



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516610 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200780035027. 2  
 (22) 申请日 2007. 09. 20  
 (30) 优先权数据  
 60/826, 439 2006. 09. 21 US  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2009. 03. 20  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/US2007/078987 2007. 09. 20  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02008/036795 EN 2008. 03. 27  
 (73) 专利权人 诺瓦提斯公司  
 地址 瑞士巴塞尔  
 (72) 发明人 松泽康夫 C·C·廷  
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
 11247  
 代理人 林柏楠 刘金辉  
 (51) Int. Cl.  
 B29D 11/00 (2006. 01)

行, 权利要求 1.  
 US 2006/0202368 A1, 2006. 09. 14, 权利要求 1.  
 US 2006/0186564 A1, 2006. 08. 24, 摘要, 权利要求 1.  
 CN 1776481 A, 2006. 05. 24, 权利要求 1-8.

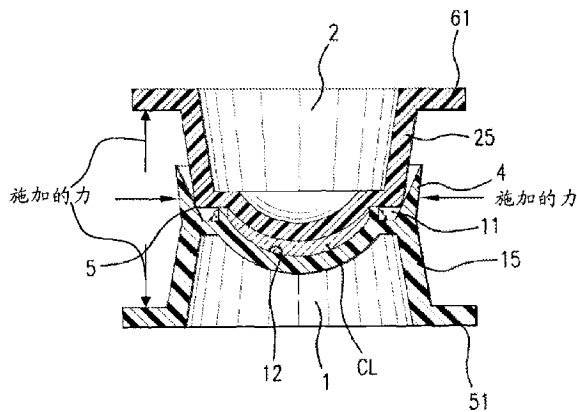
审查员 孙捷

(56) 对比文件  
 US 5264161 A, 1993. 11. 23, 第 1 栏第 16-20

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称  
 隐形眼镜的脱模方法

(57) 摘要  
 本发明提供了改进的制造有机硅水凝胶隐形眼镜的方法, 其中在透镜固化之后和透镜萃取之前的将模具分成阳半模和阴半模和将透镜从其粘附的半模上移除 (或取下或解粘连) 的步骤中使用室温水或冷水。



1. 制造隐形眼镜的方法,包括下述步骤:
  - a) 提供模具,该模具包括具有第一模制表面的阳半模和具有第二模制表面的阴半模,其中所述阳半模和阴半模被构造成彼此匹配,以在模具关闭时在第一和第二模制表面之间形成模腔;
  - b) 将一定量的形成有机硅水凝胶透镜的材料分配到阳半模和阴半模之一中;
  - c) 使阳半模和阴半模配合以关闭模具;
  - d) 使位于两个半模之间的所述形成有机硅水凝胶透镜的材料固化,由此形成模制的有机硅水凝胶隐形眼镜;
  - e) 将其中带有模制的有机硅水凝胶隐形眼镜的模具浸泡在具有高于 50°C 的温度的热水中,浸泡时间长到足以使热水进入该模具并与其中的模制透镜水合;
  - f) 将模具分成阳半模和阴半模,其中有机硅水凝胶隐形眼镜粘附在阳半模和阴半模之一上;和
  - h) 将粘附在粘有透镜的半模上的透镜浸泡在具有 15-35°C 的温度的室温水或具有低于 15°C 的温度的冷水中,以使透镜和粘有透镜的半模有差别地收缩,从而利于透镜从粘有透镜的半模上移除;和将透镜从粘有透镜的半模上取下以进一步加工。
2. 权利要求 1 的方法,其中对阴半模和阳半模之一在其使用之前进行表面处理,以使模制成的隐形眼镜在打开模具时优先粘附到一个特定的半模上。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述表面处理为电晕处理或等离子体处理。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述热水具有高于 70°C 的温度。
5. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 f) 中,在热水中将模具分离。
6. 权利要求 5 的方法,其中该方法包括步骤 g),其中将粘附在半模上的透镜浸泡在具有高于 50°C 的温度的热水中,浸泡时间足以确保热水渗入透镜与粘有透镜的半模之间的界面,从而降低透镜与粘有透镜的半模之间的粘合。
7. 权利要求 6 的方法,其中在步骤 g) 中浸泡至少 5 秒,以使热水渗入透镜与粘有透镜的半模之间的界面。
8. 根据权利要求 1-7 任一项的方法,其中在步骤 h) 中,将其上粘有透镜的半模浸泡在具有低于 15°C 的温度的冷水中。
9. 权利要求 8 的方法,其中所述冷水具有低于 10°C 的温度。
10. 权利要求 8 的方法,其中所述冷水具有低于 5°C 的温度。
11. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 h) 中,将其上粘有透镜的半模浸泡在具有 15-35°C 的温度的室温水中。
12. 权利要求 11 的方法,其中所述室温水具有 20°C 至 30°C 的温度。
13. 权利要求 8 的方法,进一步包括将透镜从粘有透镜的半模上移除并将透镜置于托盘中以便进一步加工的步骤。
14. 权利要求 13 的方法,其中透镜的进一步加工包括选自萃取、表面处理、水合、平衡、包装、消毒及其组合组成的组中的至少一种。
15. 权利要求 8 的方法,其中该方法在计算机控制下自动进行。
16. 权利要求 8 的方法,其中使用小的力以利于破坏半模之间的密封和/或加速热水渗入模具中。

## 隐形眼镜的脱模方法

[0001] 本发明涉及改进的制造隐形眼镜、特别是有机硅水凝胶隐形眼镜的方法。

### 背景技术

[0002] 有机硅水凝胶隐形眼镜可以通过包括可弃模具的传统全模法经济地大量制造，其实例公开在例如 PCT 专利申请 WO/87/04390、EP-A 0367513 或美国专利 5,894,002 中。在传统模制法中，通常将预定量的可聚合材料引入包含阴（凹）半模和阳（凸）半模的可弃模具中。阴半模和阳半模彼此配合以形成具有隐形眼镜所需的几何形状的模腔。通常使用过量的可聚合材料，这样，在关闭模具的阳半模和阴半模时，多余材料被推出进入邻近模腔的溢流区中。借助光化辐射（例如紫外线辐射、电离辐射、微波辐射）或借助加热使留在模具内的可聚合材料聚合。模腔中的原材料固化形成透镜，而溢流区中的多余材料部分或完全固化形成溢料。在固化后，将模具分成阳半模和阴半模，其中成型透镜粘附到阳半模或阴半模上。

[0003] 但是，在传统模制法中有几个问题。例如，在固化完成时，模具与透镜之间、以及模具与溢流区中的溢料之间存在强粘合。除了这种粘合外，阳半模和阴半模紧密密封，就象在模具中产生真空一样，并且在模具与溢流区中的溢料之间也存在强粘合。为了取出透镜，必须首先通过机械力将这两个半模分离。由于固化后阳半模和阴半模之间存在密封，因此需要额外的力迫使半模彼此分离。这种额外的力可能造成透镜损坏，如破碎、撕裂等。对于复曲面隐形眼镜，由于横截面厚度的急剧变化，分离造成的撕裂更为显著。此外，如果不对带有模制透镜的模具立即加工，可聚合材料中的有机溶剂会蒸发，且由模具的机械强制分离引起的模具中的撕裂损坏可能变明显。模具的机械强制分离对产品收率和透镜品质具有不利影响。

[0004] 在模具分离后，将在其各自半模（阳半模或阴半模）上的透镜与该半模一起用有机溶剂（例如 IPA，异丙醇）萃取。这样做由于透镜与该半模之间的强粘合使透镜难以从该半模上取下。这种强粘合被认为归因于如此制成的有机硅水凝胶透镜表面的粘性。如果强行将透镜从该半模上取下，透镜可能自粘合（卷曲），且透镜操作困难和 / 或透镜会由于极大的表面粘性而被破坏。

[0005] 在萃取后，将仍在该半模上的透镜在水中平衡，然后从该半模上取下。但是，透镜仍粘到模具表面上，因此使用溶剂混合物使透镜解粘连（或移除）。对取下的透镜进一步施以其它工艺，如等离子体处理、氢化、消毒等。

[0006] 一般而言，透镜的萃取和平衡在分批法中进行。由于各透镜都与一个半模结合，因而会造成一些缺点。首先，半模在萃取或平衡槽中占据有用的空间，并因此减小了在各槽中可实施的萃取容量。其次，透镜溢料可能在萃取浴中部分或完全溶解。透镜溢料的任何溶解都可能降低萃取效率。第三，透镜溢料可能甚至在萃取和平衡后仍附着在透镜上。其上带有溢料的任何透镜都会被淘汰，因此生产收率降低。将透镜从粘有透镜的半模上取下（也称作“解粘连”或“移除”）的步骤是合意的。

[0007] 有机溶剂，例如异丙醇（IPA），可用于将有机硅水凝胶透镜从其粘附的半模上移

除。该溶剂使透镜溶胀并有助于降低将透镜保持在该半模表面上的力。但是,一旦透镜溶胀,由于缺乏机械强度,透镜的大尺寸会使其难以操作。此外,在有机溶剂(例如 IPA)中溶胀后的透镜仍是粘性或发粘的。

[0008] PCT 公开的国际专利申请 WO 01/30558 描述了一种将透镜从其粘附的半模上移除的不同方法,其中通过用低温材料降低隐形眼镜的温度,降至的温度和持续时间应足以使透镜在不施加外力的情况下从其粘附的半模上脱离。隐形眼镜的降温是通过与例如液氮、液氦、液态二氧化碳或固态二氧化钛(“干冰”)的低温物质直接或间接接触来实现的。在使用低温物质将有机硅水凝胶透镜冷却至低于其玻璃化转变温度(Tg)时,表面粘性暂时冻结。由于粘性降低和可能的透镜尺寸降低,这使透镜与半模分离。但是,分离后的透镜在空气中再次变粘,这使该透镜难以操作。此外,低温物质的使用会增加生产成本。

[0009] 因此,提供改进的方法是有益的,其中只需极小的力分离半模以使半模的强制分离造成的透镜破损最小化,和/或其中使各透镜在萃取之前与其粘附的半模和/或透镜溢料分离。

### 发明概要

[0010] 本发明提供了制造隐形眼镜的方法。该方法包括:提供模具,该模具包括具有第一模制表面的阳半模和具有第二模制表面的阴半模,其中阳半模和阴半模被构造成彼此匹配,以在模具关闭时在第一和第二模制表面之间形成模腔;将一定量的形成有机硅水凝胶透镜的材料分配到阳半模和阴半模之一中;使阳半模和阴半模配合以关闭模具;使位于两个半模之间的形成有机硅水凝胶透镜的材料固化,由此形成模制的有机硅水凝胶隐形眼镜;将其中带有模制的有机硅水凝胶隐形眼镜的模具浸泡在热水中,浸泡时间长到足以使热水进入该模具并与其中的模制透镜水合;将模具分成阳半模和阴半模,其中有机硅水凝胶隐形眼镜粘附在阳半模和阴半模之一上;任选将粘附在粘有透镜的半模上的透镜浸泡在热水中,浸泡时间足以使热水渗入透镜与粘有透镜的半模之间的界面,从而降低透镜与粘有透镜的半模之间的粘合;将粘附在粘有透镜的半模上的透镜浸泡在室温水或冷水中,以使透镜和粘有透镜的半模有差别地收缩,从而利于透镜从粘有透镜的半模上移除;和将透镜从粘有透镜的半模上取下以进一步加工。

[0011] 本发明提供了前述和其它特征,且根据目前优选的实施方案的下列详述,本发明的优点变得更明显。该详述仅是本发明的举例说明而非限制本发明的保护范围,本发明的保护范围由所附权利要求书及其对等物规定。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 是根据本发明优选实施方案的模具的截面图。

[0014] 图 2 示意性显示了根据本发明优选实施方案的促进热水渗入模具的方法。

[0015] 优选实施方案的描述

[0016] 除非另行定义,本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。通常,本文所用的术语和实验室程序是本领域中公知和常用的。对这些程序使用传统方法,例如现有技术中和各种普通参考文献中提供的那些。在一术语以单数形式提供时,本发明人也考虑了该术语的复数形式。

[0017] “水凝胶”是指在完全水合时可吸收至少 10 重量%水的聚合材料。通常,水凝胶材

料通过至少一种亲水单体在存在或不存在附加单体和 / 或大分子单体的情况下的聚合或共聚而获得。

[0018] “有机硅水凝胶”是指通过包含至少一种含有机硅的乙烯基单体、至少一种含有机硅的大分子单体或至少一种含有机硅的预聚物的可聚合组合物的共聚而获得的水凝胶。

[0019] 本文所用的“乙烯基单体”是指具有烯键式不饱和基团并且可以光化聚合或热聚合的低分子量化合物。低分子量通常是指小于 700 道尔顿的平均分子量。

[0020] 术语“烯属不饱和基团”或“烯键式不饱和基团”在本文中以广义使用,并旨在包括含有至少一个  $>C=C<$  基团的任何基团。示例性的烯键式不饱和基团包括但不限于丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基、乙烯基、苯乙烯基或其它含  $C=C$  的基团。

[0021] 本文关于可聚合组合物或材料的固化或聚合所用的“光化”是指通过光化辐射,例如紫外线辐射、电离辐射(例如  $\gamma$  射线或 X-射线辐射)、微波辐射等,进行固化(例如交联和 / 或聚合)。热固化或光化固化法是本领域技术人员公知的。

[0022] 本文所用的“亲水乙烯基单体”是指作为均聚物通常产生水溶性的或可吸收至少 10 重量%水的聚合物的乙烯基单体。

[0023] 本文所用的“疏水乙烯基单体”是指作为均聚物通常产生不溶于水并可吸收少于 10 重量%水的聚合物的乙烯基单体。

[0024] “大分子单体”是指含有烯键式不饱和基团并且可以光化聚合或热聚合的中分子量和高分子量化合物或聚合物。中分子量和高分子量通常是指高于 700 道尔顿的平均分子量。

[0025] “聚合物”是指通过使一种或更多种单体、大分子单体和 / 或低聚物聚合 / 交联而形成的材料。

[0026] 除非明确地另行指明或除非测试条件意味着其它情况,本文所用的聚合材料(包括单体材料或大分子单体材料)的“分子量”是指数均分子量。

[0027] 本文所用的“预聚物”是指原料聚合物,其可以光化固化或热固化(例如交联和 / 或聚合),以获得分子量远高于所述原料聚合物的、交联和 / 或聚合的聚合物。

[0028] “形成透镜的材料”是指可以热固化或光化固化(即聚合和 / 或交联)以获得交联聚合物的可聚合组合物。形成透镜的材料是本领域技术人员公知的。

[0029] 概括而言,本发明涉及在透镜固化之后和透镜萃取之前分离模具和从模具上取下(或移除或解粘连)有机硅水凝胶隐形眼镜的方法。本发明部分基于下述发现:热水和室温水交替使用可以有效地用于降低将模具分成半模和将有机硅水凝胶透镜从其粘附的半模上移除的力,由此提高生产率。

[0030] 尽管发明人不希望受制于任何特定理论,但相信,由于在使模具中可聚合材料固化后在阳半模和阴半模之间存在密封和由于模具与模具溢料区中的溢料之间的强粘合,需要额外的力迫使半模彼此分离。这种额外的力可能造成透镜损坏,如破碎、撕裂等,并由此对产品收率和透镜品质具有不利影响。

[0031] 还相信,有机硅水凝胶透镜与半模之间的强粘合和透镜表面的粘性主要归因于在固化的形成透镜的材料与模具表面之间的界面处的未固化的单体组分和低聚组分。由于聚合过程中在界面处包含氧,因此在界面处显著存在未固化的组分。未固化的单体或大分子单体或低聚物在界面处变粘,导致难以将透镜从模具表面上移除。

[0032] 进一步相信,在将模具分成半模和将透镜从半模上移除时,以及在降低透镜表面的粘性方面,热水和室温水或冷水的先后使用可以起到下列几个作用。首先,在将其中带有模制透镜的模具浸泡在热水中时,热水可以将半模加热和使半模膨胀,从而在半模之间产生小间隙,并破坏半模之间的真空密封,由此降低分离模具的力。与室温水或冷水相比,热水然后可以更快地通过溢流区中的溢料而渗入模具。热水可能不仅溶解溢料或至少与溢料水合,还与其中的模制透镜水合。热水可以通过交换来替代模制的有机硅水凝胶透镜中存在的一部分有机溶剂,因为用于模铸硅水凝胶透镜的可聚合材料通常含有有机溶剂。用水替代有机溶剂可以降低模制透镜的溶胀,并使模制透镜的直径更小,从而使模制透镜脱离模具表面。水合透镜在模具分离过程中非常不易撕裂,即使带有模制透镜的模具储存更长时间也如此。此外,在热水中就地分离模具可以进一步确保不会对隐形眼镜边缘施加应力。

[0033] 其次,位于模制透镜与半模之间的界面处的未固化的可聚合组分(例如单体、大分子单体和/或低聚物)可以溶解在热水中。未固化的可聚合组分的溶解可以显著降低模制透镜表面的粘性,并有利于从半模上移除后的透镜的操作。

[0034] 第三,由于相对高温,热水可以引发热可逆的有机硅水凝胶网络的收缩,同时使粘有透镜的半模膨胀。由此,有机硅水凝胶透镜可容易地从粘有透镜的半模上移除。

[0035] 第四,在室温水或冷却水中浸泡透镜和粘有透镜的半模可以造成透镜和半模的有差异的收缩,由此进一步利于从半模上移除透镜。

[0036] 本发明的方法有几个优点。首先,施加热水能使模制透镜在不撕裂透镜的情况下从其粘附的半模上移除。其次,通过热水移除透镜是相对快速的过程,例如,耗费数秒。第三,由于没有半模,萃取槽可以容纳多得多的透镜,并且可以降低与萃取设备相关的产品成本。第四,溢料和未固化的可聚合组分的去除可以提高萃取效率。

[0037] 本发明的制造隐形眼镜的方法包含下列步骤:提供模具,该模具包括具有第一模制表面的阳半模和具有第二模制表面的阴半模,其中阳半模和阴半模被构造成彼此匹配,以在模具关闭时在第一和第二模制表面之间形成模腔;将一定量的形成有机硅水凝胶透镜的材料分配到阳半模和阴半模之一中;使阳半模和阴半模配合以关闭模具;使位于两个半模之间的所述形成有机硅水凝胶透镜的材料固化,由此形成模制的有机硅水凝胶隐形眼镜;将其中带有模制的有机硅水凝胶隐形眼镜的模具浸泡在热水中,浸泡时间长到足以使热水进入该模具并与其中的模制透镜水合;将模具分成阳半模和阴半模,其中有机硅水凝胶隐形眼镜粘附在阳半模和阴半模之一上;任选将粘附在粘有透镜的半模上的透镜浸泡在热水中,浸泡时间足以使热水渗入透镜与粘有透镜的半模之间的界面,从而降低透镜与粘有透镜的半模之间的粘合;将粘附在粘有透镜的半模上的透镜浸泡在室温水或冷水中,以使透镜和粘有透镜的半模有差别地收缩,从而利于透镜从粘有透镜的半模上移除;和将透镜从粘有透镜的半模上取下以进一步加工。

[0038] 制造用于铸塑隐形眼镜的模具部件的方法是本领域普通技术人员公知的。本发明的方法不限于任何特定的形成模具的方法。实际上,在本发明中可以使用任何形成模具的方法。但是,为举例说明,提供下列论述作为形成模具的一个实施方案。

[0039] 一般而言,模具包含至少两个模具部件(或部分)或半模,即阳半模和阴半模。阳半模限定第一模制(或光学)表面,其界定透镜的背面(凹面),第二半模限定第二模制(或光学)表面,其界定透镜的正面(凸面)。第一和第二半模被构造成彼此匹配,以在第一模

制表面和第二模制表面之间形成透镜成型腔。半模的模制表面是模具的形成模腔的表面，并与形成透镜的材料直接接触。

[0040] 图 1 示意性显示了本发明方法和装置中所用的优选模具 100。模具 100 包含的阴半模 1 和阳半模 2，阴半模 1 具有界定模制成的隐形眼镜的正面（即凸曲面）的前模制表面，阳半模 2 具有界定模制成的隐形眼镜的背面（即凹曲面）的后模制表面。阴半模 1 和阳半模 2 被构造成彼此匹配，以在前模制表面和后模制表面之间形成隐形眼镜成型腔 12。

[0041] 阴半模 1 包括套环（或向上凸起的凸缘）4，其与阴半模 1 连接或优选是阴半模 1 的组成部分。套环 4 环绕阳半模 2 的一部分，以在模具关闭时在阴半模和阳半模之间提供紧密密封 5。要理解的是，套环可被提供在阳半模和阴半模任一之上。

[0042] 本文所用的术语“套环”是指两个配合的半模之一的凸起的周围环形部分，其可以与该半模连接或优选是该半模的组成部分，并且其可以环绕另一半模，以在两个半模之间提供紧密密封。

[0043] 优选地，在使用之前对阳半模进行电晕处理，以使模制成的隐形眼镜在打开模具时优先粘附到阳半模上。这类预处理描述在美国专利 5,894,002 中，其全文经此引用并入本文。本领域技术人员容易理解的是，也可以预处理阴半模 1 而非阳半模 2，结果是隐形眼镜然后粘附到阴半模 1 上，且然后必须对其中带有隐形眼镜的阴半模 1 进一步加工。

[0044] 在操作中，可以首先如本领域技术人员公知的那样，在注射模制装置中由塑料树脂注射模制半模 1 和 2。通常借助分配设备将特定量的可聚合的形成透镜的材料分配到阴半模 1 中，然后放上阳半模 2，并关闭模具 100（图 1）。在模具 100 关闭时，任何多余的未聚合的形成透镜的材料被压入位于阴半模 1 上的溢流 11 中。

[0045] 然后，至少在透镜成型腔 12 的区域中，对含有可聚合的形成透镜的材料关闭模具 100 施以光化辐射（例如 UV 辐射）。为此，至少一个半模至少在模制表面区域中可透过光化辐射（例如紫外线）。因此，至少使透镜成型腔 12 中的可聚合的形成透镜的材料聚合。也可以使溢流 11 中的任何可聚合的形成透镜的材料聚合。这是有利的，因为当模具打开时，过量的已聚合的形成透镜的材料留在阴半模 1 的溢流 11 中，同时可以取出粘附到阳半模 2 上的隐形眼镜，并与阳半模 2 一起进一步加工。

[0046] 优选地，在打开之前，将模具在仍关闭的同时与其中的隐形眼镜 CL 一起置于回火炉中回火，并在大约 120°C 下回火一定时间，由此释放材料中的任何应力并最终完成聚合。

[0047] 半模可以通过各种技术形成，例如注射模制法。制造用于铸塑隐形眼镜的半模的方法是本领域普通技术人员公知的。本发明的方法不限于任何特定的形成模具的方法。实际上，在本发明中可以使用任何形成模具的方法。第一和第二半模可以通过各种技术形成，例如注射模制或车床加工法。适合形成半模的方法公开在授予 Schad 的美国专利 4,444,711；授予 Boehm 等人的 4,460,534；授予 Morrill 的 5,843,346；和授予 Boneberger 等人的 5,894,002 中，它们也经此引用并入本文。

[0048] 可以使用本领域已知用于制造模具的几乎所有材料制造用于制造隐形眼镜的模具。例如，可以使用聚合材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、Topas®COC 级 8007-S10（来自 Ticona GmbH of Frankfurt, Germany and Summit, New Jersey 的乙烯与降冰片烯的清澈无定形共聚物）等等。可以使用紫外线可透过的其它材料，如石英玻璃和蓝宝石。

[0049] 根据本发明,形成有机硅水凝胶透镜的材料包含至少一种含硅的单体或大分子单体,或可以是用于制造软隐形眼镜的任何透镜制剂。示例性的透镜制剂包括但不限于 lotrafilcon A、lotrafilcon B、etafilcon A、genfilconA、lenefilcon A、polymacon、acquafilcon A、balafilcon、senofilcon A 之类的制剂。形成透镜的材料可以进一步包括其它组分,例如引发剂(例如光引发剂或热引发剂)、可见着色剂、UV 阻断剂、光敏剂等。优选地,本发明中所用的形成有机硅水凝胶透镜的材料包含含有有机硅的大分子单体或预聚物。

[0050] 含有有机硅的乙烯基单体的实例包括但不限于甲基丙烯酰氧基烷基硅氧烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二硅氧烷、双(甲基丙烯酰氧基丙基四甲基-二硅氧烷、单甲基丙烯酰氧基丙基三甲基二硅氧烷)、双(甲基丙烯酰氧基丙基四甲基-二硅氧烷、单甲基丙烯酰氧基丙基三甲基二硅氧烷)、N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]丙烯酰胺、N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]甲基丙烯酰胺、三(五甲基二 siloxyanyl)-3-甲基丙烯酸根合丙基硅烷(T2)和甲基丙烯酸三三甲基甲硅烷氧基甲硅烷基丙基酯(TRIS)。优选的含硅氧烷的单体是 TRIS,其被称作 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷,并以 CAS 17096-07-0 代表。术语“TRIS”也包括 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷的二聚物。

[0051] 可以使用任何合适的、带有烯键式不饱和基团的含硅氧烷的大分子单体制造有机硅水凝胶材料。特别优选的含硅氧烷的大分子单体选自 US5,760,100 中所述的大分子单体 A、大分子单体 B、大分子单体 C 和大分子单体 D,该专利全文经此引用并入本文。含有两个或多个可聚合基团(乙烯基)的大分子单体也可以充当交联剂。由聚二甲基硅氧烷和聚环氧乙烷构成的二嵌段和三嵌段大分子单体也是可用的。这类大分子单体可以用丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基单官能化或二官能化。例如,可以使用甲基丙烯酸酯封端的聚环氧乙烷-嵌段-聚二甲基硅氧烷-嵌段-聚环氧乙烷以提高透氧性。

[0052] 含有有机硅的预聚物的实例包括但不限于 US 专利申请公开 US2001-0037001 A1 和美国专利 6,039,913 中公开的那些,它们全文经此引用并入本文。优选地,以本身已知的方式预先将本发明中所用的预聚物提纯,例如通过用有机溶剂(例如丙酮)沉淀、过滤和洗涤、在合适的溶剂中萃取、透析或超滤,超滤尤其优选。通过提纯法,可以获得极纯形式的预聚物,例如不含或至少基本不含反应产物(例如盐)和不含原材料(例如非聚合成分)的浓缩水溶液形式。本发明方法中所用的预聚物的优选提纯法,超滤,可以以本身已知的方式进行。超滤可以反复进行,例如 2 至 10 次。或者,可以连续进行超滤直至达到所选纯度。所选纯度原则上可以如需要的那样高。合适的纯度衡量标准是例如作为副产物获得的溶解的盐的浓度,其可以简单地以已知方式测定。

[0053] 根据本发明,形成有机硅水凝胶透镜的材料也可以包含亲水乙烯基单体。在本发明的流体组合物中可以使用可充当增塑剂的几乎任何亲水乙烯基单体。优选的亲水单体包括 N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、甲基丙烯酸 2-羟丙酯盐酸三甲铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙醇、乙烯基吡啶、甲基丙烯酸甘油酯、N-(1,1-二甲基-3-氧丁基)丙烯酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP)、丙烯酸、甲基丙烯酸和 N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)。

[0054] 形成有机硅水凝胶透镜的材料还可以包含疏水单体。通过在可聚合的流体组合物

中掺入一定量的疏水乙烯基单体,可以改进所得聚合物的机械性质(例如弹性模量)。

[0055] 形成有机硅水凝胶透镜的材料可以进一步包含抗微生物剂,优选抗微生物的金属纳米粒子,更优选银纳米粒子。

[0056] 根据本发明,形成有机硅水凝胶透镜的材料可以是溶液或无溶剂的液体或温度低于 90°C 的熔体。本领域技术人员充分了解如何制备形成有机硅水凝胶透镜的材料。

[0057] 根据本发明,形成有机硅水凝胶透镜的材料可以是温度低于 60°C 的溶液或无溶剂的液体或熔体。

[0058] 形成有机硅水凝胶透镜的材料可以进一步包含不可交联的亲水聚合物(即无任何烯键式不饱和基团)。在本发明中可以使用任何不可交联的亲水聚合物。示例性的不可交联的亲水聚合物包括但不限于聚乙烯醇(PVAs)、聚环氧乙烷、聚乙烯-聚丙烯嵌段共聚物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚内酯、上示式(I)的乙烯基内酰胺的均聚物、存在或不存在一种或更多种亲水乙烯基共聚单体时的至少一种上示式(I)的乙烯基内酰胺的共聚物、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的均聚物、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与一种或更多种亲水乙烯基单体的共聚物、它们的混合物。

[0059] 不可交联的亲水聚合物在形成有机硅水凝胶透镜的材料中以足以产生具有可润湿和耐久涂层的成型有机硅水凝胶透镜的量存在,例如分别基于组合物的总重量,大约 0.5% 至大约 10 重量%,优选大约 1% 至大约 8.0 重量%,更优选大约 3% 至大约 6 重量%的量。

[0060] 不可交联的亲水聚合物的数均分子量  $M_n$  为至少 40000 道尔顿,优选至少 80000 道尔顿,更优选至少 100000 道尔顿,再更优选至少 250000 道尔顿。

[0061] 亲水聚合物的实例包括但不限于聚乙烯醇(PVA)、聚环氧乙烷(即,聚乙二醇 PEG)、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚-N-乙烯基-2-哌啶酮、聚-N-乙烯基-2-己内酰胺、聚-N-乙烯基-3-甲基-2-己内酰胺、聚-N-乙烯基-3-甲基-2-哌啶酮、聚-N-乙烯基-4-甲基-2-哌啶酮、聚-N-乙烯基-4-甲基-2-己内酰胺、聚-N-乙烯基-3-乙基-2-吡咯烷酮和聚-N-乙烯基-4,5-二甲基-2-吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑、聚-N,N-二甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚-2-乙基噁唑啉、肝素多糖、多糖、聚氧乙烯衍生物、它们的混合物。

[0062] 合适的聚氧乙烯衍生物是例如正烷基苯基聚氧乙烯醚、正烷基聚氧乙烯醚(例如, TRITON<sup>®</sup>)、聚甘醇醚表面活性剂( TERGITOL<sup>®</sup>)、聚氧乙烯失水山梨糖醇(例如, TWEEN<sup>®</sup>)、聚氧乙烯化的甘醇单醚(例如, BRIJ<sup>®</sup>)、聚氧乙烯 9 十二烷基醚、聚氧乙烯 10 醚、聚氧乙烯 10 十三烷基醚)、或环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物(例如泊洛沙姆或泊洛沙胺)。

[0063] 本发明中所用的一类优选聚氧乙烯衍生物是聚乙烯-聚丙烯嵌段共聚物,特别是泊洛沙姆或泊洛沙胺,它们可以例如以商品名 PLURONIC<sup>®</sup>、PLURONIC-R<sup>®</sup>、TETRONIC<sup>®</sup>、TETRONIC-R<sup>®</sup> 或 PLURADOT<sup>®</sup> 获得。

[0064] 泊洛沙姆是具有结构 PEO-PP0-PEO 的三嵌段共聚物(其中“PEO”是聚(环氧乙烷),且“PP0”是聚(环氧丙烷))。相当大量的泊洛沙姆是已知的,不同仅在于分子量和 PEO/PP0 比率;实例是泊洛沙姆 101、105、108、122、123、124、181、182、183、184、185、188、212、215、217、231、234、235、237、238、282、284、288、331、333、334、335、338、401、402、403 和

407。无论其 PEO/PPO 比率如何,泊洛沙姆都可用在本发明的方法中;例如,PEO/PPO 重量比为大约 10/90 的泊洛沙姆 101 和 PEO/PPO 重量比为大约 80/20 的泊洛沙姆 108 均已被发现有价值地作为根据步骤 a) 的水溶液中的不可交联的聚合物。

[0065] 可以颠倒聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段的次序,以产生具有结构 PPO-PEO-PPO 的嵌段共聚物,其已知为 PLURONIC-R<sup>®</sup> 聚合物。

[0066] 泊洛沙胺是可以以不同分子量和 PEO/PPO 比率获得的具有结构  $(\text{PEO-PP0})_2\text{-N-(CH}_2)_2\text{-N-(PP0-PEO)}_2$  的聚合物。同样,可以颠倒聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段的次序,以产生具有结构  $(\text{PP0-PEO})_2\text{-N-(CH}_2)_2\text{-N-(PEO-PP0)}_2$  的嵌段共聚物,其已知为 TETRONIC-R<sup>®</sup> 聚合物。

[0067] 聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物也可以被设计成具有包含环氧乙烷和环氧丙烷重复单元的无规混合体的亲水嵌段。为了保持嵌段的亲水性,以环氧乙烷为主。类似地,疏水嵌段可以是环氧乙烷和环氧丙烷重复单元的混合物。这类嵌段共聚物可以以商品名 PLURADOT<sup>®</sup> 获得。

[0068] PVA 是在眼科产品中广泛使用的高度生物相容的材料,尤其是为眼睛舒适而使用的滴眼液或人工泪液(例如, HypoTears<sup>™</sup> 等)。可以使用所有类型的不可交联的 PVAs,例如具有低、中或高聚乙酸乙烯酯含量的那些。本发明中所用的不可交联的聚乙烯醇是已知的,并且可以例如以商标 Mowiol<sup>®</sup> 购自 KSE (Kuraray Specialties Europe)。

[0069] 优选地,形成有机硅水凝胶透镜的材料包含至少一种  $M_n$  高于 50000 至 100000、优选高于 50000 至 75000 的高分子量不可交联的 PVA 和至少一种  $M_n$  为 25000 至 50000、优选 30000 至 50000 的低分子量不可交联的 PVA。

[0070] 在使用两种或更多种不同的不可交联 PVAs 的情况下,其在组合物中的总量如上所述,包括给出的优选量。较低分子量和较高分子量的不可交联 PVA 的重量比例可以在宽范围内变动,例如 1 : 1 至 5 : 1, 优选 1 : 1 至 4 : 1, 特别是 1 : 1 至 3 : 1。

[0071] 在本发明中可以使用不可交联 PVAs 和聚乙二醇 (PEG) 的混合物。PVA 和 PEG 可以具有提高有机硅水凝胶隐形眼镜的表面润湿性的协同作用。

[0072] 根据本发明,形成有机硅水凝胶透镜的材料可以进一步包含各种组分,如交联剂、引发剂、UV-吸收剂、抑制剂、填料、可见着色剂(例如染料、颜料或其混合物),等等。

[0073] 交联剂可用于改进结构完整性和机械强度。交联剂的实例包括但不限于(甲基)丙烯酸烯丙基酯、低碳烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯、多低碳烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯、低碳亚烷基二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基醚、二乙烯基砜、二乙烯基苯或三乙烯基苯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、邻苯二甲酸三烯丙酯或邻苯二甲酸二烯丙酯。优选的交联剂是乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA)。

[0074] 所用交联剂的量以相对于聚合物总量的重量含量表示,并优选为 0.05 至 5%,更优选 0.1 至 2%。

[0075] 为了促进和/或提高聚合反应的速率,在所述可聚合的流体组合物中可以包含例如选自聚合领域中公知用于这类用途的材料的引发剂。引发剂是能够引发聚合反应的化学试剂。该引发剂可以是光引发剂或热引发剂。

[0076] 光引发剂可以利用光引发自由基聚合和 / 或交联。合适的光引发剂是苯偶姻甲基醚、二乙氧基苯乙酮、苯甲酰基氧化膦、1-羟基环己基苯基酮和 Darocur 和 Irgacur 型, 优选 Darocur 1173 ® 和 Darocur 2959 ®。苯甲酰基膦引发剂的实例包括 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦; 双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-N-丙基苯基氧化膦; 和双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-N-丁基苯基氧化膦。可掺入例如大分子单体中或可用作特殊单体的反应性光引发剂也是合适的。反应性光引发剂的实例是 EP 632 329 中公开的那些, 其全文经此引用并入本文。然后通过光化辐射引发聚合, 例如通过光, 特别是具有合适波长的紫外光。如果适当, 可以通过添加合适的光敏剂来相应地控制光谱要求。

[0077] 合适的热引发剂的实例包括但不限于 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈), 过氧化物, 例如过氧化苯甲酰, 和等等。优选地, 热引发剂是偶氮双异丁腈 (AIBN)。

[0078] 优选颜料的实例包括医疗器材中允许的、且 FDA 批准的任何着色剂, 如 D&C Blue No. 6、D&C Green No. 6、D&C Violet No. 2、吡啶紫、某些铜络合物、某些铬氧化物、各种铁氧化物、酞菁绿、酞菁蓝、二氧化钛等。关于本发明可用的着色剂的清单, 参见 Marmiom DM Handbook of U. S. Colorants。颜料的更优选实施方案包括 (C. I. 是颜色指数号) 但不限于, 对于蓝色, 酞菁蓝 (颜料蓝 15:3, C. I. 74160)、钴蓝 (颜料蓝 36, C. I. 77343)、色淀青 BG(Clariant)、Permajet blue B2G(Clariant); 对于绿色, 酞菁绿 (颜料绿 7, C. I. 74260) 和三氧化二铬; 对于黄色、红色、棕色和黑色, 各种氧化物; PR122、PY154, 对于紫色, 吡啶紫; 对于黑色, Monolithblack C-K(CIBA Specialty Chemicals)。

[0079] 通常借助分配设备将特定量的可聚合的形成透镜的材料分配到阴半模中, 然后放上阳半模, 并关闭模具。在模具关闭时, 任何多余的未聚合的形成透镜的材料被压入位于阴半模上 (或位于阳半模上) 的溢流中。

[0080] 然后将含有可聚合的形成透镜的材料关闭模具固化。本领域技术人员充分了解如何使形成透镜的材料固化。例如, 至少在透镜成型腔的区域中对形成透镜的材料施以光化辐射 (例如 UV 辐射), 或进行热处理 (例如在炉中加热) 以形成透镜。为了光化辐射, 至少一个半模至少在模制表面区域中可透过光化辐射 (例如紫外光)。因此, 至少使透镜成型腔中的可聚合的形成透镜的材料聚合。也可以使溢流中的任何可聚合的形成透镜的材料聚合。这是有利的, 因为当模具打开时, 过量的已聚合的形成透镜的材料留在阴半模的溢流中, 同时可以取出粘附到阳半模上的隐形眼镜, 并与阳半模一起进一步加工。

[0081] 将其中带有模制的有机硅水凝胶隐形眼镜的模具浸泡在热水中, 浸泡时间长到足以使热水可进入模具并与其中的模制透镜水合。浸泡时间优选少于大约 20 分钟, 更优选少于大约 10 分钟, 再更优选少于大约 5 分钟, 最优选少于 1 分钟。

[0082] 优选使用小的力以利于破坏半模之间的密封, 并由此加速热水渗入模具中。例如, 可以如图 2 中所示将小的力 (如图 2 中的水平箭头所示) 施加到阴半模的套环 4 上, 以破坏半模之间的密封。透镜成型腔 12 被阴半模 1 的套环 4 和阳半模 1 密封。少量的力可以使阴半模 1 的套环 4 变形, 并然后容易破坏该密封。可以用各种方式对套环 14 施加小的力。例如, 通过本领域技术人员已知的各种机械方式对套环 14 上的两个相对的小区域施加小的力。或者, 可以通过本领域技术人员已知的任何机械方式对套环一侧上的一个小区域施加小的力, 同时使模具固定就位 (例如锁定位置), 或同时用制动器制动, 该制动器位于

对着施加小力的侧的一侧上。

[0083] 或者,可以如垂直箭头所示同时对阳半模和阴半模施加小的力,以轻微打开模具,使热水渗入模具。

[0084] “热水”是用于描述温度高于大约 50°C、优选高于大约 60°C、更优选高于大约 70°C、再更优选大约 80°C 至大约 95°C 的水。

[0085] 优选地,在热水中将模具分成阳半模和阴半模,其中有机硅水凝胶隐形眼镜粘附在阳半模和阴半模之一上。模制成的透镜粘附在阳半模或阴半模上。借助模具的预处理,可以确保模制成的隐形眼镜在打开模具时优先粘附到一个特定半模上,即阳半模或阴半模。要理解的是,模具可以从热水中分离。可以使用装置,例如共同待审的美国公开专利申请 US2005-0212155 A1(全文经此引用并入本文)中所述的装置,进行模具分离。

[0086] 优选地,将粘附在半模上的透镜浸泡在热水中,浸泡时间足以确保热水渗入透镜与粘有透镜的半模之间的界面,以降低透镜与粘有透镜的半模之间的粘合。可以浸泡至少大约 5 秒,优选至少大约 15 秒,更优选至少大约 30 秒,再更优选至少大约 1 分钟的时间,以使热水渗入透镜与粘有透镜的半模之间的界面。热水可以溶解和除去位于模制透镜与半模之间的界面处和模制透镜表面上的未固化的可聚合组分(例如单体、大分子单体和/或低聚物)。未固化的可聚合组分在热水中的溶解可以显著降低模制透镜表面的粘性,并有利于从半模上移除后的透镜操作。

[0087] 根据本发明,然后将其上粘有透镜的半模浸泡在室温水或冷水中,以使透镜和粘有透镜的半模有差别地收缩,从而利于透镜从粘有透镜的半模上移除。“室温水”用于描述温度为大约 15°C 至大约 35°C、更优选大约 20°C 至大约 30°C 的水。“冷水”用于描述温度低于大约 15°C、优选低于大约 10°C、更优选低于大约 5°C 的水。

[0088] 在浸泡在室温水或冷水中后,可以例如用尖端被有机硅橡胶包覆的镊子或本领域技术人员已知的透镜移除装置取下透镜。优选地,在从半模上移除后,将透镜置于托盘中以便进一步加工,例如萃取、水合等。本文所用的“托盘”用于描述可以盛放多个隐形眼镜并用在透镜加工(如萃取、水合、平衡)中的器具。在本发明中可以使用任何托盘或对等物。优选托盘是共同待审的美国公开专利申请 US 2003-0024829 A1(全文经此引用并入本文)中所述的那些。

[0089] 要理解的是,本发明的方法可以手动进行或在计算机控制下自动进行。本领域技术人员了解如何使本发明的方法自动化。

[0090] 还要理解的是,这样制成的有机硅水凝胶透镜可以进一步经受其它透镜加工过程,例如表面处理、消毒等。

[0091] “表面处理”用于描述其中通过与蒸气或液体接触和/或通过施加能源来处理透镜的方法,由此(1)在透镜表面上施加涂层,(2)将化学物质吸附到透镜表面上,(3)改变透镜表面上的化学基团的化学性质(例如静电荷),或(4)以其它方式改性其表面性质。示例性的表面处理法包括但不限于通过能量(例如等离子体、静电荷、辐射或其它能源)表面处理、化学处理、将亲水单体或大分子单体接枝到制品表面上、和聚合电解质的逐层(LbL 涂层)沉积。优选类型的表面处理法是等离子体法,在该方法中对制品表面施用电离的气体。等离子气体和加工条件更充分描述在经此引用并入本文的美国专利 4,312,575 和 4,632,844 中。等离子气体优选为低碳烷和氮、氧或惰性气体的混合物。

[0092] 本文所用的“LbL 涂层”是指不与制品（优选医疗器材）共价接合、并通过在制品上逐层（“LbL”）沉积多离子（或带电）和 / 或不带电的材料而得的涂层。LbL 涂层可以由一层或更多层、优选一个或更多个双层构成。

[0093] 术语“双层”在本文中以广义使用，并包括：通过不以特定次序先后施用一层第一多离子材料（或带电材料）和然后施用一层具有与第一多离子材料（或带电材料）相反的电荷的第二多离子材料（或带电材料）而在医疗器材上形成的涂层结构；或通过不以特定次序先后施用一层第一带电聚合物材料和一层不带电聚合物材料或第二带电聚合物材料而在医疗器材上形成的涂层结构。应该理解的是，第一和第二涂料（上述）的层可以在该双层中彼此交错。

[0094] 可以以如共同拥有的美国专利 6, 451, 871（全文经此引用并入本文）和共同拥有的美国专利申请（申请号 09/774942、09/775104、10/654, 566，全文经此引用并入本文）中所述的多种方式实现在医疗器材、特别是眼科器材上形成 LbL 涂层。一种涂布法实施方案仅包括浸涂和浸 - 洗步骤。另一涂布法实施方案仅包括喷涂和喷 - 洗步骤。但是，许多替代方案包括喷涂和浸涂以及洗涤步骤的各种组合，并且可以由本领域普通技术人员进行设计。

[0095] 尽管已经使用具体术语、设备和方法描述了本发明的各种实施方案，但这类描述仅用于举例说明。所用词语是描述性而非限制性的词语。要理解的是，本领域技术人员可以在不偏离下列权利要求书中阐述的本发明的实质或保护范围的情况下作出修改和变动。此外，应该理解的是，各种实施方案的方面可以完全或部分互换。因此，所附权利要求书的实质或保护范围不限于其中所含的优选形式的描述。

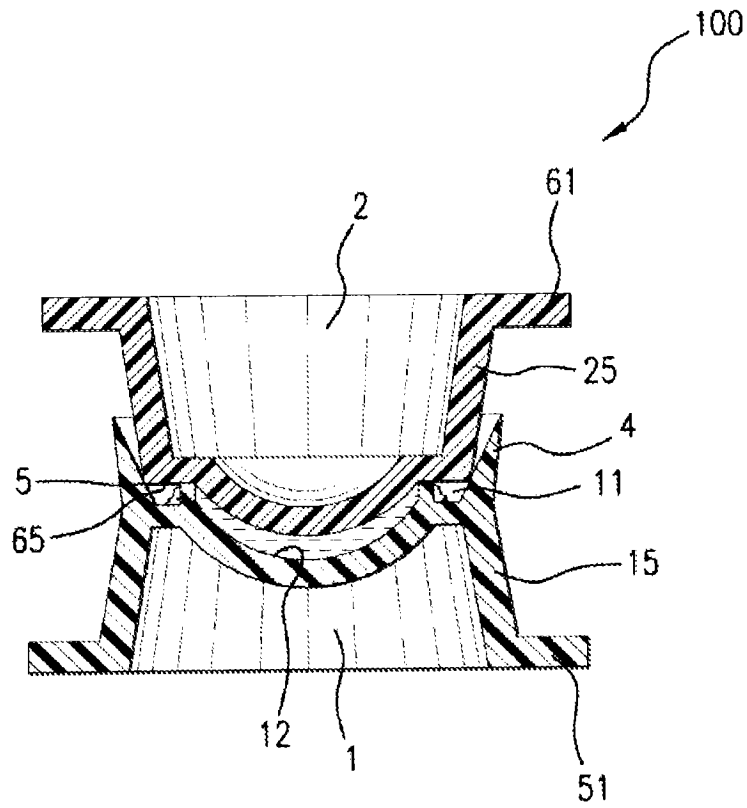


图 1

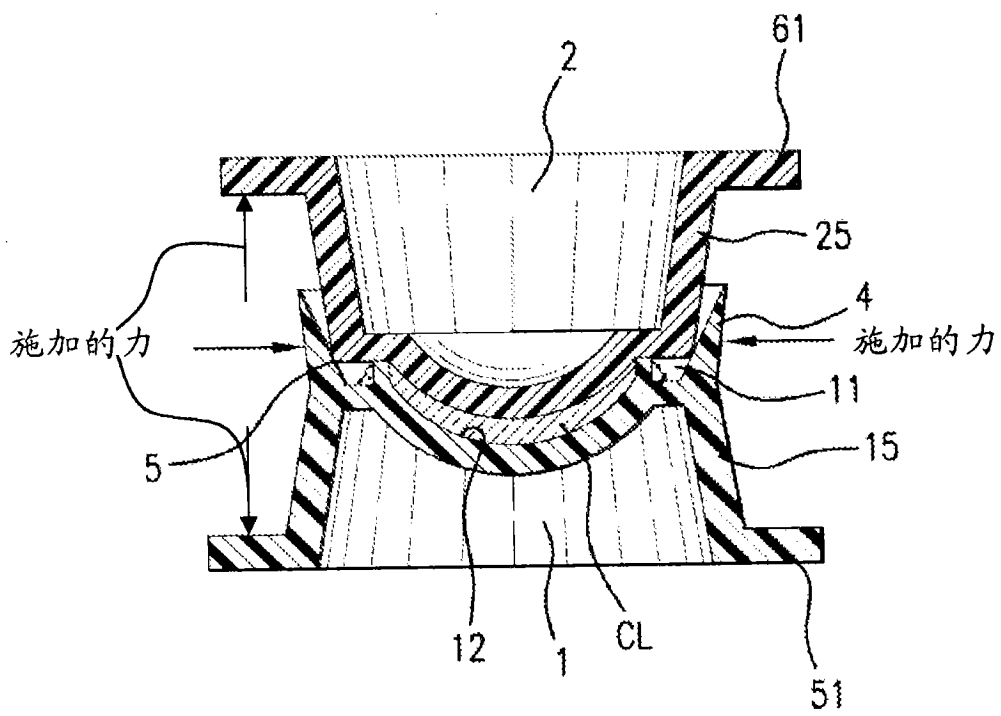


图 2