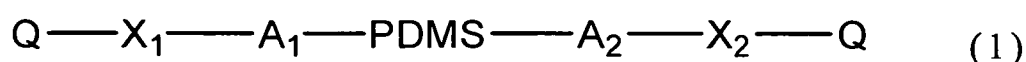
不飽和基團之自由基共聚反應中由乙烯系單體或交聯劑(亦即具有兩個或兩個以上烯系不飽和基團之化合物或大分子單體或聚合物)獲得且成為聚合物之結構部分。

「聚矽氧烷交聯劑」係指含有至少兩個烯系不飽和基團及一個 $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ R_2 \end{array} \right]_n$ 二價基團的化合物或聚合物，其中 R_1 與 R_2 獨立為單價 C_1 - C_{10} 烷基、單價 C_1 - C_{10} 胺基烷基、單價 C_1 - C_{10} 羥基烷基、 C_1 - C_{10} 醚、 C_1 - C_{10} 氟烷基、 C_1 - C_{10} 氟醚或 C_6 - C_{18} 芳基、三甲基矽烷氧基、 $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OR}_3$ ，其中 alk 為 C_1 - C_6 伸烷基二價基團， R_3 為氫或 C_1 - C_6 烷基，且 m 為 1 至 10 之整數； n 為 2 至 800 之整數。

本發明可使用任何適合聚矽氧烷交聯劑。該等聚矽氧烷交聯劑之實例為各種分子量之二甲基丙烯酸化或二丙烯酸化聚二甲基矽氧烷；碳酸乙烯酯封端之聚二甲基矽氧烷；胺基甲酸乙烯酯封端之聚二甲基矽氧烷；各種分子量之乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷；甲基丙烯醯胺封端之聚二甲基矽氧烷；丙烯醯胺封端之聚二甲基矽氧烷；丙烯酸酯基封端之聚二甲基矽氧烷；甲基丙烯酸酯基封端之聚二甲基矽氧烷；雙-3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基丙基聚二甲基矽氧烷；N,N,N',N'-肆(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙基)- α,ω -雙-3-胺基丙基-聚二甲基矽氧烷；聚矽氧烷基烷基(甲基)丙烯酸單體；選自由以下組成之群的含有矽氧烷之大分子單體：US 5,760,100(以全文引用的方式併入本文中)中所述之大分子單體A、大分子單體B、大分子單體C及大

分子單體D；甲基丙烯酸縮水甘油酯與胺基官能性聚二甲基矽氧烷之反應產物；羥基官能化之含有矽氧烷的乙烯系單體或大分子單體；含有聚矽氧烷之大分子單體，揭示於美國專利第4,136,250號、第4,153,641號、第4,182,822號、第4,189,546號、第4,343,927號、第4,254,248號、第4,355,147號、第4,276,402號、第4,327,203號、第4,341,889號、第4,486,577號、第4,543,398號、第4,605,712號、第4,661,575號、第4,684,538號、第4,703,097號、第4,833,218號、第4,837,289號、第4,954,586號、第4,954,587號、第5,010,141號、第5,034,461號、第5,070,170號、第5,079,319號、第5,039,761號、第5,346,946號、第5,358,995號、第5,387,632號、第5,416,132號、第5,451,617號、第5,486,579號、第5,962,548號、第5,981,675號、第6,039,913號及第6,762,264號(以全文引用的方式併入本文中)中；含有聚矽氧烷之大分子單體，揭示於美國專利第4,259,467號、第4,260,725號及第4,261,875號(以全文引用的方式併入本文中)中。亦可使用由聚二甲基矽氧烷與聚氧化烯組成之二嵌段及三嵌段大分子單體。舉例而言，可使用甲基丙烯酸酯末端封端之聚氧化乙烯-嵌段-聚二甲基矽氧烷-嵌段-聚氧化乙烯提高透氧性。

在較佳實施例中，聚矽氧烷交聯劑由式(1)定義：

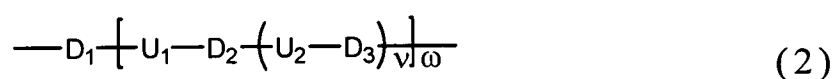


其中

A_1 與 A_2 彼此獨立為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基二價基團；
 $-(alk'-O)_q alk-$ 二價基團，其中 q 為1至5之整數且 alk 與 alk' 彼此獨立為 C_1 - C_6 伸烷基二價基團；或 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 二價基團，其中 R'_1 與 R'_2 彼此獨立為直接鍵、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 伸烷基二價基團、或如上文所定義之 $-(alk'-O)_q alk-$ 二價基團， X_4 與 X_5 彼此獨立為選自由以下組成之群的鍵： $-O-$ 、 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\overset{R'}{\parallel}}N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}C-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}C-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}C-\overset{R'}{N}-$ 、 $-O-\overset{O}{\parallel}C-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}C-O-$ 、 $-O-\overset{O}{\parallel}C-$ 及 $-\overset{O}{\parallel}C-O-$ ，其中 R' 為H或 C_1 - C_8 烷基， E 為具有至多40個碳原子的烷基雙基、環烷基雙基、烷基環烷基雙基、烷基芳基雙基或芳基雙基；

X_1 與 X_2 彼此獨立為選自由以下組成之群的鍵：直接鍵、 $-O-$ 、 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\overset{R'}{\parallel}}N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}C-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{\parallel}C-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}C-\overset{R'}{N}-$ 、 $-O-\overset{O}{\parallel}C-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{\parallel}C-O-$ 、 $-O-\overset{O}{\parallel}C-$ 及 $-\overset{O}{\parallel}C-O-$ ，其中 R' 為H或 C_1 - C_8 烷基；

PDMS為式(2)之聚矽氧烷二價基團



其中 v 為0或1， ω 為0至5之整數， U_1 與 U_2 彼此獨立表示如上文定義之 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 二價基團或如上文定義之 $-(alk'-O)_q alk-$ 二價基團， D_1 、 D_2 與 D_3 彼此獨立為選自由以下組成之群的二價基團： $-(CH_2CH_2O)_t-CH_2CH_2-$ ，其中 t 為3至40之整數； $-CF_2-(OCF_2)_a-(OCF_2CF_2)_b-OCF_2-$ ，其中 a 與 b 彼此獨立為0至10之整數，其限制條件為 $a+b$ 為10至30範圍

• •



自商業來源獲得或藉由使用烯系官能化乙烯系單體(亦即具有羥基、胺基(一級或二級)、羧基、環氧基、氮丙啶、吡內酯、異氰酸酯或酸氯化物之乙烯系單體)在有或無偶合劑存在下根據熟習此項技術者熟知之偶合反應(或下文所述之彼等程序)使市售雙官能聚矽氧烷(亦即具有兩個末端，第一反應性官能基選自由以下組成之群：一級胺基、二級胺基、羥基、羧基、環氧基、異氰酸酯基、酸酐基、及其組合)烯系官能化來製備。

烯系官能化乙烯系單體之實例包括(但不限於)(甲基)丙烯酸 C_2 至 C_6 羥基烷酯、 C_2 至 C_6 羥基烷基(甲基)丙烯醯胺、烯丙醇、烯丙胺、(甲基)丙烯酸胺基- C_2 - C_6 烷酯、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_6 烷基胺基- C_2 - C_6 烷酯、乙烯胺、胺基- C_2 - C_6 烷基(甲基)丙烯醯胺、 C_1 - C_6 烷基胺基- C_2 - C_6 烷基(甲基)丙烯醯胺、丙烯酸、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸(例如甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸)、*N*-[參(羥基甲基)-甲基]丙烯醯胺、*N,N*-2-丙烯醯胺基乙醇酸、 β 甲基-丙烯酸(丁烯酸)、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯醯氧基丙酸、山梨酸、當歸酸、肉桂酸、1-羧基-4-苯基丁二烯-1,3、衣康酸、檸康酸、甲基反丁烯二酸、戊烯二酸、烏頭酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、(甲基)丙烯酸氮丙啶基 C_1 - C_{12} 烷酯(例如(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(1-氮丙啶基)丙酯、(甲基)丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸6-(1-氮丙啶基)己酯或(甲基)丙烯酸8-(1-氮丙啶基)辛酯)、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、乙烯基縮水甘油醚、烯丙

基縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸鹵基(-COX, X=Cl、Br或I)、(甲基)丙烯酸C₁至C₆異氰酸基烷酯、含有吡內酯之乙烯系單體(例如2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-十二烷基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-伸戊基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-伸丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-壬基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苯甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-伸戊基-1,3-噁唑啉-5-酮、及2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-6-酮, 其中2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(VDMO)及2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(IPDMO)為較佳含有吡內酯之乙烯系單體)、及其組合。

較佳式(1)之含有聚矽氧烷之乙烯系大分子單體(其中 ω 為0)包括(但不限於)二-3-甲基丙烯醯氧基丙基封端之聚二甲基矽氧烷; 二乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷; 烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群: (甲基)丙烯酸異氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、乙烯基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸氯化物、(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(1-氮丙啶基)丙酯、

(甲基)丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸6-(1-氮丙啶基)己酯、(甲基)丙烯酸8-(1-氮丙啶基)辛酯、2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉5-酮、及其組合)與二-(羥基乙氧基丙基)-、二-羥基(聚氧乙烯)丙基-、二-(胺基丙基)-、二-乙基胺基丙基-或二-羧基丙基-封端之聚二甲基矽氧烷之偶合產物；烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群：烯丙胺、(甲基)丙烯酸胺基-C₂-C₆烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷基酯、乙烯胺、胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、及其組合物)與二-羧基丙基封端之聚二甲基矽氧烷在作為偶合劑之碳化二亞胺存在下的偶合產物；烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸、2-丙烯醯胺基乙醇酸、及其組合)與二-胺基丙基-或二-乙基胺基丙基-封端之聚二甲基矽氧烷在作為偶合劑之碳化二亞胺存在下的偶合產物、烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸C₂-C₄羥基烷基酯、C₂-C₄羥基烷基(甲基)丙烯醯胺、烯丙醇、烯丙胺、(甲基)丙烯酸胺基-C₂-C₆烷基酯、(甲基)丙烯酸C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷基酯、乙烯胺、胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸、及其組合)與二-(羥基乙氧基丙基)-、二-(胺基丙基)-或二-乙基胺基丙基-封端之聚二甲基矽氧烷經二-環氧基化合物(例如1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、甘

油二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、二乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、二丙二醇二縮水甘油醚、或其組合)或二異氰酸酯(例如異佛爾酮二異氰酸酯、六甲基-1,6-二異氰酸酯、或4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯)之偶合產物。

式(1)之含有聚矽氧烷之乙烯系大分子單體(其中 ω 為1至5之整數(ω 及 ν 較佳為整數1))可根據任何已知程序製備,例如美國專利第4,136,250號、第4,486,577號、第4,605,712號、第5,034,461號、第5,416,132號及第5,760,100號(以全文引用的方式併入本文中)中所述之彼等程序。較佳地,在式(1)中, ω 與 ν 為整數1; D_1 、 D_2 與 D_3 彼此獨立為式(3)之二價基團,其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 為甲基, m 與 p 彼此獨立為2至698之整數,且 $(m+p)$ 為5至700; U_1 與 U_2 彼此獨立表示 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 二價基團,其中 X_4 與 X_5 彼此獨立為 $\begin{smallmatrix} \text{O} & \text{R}' \\ \parallel & | \\ -\text{C} & -\text{N}- \end{smallmatrix}$ 或 $\begin{smallmatrix} \text{R}' & \text{O} \\ | & \parallel \\ -\text{N} & -\text{C}- \end{smallmatrix}$, R'_1 與 R'_2 彼此獨立為 $-(\text{alk}'-\text{O})_q-\text{alk}-$ 二價基團,其中 q 為1至5之整數,且 alk 與 alk' 彼此獨立為 C_1 - C_6 伸烷基二價基團,且 E 為具有至多40個碳原子的烷基雙基、環烷基雙基、烷基環烷基雙基、烷基芳基雙基、或芳基雙基; A_1 與 A_2 彼此獨立具有與上文一般針對式(1)定義相同之含義; Q 為式(4)之烯系不飽和基團,其中 Z_1 、 Z_2 、 A_5 、 q_1 、 q_2 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 係如上文所定義(一般針對式(4))。

本發明可使用幾乎任何親水性乙烯系單體。適合親水性乙烯系單體為(此並非為詳盡清單)(甲基)丙烯醯胺、二-烷

基(C_1 至 C_6)(甲基)丙烯醯胺、(C_1 至 C_6)烷基(甲基)丙烯醯胺、經羥基取代之低碳烷基(C_1 至 C_6)(甲基)丙烯醯胺、經羥基取代之(甲基)丙烯酸低碳烷基(C_1 至 C_6)酯、經羥基取代之低碳烷基乙烯醚、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、2-乙烯基噁唑啉、2-乙烯基-4,4'-二烷基噁唑啉-5-酮、2-及4-乙烯基吡啶、總共具有3至6個碳原子的烯性不飽和羧酸、胺基(低碳烷基)-(其中術語「胺基」亦包括四級銨)、單(低碳烷基胺基)(低碳烷基)及二(低碳烷基胺基)(低碳烷基)丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、烯丙醇、N-乙烯基烷基醯胺、N-乙烯基-N-烷基醯胺、及其類似單體。

較佳親水性乙烯系單體為N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺(DMMA)、2-丙烯醯胺基乙醇酸單水合物、3-丙烯醯基胺基-1-丙醇、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)、丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)、丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯(HPMA)、2-羥基丙基甲基丙烯酸三甲銨鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯(GMA)、N-乙烯基-2-吡咯啉酮(NVP)、烯丙醇、乙烯基吡啶、丙烯酸、重量平均分子量為200至1500之(甲基)丙烯酸 C_1 - C_4 烷氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、烯丙醇、N-乙烯基己內醯胺、及其混合物。

本發明可使用任何適合可聚合UV吸收劑。可聚合UV吸收劑較佳包含苯并三唑部分及/或二苯甲酮部分。較佳可聚合UV吸收劑之實例包括(但不限於)2-(2'-羥基-5'-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(2-羥基-5-乙烯基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-5-丙烯醯氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-3-甲基丙烯醯胺基甲基-5-第三辛基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺基苯基)-5-甲氧基苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基丙基-3'-第三丁基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基丙基苯基)-苯并三唑、2-羥基-4-丙烯醯氧基烷氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲基丙烯醯氧基烷氧基二苯甲酮、烯丙基-2-羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲基丙烯醯氧基二苯甲酮。

可聚合潛伏UV吸收劑可根據熟習此項技術者已知的任何已知方法由上文所述之可聚合UV吸收劑製備。舉例而言，苯并三唑部分或二苯甲酮部分可與保護不穩定基團反應將吸收UV之部分轉化成潛伏吸收UV之部分。

對於苯并三唑型UV吸收劑，苯并三唑部分之酚基之羥基可經保護性不穩定基團置換，使試劑基本上不吸收UV(亦即，保護基基本上轉換化合物之吸光特性，使得試劑在320至400 nm範圍內不強效吸光)。保護性不穩定基團之實例包括(但不限於)乙醯基、乙醯基烷基矽烷、烷基醚及烷基酯。在鏡片固化之後，此等保護基可根據任何已知

方法轉化回羥基，從而使鏡片吸收UV。舉例而言，可藉由將固化之鏡片浸泡於飽和碳酸氫鹽溶液中且加熱來移除保護性不穩定基團。

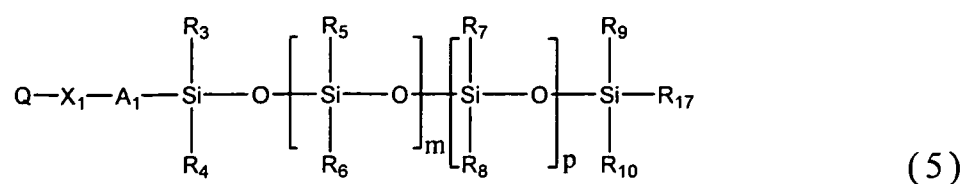
類似地，二苯甲酮部分之酚基的至少一個羥基可經一個上述保護性不穩定基團置換，形成潛伏吸收UV之部分。潛伏吸收UV之部分可藉由移除保護性不穩定基團轉化成吸收UV之部分。

具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合物較佳為2008年12月30日申請且標題為「Tri-Functional Compounds Useful in the Production of Ophthalmic Lenses」之共同擁有且同在申請中之美國專利申請案第61/141,265號(其以全文引用的方式併入本文中)中所述之一種三官能化合物。熟習此項技術者應知悉製備該等化合物之方法。

作為說明性實例，可如下製備三官能化合物。Irgacure 2959(4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮)可與丁二酸酐反應(在三乙胺/甲苯中回流)，獲得Irgacure 2959-單丁二酸酯。Norbloc(甲基丙烯酸2-{3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羥基苯基}乙酯)與所獲得之Irgacure 2959-單丁二酸酯在N,N-二環己基碳化二亞胺(DCC)及4-(二甲基胺基)吡啶(D-MAP)存在下反應獲得共軛Irgacure 2959-Norbloc。

在較佳實施例中，本發明之可光化交聯之預聚合物包含雙光引發及潛伏吸收UV之聚合單元。潛伏吸收UV之部分可藉由移除保護性不穩定基團轉化成吸收UV之部分。

根據本發明，單烯系官能化聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體由式(5)定義



其中

X_1 與 A_1 如上文式(1)中所定義；

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 m 及 p 如上文式(3)中所定義；

R_{17} 為單價 C_1 - C_{25} 烷基或 C_6 - C_{30} 芳基，其可雜有 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{19}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 或 $-\text{OCONR}_{19}-$ ，且可包含羥基、一級胺基、二級胺基或三級胺基、羧基或羧酸；且

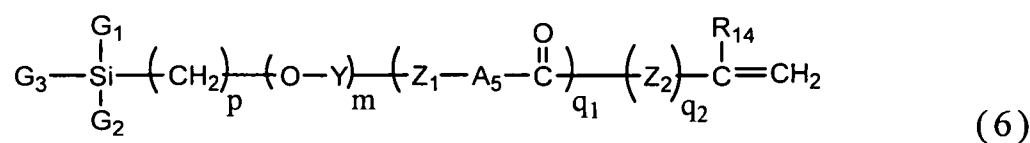
Q 為如上文定義之式(4)之烯系不飽和基團。

單烯系官能化聚矽氧烷可自商業來源獲得或在熟習此項技術者已知之偶合反應中藉由以具有與單官能化聚矽氧烷之末端官能基共反應之官能基的烯系官能化乙烯系單體(上文所述之彼等中任一者)使單官能化聚矽氧烷(亦即具有一個唯一末端官能基，諸如一級胺基或二級胺基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、環氧基、異氰酸酯基、酸酐等)烯系官能化而製備。適合單官能聚矽氧烷可購得，例如自Aldrich, ABCR GmbH & Co., Fluorochem或Gelest, Inc, Morrisville, PA購得。單烯系官能化聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體之較佳實例包括(但不限於)單-3-甲基丙烯醯氧基丙基封端、單丁基封端之聚二甲基矽氧烷；單乙烯基封端、單烷基封端

之聚二甲基矽氧烷；烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸異氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、乙烯基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸氯化物、(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(1-氮丙啶基)丙酯、(甲基)丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸6-(1-氮丙啶基)己酯、(甲基)丙烯酸8-(1-氮丙啶基)辛酯、2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、及其組合)與單-(羥基乙氧基丙基)-單-烷基-、單-(羥基(聚氧乙烯)丙基)-單-烷基-、單-(胺基丙基)-單-烷基-、單-(乙基(theyl)胺基丙基)-單-烷基-、或單-羧基丙基-封端之聚二甲基矽氧烷的偶合產物；烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群：烯丙胺、(甲基)丙烯酸胺基-C₂-C₆烷酯、(甲基)丙烯酸C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷酯、乙烯胺、胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、及其組合)與單-羧基丙基-單-烷基-封端之聚二甲基矽氧烷在作為偶合劑之碳化二亞胺存在下的偶合產物；烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸、2-丙烯醯胺基乙醇酸、及其組合)與單-胺基丙基-單-烷基-或單-乙基胺基丙基-單-烷基-封端之聚二甲基矽氧烷在作為偶合劑之碳化二亞胺存在下的偶合產物；烯系官能化乙烯系單體(選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸C₂-C₄羥基烷酯、C₂-C₄羥基烷基(甲基)丙烯醯胺、烯丙醇、烯丙胺、(甲基)丙烯

酸胺基-C₂-C₆烷酯、(甲基)丙烯酸C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷酯、乙烯胺、胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、C₁-C₆烷基胺基-C₂-C₆烷基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸、及其組合)與單-(羥基乙氧基丙基)-單-烷基-、單-(羥基(聚氧乙烯)丙基)-單-烷基-、單-(胺基丙基)-單-烷基-、或單-(乙基胺基丙基)-單-烷基-封端之聚二甲基矽氧烷經二-環氧基化合物(例如1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、二乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、二丙二醇二縮水甘油醚、或其組合)或二-異氰酸酯(例如異佛爾酮二異氰酸酯、六甲基-1,6-二異氰酸酯或4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯)之偶合產物。

根據本發明，含有矽氧烷之乙烯系單體較佳為式(6)之乙烯系單體



其中：R₁₄為H或CH₃；Z₁與Z₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、-(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂基團，其中d為1至10之整數、未經取代之伸苯基二價基團、經C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代之伸苯基二價基團或C₇-C₁₂伸芳烷基二價基團；A₅為-O-或 $\text{—}\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基；q₁與q₂彼此獨立為整數0或1；Y為C₁-C₆伸烷基二價基團或

含有一或多個羥基之 C_1 - C_6 伸烷基二價基團， m 為 0 至 5 之整數， p 為 1 至 6 之整數，且 G_1 、 G_2 與 G_3 彼此獨立為 C_1 - C_6 烷基、苯基、苯甲基或式 (7) 之基團



其中 B_1 、 B_2 與 B_3 彼此獨立為 C_1 - C_6 烷基、苯基或苯甲基；其限制條件為 G_1 、 G_2 與 G_3 中至少兩者為式 (7) 之基團。

式 (6) 之含有矽氧烷之乙烯系單體的實例包括 (但不限於) N-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(三甲基矽烷氧基)-矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基丙基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基丙基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(二甲基苯基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基苯基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-[參(二甲基乙基矽烷氧基)矽烷基丙基]丙烯醯胺、N-[參(二甲基乙基矽烷氧基)矽烷基丙基]甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基)丙基]丙基]丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基)丙基]丙基]丙烯醯胺；

基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺；N-(2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(參(三甲基矽烷氧基)矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺；3-甲基丙烯醯氧基丙基五甲基二矽氧烷、甲基丙烯酸參(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯(TRIS)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丙基參(三甲基矽烷氧基)矽烷、3-甲基丙烯醯氧基-2-(2-羥基乙氧基)-丙氧基)丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、胺基甲酸N-2-甲基丙烯醯氧基乙基-O-(甲基-雙-三甲基矽烷氧基-3-丙基)矽烷酯、碳酸3-(三甲基矽烷基)丙基乙烯酯、3-(乙氧基氧基羰基硫基)丙基-參(三甲基-矽烷氧基)矽烷、胺基甲酸3-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙基乙烯酯、胺基甲酸3-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙基烯丙酯、碳酸3-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙基乙烯酯、碳酸第三丁基二甲基-矽烷氧基乙基乙烯酯；碳酸三甲基矽烷基乙基乙烯酯、及碳酸三甲基矽烷基甲基乙烯酯)。最佳式(1)之含有矽氧烷之(甲基)丙烯醯胺單體為N-[參(三甲基矽烷氧基)

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

本發明之預聚合物可以兩步製程獲得。在第一步驟中，藉由使反應混合物共聚獲得具有側位或末端官能基之中間共聚物。在第二步驟中，使中間共聚物藉由根據熟習此項技術者已知的偶合反應與烯系官能化乙烯系單體反應而經烯系官能化。

中間共聚物之官能基較佳係選自由以下組成之群：羥基(-OH)、一級胺基(-NH₂)、二級胺基(-NHR)、羧基(-COOH)、環氧基、醛基(-CHO)、醯胺基(-CONH₂)、酸鹵基(-COX，X=Cl、Br或I)、異硫氰酸酯基、異氰酸酯基、鹵基(-X，X=Cl、Br或I)、酸酐基、及其組合。

根據本發明，用於製備中間共聚物之反應混合物包含：
(1)至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑；(2)一或多種親水性乙烯系單體；(3)可聚合UV吸收劑或可聚合潛伏UV吸收劑；(4)自由基引發劑；(5)視情況存在之一或多種含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體；及(6)視情況存在之衍生自至少一種含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷單元。

在一較佳實施例中，藉由使包含以下之反應組合物共聚獲得具有側位或末端官能基之中間共聚物：(1)至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑；(2)一或多種親水性乙烯系單體；(3)可聚合UV吸收劑、可聚合潛伏UV吸收劑、及/或具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合

物；(4)自由基引發劑；(5)視情況存在之一或多種含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體；及(6)視情況存在之衍生自至少一種含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷單元，其限制條件為組分(1)-(3)及(5)中至少一者另外包含至少一個官能基，烯系不飽和基團可藉由該官能基共價連接至所獲得之中間共聚物。

在可光化聚合之組合物中可使用任何已知的含有至少一個官能基之適合乙烯系單體來製備具有側位或末端官能基之中間共聚物。該等乙烯系單體之較佳實例包括甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、HEMA、HEA、甲基丙烯酸酐、N-羥基甲基丙烯酸醯胺(NHMA)、甲基丙烯酸2-溴乙酯、及乙烯基苯甲基氯。

應理解在可光化聚合之組合物中可使用親水性乙烯系單體形式及官能化乙烯系單體形式之乙烯系單體來製備具有側位或末端官能基之中間共聚物。

在一更佳實施例中，藉由使包含以下之組合物共聚獲得具有側位或末端官能基之中間共聚物：(1)至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑；(2)一或多種親水性乙烯系單體；(3)可聚合UV吸收劑、可聚合潛伏UV吸收劑、及/或具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合物；(4)自由基引發劑；(5)視情況存在之一或多種含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體；(6)視情況存在之衍生自至少一種含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷單元；

及(7)至少一種鏈轉移劑，其具有烯系不飽和基團可藉以共價連接至所獲得中間共聚物之官能基。

使用官能性鏈轉移劑控制所得共聚物之分子量及提供官能性以供進行隨後之烯系不飽和基團加成。鏈轉移劑可包含一或多個硫醇基，例如兩個或最佳一個硫醇基。適合鏈轉移劑包括(但不限於)2-巰基乙醇、2-胺基乙烷硫醇、2-巰基丙酸、硫代乙醇酸、硫代乳酸、或其他羥基硫醇、胺基硫醇、含有羧基之硫醇、及其混合物。

反應混合物可另外包含一或多個選自由以下組成之群的成員：交聯劑(亦即包含兩個或兩個以上烯系不飽和基團且分子量為700道爾頓或700道爾頓以下之化合物)、除了含有矽氧烷之乙烯系單體之外的疏水性乙烯系單體、及具有兩個或兩個以上烯系不飽和基團之親水性預聚合物。

較佳交聯劑之實例包括(但不限於)二丙烯酸四(乙二醇)酯、二丙烯酸三(乙二醇)酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二(乙二醇)酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二(乙二醇)酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四甲基丙烯酸異戊四醇酯、雙酚A二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙烯酯、乙二胺二甲基丙烯酸鹽胺、二甲基丙烯酸甘油酯、異三聚氰酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二聚體(例如美國專利第4,711,943號(其以全文引用的方式併入本文中)中所揭示之1,3-雙(甲基丙烯酸鹽胺基丙基)-1,1,3,3-肆(三甲基矽氧基)二矽氧烷、1,3-雙(N-甲基丙

烯醯胺基丙基)-1,1,3,3-肆-(三甲基矽烷氧基)二矽氧烷、1,3-雙(甲基丙烯醯胺基丁基)-1,1,3,3-肆(三甲基矽烷氧基)-二矽氧烷、1,3-雙(丙烯醯胺基丙基)-1,1,3,3-肆(三甲基矽烷氧基)二矽氧烷、1,3-雙(甲基丙烯醯氧基乙基脲基丙基)-1,1,3,3-肆(三甲基矽烷氧基)二矽氧烷))、及其組合。較佳交聯劑為二丙烯酸四(乙二醇)酯、二丙烯酸三(乙二醇)酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二(乙二醇)酯、異三聚氰酸三烯丙酯或三聚氰酸三烯丙酯。

較佳疏水性乙烯系單體之實例包括：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、正戊酸乙烯酯、苯乙烯、氯丁二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫基-羰基-胺基乙酯、甲基丙烯酸異冰片基酯、丙烯酸異冰片基酯、甲基丙烯酸降萜基酯、丙烯酸降萜基酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟異丙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯。

具有多個丙烯醯基或甲基丙烯醯基之較佳親水性預聚合物的實例包括(但不限於)二丙烯酸聚(乙二醇)酯、二甲基丙烯酸聚(乙二醇)酯、聚(乙二醇)二丙烯醯胺、聚(乙二醇)二甲基丙烯醯胺、美國專利第5,583,163號、第6,303,687號、第5,849,841號、第6,479,587號、第5,712,356號、第5,665,840號、第6,492,478號、第6,165,408號、第

6,221,303號及第6,472,48號(其以全文引用的方式併入本文中)中所述之水溶性可交聯預聚合物、及美國專利申請公開案第2004/0082680號；第2005/0113549號(其以全文引用的方式併入本文中)中所述之彼等。

如熟習此項技術者所已知，用於製備中間共聚物之反應性混合物可為熔融物、所有必要組分摻合在一起的無溶劑液體、或所有必要組分溶解於惰性溶劑(亦即不應干擾混合物中之反應物之間的反應，該溶劑諸如水、有機溶劑、或其混合物)中之溶液。反應性混合物較佳包含溶解所有所要組分之溶劑。

適合溶劑之實例包括(但不限於)水、四氫呋喃、三丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、乙二醇正丁基醚、酮(例如丙酮、甲基乙基酮等)、二乙二醇正丁基醚、二乙二醇甲醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚二丙二醇二甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸異丙酯、二氯甲烷、2-丁醇、1-丙醇、2-丙醇、薄荷醇、環己醇、環戊醇及外降冰片(exonorborneol)、2-戊醇、3-戊醇、2-己醇、3-己醇、3-甲基-2-丁醇、2-庚醇、2-辛醇、2-壬醇、2-癸醇、3-辛醇、降冰片(norborneol)、第三丁醇、第三戊醇、2-甲基-2-戊醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、1-甲基環己

醇、2-甲基-2-己醇、3,7-二甲基-3-辛醇、1-氯-2-甲基-2-丙醇、2-甲基-2-庚醇、2-甲基-2-辛醇、2-2-甲基-2-壬醇、2-甲基-2-癸醇、3-甲基-3-己醇、3-甲基-3-庚醇、4-甲基-4-庚醇、3-甲基-3-辛醇、4-甲基-4-辛醇、3-甲基-3-壬醇、4-甲基-4-壬醇、3-甲基-3-辛醇、3-乙基-3-己醇、3-甲基-3-庚醇、4-乙基-4-庚醇、4-丙基-4-庚醇、4-異丙基-4-庚醇、2,4-二甲基-2-戊醇、1-甲基環戊醇、1-乙基環戊醇、1-乙基環戊醇、3-羥基-3-甲基-1-丁烯、4-羥基-4-甲基-1-環戊醇、2-苯基-2-丙醇、2-甲氧基-2-甲基-2-丙醇、2,3,4-三甲基-3-戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇、2-苯基-2-丁醇、2-甲基-1-苯基-2-丙醇及3-乙基-3-戊醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-甲基-2-丙醇、第三戊醇、異丙醇、1-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基丙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基丙醯胺、N-甲基吡咯啉酮及其混合物。

用於製備中間共聚物之反應混合物中的親水性乙烯系單體、交聯劑與鏈轉移劑之化學計量可在大範圍內選擇且很大程度上視預期用途而定。舉例而言，已證實0.5至5當量鏈轉移劑:1當量交聯劑(包括含有聚矽氧烷之交聯劑及親水性交聯劑):5至60當量親水性單體之莫耳比對生物醫學目的而言可行。較佳範圍為1至3莫耳當量鏈轉移劑:1當量交聯劑(包括含有聚矽氧烷之交聯劑及親水性交聯劑):10至50莫耳當量親水性單體。

所得共聚物之重量平均分子量很大程度上視例如所用鏈轉移劑之量而定，且較佳為3000至1000000，較佳5000至

500000，更佳7000至250000道爾頓。

可聚合UV吸收劑、可聚合潛伏UV吸收劑、及/或具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合物一般以足以提供隱形眼鏡之量存在於反應性混合物中，該隱形眼鏡自反應性混合物之固化獲得且進行處理以轉化潛伏吸收UV之部分(適當時)，該等潛伏吸收UV之部分吸收至少約80%照射至鏡片上的在約280 nm至約400 nm範圍內之UV光。熟習此項技術者應理解，反應性混合物中所使用之UV吸收劑的特定量將視UV吸收劑之分子量及其在約280至約400 nm範圍內之消光係數而定。根據本發明，反應性混合物包含約0.2重量%至約5.0重量%，較佳約0.5重量%至約4.0重量%可聚合UV吸收劑、可聚合潛伏UV吸收劑、及/或具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合物。

在一較佳實施例中，用於製備本發明之預聚合物的反應性混合物包含：(1)約5重量%至約60重量%、較佳約10重量%至約50重量%、甚至更佳約15重量%至約55重量%、甚至更佳約20重量%至約45重量%一或多種親水性乙烯系單體；(2)約5重量%至約75重量%、較佳約10重量%至約70重量%、更佳約15重量%至約65重量%聚矽氧烷交聯劑；(3)約0.2重量%至約5.0重量%、較佳約0.5重量%至約2.5重量%可聚合UV吸收劑、可聚合潛伏UV吸收劑、及/或具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合物；(4)0至約50重量%、更佳約5重量%至約45重量%、甚

至更佳約10重量%至約40重量%式(6)之含有矽氧烷之乙烯系單體(如上文所述)或式(5)之單烯系官能化聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體(如上文所述)。上述範圍組合的限制條件為所列組分及任何其他組分總計為100重量%。

可以光化學方式或較佳熱方式誘發可聚合組合物共聚來製備中間共聚物。適合熱聚合引發劑為熟習此項技術者所已知且包含例如過氧化物、氫過氧化物、偶氮基-雙(烷基-或環烷基腈)、過氧硫酸鹽、過碳酸鹽或其混合物。實例為過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化物、二過氧化第三丁基鄰苯二甲酸酯、第三丁基氫過氧化物、偶氮基-雙(異丁腈)(AIBN)、1,1-偶氮基二異丁基甲脒、1,1'-偶氮基-雙(1-環己甲腈)、2,2'-偶氮基-雙(2,4-二甲基-戊腈)及其類似物。聚合適宜在上述溶劑中，在高溫(例如25至100°C且較佳40至80°C之溫度)下進行。反應時間可在大範圍內變化，但適宜為例如1至24小時或較佳2至12小時。宜將聚合反應中所用之組分及溶劑預先脫氣且在惰性氛圍(例如在氮氣或氬氣氛圍)下進行該共聚反應。共聚可產生明確定義之光學透明共聚物，其可使用例如提取、沈澱、超濾及其類似技術以習知方式處理。

根據本發明，可藉由將烯系不飽和基團共價連接至中間共聚物之官能基(例如胺、羥基、羧基、異氰酸酯基、環氧基)來進行中間共聚物之烯系官能化。中間共聚物之烯系官能化中可使用具有在無或有偶合劑(諸如EDC、二異氰酸酯或二酸氯化物)存在下與中間共聚物之異氰酸酯

基、胺、羥基、羧基或環氧基共反應之羥基、胺基、羧基、環氧基、酸氯化物、異氰酸酯基之任何乙烯系單體。該等乙烯系單體之實例包括(但不限於)對於與末端羥基反應，甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯、丙烯酸2-異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸酐、異氰酸3-異丙烯基- α , α -二甲基苯甲酯、丙烯醯氯、或甲基丙烯酸醯氯、甲基丙烯酸縮水甘油酯；對於與末端胺基反應，甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯、異氰酸3-異丙烯基- α , α -二甲基苯甲酯、甲基丙烯酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯氯、或甲基丙烯酸醯氯；對於在EDC存在下與末端羧基反應，乙烯胺、甲基丙烯酸2-胺基乙酯或3-胺基丙基甲基丙烯酸醯胺。上文之清單並非詳盡清單，而是說明性清單。熟習此項技術者應知悉選擇具有使烯系中間共聚物官能化之官能基的乙烯系單體的方法。

根據本發明，本發明之預聚合物可溶於溶劑中以便製備用於製造具有UV吸收特性之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡的形成鏡片之流體材料。本發明之預聚合物能夠較佳在無任何親水性乙烯系單體及任何交聯劑存在下形成聚矽氧水凝膠或隱形眼鏡。

在另一態樣中，本發明提供能夠吸收至少約80%照射在鏡片上的在約280 nm至約400 nm範圍中之UV光之軟性隱形眼鏡。本發明之軟性隱形眼鏡包含：藉由在模具中固化形成鏡片之材料獲得的聚矽氧水凝膠材料，其中形成鏡片之材料包含可光化交聯之預聚合物，該預聚合物包含：在預聚合物之分支共聚物鏈中，(1)衍生自至少一種含有聚矽

氧烷之交聯劑的交聯聚矽氧烷單元；(2)衍生自一或多種親水性乙烯系單體之親水性單元；(3)吸收UV之聚合單元、潛伏吸收UV之聚合單元、或雙光功能聚合單元，其中吸收UV之聚合單元衍生自可聚合UV吸收劑，其中潛伏吸收UV之聚合單元衍生自可聚合潛伏UV吸收劑，其中雙光功能聚合單元衍生自具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合物；(4)視情況存在之衍生自一或多個含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體的懸掛聚矽氧烷單元，其中該懸掛聚矽氧烷單元不含烯系不飽和基團；及(5)視情況存在之衍生自至少一種含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷單元。

根據本發明，形成鏡片之材料為流體組合物，其在約20℃至約85℃之溫度下可為溶液或熔融物。形成鏡片之材料較佳為至少一種本發明預聚合物與其他所要組分於水、或有機溶劑、或水與一或多種有機溶劑之混合物中的溶液。

可藉由將預聚合物及其他組分溶解於熟習此項技術者已知的任何適合溶劑中來製備至少一種預聚合物之溶液。上文描述適合溶劑之實例。

本發明之此態樣中可使用上文所述的本發明之預聚合物及溶劑的所有各種實施例。

形成鏡片之材料可包含一或多種選自由以下組成之群的可聚合組分：親水性乙烯系單體、疏水性乙烯系單體、交聯劑(亦即如上文所述的具有兩個或兩個以上烯系不飽和

基團且分子量小於700道爾頓之化合物)。本發明之此態樣中可使用上文所述之任何親水性及疏水性乙烯系單體及任何交聯劑。

必須理解如熟習此項技術者所熟知，形成鏡片之材料亦可包含多種其他組分，諸如聚合引發劑(例如光引發劑或熱引發劑)、能見性調色劑(例如染料、顏料或其混合物)、光敏劑、抑制劑、抗微生物劑(例如較佳銀奈米粒子)、生物活性劑、可浸出潤滑劑、填充劑及其類似物。

光引發劑可藉由使用光起始自由基聚合及/或交聯。適合光引發劑為安息香甲醚、二乙氧基苯乙酮、苯甲醯基氧化膦、1-羥基環己基苯基酮及Darocur及Irgacur型，較佳為Darocur 1173®及Darocur 2959®。苯甲醯基氧化膦引發劑之實例包括2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦；雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丙基苯基氧化膦；苯基-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦；二苯基-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦；及雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丁基苯基氧化膦。可併入至例如大分子單體中或可用作專用單體之反應性光引發劑亦適合。反應性光引發劑之實例為以全文引用的方式併入本文中之EP 632 329中所揭示之彼等光引發劑。接著可藉由光化輻射(例如光，尤其為適合波長之UV/可見光)觸發聚合。適當時可藉由添加適合光敏劑相應地控制光譜要求。

當預聚合物包含吸收UV之單元且鏡片之固化藉由UV/可見光照射進行時，較佳(但非必需)在形成鏡片之材料中使

用苯甲醯基氧化膦引發劑來起始模具中形成鏡片之材料的固化。

併入聚合基質中之生物活性劑為可預防眼部疾病或減輕眼部疾病之症狀的任何化合物。生物活性劑可為藥物、胺基酸(例如胺基乙磺酸、甘胺酸等)、多肽、蛋白質、核酸或其任何組合。本文適用之藥物的實例包括(但不限於)瑞巴派特(rebamipide)、酮替芬(ketotifen)、奧拉匹丁(olapitidine)、色甘酸鹽(cromoglycolate)、環孢靈(cyclosporine)、奈多羅米(nedocromil)、左卡巴司汀(levocabastine)、洛度沙胺(lodoxamide)、酮替芬、或其醫藥學上可接受之鹽或酯。生物活性劑之其他實例包括2-吡咯啉酮-5-甲酸(PCA)、 α 羧酸(例如乙醇酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、杏仁酸及檸檬酸及其鹽等)、亞麻油酸及 γ 亞麻油酸、及維生素(例如B5、A、B6等)。

可浸出潤滑劑之實例包括(但不限於)黏液素樣物質(例如聚乙醇酸)及不可交聯之親水性聚合物(亦即不具有烯系不飽和基團)。

不具有任何烯系不飽和基團之任何親水性聚合物或共聚物均可用作可浸出潤滑劑。不可交聯之親水性聚合物的較佳實例包括(但不限於)聚乙烯醇(PVA)、聚醯胺、聚醯亞胺、聚內酯、乙烯基內醯胺之均聚物、至少一種乙烯基內醯胺在有或無一或多種親水性乙烯系共聚單體存在下的共聚物、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺之均聚物、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與一或多種親水性乙烯系單體之共聚物、聚氧

化乙烯(亦即聚乙二醇(PEG))、聚氧乙烯衍生物、聚-N-N-二甲基丙烯醯胺、聚丙烯酸、聚2乙基噁唑啉、肝素多醣、多醣及其混合物。

不可交聯之親水性聚合物的重量平均分子量 M_n 較佳為5,000至500,000、更佳10,000至300,000、甚至更佳20,000至100,000。

用於製造隱形眼鏡之鏡片為熟習此項技術者所熟知，且例如用於鑄塑或旋轉鑄造。舉例而言，模具(用於鑄塑)一般包含至少兩個模具區(或部分)或半模具(mold half)，亦即第一半模具及第二半模具。第一半模具界定第一模製(或光學)表面且第二半模具界定第二模製(或光學)表面。第一及第二半模具經組態以彼此容納，使得在第一模製表面與第二模製表面之間產生形成鏡片之空腔。半模具之模製表面為模具之空腔形成表面且與形成鏡片之材料直接接觸。

一般熟習此項技術者一般熟知製造用於鑄塑隱形眼鏡之模具區的方法。本發明方法不限於任何形成模具之特定方法。實際上，本發明可使用任何形成模具之方法。第一及第二半模具可經多種技術形成，諸如射出成形或車床加工(lathing)。形成半模具之適合方法的實例揭示於Schad之美國專利第4,444,711號；Boehm等人之美國專利第4,460,534號；Morrill之美國專利第5,843,346號；及Boneberger等人之美國專利第5,894,002號中，其亦以引用的方式併入本文中。

實際上，此項技術中已知用於製造模具之所有材料均可

用於製造製備目鏡(ocular lens)之模具。舉例而言，可使用以下聚合材料，諸如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、環狀烯烴共聚物(諸如來自 Ticona GmbH of Frankfurt, Germany and Summit, New Jersey之8007-S10級Topas[®] COC(乙烯與降冰片烯之透明非晶形共聚物)、來自Zeon Chemicals LP, Louisville, KY之Zeonex[®]及Zeonor[®])、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、來自DuPont(Delrin)之聚甲醛、來自G.E. Plastics之Ultem[®](聚醚醯亞胺)、PrimoSpire[®]或其類似物。可使用其他允許UV光透過之材料，諸如石英、玻璃、藍寶石、CaF₂。

在一較佳實施例中，使用可再用模具。適於輻射之空間限制的可再用模具之實例包括(但不限於)美國專利第6,800,225號、第6,627,124號、第7,384,590號及第7,387,759號中揭示之彼等模具，其以全文引用的方式併入本文中。在此態樣中，將形成鏡片之材料傾入由兩個半模具組成之模具中，該兩個半模具彼此不接觸，但在其間排列有環形設計的窄間隙。該間隙連接於模具空腔，使得過量形成鏡片之材料可流入間隙中。可能使用可再用石英、玻璃、藍寶石或CaF₂模具代替僅可使用一次的聚丙烯模具，因為在製造鏡片之後，此等模具可使用水或適合溶劑迅速且有效清潔以移除未反應之材料及其他殘餘物，且可風乾。可再用模具亦可由以下製造：環狀烯烴共聚物(諸如來自Ticona GmbH of Frankfurt, Germany and Summit, New Jersey之8007-S10級Topas[®] COC(乙烯與降冰片烯之透

明非晶形共聚物)、來自 Zeon Chemicals LP, Louisville, KY 之 Zeonex®及 Zeonor®)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、來自 DuPont(Delrin) 之聚甲醛、來自 G.E. Plastics 之 Ultem®(聚醚醯亞胺)、PrimoSpire®。因為半模具之可再用性，所以在製造時可花費相對高費用以獲得具有極高精度及再現性之模具。因為半模具在製造鏡片的區域(亦即空腔或實際模具表面)中彼此不接觸，因此消除由接觸引起的損壞。此確保模具的高使用壽命，此尤其亦確保待製造之隱形眼鏡的高再現性及鏡片設計之高保真度。

根據本發明，可根據任何已知方法將形成鏡片之材料引入(分配)於模具形成之空腔中。

形成鏡片之材料在分配於模具中之後聚合以製造隱形眼鏡。可在模具中例如藉助於光化輻射(諸如UV/可見光照射、電離輻射(例如 γ 或X射線照射))起始交聯。當本發明之預聚合物為形成鏡片之材料中的可聚合組分時，含有形成鏡片之材料的模具可暴露於光化輻射的空間限制以使預聚合物交聯。

本發明之交聯可在極短時間內實現，例如在 ≤ 5 分鐘內，適宜地在 ≤ 3 分鐘內，較佳在 ≤ 2 分鐘內，更佳在 ≤ 1 分鐘內，最佳在5至50秒內。

打開模具，以便可以本身已知之方式自模具移除模製之物品。

可對模製之隱形眼鏡進一步進行其他加工，諸如表面處理(例如電漿處理、化學處理、將親水性單體或大分子單

體接枝至鏡片表面上、逐層塗覆等)；封裝於具有封裝溶液之鏡片包裝中，該溶液可含有約0.005重量%至約5重量%濕潤劑(例如如上文所述之親水性聚合物)及/或黏度增強劑(例如甲基纖維素(MC)、乙基纖維素、羥基甲基纖維素、羥基乙基纖維素(HEC)、羥基丙基纖維素(HPC)、羥基丙基甲基纖維素(HPMC)或其混合物)；滅菌；及其類似加工。

較佳表面處理為諸如美國專利第6,451,871號、第6,719,929號、第6,793,973號、第6,811,805號、第6,896,926號(其以全文引用的方式併入本文中)中所述之LbL塗覆，及電漿處理。較佳電漿處理為如美國專利第4,312,575號及第4,632,844號(其以全文引用的方式併入本文中)中所述將離子化氣體施用於物品表面之彼等加工。

本發明之隱形眼鏡的透氧性較佳為至少約40 barrer、更佳至少約60 barrer、甚至更佳至少約80 barrer。根據本發明，透氧性為根據實例中所述程序之表觀(當測試厚度為約100 μm 之樣品時，直接量測)透氧性。

本發明之隱形眼鏡的彈性模數為約2.0 MPa或2.0 MPa以下，較佳約1.5 MPa或1.5 MPa以下，更佳約1.2或1.2以下，甚至更佳約0.4 MPa至約1.0 MPa。

本發明之隱形眼鏡另外具有較佳至少約 1.5×10^{-6} mm^2/min ，更佳至少約 2.6×10^{-6} mm^2/min ，甚至更佳至少約 6.4×10^{-6} mm^2/min 的Ionoflux擴散係數D。

本發明之隱形眼鏡在完全水合時另外具有較佳約15重量

%至約55重量%，更佳約20重量%至約38重量%的水含量。可根據US 5,849,811中揭示之Bulk Technique量測聚矽氧水凝膠隱形眼鏡之水含量。

在另一態樣中，本發明提供製造能夠吸收至少約80%照射至鏡片上的在約280 nm至約370 nm範圍中之UV光之軟性隱形眼鏡的方法。該方法包含以下步驟：提供用於製造軟性隱形眼鏡之模具，其中該模具具有第一半模具，其中第一模製表面界定隱形眼鏡的前部表面，及第二半模具，其中第二模製表面界定隱形眼鏡的後部表面，其中該第一及第二半模具經組態以容納彼此，以便在該第一與第二模製表面之間形成空腔；向空腔中引入形成鏡片之材料，其中形成鏡片之材料包含可光化交聯預聚合物，該預聚合物包含：在預聚合物之分支共聚物鏈中，(1)衍生自至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑的交聯聚矽氧烷單元；(2)衍生自一或多種親水性乙烯系單體之親水性單元；(3)吸收UV之聚合單元、潛伏吸收UV之聚合單元、或雙光功能聚合單元，其中吸收UV之聚合單元衍生自可聚合UV吸收劑，其中潛伏吸收UV之聚合單元衍生自可聚合潛伏UV吸收劑，其中雙光功能聚合單元衍生自具有光引發部分及吸收UV或潛伏吸收UV之部分之可聚合化合物；(4)視情況存在之衍生自一或多種含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體的懸掛聚矽氧烷單元，其中懸掛聚矽氧烷單元不含烯系不飽和基團；及(5)視情況存在之衍生自至少一種含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷單元；及對空腔中的

形成鏡片之材料進行光化照射以形成隱形眼鏡。

本發明之此態樣中可使用上文所述之模具、反應性混合物、及輻射之空間限制、及本發明之隱形眼鏡的所有各種實施例。

上述揭示內容將使一般熟習此項技術者能夠實踐本發明。可對本文所述之各種實施例進行各種修正、變動及組合。為了使讀者能夠更好的理解特定實施例及其優勢，建議參考以下實例。預期將說明及實例視為例示性的。

儘管已使用專用術語、裝置及方法描述本發明之各種態樣及實施例，但該描述僅出於說明性目的。所用詞彙為描述之詞彙而非限制之詞彙。應理解，熟習此項技術者可在不悖離以下申請專利範圍中所闡述的本發明之精神或範疇下進行改動及變動。此外，應理解，各種實施例之態樣可整體互換或部分互換，或可以任何方式組合及/或一起使用。因此，隨附申請專利範圍之精神及範疇不應限於本文所含有之較佳型式的描述。

實例 1

透氧性量測。根據與以全文引用的方式併入本文中之美國專利第 5,760,100 號及 Winterton 等人之論文 (The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh 編, Raven Press: New York 1988, 第 273-280 頁) 中所述之技術類似的技術測定鏡片之透氧性及鏡片材料之氧傳遞性。在 34°C 下在濕槽 (亦即氣流保持在約 100% 相對濕度下) 中使用 Dk1000 儀器 (獲自 Applied Design

and Development Co., Norcross, GA)或類似分析儀器量測氧通量(J)。使具有已知氧氣百分比(例如21%)之空氣流以約10至20 cm³/min的速率橫穿鏡片的一側，同時使氮氣流以約10至20 cm³/min之速率通過鏡片的對側。在量測之前，樣品在測試介質(亦即生理食鹽水或蒸餾水)中在規定測試溫度下平衡至少30分鐘，但不超過45分鐘。在量測之前，用作上覆層之任何測試介質在規定測試溫度下平衡至少30分鐘，但不超過45分鐘。攪拌馬達之速度設為1200±50 rpm，對應於步進馬達控制器上400±15之指定設定。量測系統周圍的氣壓P_{量測}。藉由以Mitotoya測微器VL-50或類似儀器量測約10個位置且對量測值取平均值來測定暴露以供測試之區域的鏡片厚度(t)。使用DK1000儀器量測氮氣流中之氧氣濃度(亦即擴散通過鏡片之氧氣)。自下式測定鏡片材料之表觀透氧性Dk_{app}：

$$Dk_{app} = Jt / (P_{\text{氧氣}})$$

其中 J=氧通量[微升 O₂/cm²-分鐘]

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

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

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

$P_{\text{水蒸氣}} = 34^\circ\text{C 下 } 40 \text{ mm Hg}(\text{濕槽中})(\text{mm Hg})$

t=暴露之測試區域中鏡片平均厚度(mm)

其中 Dk_{app}以單位 barrer 表示。

可藉由透氧性(Dk_{app})除以鏡片平均厚度(t)計算材料之氧

傳遞性(Dk/t)。

離子穿透性量測。根據美國專利第5,760,100號(以全文引用的方式併入本文中)中所述之程序量測鏡片之離子穿透性。以下實例中報導之離子穿透性值為關於鏡片材料(Alsacon作為參考材料)的相對ionoflux擴散係數(D/D_{ref})。Alsacon之ionoflux擴散係數為 $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{min}$ 。

實例2

製備聚二甲基矽氧烷(PDMS)交聯劑A

在4 L燒杯中，將700 g PDMS二胺KF-8008溶解於1000 g 己烷中。在2 L燒杯中，將25 g單水合碳酸鈉溶解於1.6 L 5% NaCl溶液中。將兩種溶液添加至4 L反應器中且在600 rpm下攪拌30分鐘。製備含有15 g丙烯醯氯及72 g己烷之溶液。將此丙烯醯氯溶液經1小時逐滴添加至4 L反應器中的經攪拌混合物中。完成添加後，將混合物再攪拌1小時。接著添加200 mL NaCl飽和水溶液。再繼續攪拌10分鐘。停止攪拌且使各相分離隔夜。移除水層且向有機層中再添加200 mL去離子水。在250 rpm下攪拌混合物10分鐘。停止攪拌且使各相分離。移除水層。重複去離子水添加、攪拌及沈降步驟總共3次。接著將己烷溶液排入至含有磁性攪拌棒的燒杯中。使用冰浴冷卻溶液。在攪拌下添加183 g無水硫酸鎂。藉由真空過濾移除硫酸鎂。在減壓下使用旋轉式蒸發器(rotovap)自濾液移除己烷。在使用旋轉式蒸發器移除大部分己烷後，將樣品置於較高度真空(低至0.17 毫巴)下直至樣品重量保持恆定。

製備聚二甲基矽氧烷(PDMS)交聯劑B

程序與交聯劑A所用之程序相同，但使用700 g PDMS二胺KF-8012、62 g單水合碳酸鈉、37.10 g丙烯醯氯。

製備聚二甲基矽氧烷(PDMS)交聯劑C

根據下文所述之兩種方法中之任一者製備PDMS交聯劑C。

在第一步驟中，藉由使49.85 g α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷與11.1 g異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)在150 g無水甲基乙基酮(MEK)中在0.063 g二月桂酸二丁基錫(DBTDL)存在下反應，將 α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷($M_n=2000$ ，Shin-Etsu，KF-6001a)以異佛爾酮二異氰酸酯封端。反應在40°C下保持4.5小時，形成IPDI-PDMS-IPDI。在第二步驟中，將164.8 g α,ω -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷($M_n=3000$ ，Shin-Etsu，KF-6002)與50 g無水MEK之混合物逐滴添加至已添加有額外0.063 g DBTDL之IPDI-PDMS-IPDI溶液中。在40°C下保持反應器4.5小時，形成HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH。接著在減壓下移除MEK。在第三步驟中，藉由添加7.77 g甲基丙烯酸異氰酸基乙酯(IEM)及額外0.063 g DBTDL在第三步驟中將末端羥基以甲基丙烯醯氧基乙基封端，形成IEM-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-IEM(亦即PDMS交聯劑C)。

將240.43 g KF-6001添加至裝備有攪拌、溫度計、恆冷器、滴液漏斗及氮氣/真空入口配接器的1 L反應器中，且

接著藉由施加高度真空(2×10^{-2} 毫巴)乾燥。接著，在乾燥氮氣氛圍下，將320 g經蒸餾MEK接著添加至反應器中且澈底攪拌混合物。向反應器中添加0.235 g DBTDL。在反應器升溫至45°C之後，在中度攪拌下，經10分鐘經加料漏斗向反應器中添加45.86 g IPDI。反應在60°C下保持2小時。接著添加溶解於452 g經蒸餾MEK中的630 g KF-6002，且攪拌直至形成均質溶液。添加0.235 g DBTDL，且反應器在乾燥氮氣層下固持於55°C下隔夜。次日，藉由閃蒸移除MEK。冷卻反應器且接著將22.7 g IEM裝入至反應器中，隨後裝入0.235 g DBTDL。3小時後，添加額外3.3 g IEM，且使反應進行隔夜。次日，使反應混合物冷卻至18°C獲得IEM-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-IEM(亦即PDMS交聯劑C)。

製備聚二甲基矽氧烷(PDMS)交聯劑D

步驟1

藉由使用二月桂酸二丁基錫作為催化劑使2當量異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)與PDMS KF6001A反應製造交聯劑D。將KF6001A裝入至容器中，且密封反應器且加熱至60°C。施加真空直至<10毫巴，且去除水。在中度攪動下攪拌二醇，且繼續乾燥約12小時。

自反應器中之KF6001A羥基總當量計算添加至KF6001A中的IPDI之量。將IDPI裝入至反應器中之KF6001A中。在中度至重度攪動下，將IPDI溶解於KF6001A中。在20°C下攪拌反應物歷時30分鐘，以完全溶解IPDI。在氣體正流狀

態下，打開反應器且將DBTDL注射至反應混合物中。DBTDL重量為KF-6001A重量的0.0875%。發生放熱，升溫高達45°C。使反應進行2小時。

步驟2

藉由在攪拌下在高溫下將KF-6002A容器連接至真空來移除濕氣。隨後將KF-6002A儲存於惰性氣體下。步驟2反應使用與步驟1反應所用IPDI-NCO之毫當量相同毫當量的KF-6002A-OH，獲得1:1 二醇:異氰酸酯莫耳比。向反應器中添加與步驟1中所用相同重量之DBTDL。在添加KF-6002A之後攪拌批料4小時，剩餘之保持時間中置於保持反應混合物為50至55°C之控制夾套溫度下。使反應物冷卻至20至25°C。對步驟2之產物取樣以供經IR分析進行NCO檢驗。

步驟3

藉助於用於NCO端基分析之NMR來分析IEM。步驟3反應所需之IEM之量(以IEM-NCO毫當量數計)等於步驟2中添加之KF-6002A-OH毫當量數。在高速攪拌下，開始對步驟2產物噴射乾空氣。在20至25°C下攪拌此等材料歷時最少30分鐘，以向溶液澈底充氣。接著向反應器中添加IEM，隨後添加與步驟1中所用相同重量之DBTDL。降低乾空氣噴射之速率且在整個反應期間保持此速率。放熱不應超過40°C。進行冷卻以控制放熱溫度。在無外部冷卻之情形下將批料攪拌至少5小時。在彼時間段之後，對批料取樣，以經由NMR分析檢驗異氰酸酯官能基的消失。若顯示反應

未完成，則繼續攪拌批料且取樣，直至游離NCO峰消失或不變。

製備聚二甲基矽氧烷交聯劑E

此製備遵循交聯劑D之製備，但僅添加80%所要IEM。

實例3

A1. 製備含有 Norbloc 之吸收UV之大分子單體

2 L夾套反應器裝備有加熱/製冷迴路、具有N₂入口配接器之回流冷凝器、兩個具有活栓及側臂之隔膜-入口配接器、熱電偶配接器，且使用懸臂式攪拌。藉由將54.86 g實例2中製造之PDMS交聯劑A及6.22 g實例2中製造之PDMS交聯劑B溶解於137 g 1-丙醇中產生溶液。將此溶液裝入至反應器中且冷卻至4°C。藉由抽真空至小於5毫巴使溶液脫氣，在真空下保持15分鐘，且接著以氮氣再加壓。此脫氣程序總共重複5次。

在裝備有磁性攪拌棒及具有閥門的真空入口配接器之單獨500 mL燒瓶中，將2.84 g半胱胺鹽酸鹽溶解於87 g 1-丙醇中。向混合物中添加攪拌棒且攪拌直至溶解。

在裝備有磁性攪拌棒及具有閥門的真空入口配接器之另一500 mL燒瓶中，將含有28.84 g N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、7.20 g丙烯酸羥基乙酯(HEA)及2.474 g甲基丙烯酸2-{3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羥基苯基}乙酯(Norbloc)之單體溶液溶解於202 g 1-丙醇中。使用磁性攪拌棒攪拌混合物。

在類似裝備之第三燒瓶中，將0.14 g偶氮基-雙(異丁

腈)(AIBN)溶解於14 g 1-丙醇中。藉由抽真空至50毫巴使所有三種溶液脫氣兩次，保持真空歷時5分鐘，且接著以氮氣再加壓。

藉由將0.72 g HEA、2.88 g DMA溶解於21 g 1-丙醇中來製備給料溶液。藉由使用HPLC泵且使溶液經Alltech之Select™脫氣系統循環至少30分鐘，使給料溶液脫氣。

在氮氣正流下，打開反應器且向反應器中裝入半胱胺鹽酸鹽及單體溶液。自此等溶液使用總共124 g 1-丙醇沖洗玻璃器皿，且添加至反應器中。仍保持於4°C下，藉由抽真空至小於5毫巴使反應器脫氣，且保持5分鐘，接著以氮氣再加壓。總共進行4次脫氣循環。接著經約45分鐘將反應器加熱至約80°C。在溶液溫度達到至少78°C之後，將AIBN溶液注射至氮氣下之反應器中。同時，開始以0.146 mL/min之速率添加給料溶液。反應混合物之溫度保持於80°C下歷時3小時。3小時後，接著將反應混合物冷卻至室溫。

接著將溶液轉移至圓底燒瓶中且在攪動下緩慢添加約400 mL水。在真空下在旋轉式蒸發器上在約40°C/100毫巴下移除1-丙醇。在移除第一批500 mL 1-丙醇之後，在攪拌下緩慢添加500 mL水。接著進一步去除混合物中之1-丙醇，直至收集到約400 mL餾出物。再向混合物中添回400 mL水，且收集額外400 mL 1-丙醇。再添加400 mL水，接著繼續進行溶劑交換以收集最終300 mL餾出物。接著將混合物稀釋至2 kg。

接著將此混合物裝入至裝備有懸臂式攪拌、冷卻迴路、溫度計、及pH計及Metrohm型號718 STAT Titrino之分注滴管尖的2 L反應器中。將反應混合物冷卻至小於1°C。向混合物中添加1.5 g NaHCO_3 且攪拌以溶解。設置Titrino以藉由間歇式添加15%氫氧化鈉溶液保持pH值為9.5。接著使用注射泵經1小時添加6.7 mL丙烯醯氯。接著自反應器排出混合物，且經由粗砂玻璃漏斗(course fritted glass funnel)過濾。藉由以去離子水透濾(標稱分子量截止值，10,000D)純化混合物直至滲透導電率小於2.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，且藉由凍乾分離聚合物。

A2. 製備含有 Norbloc 之吸收 UV 之大分子單體

共聚物分析。1 L夾套反應器裝備有500 mL加料漏斗，懸臂式攪拌、具有氮氣/真空入口配接器之回流冷凝器、溫度計及取樣配接器。將實例2中之45.98 g交聯劑E裝入至反應器中且密封反應器。將0.512 g甲基丙烯酸羥基乙酯、25.354 g二甲基丙烯醯胺、1.38 g Norbloc甲基丙烯酸酯、26.034 g(參(三甲基矽烷基))矽烷氧基丙基)甲基丙烯酸酯於263 g乙酸乙酯中之溶液裝入至加料漏斗中。反應器在小於1毫巴下在室溫下以高度真空泵脫氣30分鐘。單體溶液在100毫巴、室溫下脫氣3次歷時10分鐘，在脫氣循環之間以氮氣中斷真空。接著將單體溶液裝入至反應器中之PDMS中，且接著攪拌反應混合物且加熱至67°C。在加熱下，將1.480 g巯基乙醇及0.260 g偶氮基異丁腈溶解於38 g乙酸乙酯中之溶液裝入至加料漏斗中且在100毫巴、室溫

下脫氧3次歷時10分鐘。當反應器到達溫度時，向PDMS/單體溶液中添加引發劑溶液。使反應進行8小時，且接著中斷加熱，且使反應器溫度在15分鐘內達到室溫。

UV-大分子單體合成。將上述反應混合物傾析至具有氣密蓋之乾燥單頸燒瓶中，且添加3.841 g丙烯酸異氰酸基乙酯與0.15 g二月桂酸二丁基錫。將混合物在室溫下攪拌24小時。向大分子單體溶液中添加10.0 mg羥基-伸丁基向日葵氧基(hydroxy-tetramethylene piperonyloxy)。將溶液濃縮至200 g(約50%)且經1 μ m微孔尺寸濾紙過濾。經由在真空烘箱中在80°C下移除溶劑來量測固體含量。

注意：可以甲基丙烯酸異氰酸基乙酯置換丙烯酸異氰酸基乙酯製備含有甲基丙烯酸酯基之UV大分子單體。

B. 製備含有UV-416之吸收UV之大分子單體

遵循程序A1製造此大分子單體，但添加3.50 g 2-羥基-4-丙烯醯氧基乙氧基二苯甲酮(UV-416)而非添加Norbloc。

C. 製備含有BZT之吸收UV之大分子單體

遵循程序A1製造此大分子單體，但添加1.265 g 2-(1,1-二甲基乙基)-4-[3-[(4-乙烯基苯基)甲氧基]丙氧基]-6-(5-甲氧基-2H-苯并三唑-2-基)-苯酚(BZT)而非添加Norbloc。

D. 製備含有Norbloc之吸收UV之調配物

將根據上文步驟A1獲得之34.0 g大分子單體溶解於約140 mL 1-丙醇中。以1.0 μ m排阻過濾溶液。在減壓下使用旋轉式蒸發器濃縮溶液至65%固體。回收51.52 g 64.83%為固體之溶液。藉由將0.068 g二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯

基)-氧化磷(TPO)溶解於15 g大分子單體溶液中來製備調配物。

E. 製備含有UV-416及BZT之吸收UV之調配物

根據實例D製造調配物，但含有46%來自實例B之大分子單體、24%來自實例C之大分子單體、29%不含UV吸收劑之大分子單體及0.7% TPO。

F. 製備含有Norbloc(吸附劑1)之隱形眼鏡

以來自實例D之調配物填充聚(丙烯)隱形眼鏡模具(DSM)且閉合模具。使用330及395截止濾波器濾除較短波長之輻射。接著以強度為約21 mW/cm²之UV/可見光源照射模具68秒。接著打開模具，且將附著鏡片之半模具浸泡於乙醇中最少60秒。自模具移除鏡片且置於乙醇中，且在攪拌下萃取約60秒。接著將鏡片置於具有去離子水的容器中且攪拌最少30秒。此沖洗步驟再重複2次。在第三次沖洗步驟後，將鏡片儲存於去離子水中。若不需要鏡片塗覆，則在約2 mL PBS(磷酸鹽緩衝生理食鹽水)中高壓蒸煮鏡片。

G. 製備含有UV-416及BZT(吸收劑2)之隱形眼鏡

以來自實例E之調配物填充聚(丙烯)隱形眼鏡模具(DSM)且閉合模具。使用330及395截止濾波器濾除較短波長之輻射。接著以強度為約21 mW/cm²之UV/可見光源照射模具53秒。在約2 mL PBS中高壓蒸煮鏡片。

H. 製備含有Norbloc及TRIS之吸收UV之大分子單體

使用裝備有加熱/製冷迴路、具有N₂入口配接器之回流冷凝器、兩個具有活栓及側臂之隔膜-入口配接器、熱電

偶配接器、及懸臂式攪拌的2 L夾套反應器。添加3.3 g Norbloc、40 g交聯劑C、31.47 g DMA、5.245 g HEA、15.7385 g TRIS-甲基丙烯酸酯及560 g第三戊醇。在攪拌下冷卻混合物直至溶液溫度達到0至-5℃。藉由抽真空至小於1毫巴使溶液脫氣，保持真空5分鐘，且接著以氮氣再加壓。脫氣程序總共重複12次。

在裝備有磁性攪拌棒及具有閥門之真空入口配接器的單獨250 mL梨形燒瓶中，將0.15 g偶氮基-雙(異丁腈)(AIBN)溶解於40 g第三戊醇中。在20 mL閃爍瓶中，將0.80 g半胱胺鹽酸鹽溶解於1.2 g甲醇中。溶解後，在攪拌下將半胱胺溶液逐滴添加至AIBN溶液中。藉由抽真空至50毫巴將新溶液脫氣三次，保持真空10分鐘，且接著以氮氣再加壓。

在單獨閃爍瓶中，將1.60 g半胱胺鹽酸鹽溶解於2.4 g甲醇中。溶解後，在攪拌下將此溶液逐滴添加至100 g第三戊醇中。藉由使用HPLC泵且使溶液經Alltech之Select™脫氣系統循環至少30分鐘，將給料溶液脫氣。

藉由將加熱器設為70℃來加熱反應器中之溶液。當反應器中之溶液溫度達到64℃時，使用脫氣之注射器將AIBN/半胱胺溶液添加至反應器中。同時，開始以1 mL/min之速率將半胱胺溶液供給至反應器中。藉由GC分析追蹤共聚動力學。接著在5小時後將反應混合物冷卻至室溫。

接著將溶液轉移至圓底燒瓶中，且將共聚物的溶劑由第三戊醇交換成2-丙醇，接著交換成水。藉由使用水以10 kDa膜透濾純化共聚物。

接著將此混合物裝入至裝備有懸臂式攪拌、冷卻迴路、溫度計、及pH計及Metrohm 型號718 STAT Titrino之分注滴管尖的2 L反應器中。將反應混合物冷卻至小於1°C。向混合物中添加6.28 g NaHCO_3 且攪拌以溶解。設置Titrino以藉由間歇式添加15%氫氧化鈉溶液保持pH值為9.5。接著使用注射泵經2小時添加12.15 mL丙烯醯氯。添加完成後，將溶液再攪拌1小時。使用2 N HCl水溶液將溶液中和至pH 7，同時使溶液升溫至室溫。接著自反應器排出溶液，且經由粗砂玻璃漏斗過濾。藉由以去離子水與1-丙醇之50/50混合物透濾(標稱分子量截止值10,000D)直至滲透導電率小於4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 來純化混合物。此時，將大分子單體溶液之溶劑交換成100% 1-丙醇。當大分子單體混合物之水含量小於1000 ppm時，大分子單體即可用於調配。

I1. 製備含有Norbloc及TRIS之吸收UV之調配物

藉由將0.1125 g二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦(TPO)溶解於來自步驟H之足夠大分子單體溶液中來製備調配物以含有9.75 g大分子單體。在真空下使用旋轉式蒸發器移除過量1-丙醇產生65%之大分子單體濃度。

I2. 製備含有大分子單體A1之吸收UV之調配物

將0.05 g TPO及0.0375 g DMPC稱重至琥珀色小瓶中。添加足夠大分子單體溶液A2，產生3.55 g大分子單體(71%總調配物為大分子單體)。向小瓶中添加約9 g 1-丙醇。使用旋轉蒸發器移除約14 mL溶劑。添加另外9 g 1-丙醇且移除約11 mL溶劑。此程序再重複兩次。最後一次移除足夠

溶劑，獲得重4.8 g之調配物。接著添加0.2 g DMA。藉由緩慢滾動至少2小時來混合調配物。

J. 製備含有 Norbloc及 TRIS之吸收UV之鏡片

以來自實例 I2 之調配物填充聚(丙烯)隱形眼鏡模具(DSM)且閉合模具。使用380 nm截止濾波器濾除較短波長之輻射。接著以強度為約13 mW/cm²之UV/可見光源照射模具50秒。以IPA分兩步萃取鏡片。在分別之IPA浴中，第一步2分鐘，且第二步20分鐘。接著以聚(丙烯酸)塗覆鏡片，接著在約2 mL PBS中高壓蒸煮。

K. 自調配物 I2 製備鏡片。

來自 I2 之調配物在給料注射器中在4500 rpm下離心45分鐘。將調配物供給至前弧光流(LS)模具中。在閉合模具之後，藉由來自Hamamatsu LC5燈通過388 nm長之Asahi截止濾波器之光固化調配物。所用光之強度為4.6 mW/cm²。固化持續時間為22秒。自模具移除鏡片，接著使用以下程序萃取及塗覆：(1)在MEK中22秒；(2)在MEK中78秒；(3)在MEK中224秒；(4)在去離子水中56秒；(5)在PAA/1-丙醇溶液中44秒；(6)在PAA/1-丙醇溶液中56秒；(7)在去離子水中56秒；(8)在去離子水中56秒；及(9)在去離子水中56秒。檢查鏡片之缺陷，封裝於PBS中且高壓蒸煮。

鏡片特性於下表中顯示。

鏡片	IP	表觀Dk	平均UVA%T	平均UVB%T
F	6.7	68(CT=57)	10.2(CT=57)	0.10
G	7.2	73(CT=60)	11.6(CT=60)	0.74
J	2.2	110(CT=95)	4.1(CT=82)	0.07
K	2.9	101(CT=122)	4.3(CT=107)	0.09

L. 製備吸收UV之單體調配物

一起添加以下化合物來製造調配物：31.5%增鏈PDMS交聯劑D、20.5% TRIS丙烯醯胺、23% DMA、1% TPO、0.25% LPEG2000、1% Norbloc、23.65% 1-丙醇及0.1%調色分散液。

M. 製備吸收UV之單體調配物

一起添加以下化合物來製造調配物：31.5%增鏈PDMS交聯劑D、20.5% TRIS丙烯醯胺、23% DMA、0.75% TPO、0.25% LPEG2000、1% Norbloc、23.9% 1-丙醇及0.1%調色分散液。

N. 鏡片製造及使用橫截面分析內應力

使用實例K中所見之程序自實例I2、L及M之調配物製備鏡片。僅有之例外為所用之截止濾波器及光強度。下表證明使用基於大分子單體之調配物優於基於單體之調配物的益處。若基於大分子單體之調配物(I2)在與基於單體之調配物相同的條件(包括強度梯度)下固化，則由基於大分子單體之調配物製成的成品鏡片之橫截面好得多。基於調配物在100 μm 路徑長度上吸收的用於固化之光的量計算強度梯度。強度梯度過大會使藉由TPO在調配物底部所見之光劑量與調配物頂部不同。此作用可能在鏡片中引起內應力，該內應力本身可藉由查看橫截面形狀顯現。在基於單體之鏡片的情形中，使用388 nm截止濾波器固化得到之橫截面比鏡片本身平得多。基於單體之調配物需要較低強度梯度來獲得良好橫截面。此藉由降低TPO濃度及提高截止

濾波器波長實現。

調配物	截止濾波器 (nm)	強度(mW/cm^2)	100 μm 處之強 度梯度(%)	鏡片橫截面
I1	388	6.6	9	好
L	388	6.6	9	差，平
M	394	4.2	5	好

七、申請專利範圍：

1. 一種可光化交聯之預聚合物，其包含：在該預聚合物之分支共聚物鏈中，(1)衍生自至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑的交聯聚矽氧烷聚合單元；(2)衍生自一或多種親水性乙烯系單體之親水性聚合單元；(3)雙光功能聚合單元，其中該等雙光功能聚合單元衍生自具有烯系不飽和基團、光引發部分及吸收UV之部分或潛伏吸收UV之部分的可聚合化合物；其中該預聚合物包含三個或三個以上烯系不飽和基團且可溶於溶劑中形成溶液，且能夠在無一或多種乙烯系單體或交聯劑存在下光化交聯形成吸收或阻斷UV之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，其中該預聚合物係由包含下列物質之反應性混合物所製備：自5重量%至60重量%之一或多種親水性乙烯系單體、自5重量%至75重量%之至少一種聚矽氧烷交聯劑及自0.2重量%至5.0重量%之該可聚合化合物。
2. 如請求項1之預聚合物，其中該預聚合物係由具有一或多個第一官能基之中間共聚物獲得，其係藉由使該中間共聚物與具有第二官能基之乙烯系單體反應以使烯系不飽和基團經一個該等第一官能基共價連接至該中間共聚物，其中該等第一官能基與該等第二官能基彼此不同且選自由以下組成之群：羥基、胺基(-NH₂)、羧基(-COOH)、環氧基、醛基(-CHO)、醯胺基(-CONH₂)、酸鹵基(-COX、X=Cl、Br或I)、異硫氰酸酯基、異氰酸酯基、鹵基(-X、X=Cl、Br或I)、酸酐基、及其組合，其限制條件為各第

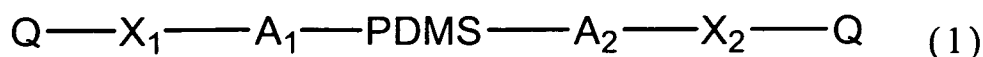
二官能基與一個該等第一官能基共反應形成共價鍵，

其中該中間共聚物係藉由使反應性混合物共聚獲得，其包含(1)約15重量%至約55重量%之一或多種親水性乙烯系單體；(2)約15重量%至約65重量%之至少一種聚矽氧烷交聯劑；(3)約0.5重量%至約2.5重量%之該可聚合化合物；(4)約10重量%至約40重量%之含有矽氧烷之乙烯系單體或單烯系官能化聚矽氧烷乙烯系單體或大分子單體，其限制條件為所列組分及任何其他組分總計為100重量%，

其中該反應性混合物A包含(1)該至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑；(2)該一或多種親水性乙烯系單體；(3)該可聚合化合物；(4)該含有矽氧烷之乙烯系單體或含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體，其限制條件為組分(1)至(4)中至少一者另外包含至少一個第一官能基，

其中該反應性混合物B包含(1)該至少一種含有聚矽氧烷之交聯劑；(2)該一或多種親水性乙烯系單體；(3)該可聚合化合物；(4)該含有矽氧烷之乙烯系單體或含有單烯系官能化聚矽氧烷之乙烯系單體或大分子單體；及(5)至少一種具有第一官能基之鏈轉移劑。

3. 如請求項2之預聚合物，其中該中間共聚物係藉由使反應性混合物B共聚獲得。
4. 如請求項1、2或3之預聚合物，其中該聚矽氧烷交聯劑由式(1)定義

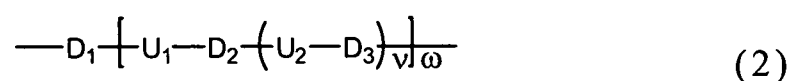


其中

A_1 與 A_2 彼此獨立為直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基雙基，其視情況包含一或多個羥基或胺基； $-(alk'-O)_q-alk-$ 二價基團，其中 q 為1至5之整數且 alk 與 alk' 彼此獨立為 C_1-C_6 伸烷基二價基團；或 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 二價基團，其中 R'_1 與 R'_2 彼此獨立為直接鍵、直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 伸烷基二價基團、或如上文所定義之 $-(alk'-O)_q-alk-$ 二價基團， X_4 與 X_5 彼此獨立為選自由以下組成之群的鍵： $-O-$ 、 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\underset{R'}{C}}-N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{C}-\overset{R'}{N}-$ 、 $-O-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{C}-O-$ 、 $-O-\overset{O}{C}-$ 及 $-\overset{O}{C}-O-$ ，其中 R' 為H或 C_1-C_8 烷基， E 為具有至多40個碳原子的烷基雙基、環烷基雙基、烷基環烷基雙基、烷基芳基雙基或芳基雙基；

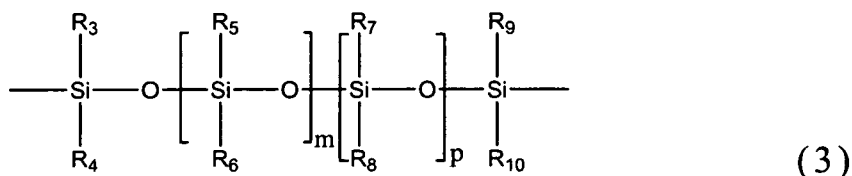
X_1 與 X_2 彼此獨立為選自由以下組成之群的鍵：直接鍵、 $-O-$ 、 $-\overset{R'}{N}-$ 、 $-\overset{O}{\underset{R'}{C}}-N-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-$ 、 $-\overset{R'}{N}-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{C}-\overset{R'}{N}-$ 、 $-O-\overset{O}{C}-NH-$ 、 $-HN-\overset{O}{C}-O-$ 、 $-O-\overset{O}{C}-$ 及 $-\overset{O}{C}-O-$ ，其中 R' 為H或 C_1-C_8 烷基；

PDMS為式(2)之聚矽氧烷二價基團



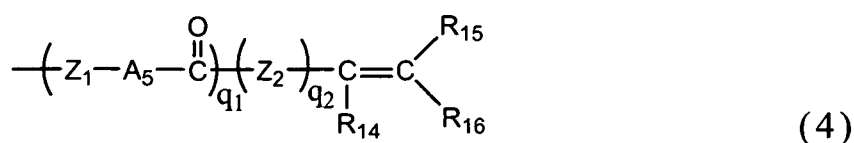
其中 ν 為0或1， ω 為0至5之整數， U_1 與 U_2 彼此獨立表示如上文所定義之 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 二價基團或如上文所定義之 $-(alk'-O)_q-alk-$ 二價基團， D_1 、 D_2 與 D_3 彼此獨立為選

自由以下組成之群的二價基團： $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_t-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中 t 為 3 至 40 之整數； $-\text{CF}_2-(\text{OCF}_2)_a-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_b-\text{OCF}_2-$ ，其中 a 與 b 彼此獨立為 0 至 10 之整數，其限制條件為 $a+b$ 為 10 至 30 範圍內之數；及式 (3) 之二價基團



其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 彼此獨立為 C_1 - C_8 烷基；經 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代之苯基；氟 (C_1 - C_{18} 烷基)；氯基 (C_1 - C_{12} 烷基)； $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OR}_{11}$ ，其中 alk 為 C_1 - C_6 伸烷基二價基團； R_{11} 為 C_1 - C_6 烷基且 n 為 1 至 10 之整數， m 與 p 彼此獨立為 2 至 698 之整數且 $(m+p)$ 為 5 至 700，其限制條件為 D_1 、 D_2 與 D_3 中至少一者由式 (3) 表示；及

Q 為式 (4) 之烯系不飽和基團



其中 Z_1 與 Z_2 彼此獨立為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 伸烷基二價基團；具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 伸烷基二價基團、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基團，其中 d 為 1 至 10 之整數、未經取代之伸苯基二價基團、經 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代之伸苯基二價基團或 C_7 - C_{12} 伸芳烷基二價基團； A_5 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{N}^{\text{R}'}-$ ，其中 R' 為 H 或 C_1 - C_8 烷基； q_1 與

q_2 彼此獨立為整數0或1； R_{14} 為氫或 C_1 - C_4 烷基； R_{15} 與 R_{16} 彼此獨立為氫、 C_1 - C_4 烷基、苯基或羧基。

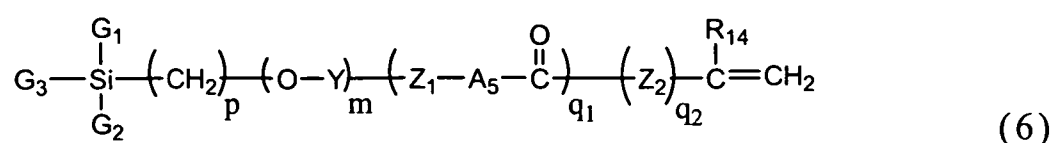
5. 如請求項4之預聚合物，其中在式(2)中， v 為0或1， ω 為1至5之整數， D_1 、 D_2 與 D_3 彼此獨立為式(3)之二價基團，其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 與 R_{10} 為甲基， m 與 p 彼此獨立為2至698之整數， $(m+p)$ 為5至700， U_1 與 U_2 彼此獨立表示 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 之二價基團，其中 X_4 與 X_5 彼此獨立為 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 或 $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ， R'_1 與 R'_2 彼此獨立為 $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{alk}-$ 之二價基團，其中 q 為1至5之整數且 alk 與 alk' 彼此獨立為 C_1 - C_6 伸烷基二價基團，且 E 為具有至多40個碳原子之烷基雙基、環烷基雙基、烷基環烷基雙基、烷基芳基雙基、或芳基雙基；其中在式(1)中， A_1 與 A_2 彼此獨立為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基二價基團、 $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{alk}-$ 二價基團，其中 q 、 alk 及 alk' 如上文所定義、或 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 二價基團，其中 R'_1 與 R'_2 彼此獨立為直接鍵、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 伸烷基二價基團、或如上文所定義之 $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{alk}-$ 二價基團， X_4 與 X_5 彼此獨立為選自由以下組成之群的鍵： $-\text{O}-$ 、 $-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-$ 、 $-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 、 $-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-$ 、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 、及 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ，其中 R' 為H或 C_1 - C_8 烷基， E 如上文所定義， Q 為式(4)之烯系不飽和基團，其中 R_{14} 、 R_{15} 與 R_{16} 彼此獨立為氫或甲基， Z_1 與 Z_2 彼此獨立為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈 C_1 - C_{12} 伸烷基二價基團、或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基

團，其中 d 為 1 至 10 之整數， A_5 為 $-O-$ 或 $-\overset{R'}{N}-$ ，其中 R' 為 H 或 C_1-C_8 烷基， q_1 與 q_2 彼此獨立為整數 0 或 1。

6. 如請求項 4 之預聚合物，其中該聚矽氧烷交聯劑為：(1) 二-3-甲基丙烯醯氧基丙基封端之聚二甲基矽氧烷；(2) 二-乙基封端之聚二甲基矽氧烷；(3) 第一烯系官能化乙烯系單體與二-(羥基乙氧基丙基)-、二-羥基(聚氧乙基)丙基-、二-(胺基丙基)-、二-乙基胺基丙基-或二-羧基丙基封端之聚二甲基矽氧烷的偶合產物，其中該第一烯系官能化乙烯系單體係選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸異氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、乙基縮水甘油醚、烯丙基縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸氯化物、(甲基)丙烯酸 2-(1-氮丙啶基)乙酯、(甲基)丙烯酸 3-(1-氮丙啶基)丙酯、(甲基)丙烯酸 4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸 6-(1-氮丙啶基)己酯、(甲基)丙烯酸 8-(1-氮丙啶基)辛酯、2-乙基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、及其組合；(4) 第二烯系官能化乙烯系單體與二-羧基丙基-封端之聚二甲基矽氧烷在作為偶合劑之碳化二亞胺存在下的偶合產物，其中該第二烯系官能化乙烯系單體係選自由以下組成之群：烯丙胺、(甲基)丙烯酸胺基- C_2-C_6 烷酯、(甲基)丙烯酸 C_1-C_6 烷基胺基- C_2-C_6 烷酯、乙基胺、胺基- C_2-C_6 烷基(甲基)丙烯醯胺、 C_1-C_6 烷基胺基- C_2-C_6 烷基(甲基)丙烯醯胺、及其組合；(5) 第三烯系官能化乙烯系單體與二-胺基丙基-或二-乙基胺基丙基-封端之聚二甲基矽氧

烷在作為偶合劑之碳化二亞胺存在下的偶合產物，其中該第三烯系官能化乙烯系單體係選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸、2-丙烯醯胺基乙醇酸、及其組合；(6)第四烯系官能化乙烯系單體與二-(羥基乙氧基丙基)-、二-(胺基丙基)-、或二-乙基胺基丙基-封端之聚二甲基矽氧烷經二-環氧基化合物或二-異氰酸酯之偶合產物，其中該第四烯系官能化乙烯系單體係選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸、 C_2-C_4 羥基烷基酯、 C_2-C_4 羥基烷基(甲基)丙烯酸醯胺、烯丙醇、烯丙胺、(甲基)丙烯酸胺基- C_2-C_6 烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_1-C_6 烷基胺基- C_2-C_6 烷基酯、乙酰胺、胺基- C_2-C_6 烷基(甲基)丙烯酸醯胺、 C_1-C_6 烷基胺基- C_2-C_6 烷基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸、及其組合，其中該二-環氧基化合物為1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、二乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、二丙二醇二縮水甘油醚、或其組合，其中該二-異氰酸酯為異佛爾酮二異氰酸酯、六甲基-1,6-二異氰酸酯、或4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。

7. 如請求項4之預聚合物，其中該預聚合物包含衍生自至少一種式(6)之含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷聚合單元



其中：R₁₄為H或CH₃；Z₁與Z₂彼此獨立為直鏈或分支

鏈 C_1-C_{12} 伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈 C_1-C_{12} 伸烷基二價基團、 $-(CH_2CH_2O)_d-CH_2CH_2$ 基團，其中 d 為 1 至 10 之整數、未經取代之伸苯基二價基團、經 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代之伸苯基二價基團、或 C_7-C_{12} 伸芳烷基二價基團； A_5 為 $-O-$ 或 $-\overset{R'}{N}-$ ，其中 R' 為 H 或 C_1-C_8 烷基； q_1 與 q_2 彼此獨立為整數 0 或 1； Y 為 C_1-C_6 伸烷基二價基團或含有一或多個羥基之 C_1-C_6 伸烷基二價基團， m 為 0 至 5 之整數， p 為 1 至 6 之整數，且 G_1 、 G_2 與 G_3 彼此獨立為 C_1-C_6 烷基、苯基、苯甲基或式 (7) 之基團

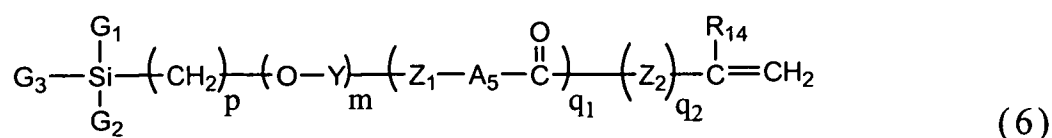


其中 B_1 、 B_2 與 B_3 彼此獨立為 C_1-C_6 烷基、苯基或苯甲基；其限制條件為 G_1 、 G_2 與 G_3 中至少兩者為式 (7) 之基團，

其中該預聚合物包含衍生自至少一種選自由以下組成之群的親水性乙烯系單體的親水性聚合單元：N,N-二甲基丙烯醯胺 (DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺 (DMMA)、2-丙烯醯胺基乙醇酸單水合物、3-丙烯醯胺基-1-丙醇、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 (HEMA)、丙烯酸 2-羥基乙酯 (HEA)、丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯 (HPMA)、2-羥基丙基

甲基丙烯酸三甲銨鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯(GMA)、N-乙烯基-2-吡咯啉酮(NVP)、烯丙醇、乙烯基吡啶、丙烯酸、重量平均分子量為200至1500之(甲基)丙烯酸C₁-C₄烷氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、烯丙醇、N-乙烯基己內醯胺、及其混合物。

8. 如請求項1之預聚合物，其中該預聚合物包含衍生自至少一種式(6)之含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷聚合單元



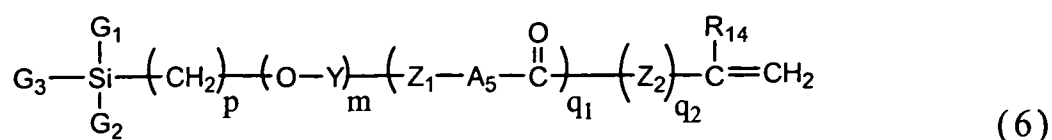
其中：R₁₄為H或CH₃；Z₁與Z₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、-(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂基團，其中d為1至10之整數、未經取代之伸苯基二價基團、經C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代之伸苯基二價基團、或C₇-C₁₂伸芳烷基二價基團；A₅為-O-或 $\text{—}\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基；q₁與q₂彼此獨立為整數0或1；Y為C₁-C₆伸烷基二價基團或含有一或多個羥基之C₁-C₆伸烷基二價基團，m為0至5之整數，p為1至6之整數，且G₁、G₂與G₃彼此獨立為C₁-C₆烷基、苯基、苯甲基或式(7)之基團。



其中 B_1 、 B_2 與 B_3 彼此獨立為 C_1 - C_6 烷基、苯基或苯甲基；其限制條件為 G_1 、 G_2 與 G_3 中至少兩者為式 (7) 之基團，

其中該預聚合物包含衍生自至少一種選自由以下組成之群的親水性乙烯系單體的親水性聚合單元：N,N-二甲基丙烯醯胺 (DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺 (DMMA)、2-丙烯醯胺基乙醇酸單水合物、3-丙烯醯胺基-1-丙醇、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 (HEMA)、丙烯酸 2-羥基乙酯 (HEA)、丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯 (HPMA)、2-羥基丙基甲基丙烯酸三甲銨鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯 (DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯 (GMA)、N-乙烯基-2-吡咯啉酮 (NVP)、烯丙醇、乙烯基吡啶、丙烯酸、重量平均分子量為 200 至 1500 之(甲基)丙烯酸 C_1 - C_4 烷氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、烯丙醇、N-乙烯基己內醯胺、及其混合物。

9. 如請求項 2 之預聚合物，其中該預聚合物包含衍生自至少一種式 (6) 之含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷聚合單元



其中：R₁₄為H或CH₃；Z₁與Z₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、-(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂基團，其中d為1至10之整數、未經取代之伸苯基二價基團、經C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代之伸苯基二價基團、或C₇-C₁₂伸芳烷基二價基團；A₅為-O-或 $\text{—}\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基；q₁與q₂彼此獨立為整數0或1；Y為C₁-C₆伸烷基二價基團或含有一或多個羥基之C₁-C₆伸烷基二價基團，m為0至5之整數，p為1至6之整數，且G₁、G₂與G₃彼此獨立為C₁-C₆烷基、苯基、苯甲基或式(7)之基團

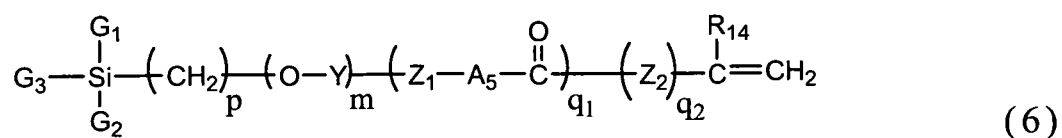


其中B₁、B₂與B₃彼此獨立為C₁-C₆烷基、苯基或苯甲基；其限制條件為G₁、G₂與G₃中至少兩者為式(7)之基團，

其中該預聚合物包含衍生自至少一種選自由以下組成之群的親水性乙烯系單體的親水性聚合單元：N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺(DMMA)、2-丙烯醯胺基乙醇酸單水合物、3-丙烯醯胺基-1-丙醇、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲

基]-丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)、丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)、丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯(HPMA)、2-羥基丙基甲基丙烯酸三甲銨鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯(GMA)、N-乙烯基-2-吡咯啉酮(NVP)、烯丙醇、乙烯基吡啶、丙烯酸、重量平均分子量為200至1500之(甲基)丙烯酸C₁-C₄烷氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、烯丙醇、N-乙烯基己內醯胺、及其混合物。

10. 如請求項3之預聚合物，其中該預聚合物包含衍生自至少一種式(6)之含有矽氧烷之乙烯系單體的矽氧烷聚合單元



其中：R₁₄為H或CH₃；Z₁與Z₂彼此獨立為直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、具有一或多個羥基之直鏈或分支鏈C₁-C₁₂伸烷基二價基團、-(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂基團，其中d為1至10之整數、未經取代之伸苯基二價基團、經C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代之伸苯基二價基團、或C₇-C₁₂伸芳烷基二價基團；A₅為-O-或 $-\overset{R'}{N}-$ ，其中R'為H或C₁-C₈烷基；q₁與q₂彼此獨立為整數0或1；Y為C₁-C₆伸烷基二價基團或含有一或多個羥基之C₁-C₆伸烷基二價基團，m為0至5之整數，p為1至6之整數，且G₁、

G_2 與 G_3 彼此獨立為 C_1 - C_6 烷基、苯基、苯甲基或式(7)之基團



其中 B_1 、 B_2 與 B_3 彼此獨立為 C_1 - C_6 烷基、苯基或苯甲基；其限制條件為 G_1 、 G_2 與 G_3 中至少兩者為式(7)之基團，

其中該預聚合物包含衍生自至少一種選自由以下組成之群的親水性乙烯系單體的親水性聚合單元：N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺(DMMA)、2-丙烯醯胺基乙醇酸單水合物、3-丙烯醯胺基-1-丙醇、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-[參(羥基甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)、丙烯酸2-羥基乙酯(HEA)、丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸羥基丙酯(HPMA)、2-羥基丙基甲基丙烯酸三甲銨鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸甘油酯(GMA)、N-乙烯基-2-吡咯啉酮(NVP)、烯丙醇、乙烯基吡啶、丙烯酸、重量平均分子量為200至1500之(甲基)丙烯酸 C_1 - C_4 烷氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、烯丙醇、N-乙烯基己內醯胺、及其混合物。

11. 如請求項1至3中任一項之預聚合物，其另外包含衍生自至少一種選自由以下組成之群的疏水性乙烯系單體之疏水性聚合單元：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、正戊酸乙烯酯、苯乙烯、氯丁二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫基-羰基-胺基乙酯、甲基丙烯酸異冰片基酯、丙烯酸異冰片基酯、甲基丙烯酸降萜基酯、丙烯酸降萜基酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟異丙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯。
12. 如請求項4之預聚合物，其另外包含衍生自至少一種選自由以下組成之群的疏水性乙烯系單體之疏水性聚合單元：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、正戊酸乙烯酯、苯乙烯、氯丁二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙烯基甲苯、乙烯基乙基醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫基-羰基-胺基乙酯、甲基丙烯酸異冰片基酯、丙烯酸異冰片基酯、甲基丙烯酸降萜基酯、丙烯酸降萜基酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟異丙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯。

13. 一種軟性隱形眼鏡，其包含藉由在模具中固化形成鏡片之材料獲得之聚矽氧水凝膠材料，該形成鏡片之材料包含如請求項1至12中任一項之可光化交聯之預聚合物，其中該隱形眼鏡具有吸收UV之特性，其特徵在於能夠吸收照射在該鏡片上的至少約80%在約280 nm至約370 nm範圍中之UV光。
14. 如請求項13之軟性隱形眼鏡，其中該隱形眼鏡具有至少一種選自由以下組成之群的特性：至少約40 barrer之透氧性、約2.0 MPa或2.0 MPa以下之彈性模數、至少約 1.5×10^{-6} mm²/min之Ionoflux擴散係數D、及約15%至約70%之水含量。
15. 如請求項13或14之軟性隱形眼鏡，其另外包含能見性調色劑、抗微生物劑、生物活性劑、可浸出潤滑劑、或其組合。