



(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 I803577 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：108106428

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C07D335/12 (2006.01)**C07D311/80 (2006.01)****C07D219/02 (2006.01)****C08K5/45 (2006.01)****C08K5/1545 (2006.01)****C08K5/3437 (2006.01)****C08L83/07 (2006.01)****C08L39/06 (2006.01)****C08L43/04 (2006.01)****C08L33/14 (2006.01)****C08L33/26 (2006.01)****C08F283/12 (2006.01)****G02B1/04 (2006.01)****G02C7/04 (2006.01)****A61L27/00 (2006.01)****B29D11/00 (2006.01)**

(30)優先權：2018/03/02 美國

62/637,505

2018/06/28 美國

62/691,112

2019/02/06 美國

16/268,897

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

美國

(72)發明人：馬哈德凡 施夫庫馬 MAHADEVAN, SHIVKUMAR (US)；懷特 唐恩 WRIGHT,
DAWN D. (US)

(74)代理人：陳彥希；何愛文

(56)參考文獻：

WO 2014/025370A1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：43 項 圖式數：10 共 113 頁

(54)名稱

U V 及高能可見光之可聚合吸收劑

(57)摘要

所述者係可聚合高能光吸收化合物。該化合物吸收各種波長的紫外線及/或高能可見光，且適合用於併入各種產品中，諸如生物醫學裝置及眼用裝置。

Described are polymerizable high energy light absorbing compounds. The compounds absorb various wavelengths of ultraviolet and/or high energy visible light and are suitable for incorporation in various products, such as biomedical devices and ophthalmic devices.

I803577

【發明摘要】

【中文發明名稱】 UV及高能可見光之可聚合吸收劑

【英文發明名稱】 POLYMERIZABLE ABSORBERS OF UV
AND HIGH ENERGY VISIBLE LIGHT

【中文】

所述者係可聚合高能光吸收化合物。該化合物吸收各種波長的紫外線及/或高能可見光，且適合用於併入各種產品中，諸如生物醫學裝置及眼用裝置。

【英文】

Described are polymerizable high energy light absorbing compounds. The compounds absorb various wavelengths of ultraviolet and/or high energy visible light and are suitable for incorporation in various products, such as biomedical devices and ophthalmic devices.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 UV及高能可見光之可聚合吸收劑

【英文發明名稱】 POLYMERIZABLE ABSORBERS OF UV
AND HIGH ENERGY VISIBLE LIGHT

(相關申請案之交互參考)

【0001】本申請案主張 2019 年 2 月 6 日提出申請之美國專利申請案第 16/268,897 號、2018 年 6 月 28 日提出申請之美國臨時專利申請案第 62/691,112 號、及 2018 年 3 月 2 日提出申請之美國臨時專利申請案第 62/637,505 號之優先權；上述各案以全文引用方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】本發明係關於 UV 及高能可見光吸收劑。更具體而言，本發明係關於具有可聚合官能性之化合物，該等可聚合官能性化合物吸收各種波長之 UV 及/或高能可見光，並且在併入物品中時係明顯透明的。因此，該等化合物可用於聚合物品，其包括生物醫學裝置，諸如眼用裝置。

【先前技術】

【0003】已知來自太陽的高能光（諸如 UV 光及高能可見光）係細胞損傷的主要原因。儘管大部分波長低於 280 nm 的輻射經地球大氣層吸收，但具有 280 與 400 nm 之間之波長範圍的光子已與數種眼部病症相關聯，該等眼部病症包括角膜變性變化、及年齡相關性白內障和黃斑變性。（參見 Statement on Ocular Ultraviolet Radiation Hazards in Sunlight, American Optometric Association, 1993 年 11 月 10 日）。人類角膜吸收至多 320 nm 波長之部分輻射(30%透射率)(Doutch, J.J., Quantock, A.J., Joyce, N.C., Meek,

K.M, *Biophys. J*, 2012, 102, 1258–1264), 但就保護眼睛後部免受波長在 320 至 400 nm 範圍內的輻射而言效率不佳。

【0004】 隱形眼鏡標準定義上部 UV 輻射波長為 380 nm。由美國驗光協會(American Optometric Association)所定義的目前第 I 級 UV 吸收標準要求> 99%之 280 與 315 nm (UV B)之間的輻射及> 90%之 316 至 380 nm (UV A)的輻射，應由隱形眼鏡吸收。雖然該標準有效地處理角膜保護 (<1% UV B 透射率)，但很少關注與視網膜損傷相關聯之較低能 UV 輻射(> 380 < 400 nm) (Ham, W.T, Mueller, H. A., Sliney, D. H. *Nature* 1976; 260(5547):153-5)或高能可見輻射。

【0005】 高能可見(high energy-visible, HEV)輻射可能引起視覺不適或晝夜節律破壞。例如，已知電腦及電子裝置螢幕、平面電視、省電燈、及 LED 燈會產生 HEV 光。長時間暴露於此類 HEV 光源可能引起眼睛過勞(eye strain)。夜間觀看 HEV 發光裝置亦被假定為破壞自然晝夜節律，而導致例如睡眠不足。

【0006】 高能光輻射在到達眼睛之前的吸收持續成為眼科領域中的一個理想目標。然而，吸收特定波長範圍的程度亦很重要。例如，在 UV A 及 UV B 範圍內，可能希望吸收盡可能多的輻射。另一方面，由於 HEV 光形成可見光譜的一部分，所以對 HEV 光的完全吸收可能會負面地影響視力。因此，對於 HEV 光，可能更希望部分的吸收。

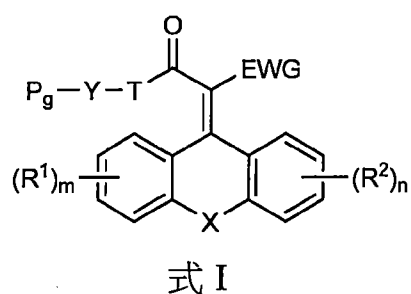
【0007】 需要提供目標性吸收非所欲波長之高能輻射，並且可加工成功能性產品之材料。當用於眼用裝置時，吸收或減弱高能輻射的化合物可幫助保護角膜、以及眼睛環境中之內部細胞免於衰退、過勞、及/或晝夜節律中斷。

【發明內容】

【0008】 本發明係關於吸收 UV 及/或高能可見(HEV)光之高能光吸收化合物，同時在大於約 450 nm 的波長處實質上透射（例如，大於 80%透射率）。因此，該等化合物可有效地提供高能光諸如 UV（UVA 及 UVB）、低能 UV 光（385 nm 至 400 nm）、或 HEV 光（例如，400 至 450 nm）之目標性吸收。

【0009】 化合物亦係可聚合的，並且大致上與其他原料、以及一般用於製造眼用裝置諸如軟隱形眼鏡之聚合及加工條件相容。因此，化合物可容易地共價併入最終產品中，而不需要對現有製造程序及設備進行顯著修改。

【0010】 因此，在一個態樣中，本發明提供一種式 I 之化合物：



其中：

m 及 n 獨立地係 0、1、2、3、或 4；

T 係鍵、O、或 NR；

X 係 O、S、NR、SO、或 SO₂；

Y 係鍵聯基；

P_g 係可聚合基團；

R 在每次出現時獨立地係 H、C₁-C₆烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、或 Y-P_g；

當存在時， R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地係 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 硫烷基、 C_3 - C_7 環烷基、芳基、鹵基、羥基、胺基、 NR^3R^4 、或苄基，其中 R^3 及 R^4 獨立地係 H 或 C_1 - C_6 烷基，或者兩個相鄰的 R^1 或 R^2 基團與其等所附接的碳原子一起組合以形成環烷基或芳基環；且

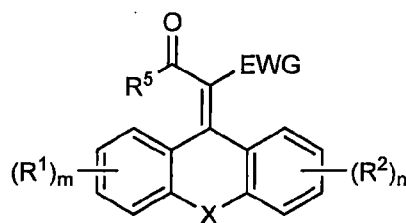
EWG 係拉電子基團，諸如氰基、醯胺、酯、酮基、或醛（較佳地係氰基）。

【0011】 在另一個態樣中，本發明提供一種眼用裝置，其係反應性混合物之自由基反應產物，該反應性混合物包含：一或多種適用於製造眼用裝置之單體；及可聚合高能光吸收化合物，其包含如本文所述之式 I 的化合物。

【0012】 在進一步態樣中，本發明提供一種用於製造眼用裝置之方法。該方法包含：(a) 提供反應性混合物，其含有如本文中所述之式 I 之化合物、一或多種裝置形成單體、及自由基起始劑；及 (b) 使該反應性混合物聚合以形成該眼用裝置。

【0013】 在又進一步態樣中，本發明提供一種眼用裝置，其係反應性混合物之反應產物，該反應性混合物包含：可聚合高能光吸收化合物；及一或多種適合用於製造眼用裝置之單體，其中該眼用裝置透射：45 百分比或更少的具有 280 至 399 nm 的波長之光；1 百分比至 70 百分比的具有 400 至 409 nm 的波長之光；及至少 80 百分比的具有 450 至 800 nm 的波長之光。

【0014】 在又進一步態樣中，本發明提供一種眼用裝置，其係反應性混合物之聚合反應產物，該反應性混合物包含一或多種反應性組分（諸如親水性組分、及含聚矽氧化合物），其中該聚合反應產物含有一或多個式 IV 之發色團作為共價鍵結的取代基：



式 IV

其中 m 、 n 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、及 EWG 係如本文中所定義。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖 1 顯示例示性化合物(B)、(C)、及(E)於甲醇中之 0.2 mM 溶液的 UV-VIS 透射光譜。

圖 2 顯示化合物(G)、(H)、及(J)於甲醇中及化合物(L)於二氯甲烷中之 0.2 mM 溶液的 UV-VIS 透射光譜。

圖 3 顯示例示性聚矽氧水凝膠隱形眼鏡 9A 及 9B 的 UV-VIS 透射光譜。

圖 4 顯示例示性聚矽氧水凝膠隱形眼鏡 9A 及 9C 的 UV-VIS 透射光譜。

圖 5 顯示例示性聚矽氧水凝膠隱形眼鏡 9A 及 9D 的 UV-VIS 透射光譜。

圖 6 顯示例示性聚矽氧水凝膠隱形眼鏡 10A 及 10B 的 UV-VIS 透射光譜。

圖 7 顯示例示性聚矽氧水凝膠隱形眼鏡 10A 及 10C 的 UV-VIS 透射光譜。

圖 8 顯示例示性聚矽氧水凝膠隱形眼鏡 10A 及 10B 的 UV-VIS 透射光譜。

圖 9 顯示在暴露於直射日光之後，包含化合物(B)之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡(11A)的 UV-VIS 透射光譜。

圖 10 顯示在暴露於室內照明之後，包含化合物(B)之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡(11B)的 UV-VIS 透射光譜。

【實施方式】

【0016】 應知本發明不限於以下說明之結構或程序步驟細節。本發明可有其他實施例，且可使用本文所揭示之不同方式執行或實施。

【0017】 如上所述，在一個態樣中，本發明提供 UV/HEV 吸收化合物。該等化合物含有可聚合官能性。已經發現，如本文中所述，可容易地製備吸收大量的 UV 光以及一些量的 HEV 光之眼科裝置。

【0018】 亦已發現，可選擇光吸收化合物以提供 UV 及/或高能可見光之目標性吸收(例如，增加的 UV 吸收及較少的 HEV 吸收、或增加的 HEV 吸收等)。可用例如式 I 之化合物實現此類目標，該等化合物含有雜三環核心發色團。例如，如下文更詳細描述的，其中雜原子(式 I 中之 X)係硫之式 I 之化合物可吸收 HEV 光。另一方面，其中雜原子係氧(X 係 O)之式 I 之化合物可吸收較少的 HEV 光、但較多的 UV 光。因此，該等化合物可用以吸收選擇區域之 UV 及/或 HEV 光，或者其等可混合在一起或與其他吸收化合物混合以提供廣譜(broad spectrum)的保護(例如，UV 及 HEV 光)。有利地，該等化合物展現出在 450 nm 或更長之可見波長下之透射率截止(cut-off)(例如，其等吸收 20 百分比或更小)。

【0019】 亦進一步發現，式 I 之化合物實質上係光穩定的，意味著當併入眼用裝置中時，該等化合物在暴露於照明諸如室內或室外照明時不會發生顯著的降解。此類光穩定性可藉由在測試期諸如 21 週內測量眼用裝置之 UV/Vis 透射光譜來判定。在測試期間，光譜中的顯著變化指示缺乏光穩定性。舉實例而言，當在室溫下暴露於室內辦公室照明 21 週期間，含有本發明之化合物的眼用裝置(諸如隱形眼鏡)在 380 至 700 nm 之波長範圍內展現出 5%或更少、較佳地 2%或更少，更佳地 0.5%或更少、甚至更佳地 0.4%或更少之平均透射率變化。進一步舉實例而言，當在室溫下暴露於室內辦公室照明 21 週期間，含有本發明之化合物的眼用裝置(諸如隱形眼鏡)在

400 至 500 nm 之波長範圍內展現出 5%或更少、較佳地 2%或更少，更佳地 1%或更少、甚至更佳地 0.7%或更少之平均透射率變化。可將此類變化計算為在 21 週時及在零時的平均透射率（在指示的波長範圍內）之間的差之絕對值。

【0020】 因此，本發明之化合物可成功地吸收 UV（UVA、UVB）、及/或 HEV，同時在可見光譜中透射。該等化合物適於併入各種產品中，包括生物醫學裝置及眼用裝置。

【0021】 有關本揭露中使用之用語，其定義分別如下所述。

【0022】 除非另外定義，否則本文中所使用之所有技術及科學用語具有與本發明所屬之技術領域中具有通常知識者所共同理解的相同含義。聚合物定義與在由 Richard G. Jones、Jaroslav Kahovec、Robert Stepto、Edward S. Wilks、Michael Hess、Tatsuki Kitayama、及 W. Val Metanowski 編著之 Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008 中揭示之聚合物定義一致。本文中所提及之所有出版物、專利申請案、專利、及其他參考文獻均以引用方式併入本文中。

【0023】 如本文中所使用，用語「(甲基)(math)」指示可選的甲基取代。因此，用語諸如「(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)」表示甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯兩者。

【0024】 在所有給出化學結構處，應理解為可用任何組合方式結合所揭露用於該結構上作為取代基之替代者。因此，若一結構含有取代基 R^* 及 R^{**} ，其等各者含有潛在基團之三個列表，則揭示 9 個組合。相同理解方式應用於性質之組合。

【0025】 當使用下標（諸如通式 $[***]_n$ 中之「 n 」）描述聚合物之化學式中之重複單元之數目時，此式應解讀為表示巨分子之數量平均分子量。

【0026】 用語「個體(individual)」包括人類及脊椎動物。

【0027】 用語「生物醫學裝置(biomedical device)」係指經設計成在哺乳動物組織或流體中或上使用，且較佳的是在人類組織或流體中或上使用之任何物品。此等裝置之實例包括但不限於傷口敷料、密封劑、組織填充劑、藥物遞送系統、塗層、防沾黏貼片(adhesion prevention barrier)、導管、植入物、支架、及眼用裝置諸如人工水晶體及隱形眼鏡。該等生物醫學裝置可係眼用裝置，尤其是隱形眼鏡，最尤其是由聚矽氧水凝膠或習知水凝膠製成之隱形眼鏡。

【0028】 用語「眼睛表面(ocular surface)」包括角膜、結膜、淚腺、副淚腺、鼻淚管及瞼板腺之表面及腺上皮、以及其頂端及底端基質、點(puncta)及相鄰或相關結構，該等結構包括藉由上皮之連續性、藉由神經分佈二者所連結為機能系統的眼瞼、以及內分泌及免疫系統。

【0029】 用語「眼用裝置(ophthalmic device)」係指駐留在眼睛或眼睛之任何部分（包括眼睛表面）中或上的任何裝置。這些裝置可以提供光學矯正、加強妝飾、視力增強、治療效益（例如繃帶）或遞送活性組分諸如藥品及營養劑組分，或任何前述者之組合。眼用裝置之實例包括但不限於鏡片、光學插件、及眼插件，包括但不限於淚管塞、及類似者。「鏡片(lens)」包括軟式隱形眼鏡、硬式隱形眼鏡、混合式隱形眼鏡、人工水晶體、及覆蓋鏡片。眼用裝置可包含隱形眼鏡。

【0030】 用語「隱形眼鏡(contact lens)」係指可放置在個體眼睛之角膜上的眼用裝置。隱形眼鏡可提供矯正、妝飾、或治療效益，包括創傷癒合、遞送藥物或營養劑、診斷評估或監控、吸收紫外光、減少可見光或眩光、或其任何組合。隱形眼鏡可具有在所屬技術領域中已知之任何合適材料，並且可為軟式鏡片、硬式鏡片、或含有具有不同物理、機械、或光學

性質之至少兩個相異部分的混合式鏡片，該等性質諸如模數、水含量、光透射、或其組合。

【0031】 本發明之生物醫學裝置、眼用裝置、及鏡片可包含聚矽氧水凝膠或習知水凝膠。聚矽氧水凝膠一般含有在經固化裝置中彼此共價鍵結的至少一種親水性單體及至少一含聚矽氧組分。

【0032】 「目標巨分子(target macromolecule)」意指自包含單體、巨分子單體、預聚物、交聯劑、起始劑、添加劑、稀釋劑、及類似者之反應性單體混合物合成的巨分子。

【0033】 用語「可聚合化合物(polymerizable compound)」意指含有一或多個可聚合基團的化合物。該用語涵蓋例如單體、巨分子單體、寡聚物、預聚物、交聯劑、及類似者。

【0034】 「可聚合基團(polymerizable group)」係可經歷鏈鎖成長聚合（諸如自由基及/或陽離子聚合）的基團，例如在經受自由基聚合起始條件時可聚合的碳-碳雙鍵。自由基可聚合基團之非限制性實例包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、(甲基)丙烯醯胺、*N*-乙烯基內醯胺、*N*-乙烯基醯胺、*O*-乙烯基胺基甲酸酯、*O*-乙烯基碳酸酯、及其他乙烯基。較佳的是，自由基可聚合基團包含(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、*N*-乙烯基內醯胺、*N*-乙烯基醯胺、及苯乙烯基官能基、以及任何前述者之混合物。更佳的是，自由基可聚合基團包含(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、及其混合物。可聚合基團可未經取代或經取代。例如，(甲基)丙烯醯胺中的氮原子可以鍵結於氫，或者可以用烷基或環烷基（其本身可經進一步取代）置換氫。

【0035】 可使用任何類型的自由基聚合，包括但不限於本體聚合、溶液聚合、懸浮聚合、及乳化聚合、以及任何受控自由基聚合方法，諸如穩定的自由基聚合、氮氧基中介之活性聚合、原子轉移自由基聚合、可逆加成斷裂鏈鎖轉移聚合、有機碲中介之活性自由基聚合、及類似者。

【0036】 「單體(monomer)」係單官能分子，其可經歷鏈鎖成長聚合且尤其是自由基聚合，從而在目標巨分子之化學結構中建立重複單元。一些單體具有可充當交聯劑之雙官能雜質。「親水性單體(hydrophilic monomer)」亦係當在 25°C 下以 5 重量百分比之濃度與去離子水混合時產出澄清單相溶液之單體。「親水性組分(hydrophilic component)」係當在 25°C 下以 5 重量百分比之濃度與去離子水混合時產出澄清單相溶液的單體、巨分子單體、預聚物、起始劑、交聯劑、添加劑、或聚合物。「疏水性組分(hydrophobic component)」係當在 25°C 下略微可溶或不溶於去離子水的單體、巨分子單體、預聚物、起始劑、交聯劑、添加劑、或聚合物。

【0037】 「巨分子(macromolecule)」係具有大於 1500 之數量平均分子量之有機化合物，並且可為反應性或非反應性的。

【0038】 「巨分子單體 (macromonomer 或 macromer)」係具有一種可經歷鏈鎖成長聚合（且尤其是自由基聚合）從而在目標巨分子之化學結構中建立重複單元之基團的巨分子。通常，巨分子單體之化學結構不同於目標巨分子之化學結構，亦即巨分子單體之側基的重複單元不同於目標巨分子或其主鏈之重複單元。單體與巨分子單體之間的差異僅僅係側基之化學結構、分子量、及分子量分佈之一。因此且如本文中所使用，專利文獻偶爾將單體定義為具有約 1,500 道耳頓或更小之相對低分子量的可聚合化合物，其固有地包括一些巨分子單體。尤其，單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷（分子量= 500 至 1500 g/mol）(mPDMS) 及單(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基)-丙基醚封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷（分子量= 500 至 1500 g/mol）(OH-mPDMS)可被稱為單體或巨分子單體。此外，專利文獻偶爾將巨分子單體定義為具有一或多個可聚合基團，基本上擴大巨分子單體之常見定義以包括預聚物。因此且如本文中所使用，雙官能和多官能巨分子單體、預聚物、及交聯劑可互換使用。

【0039】 「含聚矽氧組分(silicone-containing component)」係反應性混合物中具有至少一個矽-氧鍵之單體、巨分子單體、預聚物、交聯劑、起始劑、添加劑、或聚合物，該至少一個矽-氧鍵一般呈矽氧基、矽氧烷基團、碳矽氧烷(carbosiloxane)基團、及其混合物之形式。

【0040】 可用於本發明中之含聚矽氧組分之實例可見於美國專利第 3,808,178、4,120,570、4,136,250、4,153,641、4,740,533、5,034,461、5,070,215、5,244,981、5,314,960、5,331,067、5,371,147、5,760,100、5,849,811、5,962,548、5,965,631、5,998,498、6,367,929、6,822,016、6,943,203、6,951,894、7,052,131、7,247,692、7,396,890、7,461,937、7,468,398、7,538,146、7,553,880、7,572,841、7,666,921、7,691,916、7,786,185、7,825,170、7,915,323、7,994,356、8,022,158、8,163,206、8,273,802、8,399,538、8,415,404、8,420,711、8,450,387、8,487,058、8,568,626、8,937,110、8,937,111、8,940,812、8,980,972、9,056,878、9,125,808、9,140,825、9,156,934、9,170,349、9,217,813、9,244,196、9,244,197、9,260,544、9,297,928、9,297,929 號、及歐洲專利第 080539 號中。此等專利之全文特此以引用方式併入。

【0041】 「聚合物(polymer)」係包含聚合期間所使用之單體之重複單元的目標巨分子。

【0042】 「均聚物(homopolymer)」係由一種單體製成之聚合物；「共聚物(copolymer)」係由二或更多種單體製成之聚合物；「三聚物(terpolymer)」係由三種單體製成之聚合物。「嵌段共聚物(block copolymer)」包含成分不同之嵌段或區段。雙嵌段共聚物具有兩個嵌段。三嵌段共聚物具有三個嵌段。「梳型或接枝共聚物(comb or graft copolymer)」由至少一巨分子單體製成。

【0043】 「重複單元(repeating unit)」係對應於具體單體或巨分子單體之聚合的聚合物中之原子之最小基團。

【0044】 「起始劑(initiator)」係可分解成自由基之分子，該等自由基可隨後與單體反應以起始自由基聚合反應。熱起始劑以取決於溫度之某一速率分解；一般實例係：偶氮化合物，諸如 1,1'-偶氮雙異丁腈及 4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)；過氧化物，諸如苯甲醯基過氧化物、三級丁基過氧化物、三級丁基氫過氧化物、過氧苯甲酸三級丁酯、二異丙苯基過氧化物、及月桂醯基過氧化物；過酸，諸如過乙酸及過硫酸鉀；以及各種氧化還原系統。光起始劑藉由光化學程序分解；一般實例係二苯乙二酮、苯偶姻、苯乙酮、二苯基酮、樟腦醯、及其混合物之衍生物以及各種單醯基氧化膦及雙醯基氧化膦、及其組合。

【0045】 「交聯劑(cross-linking agent)」係雙官能或多官能單體或巨分子單體，其可在分子上之二或更多個位置處經歷自由基聚合，從而建立分支點及聚合網絡。常見實例係乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、亞甲基雙丙烯醯胺、三聚氰酸三烯丙酯、及類似者。

【0046】 「預聚物(prepolymer)」係單體之反應產物，其含有能夠經歷進一步反應以形成聚合物的剩餘可聚合基團。

【0047】 「聚合網絡(polymeric network)」係可膨脹但不能溶解於溶劑中的經交聯巨分子。「水凝膠(hydrogel)」係在水或水溶液中膨脹的聚合網絡，其一般吸收至少 10 重量百分比的水。「聚矽氧水凝膠(silicone hydrogel)」係由至少一含聚矽氧組分與至少一親水性組分製成之水凝膠。親水性組分亦可包括非反應性聚合物。

【0048】 「習知水凝膠(conventional hydrogel)」係指由無任何矽氧基、矽氧烷或碳矽氧烷基團之組分製成之聚合網絡。習知水凝膠由包含親水性單體之反應性混合物製備。實例包括甲基丙烯酸 2-羥乙酯（「HEMA」）、N-乙烯基吡咯啉酮（「NVP」）、N,N-二甲基丙烯醯胺（「DMA」）、或

乙酸乙烯酯。美國專利第 4,436,887、4,495,313、4,889,664、5,006,622、5,039,459、5,236,969、5,270,418、5,298,533、5,824,719、6,420,453、6,423,761、6,767,979、7,934,830、8,138,290、及 8,389,597 號揭示習知水凝膠之形成。市售之習知水凝膠包括但不限於 etafilcon、genfilcon、hilafilcon、lenefilcon、nesofilcon、omafilcon、polymacon、及 vifilcon，包括其所有變異體。

【0049】 「聚矽氧水凝膠(silicone hydrogel)」係指由至少一親水性組分和至少一含聚矽氧組分製成之聚合網絡。聚矽氧水凝膠之實例包括 acquafilcon、asmofilcon、balafilcon、comfilcon、delefilcon、enfilcon、fanfilcon、formofilcon、galyfilcon、lotrafilcon、narafilcon、rioofilcon、samfilcon、senofilcon、somofilcon、及 stenfilcon（包括其等之所有變異體）、以及如美國專利第 4,659,782、4,659,783、5,244,981、5,314,960、5,331,067、5,371,147、5,998,498、6,087,415、5,760,100、5,776,999、5,789,461、5,849,811、5,965,631、6,367,929、6,822,016、6,867,245、6,943,203、7,247,692、7,249,848、7,553,880、7,666,921、7,786,185、7,956,131、8,022,158、8,273,802、8,399,538、8,470,906、8,450,387、8,487,058、8,507,577、8,637,621、8,703,891、8,937,110、8,937,111、8,940,812、9,056,878、9,057,821、9,125,808、9,140,825、9,156,934、9,170,349、9,244,196、9,244,197、9,260,544、9,297,928、9,297,929 號、以及 WO 03/22321、WO 2008/061992、及 US 2010/0048847 中所製備之聚矽氧水凝膠。此等專利之全文特此以引用方式併入。

【0050】 「互穿聚合網絡(interpenetrating polymer network)」包含二或更多個網絡，該等網絡在分子尺度上至少部分地交錯，但是不彼此共價鍵結，且無法在不停止化學鍵的情況下分離。「半互穿聚合網絡(semi-interpenetrating polymeric network)」包含一或多個網絡及一或多個聚合物，其特徵為在至少一個網絡與至少一個聚合物之間在分子水準上的一些混合。不同聚合物之混合物係「聚合物摻合物(polymer blend)」。半互穿

網絡在技術上是一種聚合物摻合物，但在一些情況下，聚合物係如此纏結，以致於不能容易地移除。

【0051】 用語「反應性混合物(reactive mixture)」及「反應性單體混合物(reactive monomer mixture)」係指混合在一起並且在經受聚合條件時形成本發明之習知或聚矽氧水凝膠、以及自其製成之生物醫學裝置、眼用裝置、及隱形眼鏡的組分（反應性及非反應性兩者）之混合物。反應性單體混合物可包含反應性組分（諸如單體、巨分子單體、預聚物、交聯劑、及起始劑）、添加劑（諸如潤濕劑、聚合物、染料、光吸收化合物諸如 UV 吸收劑、顏料、染料、及光致變色化合物）（上述任一者可係反應性或非反應性的，但能夠保留在所得生物醫學裝置中）、以及藥品及營養品化合物、及任何稀釋劑。應可理解的是，可基於所製造的生物醫學裝置及其預期用途添加範圍廣泛的添加劑。反應性混合物之組分濃度係表示為反應性混合物中所有組分（不包括稀釋劑）之重量百分比。當使用稀釋劑時，其濃度係表示為基於反應性混合物中所有組分及稀釋劑的量之重量百分比。

【0052】 「反應性組分(reactive component)」係反應性混合物中之組分，其藉由共價鍵結、氫鍵結、靜電交互作用、形成互穿聚合網絡、或任何其他手段變成所得水凝膠之聚合網絡之化學結構之部分。

【0053】 用語「聚矽氧水凝膠隱形眼鏡(silicone hydrogel contact lens)」係指一種水凝膠隱形眼鏡，其係由至少一種含聚矽氧化合物所製造。與習知水凝膠相比，聚矽氧水凝膠隱形眼鏡通常具有增加之透氧性。聚矽氧水凝膠隱形眼鏡使用其水及聚合物內含物兩者來將氧傳輸至眼睛。

【0054】 用語「多官能(multi-functional)」係指具有二或更多可聚合基團之組分。用語「單官能(mono-functional)」係指具有一可聚合基團之組分。

【0055】 用語「鹵素(halogen)」或「鹵基(halo)」指示氟、氯、溴及碘。

【0056】 用語「烷基(alkyl)」係指含有指示數目的碳原子之可選地經取代之直鏈或支鏈烷基。如果沒有指示數目，則烷基（包括烷基上任何可選的取代基）可含有 1 至 16 個碳原子。較佳地，烷基含有 1 至 10 個碳原子、替代地 1 至 8 個碳原子、替代地 1 至 6 個碳原子、或替代地 1 至 4 個碳原子。烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、3-乙基丁基、及類似者。烷基上之取代基的實例包括 1、2、或 3 個基團，該（等）基團係獨立地選自羥基、胺基、醯胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、羰基、烷氧基、硫烷基、胺基甲酸酯、碳酸酯、鹵素、苯基、苄基、及其組合。「伸烷基(alkylene)」意指二價烷基，諸如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

【0057】 「鹵烷基(haloalkyl)」係指如上文所定義之經一或多個鹵素原子取代之烷基，其中各鹵素獨立地係 F、Cl、Br、或 I。較佳的鹵素係 F。較佳的鹵烷基含有 1 至 6 個碳，更佳的是 1 至 4 個碳，且再更佳的是 1 至 2 個碳。「鹵烷基」包括全鹵烷基，諸如 $-\text{CF}_3-$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_3-$ 。「鹵伸烷基(haloalkylene)」意指二價鹵烷基，諸如 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 。

【0058】 「環烷基(cycloalkyl)」係指含有指示數目的環碳原子之可選地經取代的環烴。如果沒有指示數目，則環烷基可含有 3 至 12 個環碳原子。較佳的是 C_3 - C_8 環烷基、 C_3 - C_7 環烷基，更佳的是 C_4 - C_7 環烷基，且再更佳的是 C_5 - C_6 環烷基。環烷基之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、及環辛基。環烷基上之取代基的實例包括 1、2、或 3 個基團，該（等）基團係獨立地選自烷基、羥基、胺基、醯胺基、氧雜、羰基、烷氧基、硫烷基、醯胺基、胺基甲酸酯、碳酸酯、鹵基、苯基、苄基、及其組合。「伸

環烷基(cycloalkylene)」意指二價環烷基，諸如 1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、或 1,4-伸環己基。

【0059】 「雜環烷基(heterocycloalkyl)」係指其中至少一個環碳已經雜原子置換的如上文所定義的環烷基環或環系，該雜原子係選自氮、氧、及硫。雜環烷基環可任選地稠合至或以其他方式附接至其他雜環烷基環及/或非芳族烴環及/或苯環。較佳的雜環烷基具有 5 至 7 個成員。更佳的雜環烷基具有 5 或 6 個成員。雜伸環烷基(heterocycloalkylene)意指二價雜環烷基。

【0060】 「芳基(aryl)」係指含有至少一個芳族環之可選地經取代的芳族烴環系統。芳基含有指示數目的環碳原子。如果沒有指示數目，則芳基可含有 6 至 14 個環碳原子。芳族環可任選地稠合或以其他方式附接至其他芳族烴環或非芳族烴環。芳基之實例包括苯基、萘基、及聯苯。芳基之較佳實例包括苯基。芳基上之取代基的實例包括 1、2、或 3 個基團，該(等)基團係獨立地選自烷基、羥基、胺基、醯胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、羰基、烷氧基、硫烷基、胺基甲酸酯、碳酸酯、鹵基、苯基、苄基、及其組合。「伸芳基(arylene)」意指二價芳基，例如 1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、或 1,4-伸苯基。

【0061】 「雜芳基(heteroaryl)」係指其中至少一個環碳原子已經雜原子置換的如上文所定義之芳基環或環系，該雜原子係選自氮、氧、及硫。雜芳基環可稠合或以其他方式附接至一或多個雜芳基環、芳族或非芳族烴環、或雜環烷基環。雜芳基之實例包括吡啶基、呋喃基、及噻吩基。「雜伸芳基(heteroarylene)」意指二價雜芳基。

【0062】 「烷氧基(alkoxy)」係指透過氧橋附接至親體分子部份之烷基。烷氧基之實例包括例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、及異丙氧基。「硫烷基(thioalkyl)」意指透過硫橋附接至親體分子之烷基。硫烷基之實例包括

例如甲硫基、乙硫基、正丙硫基、及異丙硫基。「芳氧基(aryloxy)」係指透過氧橋附接至親體分子部份之芳基。實例包括苯氧基。「環狀烷氧基(cyclic alkoxy)」意指透過氧橋附接至親體分子部份之環烷基。

【0063】 「烷基胺(alkylamine)」係指透過-NH 橋附接至親體分子部份之烷基。「伸烷基胺(alkyleneamine)」意指二價烷基胺基團，諸如-CH₂CH₂NH-。

【0064】 「矽氧烷基(siloxanyl)」係指具有至少一個 Si-O-Si 鍵的結構。因此，例如，矽氧烷基意指具有至少一個 Si-O-Si 基（即矽氧烷基團）之基團，且矽氧烷基化合物意指具有至少一個 Si-O-Si 基之化合物。「矽氧烷基」涵蓋單體結構（例如，Si-O-Si）、以及寡聚/聚合結構（例如，-[Si-O]_n-，其中 n 係 2 或更大）。矽氧烷基中之各矽原子係以經獨立地選擇之 R^A 基團（其中 R^A 係如式 A 選項(b)至(i)中所定義）取代以完成其價數。

【0065】 「矽基(silyl)」係指式 R₃Si-之結構，且「矽氧基(siloxy)」係指式 R₃Si-O-之結構，其中矽基或矽氧基中之各 R 係獨立地選自三甲基矽氧基、C₁-C₈ 烷基（較佳的是 C₁-C₃ 烷基，更佳的是乙基或甲基）、及 C₃-C₈ 環烷基。

【0066】 「伸烷氧基(alkyleneoxy)」係指通式-(伸烷基-O)_p-或-(O-伸烷基)_p-之基團，其中伸烷基係如上文所定義，且 p 係 1 至 200、或 1 至 100、或 1 至 50、或 1 至 25、或 1 至 20、或 1 至 10，其中各伸烷基係獨立地可任選地經一或多個基團取代，該（等）基團係獨立地選自羥基、鹵基（例如，氟基）、胺基、鹽胺基、醚、羰基、羧基、及其組合。如果 p 大於 1，則各伸烷基可係相同或不同，且伸烷氧基可呈嵌段或無規構形。當伸烷氧基形成分子中的末端基團時，該伸烷氧基之末端可係例如羥基或烷氧基（例如，HO-[CH₂CH₂O]_p-或CH₃O-[CH₂CH₂O]_p-）。伸烷氧基之實例包括聚伸乙氧基、聚伸丙氧基、聚伸丁氧基、及聚(伸乙氧基-共-伸丙氧基)。

【0067】 「氧雜伸烷基(oxaalkylene)」係指其中一或多個非相鄰 CH_2 基團已經氧原子取代的如上文所定義之伸烷基，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 。「硫雜伸烷基(thiaalkylene)」係指其中一或多個非相鄰 CH_2 基團已經硫原子取代的如上文所定義之伸烷基，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 。

【0068】 用語「鍵聯基(linking group)」係指使可聚合基團鍵聯到親體分子之部份。鍵聯基可係與其所屬化合物相容的任何部分，並且不會非所欲地干擾化合物之聚合，在聚合條件下、以及加工及最終產品的儲存條件下係穩定的。例如，鍵聯基可係鍵，或者其可包含一或多個伸烷基、鹵伸烷基、醯胺、胺、伸烷基胺、胺基甲酸酯、酯($-\text{CO}_2-$)、伸芳基、雜伸芳基、伸環烷基、雜伸環烷基、伸烷氧基、氧雜伸烷基、硫雜伸烷基、鹵伸烷氧基（經一或多個鹵基取代之伸烷氧基，例如 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2-$ ）、矽氧烷基、伸烷基矽氧烷基、或其組合。鍵聯基可任選地經 1 或多個取代基取代。合適的取代基可包括獨立地選自下列之取代基：烷基、鹵基（例如，氟基）、羥基、 HO -伸烷氧基、 MeO -伸烷氧基、矽氧烷基、矽氧基、矽氧基-伸烷氧基、矽氧基-伸烷基-伸烷氧基（其中可存在超過一個伸烷氧基，且其中伸烷基及伸烷氧基中之各亞甲基係獨立地可任選地經羥基取代）、醚、胺、羰基、胺基甲酸酯、及其組合。鍵聯基亦可經可聚合基團諸如(甲基)丙烯酸酯取代（除了鍵聯基所鍵聯的可聚合基團之外）。

【0069】 較佳的鍵聯基包括 C_1 - C_8 伸烷基（較佳的是 C_2 - C_6 伸烷基）及 C_1 - C_8 氧雜伸烷基（較佳的是 C_2 - C_6 氧雜伸烷基），其等之各者係可任選地經 1 或 2 個獨立地選自羥基及矽氧基之基團取代。較佳的鍵聯基亦包括羧酸酯、醯胺、 C_1 - C_8 伸烷基-羧酸酯- C_1 - C_8 伸烷基、或 C_1 - C_8 伸烷基-醯胺- C_1 - C_8 伸烷基。

【0070】 當鍵聯基包含如上所述之部份（例如，伸烷基和伸環烷基）之組合時，該等部份可以任何順序存在。例如，如果在下式 E 中，L 經指示為-伸烷基-伸環烷基-，則 Rg-L 可係 Rg-伸烷基-伸環烷基-、或 Rg-伸環烷基-伸烷基-。儘管如此，列出順序表示其中該等部份在化合物中從鍵聯基所附接之末端可聚合基團（Rg 或 Pg）開始出現的較佳順序。例如，如果在式 E 中，L 和 L² 經指示兩者皆為伸烷基-伸環烷基，則 Rg-L 較佳地係 Rg-伸烷基-伸環烷基-，且 -L²-Rg 較佳地係-伸環烷基-伸烷基-Rg。

【0071】 用語「拉電子基團(electron withdrawing group)」(EWG)係指從拉電子基團所附接之原子或原子基團中提取電子密度之化學基團。EWG 之實例包括但不限於氰基、醯胺、酯、酮基、或醛。較佳的 EWG 係氰基(CN)。

【0072】 用語「高能輻射吸收劑(high energy radiation absorber)」、「UV/HEV 吸收劑(UV/HEV absorber)」、或「高能光吸收化合物(high energy light absorbing compound)」係指吸收各種波長之紫外光、高能可見光、或兩者之化學物質。物質吸收特定波長的光之能力可藉由測量其 UV/Vis 透射光譜來判定。在特定波長不顯示吸收之化合物在該波長將顯示實質上 100 百分比之透射率。相反地，完全吸收特定波長之化合物將在該波長展現實質上 0%之透射率。如果材料的透射量經指示為針對特定波長範圍的百分比，應當理解的是，該材料展現在該範圍內所有波長處的透射百分比。

【0073】 除非另外指示，否則比率、百分比、份數、及類似者均按重量計。

【0074】 除非另外指示，否則數值範圍，例如在「2 至 10 (2 to 10)」中包括定義該範圍之數字（例如，2 和 10）。

【0075】 如上所述，本發明之一個態樣提供一種眼用裝置，該眼用裝置係反應性混合物之反應產物，該反應產物包含：一或多種可聚合高能光吸收化合物及一或多種適用於製造眼用裝置之單體，其中該眼用裝置透射：

45 百分比或更少的具有 280 至 399 nm 的波長之光；至少 1 百分比且至多 70 百分比的具有 400 至 409 nm 的波長之光；及至少 80 百分比的具有 450 至 800 nm 的波長之光。較佳地，眼用裝置亦透射至少 10 百分比、且至多 95 百分比的具有 410 至 424 nm 的波長之光。亦較佳地，眼用裝置透射至少 50 百分比的具有 425 至 449 nm 的波長之光。進一步較佳地，眼用裝置透射 10 百分比或更少的具有 200 至 279 nm 的波長之光。

【0076】 較佳地，眼用裝置在 200 至 279 nm 處之透射率係 5 百分比或更少、或 1 百分比或更少。或較佳地，其係小於 1 百分比。

【0077】 較佳地，眼用裝置在 280 至 399 nm 處之透射率係 35 百分比或更少、或 25 百分比或更少、或 20 百分比或更少、或 10 百分比或更少、或 5 百分比或更少、或 1 百分比或更少。

【0078】 較佳地，眼用裝置在 400 至 409 nm 處之透射率係至少 2 百分比、至少 3 百分比、或至少 4 百分比。亦較佳地，眼用裝置在 400 至 409 nm 處之透射率係至多 60 百分比、或至多 50 百分比、或至多 40 百分比、或至多 30 百分比、或至多 20 百分比。

【0079】 較佳地，眼用裝置在 410 至 424 nm 處之透射率係至少 15 百分比。亦較佳地，眼用裝置在 410 至 424 nm 處之透射率係至多 85 百分比、至多 75 百分比、或至多 65 百分比。

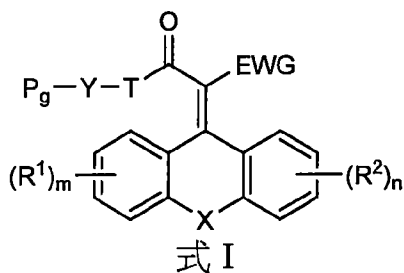
【0080】 較佳地，眼用裝置在 425 至 449 nm 處之透射率係至少 60 百分比。

【0081】 較佳地，眼用裝置在 450 至 800 nm 處之透射率係至少 85 百分比。

【0082】 較佳的眼用裝置係隱形眼鏡，更佳地係軟性水凝膠隱形眼鏡。前述透射波長及百分比可在各種厚度之鏡片上測量。例如，中心厚度可係 80 至 100 微米、或 90 至 100 微米、或 90 至 95 微米。可使用各種濃度之一

或多種可聚合高能光吸收化合物來實現前述結果。例如，濃度可係在至少 0.1 百分比、或至少 2 百分比之範圍內；及至多 10 百分比、或至多 5 百分比，此係基於反應性混合物中所有組分之重量百分比，不包括稀釋劑。典型的濃度可係在 1 至 5 百分比之範圍內。

【0083】 本發明亦提供式 I 之 UV/HEV 化合物。



其中：

m 及 n 獨立地係 0、1、2、3、或 4；

T 係鍵、O、或 NR；

X 係 O、S、NR、SO、或 SO₂；

Y 係鍵聯基；

P_g 係可聚合基團；

R 在每次出現時獨立地係 H、C₁-C₆烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、或 Y-P_g；

當存在時，R¹ 及 R² 在每次出現時獨立地係 C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆硫烷基、C₃-C₇環烷基、芳基（較佳地係未經取代之苯基、或經烷基或鹵基取代之苯基）、鹵基、羥基、胺基、NR³R⁴、或苄基，其中 R³ 及 R⁴ 獨立地係 H 或 C₁-C₆烷基，或者兩個相鄰的 R¹ 或 R² 基團與其等所附接的碳原子一起組合以形成環烷基或芳基環；且

EWG 係拉電子基團。

【0084】 式 I 之化合物較佳地含有一或兩個 Y-P_g基團。更佳地，化合物含有一個 Y-P_g基團。

【0085】 式 I-1.式 I 之化合物可包括式 I-1 之化合物，其係其中 X 係 S 之式 I 之化合物。

【0086】 I-2.式 I 之化合物可包括式 I-2 之化合物，其係其中 X 係 O 之式 I 之化合物。

【0087】 I-3.式 I 之化合物可包括式 I-3 之化合物，其係其中 X 係 NR、較佳地係 NH 或 N-烷基之式 I 之化合物。

【0088】 I-4.式 I 之化合物可包括式 I-4 之化合物，其係其中 X 係 SO 之式 I 之化合物。

【0089】 I-5.式 I 之化合物可包括式 I-5 之化合物，其係其中 X 係 SO₂ 之式 I 之化合物。

【0090】 I-6.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、及 I-5 之化合物可包括式 I-6 之化合物，其係其中 m 及 n 獨立地係 0 或 1、或替代地兩者皆係 0 之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、或 I-5 之化合物。

【0091】 I-7.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、及 I-5 之化合物可包括式 I-7 之化合物，其係其中 m 係 1、且 R¹ 係 C₁-C₆烷基、較佳地係乙基或甲基之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、或 I-5 之化合物。

【0092】 I-8.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、及 I-7 之化合物可包括式 I-8 之化合物，其係其中 n 係 1、且 R² 係 C₁-C₆烷基、較佳地係乙基或甲基之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、或 I-7 之化合物。

【0093】 I-9.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、及 I-8 之化合物可包括式 I-9 之化合物，其係其中 R 係 H、或 C₁-C₆烷基之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、或 I-8 之化合物。較佳地，基團 T 中之 R 係 H。

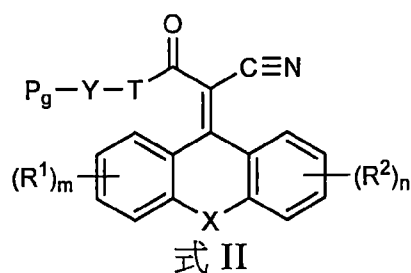
【0094】 I-10.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、及 I-9 之化合物可包括式 I-10 之化合物，其係有以下條件之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、或 I-9 之化合物：其中 P_g （可聚合基團）在每次出現時獨立地包含苯乙烯基、乙烯基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基胺基甲酸酯、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、(甲基)丙烯酸酯、或(甲基)丙烯醯胺。可聚合基團允許本發明之組成物在與單體、交聯劑、及其他通常用於製造聚合裝置之組分反應時形成共價鍵。可經由選擇可聚合基團（及鍵聯基）來控制化合物與反應性混合物的相容性。較佳的可聚合基團包括(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺。更佳的可聚合基團係甲基丙烯酸酯。

【0095】 I-11.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、I-9、及 I-10 之化合物可包括式 I-11 之化合物，其係有以下條件之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、I-9、或 I-10 之化合物：其中 Y（鍵聯基）係伸烷基、伸環烷基、雜伸烷基、伸芳基（例如，伸苯基）、雜伸芳基、氧雜伸烷基、伸烷基-醯胺-伸烷基、伸烷基-胺-伸烷基、或任何前述基團之組合。較佳的鍵聯基包括 C_1-C_8 伸烷基（例如，伸乙基或伸丙基）、 C_1-C_8 氧雜伸烷基、 C_1-C_8 伸烷基-醯胺- C_1-C_8 伸烷基、及 C_1-C_8 伸烷基-胺- C_1-C_8 伸烷基。特別較佳的是 C_1-C_8 伸烷基，尤其是伸乙基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。當式 I 之化合物中的 T 係 O 時，較佳地 O 所附接之鍵聯基之碳原子受到阻礙。例如，如果 T 係 O 且 Y 係伸烷基，則較佳的伸烷基係 $-\text{C}(\text{R}^H)_2(\text{CH}_2)_x-$ ，其中 R^H 獨立地係 C_1-C_6 烷基（較佳地獨立地係甲基或乙基），且 x 係 1 至 5。

【0096】 I-12.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、I-9、I-10 及 I-11 之化合物可包括式 I-12 之化合物，其係其中 T 係鍵、或 NR（較佳地係 NH）之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、I-9、I-10 或 I-11 之化合物。

【0097】 I-13.式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、I-9、I-10、I-11、及 I-12 之化合物可包括式 I-13 之化合物，其係其中 EWG 係氰基、醯胺、酯、酮基、或醛之式 I、I-1、I-2、I-3、I-4、I-5、I-6、I-7、I-8、I-9、I-10、I-11、或 I-12 之化合物。較佳地，EWG 係氰基。

【0098】 較佳的式 I 之化合物包括式 II 之化合物：



其中：

m 及 n 獨立地係 0、1、2、3、或 4；

T 係鍵、O、或 NR；

X 係 O、S、NR、SO、或 SO₂；

Y 係鍵聯基；

P_g 係可聚合基團；

R 在每次出現時獨立地係 H、C₁-C₆烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、或 Y-P_g；且

當存在時，R¹ 及 R² 在每次出現時獨立地係 C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆硫烷基、C₃-C₇環烷基、芳基（較佳地未經取代之苯基、或經烷基或鹵基取代之苯基）、鹵基、羥基、胺基、NR³R⁴、或苄基，其中 R³ 及 R⁴ 獨立地係 H 或 C₁-C₆烷基，或者兩個相鄰的 R¹ 或 R² 基團與其等所附接的碳原子一起組合以形成環烷基或芳基環。式 I 之化合物較佳地含有一或兩個 Y-P_g 基團。更佳地，化合物含有一個 Y-P_g 基團。

【0099】 式 II-1. 式 II 之化合物可包括式 II-1 之化合物，其係其中 X 係 S 之式 II 之化合物。

【0100】 II-2. 式 II 之化合物可包括式 II-2 之化合物，其係其中 X 係 O 之式 II 之化合物。

【0101】 II-3. 式 II 之化合物可包括式 II-3 之化合物，其係其中 X 係 NR、較佳地係 NH 或 N-烷基之式 II 之化合物。

【0102】 II-4. 式 II 之化合物可包括式 II-4 之化合物，其係其中 X 係 SO 之式 II 之化合物。

【0103】 II-5. 式 II 之化合物可包括式 II-5 之化合物，其係其中 X 係 SO₂ 之式 II 之化合物。

【0104】 II-6. 式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、及 II-5 之化合物可包括式 II-6 之化合物，其係其中 m 及 n 獨立地係 0 或 1、或替代地兩者皆係 0 之式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、或 II-5 之化合物。

【0105】 II-7. 式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、及 I-5 之化合物可包括式 II-7 之化合物，其係其中 m 係 1、且 R¹ 係 C₁-C₆ 烷基、較佳地係乙基或甲基之式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、或 I-5 之化合物。

【0106】 II-8. 式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、及 II-7 之化合物可包括式 II-8 之化合物，其係其中 n 係 1、且 R² 係 C₁-C₆ 烷基、較佳地係乙基或甲基之式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、或 II-7 之化合物。

【0107】 II-9. 式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、及 II-8 之化合物可包括式 II-9 之化合物，其係其中 R 係 H、或 C₁-C₆ 烷基之式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、或 II-8 之化合物。較佳地，基團 T 中之 R 係 H。

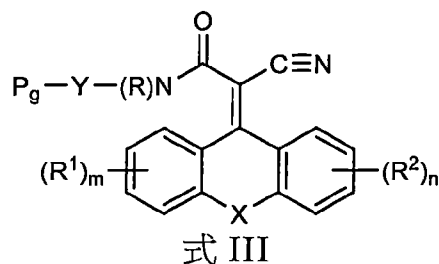
【0108】 II-10. 式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、II-8、及 II-9 之化合物可包括式 II-10 之化合物，其係有以下條件之式 II、II-1、II-2、

II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、II-8、或 II-9 之化合物：其中 P_g （可聚合基團）在每次出現時獨立地包含苯乙烯基、乙烯基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基胺基甲酸酯、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、(甲基)丙烯酸酯、或(甲基)丙烯醯胺。可聚合基團允許本發明之組成物在與單體、交聯劑、及其他通常用於製造聚合裝置之組分反應時形成共價鍵。可經由選擇可聚合基團（及鍵聯基）來控制化合物與反應性混合物的相容性。較佳的可聚合基團包括(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺。更佳的可聚合基團係甲基丙烯酸酯。

【0109】 II-11.式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、II-8、II-9、及 II-10 之化合物可包括式 II-11 之化合物，其係有以下條件之式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、II-8、II-9、或 II-10 之化合物：其中 Y（鍵聯基）係伸烷基、伸環烷基、雜伸烷基、伸芳基（例如，伸苯基）、雜伸芳基、氧雜伸烷基、伸烷基-醯胺-伸烷基、伸烷基-胺-伸烷基、或任何前述基團之組合。較佳的鍵聯基包括 C_1 - C_8 伸烷基（例如，伸乙基或伸丙基）、 C_1 - C_8 氧雜伸烷基、 C_1 - C_8 伸烷基-醯胺- C_1 - C_8 伸烷基、及 C_1 - C_8 伸烷基-胺- C_1 - C_8 伸烷基。特別較佳的是 C_1 - C_8 伸烷基，尤其是伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）。當式 II 化合物中的 T 係 O 時，較佳地 O 所附接之鍵聯基之碳原子受到阻礙。例如，如果 T 係 O 且 Y 係伸烷基，則較佳的伸烷基係 $-\text{C}(\text{R}^H)_2(\text{CH}_2)_x-$ ，其中 R^H 獨立地係 C_1 - C_6 烷基（較佳地獨立地係甲基或乙基），且 x 係 1 至 5。

【0110】 II-12.式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、II-8、II-9、II-10 及 II-11 之化合物可包括式 II-12 之化合物，其係其中 T 係鍵、或 NR（較佳地係 NH）之式 II、II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-6、II-7、II-8、II-9、II-10 或 II-11 之化合物。

【0111】 較佳的式 I 及式 II 之化合物包括式 III 之化合物：



其中：

m 及 n 獨立地係 0、1、2、3、或 4；

X 係 O、S、NR、SO、或 SO_2 ；

Y 係鍵聯基；

P_g 係可聚合基團；

R 在每次出現時獨立地係 H、 C_1 - C_6 烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、或 $Y-P_g$ ；且

當存在時， R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地係 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 硫烷基、 C_3 - C_7 環烷基、芳基（較佳地未經取代之苯基、或經烷基或鹵基取代之苯基）、鹵基、羥基、胺基、 NR^3R^4 、或苄基，其中 R^3 及 R^4 獨立地係 H 或 C_1 - C_6 烷基，或者兩個相鄰的 R^1 或 R^2 基團與其等所附接的碳原子一起組合以形成環烷基或芳基環。式 II 之化合物較佳地含有一或兩個 $Y-P_g$ 基團。更佳地，化合物含有一個 $Y-P_g$ 基團。

【0112】 式 III-1. 式 III 之化合物可包括式 III-1 之化合物，其係其中 X 係 S 之式 III 之化合物。

【0113】 III-2. 式 III 之化合物可包括式 III-2 之化合物，其係其中 X 係 O 之式 III 之化合物。

【0114】 III-3. 式 III 之化合物可包括式 III-3 之化合物，其係其中 X 係 NR、較佳地係 NH 或 N-烷基之式 III 之化合物。

【0115】 **III-4.**式 III 之化合物可包括式 III-4 之化合物，其係其中 X 係 SO 之式 III 之化合物。

【0116】 **III-5.**式 III 之化合物可包括式 III-5 之化合物，其係其中 X 係 SO₂ 之式 III 之化合物。

【0117】 **III-6.**式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、及 III-5 之化合物可包括式 III-6 之化合物，其係其中 m 及 n 獨立地係 0 或 1、或替代地兩者皆係 0 之式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、或 III-5 之化合物。

【0118】 **III-7.**式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、及 III-5 之化合物可包括式 III-7 之化合物，其係其中 m 係 1、且 R¹ 係 C₁-C₆ 烷基、較佳地係乙基或甲基之式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、或 III-5 之化合物。

【0119】 **III-8.**式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、及 III-7 之化合物可包括式 III-8 之化合物，其係其中 n 係 1、且 R² 係 C₁-C₆ 烷基、較佳地係乙基或甲基之式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、或 III-7 之化合物。

【0120】 **III-9.**式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、III-6、III-7、及 III-8 之化合物可包括式 III-9 之化合物，其係其中 R 在每次出現時獨立地係 H、或 C₁-C₆ 烷基之式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、III-6、III-7、或 III-8 之化合物。較佳地，R 在每次出現時係 H。較佳地 R 在基團 T 中係 H。

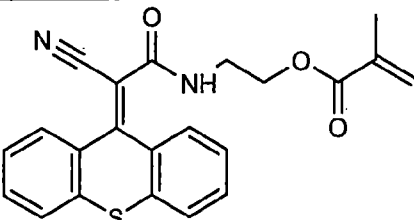
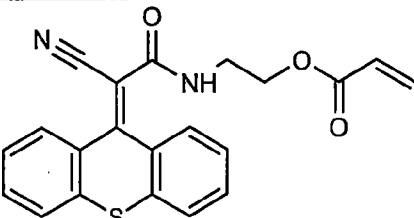
【0121】 **III-10.**式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、III-6、III-7、III-8、及 III-9 之化合物可包括式 III-10 之化合物，其係有以下條件之式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、III-6、III-7、III-8、或 III-9 之化合物：其中 P_g（可聚合基團）在每次出現時獨立地包含苯乙烯基、乙烯基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基胺基甲酸酯、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、(甲基)丙烯酸酯、或(甲基)丙烯醯胺。可聚合基團允許本發明之組成物在與單體、交聯劑、及其他通常用於製造聚合裝置之組分反應時形成共價鍵。可經由

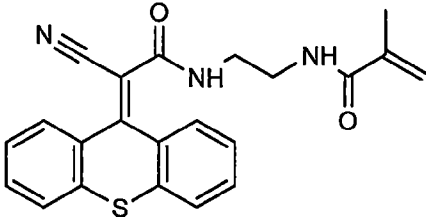
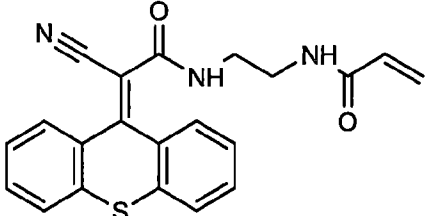
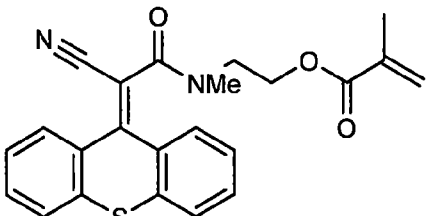
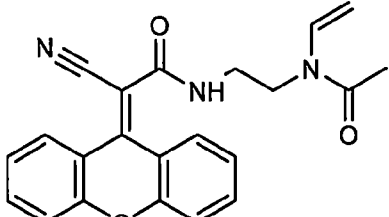
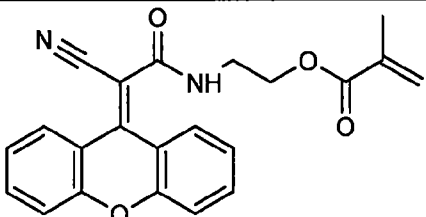
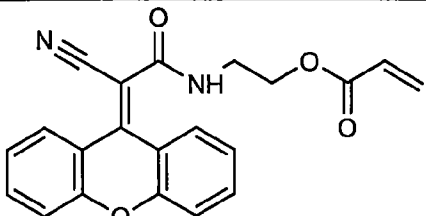
選擇可聚合基團（及鍵聯基）來控制化合物與反應性混合物的相容性。較佳的可聚合基團包括(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺。更佳的可聚合基團係甲基丙烯酸酯。

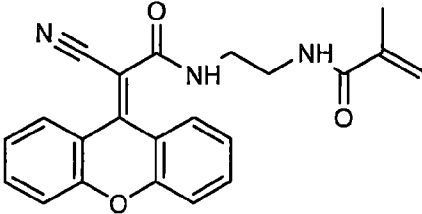
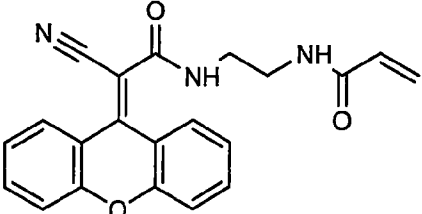
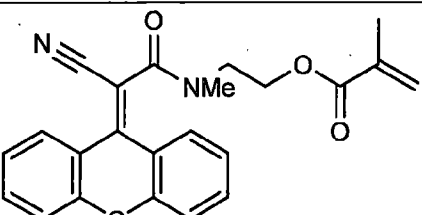
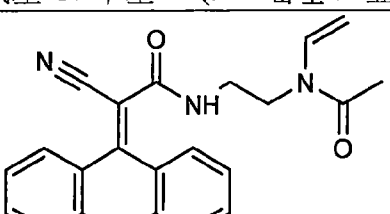
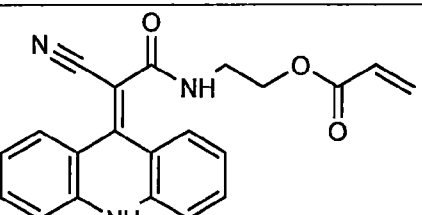
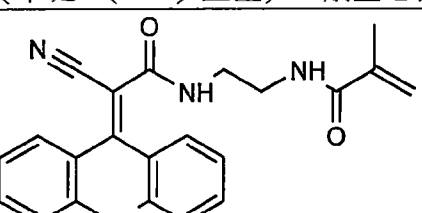
【0122】 III-11.式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、III-6、III-7、III-8、III-9、及 III-10 之化合物可包括式 III-11 之化合物，其係有以下條件之式 III、III-1、III-2、III-3、III-4、III-5、III-6、III-7、III-8、III-9、或 III-10 之化合物：其中 Y（鍵聯基）係伸烷基、伸環烷基、雜伸烷基、伸芳基（例如，伸苯基）、雜伸芳基、氧雜伸烷基、伸烷基-醯胺-伸烷基、伸烷基-胺-伸烷基、或任何前述基團之組合。較佳的鍵聯基包括 C₁-C₈伸烷基（例如，伸乙基或伸丙基）、C₁-C₈ 氧雜伸烷基、C₁-C₈ 伸烷基-醯胺-C₁-C₈ 伸烷基、及 C₁-C₈ 伸烷基-胺-C₁-C₈ 伸烷基。特別較佳的是 C₁-C₈伸烷基，尤其是伸乙基(-CH₂CH₂-)。

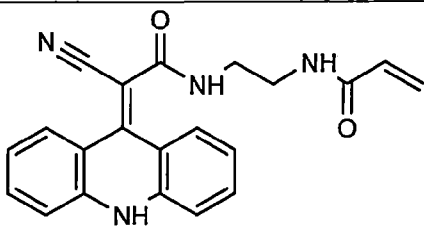
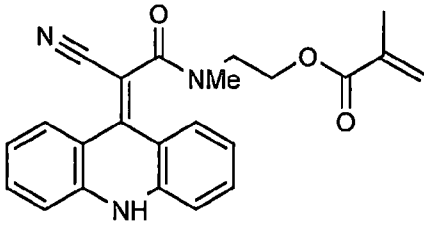
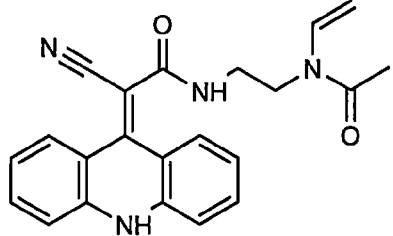
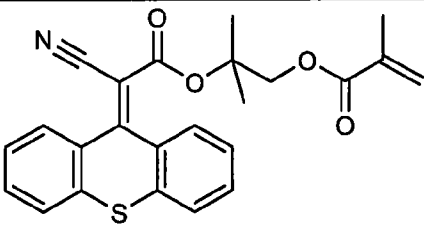
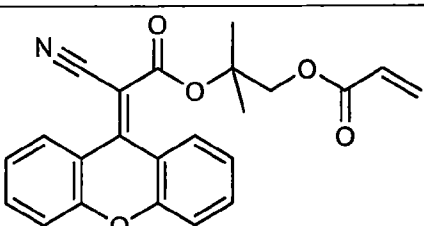
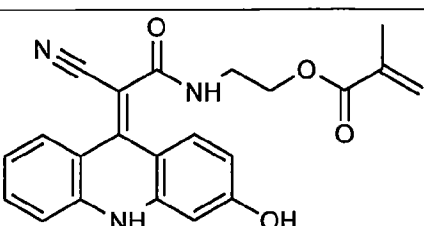
【0123】 式 I 之化合物的具體實例包括但不限於表 1 中所示之化合物。

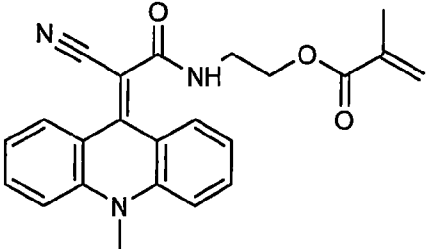
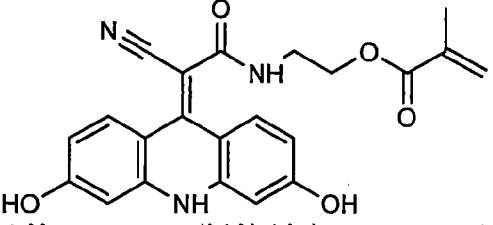
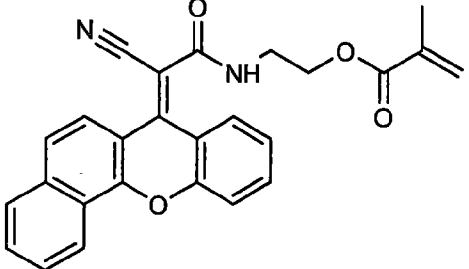
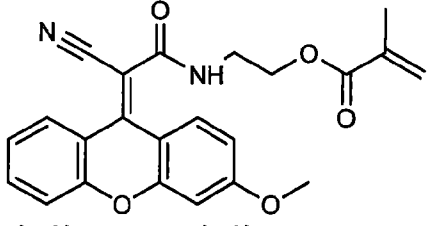
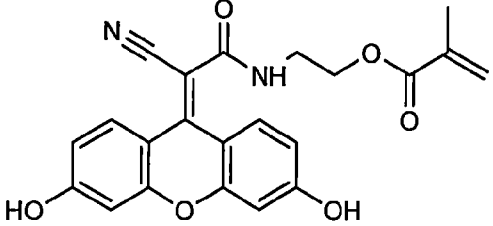
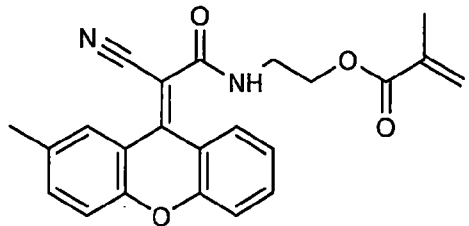
表 1

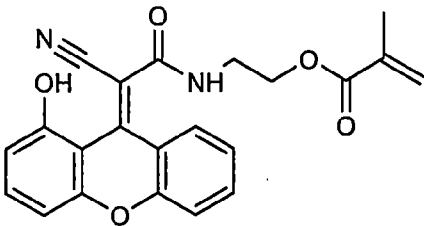

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶星-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶星-9-亞基)乙醯胺基)乙酯


N-(2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺

N-(2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-N-甲基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)-N-(2-(N-乙基乙醯胺基)乙基)乙醯胺

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

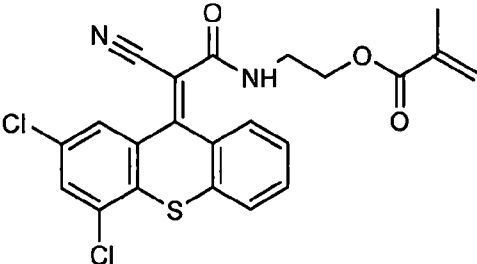

N-(2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺

N-(2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-N-甲基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

2-氰基-N-(2-(N-乙烯基乙醯胺基)乙基)-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺

丙烯酸 2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙酯

N-(2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺


N-(2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺

甲基丙烯酸 2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基-N-甲基乙醯胺基)乙酯

2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基-N-(2-(N-乙基乙醯胺基)乙基)乙醯胺

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)-2-甲基丙酯

丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯氧基)-2-甲基丙酯

甲基丙烯酸(Z)-2-(2-氰基-2-(3-羥基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯

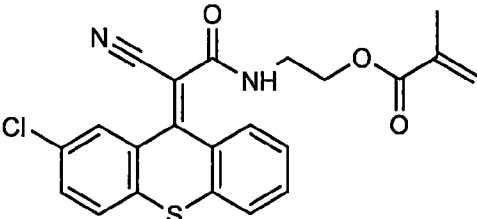

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(3,6-二羥基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯

甲基丙烯酸(E)-2-(2-(7H-苯并[c]吡嗪-7-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙酯

甲基丙烯酸(Z)-2-(2-氰基-2-(3-甲氧基-9H-吡嗪-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(3,6-二羥基-9H-吡嗪-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2-甲基-9H-吡嗪-9-亞基)乙醯胺基)乙酯



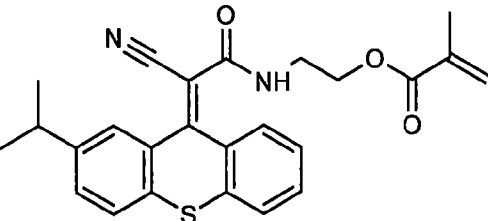
甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(1-羟基-9H-吡啶-9-亚基)乙酰胺基)乙酯



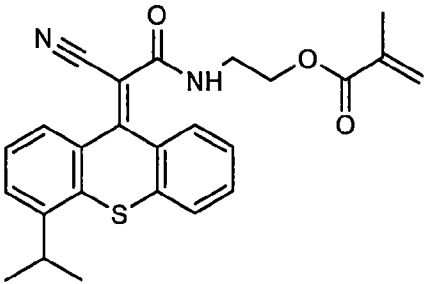
甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2,4-二氯-9H-硫吡啶-9-亚基)乙酰胺基)乙酯



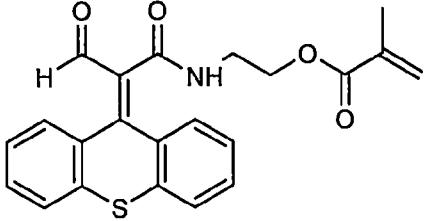
甲基丙烯酸(E)-2-(2-(2-氯-9H-硫吡啶-9-亚基)-2-氰基乙酰胺基)乙酯



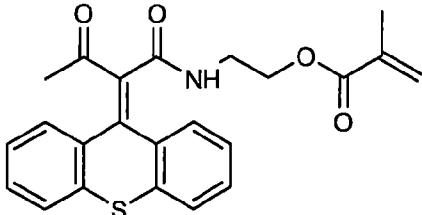
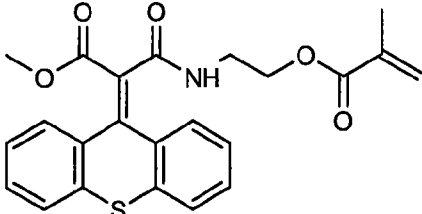
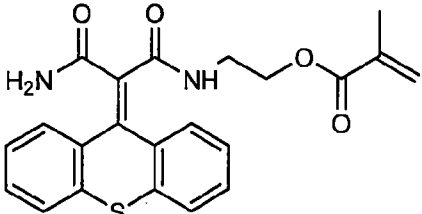
甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2-异丙基-9H-硫吡啶-9-亚基)乙酰胺基)乙酯



甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(4-异丙基-9H-硫吡啶-9-亚基)乙酰胺基)乙酯



甲基丙烯酸 2-(3-侧氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亚基)丙酰胺基)乙酯

 甲基丙烯酸 2-(3-側氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)丁醯胺基)乙酯
 甲基丙烯酸 2-(3-甲氧基-3-側氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)丙醯胺基)乙酯
 甲基丙烯酸 2-(3-胺基-3-側氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)丙醯胺基)乙酯
甲基丙烯酸 2-(2-氟基-2-(10,10-二氧橋-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯
N-(2-(2-氟基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯酸醯胺
甲基丙烯酸 2-(2-氟基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯氧基)乙酯

【0124】 可選擇本發明之化合物以提供 UV 及/或高能可見光之目標性吸收。例如，透過選擇核心三環結構之雜原子（式 I 中之 X）可實現此類目標。例如，式 I-1 之化合物（雜原子係硫）可吸收 HEV 光。另一方面，式 I-2 之化合物（雜原子係氧）可吸收 UV 光及一些 HEV 光，儘管程度低於式 I-1 化合物。

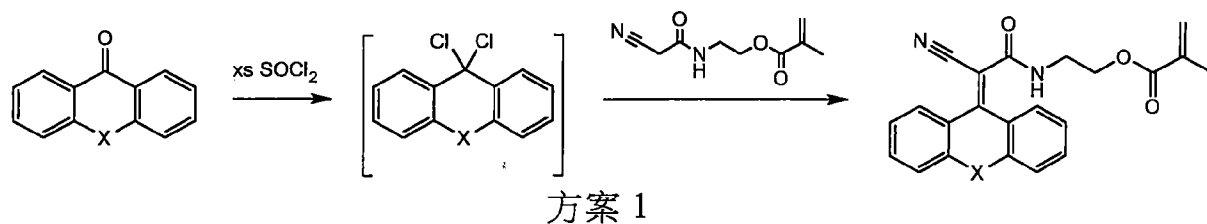
【0125】 可藉由添加或改變取代基 R^1 及 R^2 來提供對式 I 之化合物中給定 X 之吸收特性的額外調節，以便例如獲得紅位移或藍位移。例如，供電子取代基可引起紅移至 UV-VIS 吸收光譜，而拉電子基可引起藍移；這些位移的大小可取決於取代基之供電子或拉電子的能力、以及取代基的位置。例如，烷氧基取代基可導致比在例如相同碳中心之胺基或硫烷基更小的紅移。

【0126】 本發明化合物中較佳的 X 基團係 S、O、及 NR，更佳地係 S 及 O。然而，另外的氧化態之硫諸如亞磺及磺亦可提供一種修飾化合物之 UV-VIS 光譜之手段。亞磺及磺已降低了硫原子上之電子密度，並且可用以產生藍位移（藍移）光譜。

【0127】 式 I 之化合物可與其他吸收化合物組合使用，以提供所欲之吸收特性。例如，較佳的組成物可包含式 I-1 之化合物（X 係 S）及吸收 UV 之第二化合物。第二化合物亦可例如係式 I 之化合物，其在 UV 區域中吸收（諸如式 I-2（X 係 O）之化合物），或者其可係另一種 UV 吸收化合物。合適的 UV 吸收化合物係所屬技術領域中已知的，並且屬於包括但不限於下列之數個類別：二苯基酮、苯并三唑、三吡、經取代的丙烯腈、水楊酸衍生物、苯甲酸衍生物、肉桂酸衍生物、查耳酮衍生物、縮二苯乙酮(dypnone)衍生物、巴豆酸衍生物、或其任何混合物。較佳的 UV 吸收化合物之類別係苯并三唑，諸如 Norbloc 2-(2'-羥基-5-甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑。

【0128】 特別較佳的組成物包含甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯及甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯。另一種較佳的組成物包含甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯及 2-(2'-羥基-5-甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑。進一步較佳的組成物包含 N-(2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺。

【0129】 式 I 之化合物可由所屬技術領域中具有通常知識者使用文獻方法來製備。舉實例而言，可如方案 1 及相關描述中所示製備其中 EWG 為氰基之式 I 的各種化合物。用於該等反應的例示性試劑和程序出現於工作例中。



【0130】 方案 1 顯示一種製備本發明例示性化合物之方法。因此，將起始物之羰基部分轉化成反應性二鹵中間體，其進一步與活性亞甲基化合物反應而無需進一步純化或分離。在與氰甲基醯胺衍生物反應完成之前，保護反應混合物免受空氣及水分的影響。本發明之其他化合物可由所屬技術領域中具有通常知識者，使用與方案 1 所示者類似的步驟，用適當的試劑取代來製備。

【0131】 高能光吸收化合物（諸如式 I 之化合物）可包括在反應性混合物中以形成各種產品，包括生物醫學裝置及眼用裝置。一般而言，高能光吸收化合物可以至多達到其溶解度限制的任何量存在。例如，化合物可以在約 0.1 重量%至約 10 重量%、或約 0.5 至約 5 重量%、或約 0.75 重量%至約 4 重量%之範圍內的量存在。上限一般藉由在反應性單體混合物中化合物與其他共聚單體及或稀釋劑的溶解度來判定。

【0132】 較佳地，本發明之高能光吸收化合物包括在眼用裝置中。可製備各種眼用裝置，包括硬式隱形眼鏡、軟式隱形眼鏡、角膜覆蓋物(onlay)、角膜嵌體(inlay)、人工水晶體、或覆蓋鏡片。較佳的是，眼用裝置係軟性隱形眼鏡，其可由習知或聚矽氧水凝膠配方製成。

【0133】 本發明之眼用裝置包含反應性混合物之自由基反應產物，該反應性混合物含有一或多種可聚合高能光吸收化合物，諸如式 I 之化合物；一或多種適用於製造所欲的眼用裝置（在本文中亦稱為裝置形成單體或水凝膠成形單體）之單體；及可選的組分。因此，除了如上所述之可聚合高能光吸收化合物之外，反應性混合物可例如包括以下之一或多者：親水性

組分、疏水性組分、含聚矽氧組分、潤溼劑（諸如聚醯胺）、交聯劑、以及另外的組分（諸如稀釋劑及起始劑）。

親水性組分

【0134】 親水性單體之合適家族之實例包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙基醚、(甲基)丙烯醯胺、N-乙基內醯胺、N-乙基醯胺、N-乙基醯亞胺、N-乙基脲、O-乙基胺基甲酸酯、O-乙基碳酸酯、其他親水性乙基化合物、及其混合物。

【0135】 親水性(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺單體之非限制性實例包括：丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、甲基丙烯酸 2-羥乙酯(HEMA)、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 2,3-二羥丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丁酯、3-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁(甲基)丙烯酸酯、N-(2-羥乙基)(甲基)丙烯醯胺、N,N-雙(2-羥乙基)(甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥丙基)(甲基)丙烯醯胺、N,N-雙(2-羥丙基)(甲基)丙烯醯胺、N-(3-羥丙基)(甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥丁基)(甲基)丙烯醯胺、N-(3-羥丁基)(甲基)丙烯醯胺、N-(4-羥丁基)(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸 2-胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-胺基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-胺基丙酯、N-2-胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-3-胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N-2-胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-雙-2-胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-雙-3-胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-雙-2-胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、甲基丙烯酸甘油酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯腈、及其混合物。

【0136】 親水性單體亦可係離子的，包括陰離子、陽離子、兩性離子、甜菜鹼、及其混合物。此類帶電荷單體之非限制性實例包括(甲基)丙烯酸、N-[(乙基氧基)羰基]- β -丙胺酸(VINAL)、3-丙烯醯胺基丙酸(ACA1)、5-丙

烯醯胺基戊酸(ACA2)、3-丙烯醯胺基-3-甲基丁酸(AMBA)、2-(甲基丙烯醯氧基)乙基三甲基氯化銨(Q 鹽或 METAC)、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、1-丙銨,N-(2-羧乙基)-N,N-二甲基-3-[(1-側氧基-2-丙烯-1-基)胺基]-,內鹽(CBT)、1-丙銨,N,N-二甲基-N-[3-[(1-側氧基-2-丙烯-1-基)胺基]丙基]-3-磺酸基-,內鹽(SBT)、3,5-二噁-8-氮-4-磷十一-10-烯-1-銨,4-羥基-N,N,N-三甲基-9-側氧基-,內鹽,4-氧化物(9CI)(PBT)、2-甲基丙烯醯氧基乙基磷醯基膽鹼、3-(二甲基(4-乙烯基苄基)銨基)丙烷-1-磺酸酯(DMVBAPS)、3-((3-丙烯醯胺基丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(AMPDAPS)、3-((3-甲基丙烯醯胺基丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(MAMPDAPS)、3-((3-(丙烯醯氧基)丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(APDAPS)、及甲基丙烯醯氧基)丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(MAPDAPS)。

【0137】 親水性 N-乙烯基內醯胺及 N-乙烯基醯胺單體之非限制性實例包括：N-乙烯基吡咯啉酮(NVP)、N-乙烯基-2-哌啉酮、N-乙烯基-2-己內醯胺、N-乙烯基-3-甲基-2-己內醯胺、N-乙烯基-3-甲基-2-哌啉酮、N-乙烯基-4-甲基-2-哌啉酮、N-乙烯基-4-甲基-2-己內醯胺、N-乙烯基-3-乙基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-4,5-二甲基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基乙醯胺(NVA)、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺(VMA)、N-乙烯基-N-乙基乙醯胺、N-乙烯基-N-乙基甲醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基-N-甲基丙醯胺、N-乙烯基-N-甲基-2-甲基丙醯胺、N-乙烯基-2-甲基丙醯胺、N-乙烯基-N,N'-二甲基脲、1-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮；1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-N-丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-N-丙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-異丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-異丙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-N-乙基乙醯胺、N-乙烯基-N-乙基甲醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基異丙基醯胺、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基咪唑、及其混合物。

【0138】 親水性 O-乙烯基胺基甲酸酯及 O-乙烯基碳酸酯單體之非限制性實例包括 N-2-羥乙基乙烯基胺基甲酸酯及 N-羧基-β-丙胺酸 N-乙烯基酯。親水性乙烯基碳酸酯或乙烯基胺基甲酸酯單體之進一步實例揭示於美國專利第 5,070,215 號中。親水性嘔唑啉酮單體揭示於美國專利第 4,910,277 號中。

【0139】 其他親水性乙烯基化合物包括乙二醇乙烯基醚(EGVE)、二(乙二醇)乙烯基醚(DEGVE)、烯丙醇、及 2-乙基嘔唑啉。

【0140】 親水性單體亦可係直鏈或支鏈聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、或環氧乙烷及環氧丙烷之統計學無規或嵌段共聚物之巨分子單體或預聚物，其具有諸如以下之可聚合部份：(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基醯胺、及類似者。此等聚醚之巨分子單體具有一個可聚合基團；預聚物可具有二或更多個可聚合基團。

【0141】 本發明之較佳親水性單體係 DMA、NVP、HEMA、VMA、NVA、及其混合物。較佳的親水性單體包括 DMA 及 HEMA 之混合物。其他合適的親水性單體對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將為顯而易知的。

【0142】 通常，對於反應性單體混合物中存在的親水性單體之量，沒有特別的限制。親水性單體之量可基於所得水凝膠之所欲特徵來選擇，包括水含量、清晰度、可濕性、蛋白吸收、及類似者。可濕性可藉由接觸角來測量，且所欲接觸角係小於約 100°、小於約 80°、且小於約 60°。親水性單體可以在例如約 0.1 至約 100 重量百分比之範圍內、替代地在約 1 至約 80 重量百分比之範圍內、替代地約 5 至約 65 重量百分比、替代地在約 40 至約 60 重量百分比之範圍內、或替代地約 55 至約 60 重量百分比之範圍內的量存在，此係基於反應性單體混合物中之反應性組分的總重量。

含聚矽氧組分

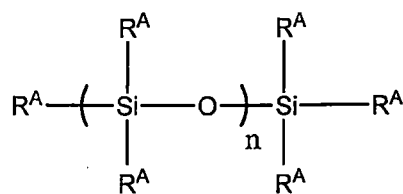
【0143】 適用於本發明之含聚矽氧組分包含一或多種可聚合化合物，其中各化合物獨立地包含至少一個可聚合基團、至少一個矽氧烷基團、及將（多個）可聚合基團連接到（多個）矽氧烷基團之一或多個鍵聯基。含聚矽氧組分可例如含有 1 至 220 個矽氧烷重複單元，諸如下文定義的基團。含聚矽氧組分亦可含有至少一氟原子。

【0144】 含聚矽氧組分可包含：一或多個如上文所定義之可聚合基團；一或多個可任選地重複矽氧烷單元；及將可聚合基團連接到矽氧烷單元之一或多個鍵聯基。含聚矽氧組分可包含：一或多個可聚合基團，該（等）可聚合基團獨立地係(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯基、乙烯基醚、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、O-乙烯基胺基甲酸酯、O-乙烯基碳酸酯、乙烯基、或前述者之混合物；一或多個可任選地重複矽氧烷單元；及將可聚合基團連接到矽氧烷單元之一或多個鍵聯基。

【0145】 含聚矽氧組分可包含：一或多個可聚合基團，該（等）可聚合基團獨立地係(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、苯乙烯基、或前述者之混合物；一或多個可任選地重複矽氧烷單元；及將可聚合基團連接到矽氧烷單元之一或多個鍵聯基。

【0146】 含聚矽氧組分可包含：一或多個可聚合基團，該（等）可聚合基團獨立地係(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、或前述者之混合物；一或多個可任選地重複矽氧烷單元；及將可聚合基團連接到矽氧烷單元之一或多個鍵聯基。

【0147】 式 A.含聚矽氧組分可包含一或多種式 A 之可聚合化合物：



式 A

其中：

至少一個 R^{A} 係式 $\text{R}_g\text{-L}$ 之基團，其中 R_g 係可聚合基團且 L 係鍵聯基，
且其餘 R^{A} 各自獨立地係：

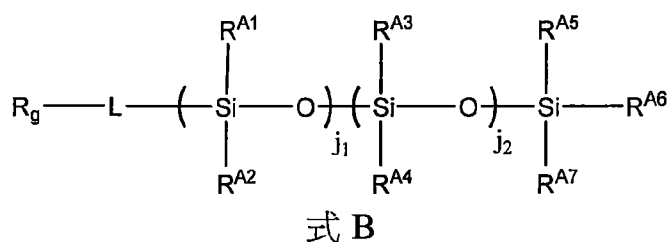
- (a) $\text{R}_g\text{-L}$ ，
- (b) $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ 烷基，其可任選地經一或多個以下者取代：羥基、胺基、
醯胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、羰基、烷氧基、醯胺基、胺基
甲酸酯、碳酸酯、鹵基、苯基、苄基、或其組合，
- (c) $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 環烷基，其可任選地經一或多個以下者取代：烷基、羥基、
胺基、醯胺基、氧雜、羰基、烷氧基、醯胺基、胺基甲酸酯、碳
酸酯、鹵基、苯基、苄基、或其組合，
- (d) $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基，其可任選地經一或多個以下者取代：烷基、羥基、
胺基、醯胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、羰基、烷氧基、醯胺基、
胺基甲酸酯、碳酸酯、鹵基、苯基、苄基、或其組合，
- (e) 鹵基，
- (f) 烷氧基、環狀烷氧基、或芳氧基，
- (g) 矽氧基，
- (h) 伸烷氧基-烷基或烷氧基-伸烷氧基-烷基，諸如聚伸乙氧烷基、聚
伸丙氧烷基、或聚(伸乙氧基-共-伸丙氧烷基)，或

- (i) 包含 1 至 100 個矽氧烷重複單元之單價矽氧烷鏈，其可任選地經以下者取代：烷基、烷氧基、羥基、胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、烷氧基、醯胺基、胺基甲酸酯、鹵基、或其組合；且

n 係 0 至 500 或 0 至 200、或 0 至 100、或 0 至 20，應理解當 n 不為 0 時， n 係具有等於指定值之眾數的分佈。當 n 係 2 或更大時，SiO 單元可載有相同或不同 R^A 取代基，且如果存在不同 R^A 取代基， n 基團可呈無規或嵌段構形。

【0148】 在式 A 中，三個 R^A 可各自包含可聚合基團，可替代地兩個 R^A 可各自包含可聚合基團，或可替代地一個 R^A 可包含可聚合基團。

【0149】 式 B. 式 A 之含聚矽氧組分可係式 B 之單官能可聚合化合物：



其中：

R_g 係可聚合基團；

L 係鍵聯基；

j_1 和 j_2 各自獨立地係 0 至 220 之整數，前提是 j_1 和 j_2 之總和係 1 至 220；

R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、及 R^{A7} 在每次出現時獨立地係 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_4 - C_{12} 環狀烷氧基、烷氧基-伸烷氧基-烷基、芳基（例如，苯基）、芳基-烷基（例如，苄基）、鹵烷基（例如，部分或完全氟化之烷基）、矽氧基、氟基、或其組合，其中前述基團中之各烷基可任選地經一或多個羥基、胺基、醯胺基、氧雜、羧基、烷基羧基、羧基、

烷氧基、胺基甲酸酯、碳酸酯、鹵基、苯基、或苄基取代，各環烷基可任選地經一或多個烷基、羥基、胺基、醯胺基、氧雜、羰基、烷氧基、胺基甲酸酯、碳酸酯、鹵基、苯基、或苄基取代，且各芳基可任選地經一或多個烷基、羥基、胺基、醯胺基、氧雜、羰基、烷基羧基、羰基、烷氧基、胺基甲酸酯、碳酸酯、鹵基、苯基、或苄基取代；且

R^{A6} 係矽氧基、 C_1 - C_8 烷基（例如， C_1 - C_4 烷基、或丁基、或甲基）、或芳基（例如，苯基），其中烷基及芳基可任選地經一或多個氟原子取代。

【0150】 式 B-1. 式 B 之化合物可包括式 B-1 之化合物，其係有以下條件之式 B 之化合物：其中 j_1 係零，且 j_2 係 1 至 220，或 j_2 係 1 至 100，或 j_2 係 1 至 50，或 j_2 係 1 至 20，或 j_2 係 1 至 5，或 j_2 係 1。

【0151】 B-2. 式 B 之化合物可包括式 B-2 之化合物，其係有以下條件之式 B 之化合物：其中 j_1 和 j_2 獨立地係 4 至 100、或 4 至 20、或 4 至 10、或 24 至 100、或 10 至 100。

【0152】 B-3. 式 B、B-1、及 B-2 之化合物可包括式 B-3 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、或 B-2 之化合物：其中 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、及 R^{A4} 在每次出現時獨立地係 C_1 - C_6 烷基或矽氧基。較佳烷基係 C_1 - C_3 烷基，或更佳的是甲基。較佳矽氧基係三甲基矽氧基。

【0153】 B-4. 式 B、B-1、B-2、及 B-3 之化合物可包括式 B-4 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、或 B-3 之化合物：其中 R^{A5} 和 R^{A7} 獨立地係烷氧基-伸烷氧基-烷基，較佳的是，其等獨立地係式 $CH_3O-[CH_2CH_2O]_p-CH_2CH_2CH_2$ 之甲氧基封端之聚伸乙氧烷基，其中 p 係 1 至 50 之整數。

【0154】 B-5. 式 B、B-1、B-2、及 B-3 之化合物可包括式 B-5 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、或 B-3 之化合物：其中 R^{A5} 和 R^{A7} 獨立地係矽氧基，諸如三甲基矽氧基。

【0155】 **B-6.**式 B、B-1、B-2、及 B-3 之化合物可包括式 B-6 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、或 B-3 之化合物：其中 R^{A5} 和 R^{A7} 獨立地係 C_1 - C_6 烷基，可替代地係 C_1 - C_4 烷基，或可替代地係丁基或甲基。

【0156】 **B-7.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、及 B-6 之化合物可包括式 B-7 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、或 B-6 之化合物：其中 R^{A6} 係 C_1 - C_8 烷基，較佳的是 C_1 - C_6 烷基，更佳的是 C_1 - C_4 烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、或正丁基）。更佳的是， R^{A6} 係正丁基。

【0157】 **B-8.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、及 B-7 之化合物可包括式 B-8 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、或 B-7 之化合物：其中 R_g 包含苯乙炔基、乙烯基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基胺基甲酸酯、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、(甲基)丙烯酸酯、或(甲基)丙烯醯胺。較佳的是， R_g 包含(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、或苯乙炔基。更佳的是， R_g 包含(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺。當 R_g 係(甲基)丙烯醯胺時，氨基團可經 R^{A9} 取代，其中 R^{A9} 係 H、 C_1 - C_8 烷基（較佳的是 C_1 - C_4 烷基，諸如正丁基、正丙基、甲基、或乙基）、或 C_3 - C_8 環烷基（較佳的是 C_5 - C_6 環烷基），其中烷基及環烷基可任選地經獨立地選自以下之一或多個基團取代：羥基、醯胺、醚、矽基（例如，三甲基矽基）、矽氧基（例如，三甲基矽氧基）、烷基-矽氧烷基（其中烷基本身可任選地經氟基取代）、芳基-矽氧烷基（其中芳基本身可任選地經氟基取代）、及矽基-氧雜伸烷基-（其中氧雜伸烷基本身可任選地經羥基取代）。

【0158】 **B-9.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、及 B-8 之化合物可包括式 B-9 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、或 B-8 之化合物：其中鍵聯基包含伸烷基（較佳的是 C_1 - C_4 伸烷基）、伸環烷基（較佳的是 C_5 - C_6 伸環烷基）、伸烷氧基（較

佳的是伸乙氧基)、鹵伸烷基氧基(較佳的是鹵伸乙氧基)、醯胺、氧雜伸烷基(較佳地含有 3 至 6 個碳原子)、矽氧烷基、伸烷基矽氧烷基、胺基甲酸酯、伸烷基胺(較佳的是 C₁-C₆伸烷基胺)、或其二或更多者之組合,其中該鍵聯基可任選地經獨立地選自烷基、羥基、醚、胺、羰基、矽氧基、及胺基甲酸酯之一或多個取代基取代。

【0159】 **B-10.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-10 之化合物,其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物:其中鍵聯基係伸烷基-矽氧烷基-伸烷基-伸烷基氧基-、或伸烷基-矽氧烷基-伸烷基-[伸烷基氧基-伸烷基-矽氧烷基]_q-伸烷基氧基-,其中 q 係 1 至 50。

【0160】 **B-11.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-11 之化合物,其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物:其中鍵聯基係 C₁-C₆伸烷基,較佳的是 C₁-C₃伸烷基,更佳的是正丙烯。

【0161】 **B-12.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-12 之化合物,其係其中鍵聯基是伸烷基-胺基甲酸酯-氧雜伸烷基之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物。較佳的是,鍵聯基係 CH₂CH₂N(H)-C(=O)-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂。

【0162】 **B-13.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-13 之化合物,其係其中鍵聯基是氧雜伸烷基之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物。較佳的是,鍵聯基係 CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂。

【0163】 **B-14.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-14 之化合物,其係有以下條件之式 B、B-1、

B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物：其中鍵聯基係伸烷基-[矽氧烷基-伸烷基]_q-，其中 q 係 1 至 50。此類鍵聯基之實例係：
 $-(CH_2)_3-[Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2]_q-$ 。

【0164】 **B-15.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-15 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物：其中鍵聯基係伸烷氧基-胺基甲酸酯-伸烷基-伸環烷基-胺基甲酸酯-氧雜伸烷基，其中伸環烷基可任選地以 1、2、或 3 個經獨立地選擇之烷基（較佳的是 C₁-C₃ 烷基，更佳的是甲基）取代。此類鍵聯基之實例係-[OCH₂CH₂]_q-OC(=O)-NH-CH₂-[1,3-伸環己基]-NHC(=O)O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-，其中該伸環己基在 1 和 5 位置處經 3 個甲基取代。

【0165】 **B-16.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-16 之化合物，其係有以下條件之 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物：其中 R_g 包含苯乙烯基，且鍵聯基係鍵或係伸烷氧基，其中伸烷氧基中之各伸烷基獨立地可任選地經經基取代。此類鍵聯基之實例係-O-(CH₂)₃-。此類鍵聯基之另一實例係-O-CH₂CH(OH)CH₂-O-(CH₂)₃-。

【0166】 **B-17.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-17 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物：其中 R_g 包含苯乙烯基，且鍵聯基係伸烷基胺。此類鍵聯基之實例係-NH-(CH₂)₃-。

【0167】 **B-18.**式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-18 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物：其中鍵聯基係氧雜伸烷基，其可任選地經經基、矽氧基、或矽基-伸烷氧基取代（其中伸烷

氧基本身可任選地經羥基取代)。此類鍵聯基之實例係 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{G})\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ，其中 G 係羥基。在另一實例中，G 係 $\text{R}_3\text{SiO}-$ ，其中兩個 R 基團係三甲基矽氧基，且第三個係 C_1-C_8 烷基（較佳的是 C_1-C_3 烷基，更佳的是甲基）或第三個係 C_3-C_8 環烷基。在進一步實例中，G 係 $\text{R}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-$ ，其中兩個 R 基團係三甲基矽氧基，且第三個係 C_1-C_8 烷基（較佳的是 C_1-C_3 烷基，更佳的是甲基）或 C_3-C_8 環烷基。在又進一步實例中，G 係可聚合基團，諸如(甲基)丙烯酸酯。此類化合物可作用為交聯劑。

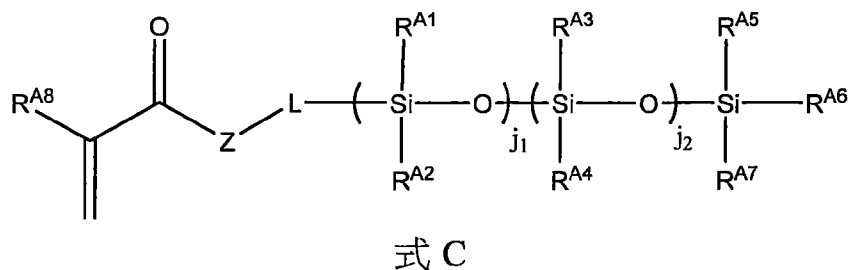
【0168】 B-19.式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-19 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物：其中 R_g 包含苯乙烷基，且鍵聯基係可任選地經羥基取代之胺-氧雜伸烷基。此類鍵聯基之實例係 $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 。

【0169】 B-20.式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-20 之化合物，其係有以下條件之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物：其中 R_g 包含苯乙烷基，且鍵聯基係伸烷氧基-胺基甲酸酯-氧雜伸烷基。此類鍵聯基之實例係 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 。

【0170】 B-21.式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、及 B-9 之化合物可包括式 B-21 之化合物，其係其中鍵聯基是伸烷基-胺基甲酸酯-氧雜伸烷基之式 B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、或 B-9 之化合物。此類鍵聯基之實例係 $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 。

【0171】 式 C.式 A、B、B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、B-9、B-10、B-11、B-12、B-13、B-14、B-15、B-18、及 B-21 之含聚矽氧組分可包括式 C 之化合物，其係具有以下結構之式 A、B、B-1、B-2、B-3、

B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、B-9、B-10、B-11、B-12、B-13、B-14、B-15、
B-18、或 B-21 之化合物：



其中

$\text{R}^{\text{A}8}$ 係氫或甲基；

Z 係 O、S、或 $\text{N}(\text{R}^{\text{A}9})$ ；且

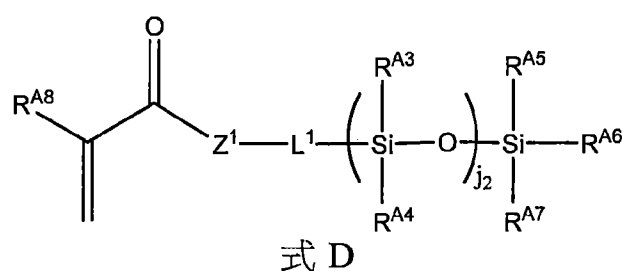
L、 j_1 、 j_2 、 $\text{R}^{\text{A}1}$ 、 $\text{R}^{\text{A}2}$ 、 $\text{R}^{\text{A}3}$ 、 $\text{R}^{\text{A}4}$ 、 $\text{R}^{\text{A}5}$ 、 $\text{R}^{\text{A}6}$ 、 $\text{R}^{\text{A}7}$ 、及 $\text{R}^{\text{A}9}$ 係如式 B 或其各種子式（例如，B-1、B-2 等）中所定義。

【0172】 C-1. 式 C 之化合物可包括式 C-1 之(甲基)丙烯酸酯，其係其中 Z 是 O 之式 C 之化合物。

【0173】 C-2. 式 C 之化合物可包括式 C-2 之(甲基)丙烯醯胺，其係有以下條件之式 C 之化合物：其中 Z 係 $\text{N}(\text{R}^{\text{A}9})$ ，且 $\text{R}^{\text{A}9}$ 係 H。

【0174】 C-3. 式 C 之化合物可包括式 C-3 之(甲基)丙烯醯胺，其係有以下條件之式 C 之化合物：其中 Z 係 $\text{N}(\text{R}^{\text{A}9})$ ，且 $\text{R}^{\text{A}9}$ 係 C_1 - C_8 烷基，該烷基係未經取代或可任選地經取代（如上所指示）。 $\text{R}^{\text{A}9}$ 之實例包括 CH_3 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 矽氧烷基、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{SiR}_3$ 、及 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiR}_3$ ，其中前述基團中各 R 係獨立地選自三甲基矽氧基、 C_1 - C_8 烷基（較佳的是 C_1 - C_3 烷基，更佳的是甲基）、及 C_3 - C_8 環烷基。 $\text{R}^{\text{A}9}$ 之進一步實例包括： $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Me})(\text{SiMe}_3)_2$ 、及 $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Me}_2)-[\text{O}-\text{SiMe}_2]_{1-10}-\text{CH}_3$ 。

【0175】 式 D. 式 C 之化合物可包括式 D 之化合物：



其中

R^{A8} 係氫或甲基；

Z^1 係 O 或 $N(R^{A9})$ ；

L^1 係含有 1 至 8 個碳原子之伸烷基、或含有 3 至 10 個碳原子之氧雜伸烷基，其中 L^1 可選地經經基取代；且

j_2 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、 R^{A7} 、及 R^{A9} 係如以上式 B 或其各種子式（例如，B-1、B-2 等）中所定義。

【0176】 **D-1.**式 D 之化合物可包括式 D-1 之化合物，其係有以下條件之式 D 之化合物：其中 L^1 係 C_2 - C_5 伸烷基，其可任選地經經基取代。較佳的是， L^1 係正丙基，其可任選地經經基取代。

【0177】 **D-2.**式 D 之化合物可包括式 D-2 之化合物，其係有以下條件之式 D 之化合物：其中 L^1 係含有 4 至 8 個碳原子之氧雜伸烷基，其可任選地經經基取代。較佳的是， L^1 係含有五或六個碳原子之氧雜伸烷基，其可任選地經經基取代。實例包括 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ 、及 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-(CH_2)_3-$ 。

【0178】 **D-3.**式 D、D-1、及 D-2 之化合物可包括式 D-3 之化合物，其係其中 Z^1 是 O 之式 D、D-1、或 D-2 之化合物。

【0179】 **D-4.**式 D、D-1、及 D-2 之化合物可包括式 D-4 之化合物，其係有以下條件之式 D、D-1、或 D-2 之化合物：其中 Z^1 係 $N(R^{A9})$ ，且 R^{A9} 係 H。

【0180】 **D-5.**式 D、D-1、及 D-2 之化合物可包括式 D-5 之化合物，其係有以下條件之式 D、D-1、或 D-2 之化合物：其中 Z^1 係 $N(R^{A9})$ ，且 R^{A9} 係 C_1 - C_4 烷基，該烷基可任選地經 1 或 2 個取代基取代，該（等）取代基係選自羥基、矽氧基、及 C_1 - C_6 烷基-矽氧烷基-。

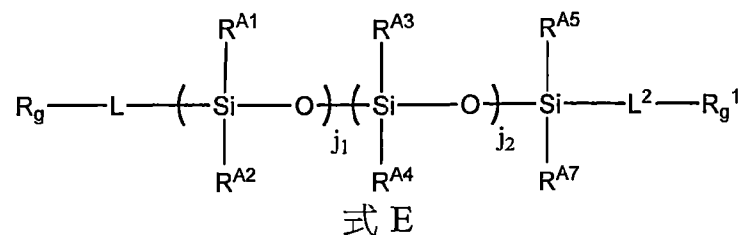
【0181】 **D-6.**式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、及 D-5 之化合物可包括式 D-6 之化合物，其係其中 j_2 是 1 之式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、或 D-5 之化合物。

【0182】 **D-7.**式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、及 D-5 之化合物可包括式 D-7 之化合物，其係有以下條件之式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、或 D-5 之化合物：其中 j_2 係 2 至 220、或 2 至 100、或 10 至 100、或 24 至 100、或 4 至 20、或 4 至 10。

【0183】 **D-8.**式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、D-5、D-6、及 D-7 之化合物可包括式 D-8 之化合物，其係有以下條件之式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、D-5、D-6、或 D-7 之化合物：其中 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、及 R^{A7} 獨立地係 C_1 - C_6 烷基或矽氧基。較佳的是， R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、及 R^{A7} 係獨立地選自甲基、乙基、正丙基、正丁基、及三甲基矽氧基。更佳的是， R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、及 R^{A7} 係獨立地選自甲基、正丁基、及三甲基矽氧基。

【0184】 **D-9.**式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、D-5、D-6、及 D-7 之化合物可包括式 D-9 之化合物，其係有以下條件之式 D、D-1、D-2、D-3、D-4、D-5、D-6、或 D-7 之化合物：其中 R^{A3} 及 R^{A4} 獨立地係 C_1 - C_6 烷基（例如，甲基或乙基）或矽氧基（例如，三甲基矽氧基），且 R^{A5} 、 R^{A6} 、及 R^{A7} 獨立地係 C_1 - C_6 烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、或正丁基）。

【0185】 式 E.用於本發明之含聚矽氧組分可包含多官能含聚矽氧組分。因此，例如，式 A 之含聚矽氧組分可包含式 E 之雙官能材料：



其中

R_g 、 L 、 j_1 、 j_2 、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、及 R^{A7} 係如上文針對式 B 或其各種子式（例如，B-1、B-2 等）所定義；

L^2 係鍵聯基；且

R_g^1 係可聚合基團。

【0186】 E-1. 式 E 之化合物可包括式 E-1 之化合物，其係有以下條件之式 E 之化合物：其中 R_g 和 R_g^1 各自係結構 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或結構 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 之乙基碳酸酯。

【0187】 E-2. 式 E 之化合物可包括式 E-2 之化合物，其係有以下條件之式 E 之化合物：其中 R_g 和 R_g^1 各自係(甲基)丙烯酸酯。

【0188】 E-3. 式 E 之化合物可包括式 E-3 之化合物，其係有以下條件之式 E 之化合物：其中 R_g 和 R_g^1 各自係(甲基)丙烯醯胺，其中氨基團可經 R^{A9} 取代（其中 R^{A9} 係如上文所定義）。

【0189】 E-4. 合適的式 E、E-1、E-2、及 E-3 之化合物包括式 E-4 之化合物，其係有以下條件之 E、E-1、E-2、或 E-3 之化合物：其中 j_1 係零，且 j_2 係 1 至 220，或 j_2 係 1 至 100，或 j_2 係 1 至 50，或 j_2 係 1 至 20。

【0190】 E-5. 合適的式 E、E-1、E-2、及 E-3 之化合物包括式 E-5 之化合物，其係有以下條件之式 E、E-1、E-2、或 E-3 之化合物：其中 j_1 和 j_2 獨立地係 4 至 100。

【0191】 E-6. 合適的式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、及 E-5 之化合物包括式 E-6 之化合物，其係有以下條件之式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、或 E-5

之化合物：其中 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、及 R^{A5} 在每次出現時獨立地係 C_1 - C_6 烷基，較佳的是，其等獨立地係 C_1 - C_3 烷基，或者較佳的是，各者係甲基。

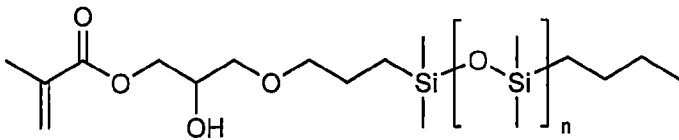
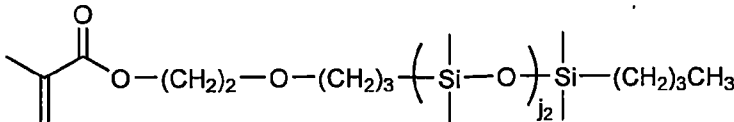
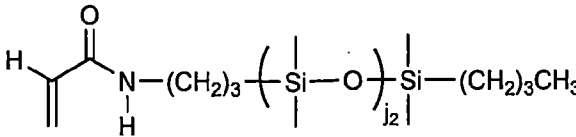
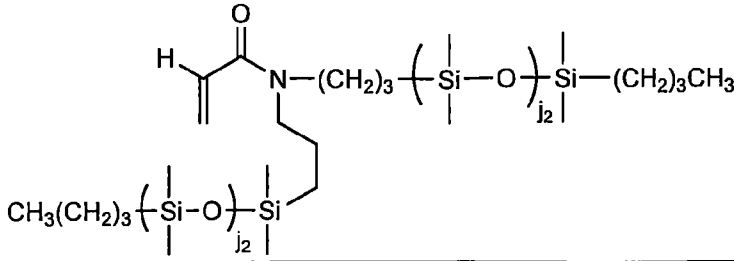
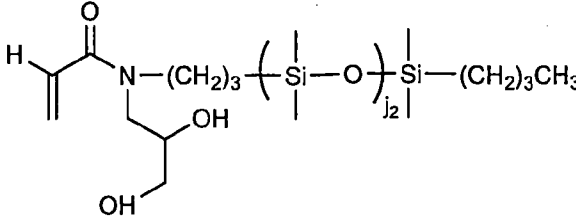
【0192】 E-7.合適的式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、E-5、及 E-6 之化合物包括式 E-7 之化合物，其係有以下條件之式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、E-5、或 E-6 之化合物：其中 R^{A7} 係烷氧基-伸烷氧基-烷基，較佳的是，其係式 $CH_3O-[CH_2CH_2O]_p-CH_2CH_2CH_2$ 之甲氧基封端之聚伸乙氧烷基，其中 p 係 1 至 50、或 1 至 30、或 1 至 10、或 6 至 10 之整數。

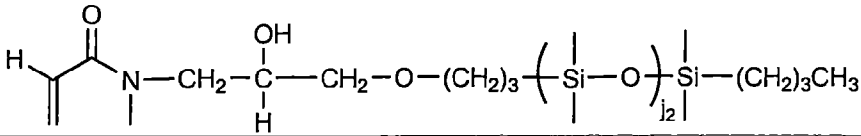
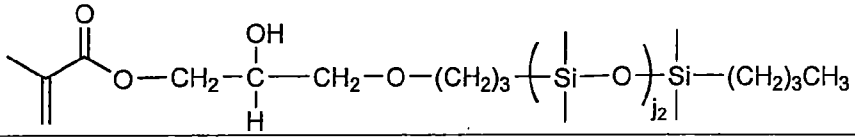
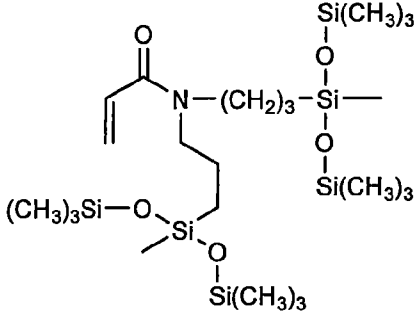
【0193】 E-8.合適的式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、E-5、E-6、及 E-7 之化合物包括 E-8 之化合物，其係有以下條件之式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、E-5、E-6、或 E-7 之化合物：其中 L 包含伸烷基、胺基甲酸酯、矽氧烷基、伸環烷基、醯胺、鹵伸烷氧基、氧雜伸烷基、或其二或更多者之組合，其中鍵聯基可任選地經獨立地選自烷基、羥基、醚、胺、羰基、及胺基甲酸酯之一或多個取代基取代。

【0194】 E-9.合適的式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、E-5、E-6、E-7、及 E-8 之化合物包括 E-9 之化合物，其係有以下條件之式 E、E-1、E-2、E-3、E-4、E-5、E-6、E-7、或 E-8 之化合物：其中 L^2 包含伸烷基、胺甲酸酯、矽氧烷基、伸環烷基、醯胺、鹵伸烷氧基、氧雜伸烷基、或其二或更多者之組合，其中鍵聯基可任選地經獨立地選自烷基、羥基、醚、胺、羰基、及胺基甲酸酯之一或多個取代基取代。

【0195】 適用於本發明之含聚矽氧組分的實例包括但不限於表 2 中所列舉的化合物。當表 2 中之化合物含有聚矽氧烷基團時，除非另外指示，否則此類化合物中 SiO 重複單元之數目較佳的是 3 至 100、更佳的是 3 至 40、或再更佳的是 3 至 20。

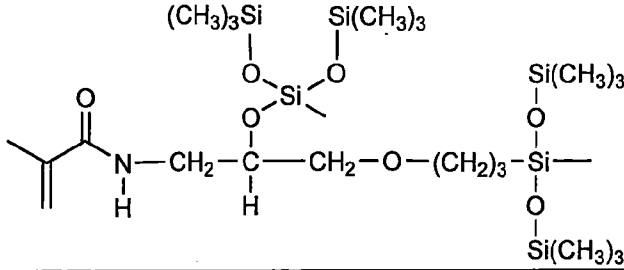
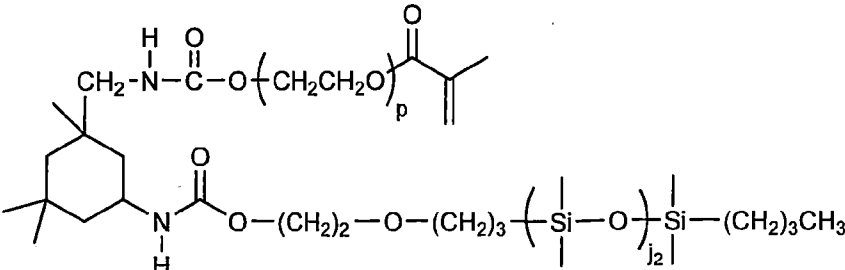
表 2

1	單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(mPDMS) (較佳含有 3 至 15 個 SiO 重複單元)
2	單丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷
3	單(甲基)丙烯醯氧基丙基封端之單正甲基封端之聚二甲基矽氧烷
4	單(甲基)丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二乙基矽氧烷
5	單(甲基)丙烯醯氧基丙基封端之單正甲基封端之聚二乙基矽氧烷
6	單(甲基)丙烯醯胺基烷基聚二烷基矽氧烷
7	單(甲基)丙烯醯氧基烷基封端之單烷基聚二芳基矽氧烷
8	3-甲基丙烯醯氧基丙基參(三甲基矽氧基)矽烷(TRIS)
9	3-甲基丙烯醯氧基丙基雙(三甲基矽氧基)甲基矽烷
10	3-甲基丙烯醯氧基丙基五甲基二矽氧烷
11	單(甲基)丙烯醯胺基烷基聚二烷基矽氧烷
12	單(甲基)丙烯醯胺基烷基聚二甲基矽氧烷
13	N-(2,3-二羥基丙烷)-N'-(丙基四(二甲基矽氧基)二甲基丁基矽烷)丙烯醯胺
14	N-[3-參(三甲基矽氧基)矽基]-丙基丙烯醯胺(TRIS-Am)
15	2-羥基-3-[3-甲基-3,3-二(三甲基矽氧基)矽基丙氧基]-丙基甲基丙烯酸酯 (SiMAA)
16	2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基氧丙基-參(三甲基矽氧基)矽烷
17	 單(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)-丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(OH-mPDMS) (含有 4 至 30、或 4 至 20、或 4 至 15 個 SiO 重複單元)
18	
19	
20	
21	

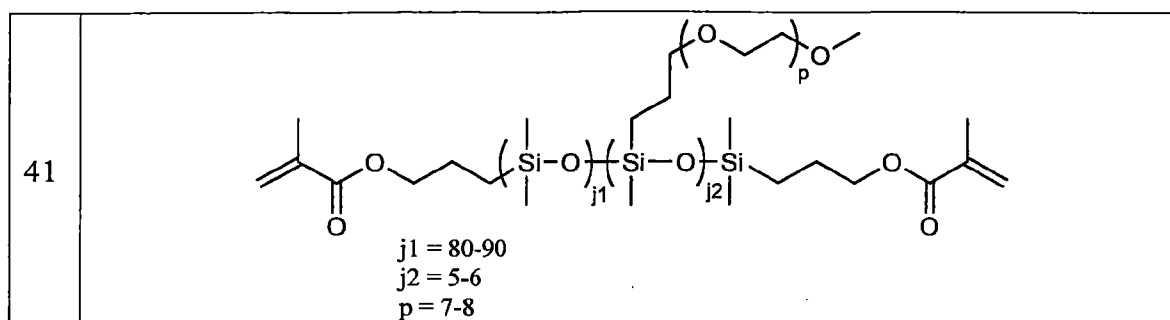
22	
23	
24	

【0196】 合適的含聚矽氧組分之額外非限制性實例係列舉於表3中。除非另外指示，j2 當適用時較佳的是 1 至 100、更佳的是 3 至 40、或再更佳的是 3 至 15。在含有 j1 及 j2 之化合物中，j1 及 j2 之總和較佳的是 2 至 100、更佳的是 3 至 40、或再更佳的是 3 至 15。

表 3

25	
26	 p 係 1 至 10

27	p 係 5 至 10
28	
29	
30	1,3-雙[4-(乙烯基氧基羰基氧基)丁-1-基]四甲基-二矽氧烷
31	3-(乙烯基氧基羰基硫基)丙基-[參(三甲基矽氧基)矽烷]
32	3-[參(三甲基矽氧基)矽基]丙基烯丙基胺基甲酸酯
33	3-[參(三甲基矽氧基)矽基]丙基乙烯基胺基甲酸酯
34	參(三甲基矽氧基)矽基苯乙烯 (苯乙烯基-TRIS)
35	$R^A = \text{CH}_3 \text{ (a) 或 } \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \text{ (b) 或 } \text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{1-10}\text{-OCH}_3 \text{ (c); } a + b + c = n$
36	
37	
38	
39	
40	



【0197】 可使用含聚矽氧組分的混合物。舉實例而言，合適的混合物可包括但不限於：具有不同分子量之單(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)-丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(OH-mPDMS)的混合物，諸如含有 4 及 15 個 SiO 重複單元之 OH-mPDMS 的混合物；具有不同分子量之 OH-mPDMS（例如，含有 4 及 15 個 SiO 重複單元）與基於聚矽氧的交聯劑一起之混合物，諸如雙-3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基丙基聚二甲基矽氧烷(ac-PDMS)；2-羥基-3-[3-甲基-3,3-二(三甲基矽氧基)矽基丙氧基]-丙基甲基丙烯酸酯(SiMAA)及單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(mPDMS)，諸如 mPDMS 1000 的混合物。

【0198】 用於本發明之含聚矽氧組分可具有約 400 至約 4000 道耳頓的平均分子量。

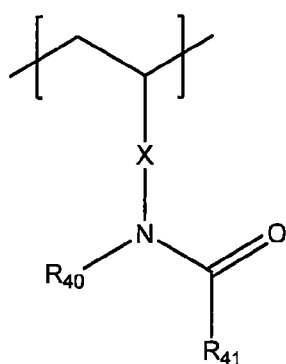
【0199】 （多種）含聚矽氧組分可以至多約 95 重量%、或約 10 至約 80 重量%、或約 20 至約 70 重量%之量存在，此係基於反應性混合物的所有反應性組分（不包括稀釋劑）。

聚醯胺

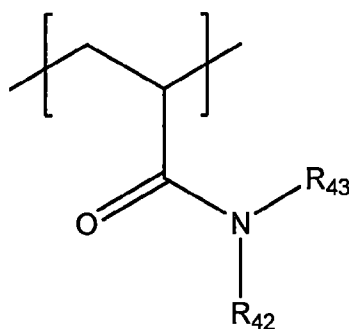
【0200】 反應性混合物可包括至少一種聚醯胺。如本文中所使用，用語「聚醯胺(polyamide)」係指包含含有醯胺基之重複單元的聚合物及共聚物。聚醯胺可包含環狀醯胺基、非環狀醯胺基及其組合，且可係所屬技術領域

中具有通常知識者已知之任何聚醯胺。非環狀聚醯胺包含側接非環狀醯胺基並且能夠與羥基締合。環狀聚醯胺包含環狀醯胺基並且能夠與羥基締合。

【0201】 合適的非環狀聚醯胺之實例包括包含式 G1 和 G2 之重複單元的聚合物及共聚物：



式 G1



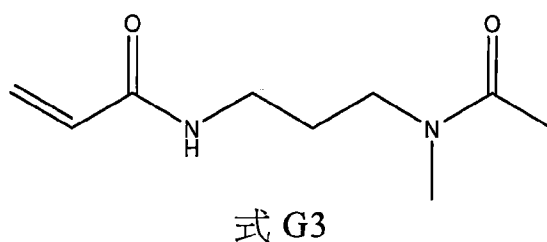
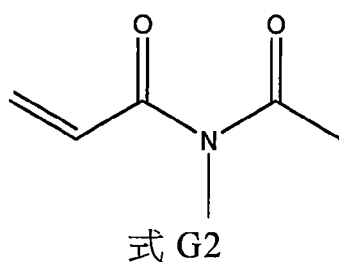
式 G2

其中 X 係直接鍵、-(CO)-、或-(CONHR₄₄)-，其中 R₄₄ 係 C₁ 至 C₃ 烷基；R₄₀ 係選自 H、直鏈或支鏈經取代或未經取代之 C₁ 至 C₄ 烷基；R₄₁ 係選自 H、直鏈或支鏈經取代或未經取代之 C₁ 至 C₄ 烷基、具有至多兩個碳原子之胺基、具有至多四個碳原子之醯胺基、及具有至多兩個碳原子之烷氧基；R₄₂ 係選自 H、直鏈或支鏈經取代或未經取代之 C₁ 至 C₄ 烷基；或甲基、乙氧基、羥乙基、及羥甲基；R₄₃ 係選自 H、直鏈或支鏈經取代或未經取代之 C₁ 至 C₄ 烷基；或甲基、乙氧基、羥乙基、及羥甲基；其中 R₄₀ 及 R₄₁ 中之碳原子之

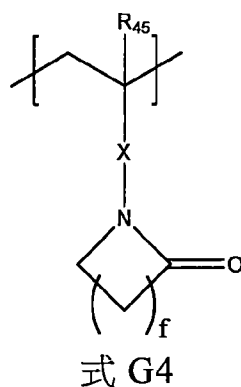
數目總共係 8 或更小，包括 7、6、5、4、3、或更小；且其中 R_{42} 及 R_{43} 中之碳原子之數目總共係 8 或更小，包括 7、6、5、4、3、或更小。 R_{40} 及 R_{41} 中之碳原子之數目總共可係 6 或更小、或 4 或更小。 R_{42} 及 R_{43} 中之碳原子之數目總共可係 6 或更小。如本文中所使用，經取代之烷基包括經胺、醯胺、醚、羥基、羰基、或羧基、或其組合取代之烷基。

【0202】 R_{40} 及 R_{41} 可獨立地選自 H、經取代或未經取代之 C_1 至 C_2 烷基。X 可係直接鍵，且 R_{40} 及 R_{41} 可獨立地選自 H、經取代或未經取代之 C_1 至 C_2 烷基。 R_{42} 及 R_{43} 可獨立地選自 H、經取代或未經取代之 C_1 至 C_2 烷基、甲基、乙氧基、羥乙基、及羥甲基。

【0203】 本發明之非環狀聚醯胺可包含大部分式 LV 或式 LVI 之重複單元，或非環狀聚醯胺可包含至少 50 莫耳百分比的式 G 或式 G1 之重複單元，包括至少 70 莫耳百分比、及至少 80 莫耳百分比。式 G 及式 G1 之重複單元的具體實例包括衍生自下列的重複單元：N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基丙醯胺、N-乙烯基-N-甲基-2-甲基丙醯胺、N-乙烯基-2-甲基-丙醯胺、N-乙烯基-N,N'-二甲基脲、N,N-二甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、及式 G2 及式 G3 之非環狀醯胺：



可用於形成環狀聚醯胺之合適環狀醯胺之實例包括 α -內醯胺、 β -內醯胺、 γ -內醯胺、 δ -內醯胺、及 ϵ -內醯胺。合適的環狀聚醯胺之實例包括包含式 G4 之重複單元的聚合物及共聚物：



其中 R_{45} 係氫原子或甲基；其中 f 係 1 至 10 之數字；其中 X 係直接鍵、 $-(CO)-$ 、或 $-(CONHR_{46})-$ ，其中 R_{46} 係 C_1 至 C_3 烷基。在式 LIX 中， f 可係 8 或更小，包括 7、6、5、4、3、2、或 1。在式 G4 中， f 可係 6 或更小，包括 5、4、3、2、或 1。在式 G4 中， f 可係 2 至 8，包括 2、3、4、5、6、7、或 8。在式 LIX 中， f 可係 2 或 3。當 X 係直接鍵時， f 可係 2。在此類情況下，環狀聚醯胺可為聚乙炔吡咯啉酮(PVP)。

【0204】 本發明之環狀聚醯胺可包含 50 莫耳百分比或更多的式 G4 之重複單元，或環狀聚醯胺可包含至少 50 莫耳百分比的式 G4 之重複單元，包括至少 70 莫耳百分比、及至少 80 莫耳百分比。

【0205】 聚醯胺亦可係包含環狀及非環狀醯胺兩者之重複單元的共聚物。額外重複單元可由選自(甲基)丙烯酸羥烷酯、烷基(甲基)丙烯酸酯、其他親水性單體、及經矽氧烷取代之(甲基)丙烯酸酯的單體來形成。列出作為合適的親水性單體之任何單體皆可用作形成額外重複單元之共聚單體。可用於形成聚醯胺之額外單體之具體實例包括(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、及羥丁基(甲基)

丙烯酸酯、二羥丙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、及類似者、及其混合物。亦可包括離子單體。離子單體之實例包括(甲基)丙烯酸、N-[(乙烯基氧基)羰基]- β -丙胺酸(VINAL, CAS #148969-96-4)、3-丙烯醯胺基丙酸(ACA1)、5-丙烯醯胺基戊酸(ACA2)、3-丙烯醯胺基-3-甲基丁酸(AMBA)、2-(甲基丙烯醯氧基)乙基三甲基氯化銨(Q鹽或METAC)、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、1-丙銨,N-(2-羧乙基)-N,N-二甲基-3-[(1-側氧基-2-丙烯-1-基)胺基]-,內鹽(CBT, 羧酸甜菜鹼; CAS 79704-35-1)、1-丙銨,N,N-二甲基-N-[3-[(1-側氧基-2-丙烯-1-基)胺基]丙基]-3-磺酸基-,內鹽(SBT, 磺酸基甜菜鹼, CAS 80293-60-3)、3,5-二噁-8-氮-4-磷十一-10-烯-1-銨,4-羥基-N,N,N-三甲基-9-側氧基-,內鹽,4-氧化物(9CI)(PBT, 磷酸基甜菜鹼, CAS 163674-35-9)、2-甲基丙烯醯氧乙基磷醯基膽鹼、3-(二甲基(4-乙烯基苄基)銨基)丙烷-1-磺酸酯(DMVBAPS)、3-((3-丙烯醯胺基丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(AMPDAPS)、3-((3-甲基丙烯醯胺基丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(MAMPDAPS)、3-((3-(丙烯醯氧基)丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(APDAPS)、甲基丙烯醯氧基)丙基)二甲基銨基)丙烷-1-磺酸酯(MAPDAPS)。

【0206】 反應性單體混合物可包含非環狀聚醯胺及環狀聚醯胺兩者或其共聚物。非環狀聚醯胺可為本文所述之非環狀聚醯胺或其共聚物中之任一者,且環狀聚醯胺可為本文所述之環狀聚醯胺或其共聚物中之任一者。聚醯胺係可選自基團聚乙炔吡咯啉酮(PVP)、聚乙炔甲基乙醯胺(PVMA)、聚二甲基丙烯醯胺(PDMA)、聚乙炔基乙醯胺(PNVA)、聚(羥基乙基(甲基)丙烯醯胺)、聚丙烯醯胺、及共聚物及其混合物。聚醯胺可係 PVP (例如 PVP K90) 及 PVMA (例如, 具有約 570 KDa 之 M_w) 之混合物。

【0207】 在所有情況下,反應性混合物中所有聚醯胺的總量可在 1 重量百分比與約 35 重量百分比之間之範圍內(包括在約 1 重量百分比至約

15 重量百分比之範圍內、及在約 5 重量百分比至約 15 重量百分比之範圍內)，此係基於反應性單體混合物中之反應性組分的總重量。

【0208】 不意欲受理論的束縛，當與聚矽氧水凝膠一起使用時，聚醯胺作用為內部潤溼劑。本發明之聚醯胺可係不可聚合的，且在此情況下係併入聚矽氧水凝膠中而成為半互穿網絡(semi-interpenetrating network)。聚醯胺係截留或物理地保留在聚矽氧水凝膠內。可替代地，本發明之聚醯胺可係可聚合的，例如呈聚醯胺巨分子單體或預聚物，且在此情況下係共價地併入聚矽氧水凝膠中。亦可使用可聚合及不可聚合的聚醯胺之混合物。

【0209】 當將聚醯胺併入反應性單體混合物中時，彼等可具有下列之重量平均分子量：至少 100,000 道耳頓；大於約 150,000；在約 150,000 至約 2,000,000 道耳頓之間；在約 300,000 至約 1,800,000 道耳頓之間。如果聚醯胺與反應性單體混合物相容，則可使用較高分子量的聚醯胺。

交聯劑

【0210】 向反應性混合物中添加一或多種交聯劑(亦稱為交聯單體)、多官能巨分子單體、及預聚物通常係所欲的。交聯劑可選自雙官能交聯劑、三官能交聯劑、四官能交聯劑、及其混合物，包括含聚矽氧及非含聚矽氧之交聯劑。非含聚矽氧之交聯劑包括乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、甘油三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸醯氧乙基乙烯基碳酸酯(HEMAVc)、甲基丙烯酸烯丙酯、亞甲基雙丙烯醯胺(MBA)、及聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(其中聚乙二醇具有至多約 5000 道耳頓之分子量)。交聯劑可以平常量來使用，例如每 100 克的反應性配方有約 0.000415 至約 0.0156 莫耳於該反應性混合物中。可替代地，若親水性單體及/或含聚矽氧組分因分子設計或雜質而係多官能，則可任選地將交聯劑

添加至反應性混合物。可作為交聯劑且存在時不需將額外交聯劑添加至反應性混合物之親水性單體及巨分子單體之實例包括(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺封端之聚醚。其他交聯劑為所屬技術領域中具有通常知識者已知的，且可用以製造本發明之聚矽氧水凝膠。

【0211】 可係所欲的是，選擇與配方中其他反應性組分之一或多者的反應性類似之交聯劑。在一些情況下，可係所欲的是選擇具有不同反應性的交聯劑之混合物，以控制所得聚矽氧水凝膠的一些物理、機械或生物性質。聚矽氧水凝膠之結構及形態亦可受所使用之（多種）稀釋劑及固化條件影響。

【0212】 亦可包括多官能含聚矽氧組分（包括巨分子單體、交聯劑、及預聚物）以進一步增加模數並保留拉伸強度。含聚矽氧之交聯劑可單獨使用或與其他交聯劑組合使用。可作為交聯劑且存在時不需將交聯單體添加至反應性混合物的含聚矽氧組分之實例包括 α , ω -雙甲基丙烯醯基氧基丙基聚二甲基矽氧烷。另一實例係雙-3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基丙基聚二甲基矽氧烷(ac-PDMS)。

【0213】 亦可使用具有剛性化學結構及經歷自由基聚合之可聚合基團之交聯劑。合適的剛性結構之非限制性實例包括包含苯基及苄基環之交聯劑，諸如 1,4-伸苯基二丙烯酸酯、1,4-伸苯基二甲基丙烯酸酯、2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧基苯基)-丙烷、2,2-雙[4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)-苯基]丙烷、及 4-乙烯基苄基甲基丙烯酸酯、及其組合。可包括約 0.5 與約 15、或 2 至 10、3 至 7 之間之量的剛性交聯劑，此係基於所有反應性組分之總重量。本發明之聚矽氧水凝膠之物理及機械性質可針對特定用途藉由調整反應性混合物中之組分來優化。

【0214】 聚矽氧交聯劑的非限制性實例亦包括上文所述的多官能含聚矽氧組分，諸如式 E（及其子式）之化合物、以及表 3 所示的多官能化合物。

其他成分

【0215】 反應性混合物可含有額外組分，諸如但不限於稀釋劑、起始劑、UV 吸收劑、可見光吸收劑、光致變色化合物、藥品、營養品、抗微生物物質、著色劑、顏料、可共聚染料、非可聚合染料、脫模劑、及其組合。

【0216】 適合用於聚矽氧水凝膠反應性混合物的稀釋劑之類別包括具有 2 至 20 個碳原子的醇、衍生自一級胺之具有 10 至 20 個碳原子的醯胺、及具有 8 至 20 個碳原子的羧酸。稀釋劑可係一級、二級、及三級醇。

【0217】 通常，將反應性組分在稀釋劑中混合以形成反應性混合物。合適稀釋劑係所屬技術領域中已知的。針對聚矽氧水凝膠，合適稀釋劑係揭示於 WO 03/022321 及 US 6020445 中，其等之揭露內容係以引用方式併入本文中。

【0218】 適合用於聚矽氧水凝膠反應性混合物的稀釋劑之類別包括具有 2 至 20 個碳的醇、衍生自一級胺之具有 10 至 20 個碳原子的醯胺、及具有 8 至 20 個碳原子的羧酸。可使用一級及三級醇。較佳類別包括具有 5 至 20 個碳的醇及具有 10 至 20 個碳原子的羧酸。

【0219】 可使用之具體稀釋劑包括 1-乙氧基-2-丙醇、二異丙基胺基乙醇、異丙醇、3,7-二甲基-3-辛醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-辛醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、2-己醇、2-辛醇、3-甲基-3-戊醇、三級戊醇、三級丁醇、2-丁醇、1-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2-丙醇、1-丙醇、乙醇、2-乙基-1-丁醇、(3-乙氧基-2-羥基丙氧基)-丙基雙(三甲基矽氧基)甲基矽烷、1-三級丁氧基-2-丙醇、3,3-二甲基-2-丁醇、三級丁氧基乙醇、2-辛基-1-十二烷醇、癸酸、

辛酸、十二烷酸、2-(二異丙基胺基)乙醇、其混合物、及類似者。醯胺稀釋劑之實例包括 N,N-二甲基丙醯胺及二甲基乙醯胺。

【0220】 較佳稀釋劑包括 3,7-二甲基-3-辛醇、1-十二烷醇、1-癸醇、1-辛醇、1-戊醇、1-己醇、2-己醇、2-辛醇、3-甲基-3-戊醇、2-戊醇、三級戊醇、三級丁醇、2-丁醇、1-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、乙醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-辛基-1-十二烷醇、癸酸、辛酸、十二烷酸、其混合物、及類似者。

【0221】 更佳稀釋劑包括 3,7-二甲基-3-辛醇、1-十二烷醇、1-癸醇、1-辛醇、1-戊醇、1-己醇、2-己醇、2-辛醇、1-十二烷醇、3-甲基-3-戊醇、1-戊醇、2-戊醇、三級戊醇、三級丁醇、2-丁醇、1-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-辛基-1-十二烷醇、其混合物、及類似者。

【0222】 如果稀釋劑存在，則通常對於稀釋劑之存在量沒有特定限制。當使用稀釋劑時，稀釋劑可以在約2至約70重量百分比之範圍內的量存在，包括在約5至約50重量百分比之範圍、及在約15至約40重量百分比之範圍內，此係基於反應性混合物之總重量（包括反應性及非反應性配方）。可使用稀釋劑之混合物。

【0223】 可在反應性混合物中使用聚合起始劑。聚合起始劑可包括例如在適度升高溫度下會產生自由基之月桂基過氧化物、過氧化苯甲醯、過碳酸異丙酯、偶氮雙異丁腈、及類似者之至少一者，以及光起始劑系統諸如芳族 α -羥基酮、烷氧基氧苯偶姻(alkoxyoxybenzoin)、苯乙酮、氧化醯基磷(acylphosphine oxide)、氧化雙醯基磷、及三級胺加二酮、其混合物及類似者。光起始劑之說明性實例係 1-羥環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷(DMBAPO)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化磷(Irgacure 819)、2,4,6-三甲基苄基二苯

基氧化膦、及 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、苯偶姻甲酯及樟腦醃與 4-(N,N-二甲基胺基)苯甲酸乙酯之組合。

【0224】 市售（得自 IGM Resins B.V., The Netherlands）之可見光起始劑系統包括 Irgacure® 819、Irgacure® 1700、Irgacure® 1800、Irgacure® 819、Irgacure® 1850、及 Lucrin® TPO 起始劑。市售（得自 IGM Resins B.V.）之 UV 光起始劑包括 Darocur® 1173 及 Darocur® 2959。此等與其他可使用之光起始劑係揭示於 Volume III, Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd Edition, 編輯為 J. V. Crivello 及 K. Dietliker; 編輯者為 G. Bradley; John Wiley and Sons; New York; 1998。反應性混合物中使用有效量的起始劑，以起始反應性混合物之光聚合，例如，每 100 份反應性單體混合物約 0.1 至約 2 重量份。可使用適當選擇之加熱、可見光或紫外光或者其他手段來起始反應性混合物之聚合，取決於所用之聚合起始劑。可替代地，起始可使用電子束進行，而無需光起始劑。然而，當使用光起始劑時，較佳起始劑係雙醯基氧化膦，諸如雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(Irgacure® 819)或 1-羥基環己基苯基酮與雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(DMBAPO)之組合。

【0225】 除了高能光吸收化合物之外，用於製造本發明之眼用裝置之反應性混合物可包含上述任何可聚合化合物及可選的組分。

【0226】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物、及親水性組分。

【0227】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物、及選自下列之親水性組分：DMA、NVP、HEMA、VMA、NVA、甲基丙烯酸、及其混合物。較佳的是 HEMA 和甲基丙烯酸之混合物。

【0228】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物、親水性組分、及含聚矽氧組分。

【0229】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物、親水性組分、及包含式 D（或其子式，諸如 D-1、D-2 等）之化合物之含聚矽氧組分。

【0230】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物、選自下列之親水性組分：DMA、NVP、HEMA、VMA、NVA、及其混合物；包含式 D 之化合物（或其子式，諸如 D-1、D-2 等）之含聚矽氧組分；及內部潤溼劑。

【0231】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物、選自下列之親水性組分：DMA、HEMA、及其混合物；含聚矽氧組分，其係選自 2-羥基-3-[3-甲基-3,3-二(三甲基矽氧基)矽基丙氧基]-丙基甲基丙烯酸酯(SiMAA)、單甲基丙烯醯氧基丙基封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(mPDMS)、單(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基)-丙基醚封端之單正丁基封端之聚二甲基矽氧烷(OH-mPDMS)、及其混合物；以及潤溼劑（較佳的是 PVP 或 PVMA）。就親水性組分而言，較佳的是 DMA 和 HEMA 的混合物。就含聚矽氧組分而言，較佳的是 SiMAA 和 mPDMS 的混合物。

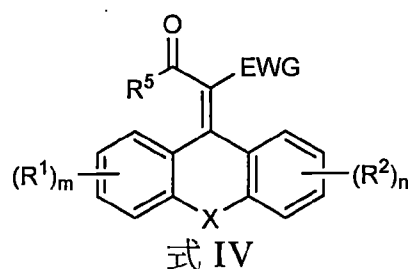
【0232】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物，包含 DMA 及 HEMA 之混合物的親水性組分；含聚矽氧組分，其包含具有 2 至 20 個重複單元之 OH-mPDMS 的混合物（較佳地 4 及 15 個重複單元之混合物）。較佳地，反應性混合物進一步包含含聚矽氧之交聯劑，諸如 ac-PDMS。亦較佳地，反應性混合物含有潤溼劑（較佳地係 DMA、PVP、PVMA、或其混合物）。

【0233】 較佳的反應性混合物可包含：高能光吸收化合物，諸如式 I 化合物；約 1 與約 15 wt% 之間之至少一種聚醯胺（例如非環聚醯胺、環狀聚醯胺、或其混合物）；至少一種第一單官能之經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)，其具有 4 至 8 個矽氧烷重複單元（例如，OH-mPDMS，其中 n 係

4 至 8、較佳地 n 係 4)；至少一種第二經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)，其係單官能之經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)，具有 10 至 200 個、或 10 至 100 個、或 10 至 50 個、或 10 至 20 個矽氧烷重複單元(例如，OH-mPDMS，其中 n 係 10 至 200、或 10 至 100、或 10 至 50、或 10 至 20，較佳地 n 係 15)；約 5 至約 35 wt% 之至少一種親水性單體；以及可選地多官能經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)，其具有 10 至 200 個、或 10 至 100 個矽氧烷重複單元(例如，ac-PDMS)。較佳地，第一單官能之經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)及第二經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)係以提供 0.4 至 1.3、或 0.4 至 1.0 之第一單官能之經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)之重量百分比對第二經羥基取代之聚(二經取代矽氧烷)之重量百分比的比率之濃度存在。

【0234】 前述反應性混合物可含有可選的成分，諸如但不限於一或多種起始劑、內部潤溼劑、交聯劑、其他 UV 或 HEV 吸收劑、及稀釋劑。

【0235】 當與其他反應性組分共聚時，式 I 之化合物提供含有發色團取代基之聚合產物。此類發色團取代基可提供如上所述之所欲的光吸收性質之產物。例如，如上文所詳細描述的，眼用裝置諸如含有發色團取代基之隱形眼鏡，可阻擋非所欲之高能光。因此，本發明涵蓋眼用裝置，其係反應性混合物(包含例如親水性組分、及含聚矽氧化合物)之聚合反應產物，其中該聚合反應產物含有一或多個式 IV 之發色團作為共價鍵結的取代基：



其中 m 及 n 獨立地係 0、1、2、3、或 4； X 係 O、S、NR、SO、或 SO_2 ； R 在每次出現時獨立地係 H、 C_1 - C_6 烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、或與該聚合反應產物之鍵聯；當存在時， R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地係 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 硫烷基、 C_3 - C_7 環烷基、芳基、鹵基、羥基、胺基、 NR^3R^4 、或苄基，其中 R^3 及 R^4 獨立地係 H 或 C_1 - C_6 烷基，或者兩個相鄰的 R^1 或 R^2 基團與其等所附接的碳原子一起組合以形成環烷基或芳基環； R^5 係與該聚合反應產物之鍵聯；且 EWG 係拉電子基團（較佳地係氰基）。

【0236】 在式 IV 中， X 較佳地係 O 或 S。在式 IV 中，與聚合反應產物之鍵聯較佳地包含可聚合基團與下列之一或多者的殘基：伸烷基、伸環烷基、雜伸環烷基、伸芳基、雜伸芳基、氧雜伸烷基、伸烷基-醯胺-伸烷基、或伸烷基-胺-伸烷基。較佳的可聚合基團包括苯乙烯基、乙烯基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基胺基甲酸酯、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、(甲基)丙烯酸酯、或(甲基)丙烯醯胺。

【0237】 除了式 IV 之發色團外，較佳的聚合反應產物可進一步包含一或多個共價附接之 UV 吸收發色團。較佳的 UV 吸收發色團包括下列之殘基：二苯基酮、苯并三唑、三吡、經取代的丙烯腈、水楊酸衍生物、苯甲酸衍生物、肉桂酸衍生物、查耳酮衍生物、縮二苯乙酮衍生物、巴豆酸衍生物、或其混合物。

水凝膠之固化及鏡片之製造

【0238】 反應性混合物可藉由所屬技術領域中已知之任何方法（諸如搖動或攪拌）來形成，且可藉由已知方法用來形成聚合物品或裝置。將反應性組分混合在一起（無論有或無稀釋劑），以形成反應性混合物。

【0239】 例如，可藉由將反應性組分及可任選地（多種）稀釋劑與聚合起始劑混合、並藉由適當條件固化以形成產物來製備眼用裝置，該產物

可隨後藉由車削、切削、及類似者來形成適當形狀。可替代地，可將反應性混合物置於模具中，且隨後將其固化成適當物品。

【0240】 一種製造模製眼用裝置（諸如聚矽氧水凝膠隱形眼鏡）之方法可包含：製備反應性單體混合物；將反應性單體混合物轉移至第一模具上；將第二模具放置在填充有反應性單體混合物之第一模具頂部上；及藉由自由基共聚合來固化反應性單體混合物以形成呈隱形眼鏡之形狀的聚矽氧水凝膠。

【0241】 反應性混合物可經由在隱形眼鏡生產中用於模製反應性混合物的任何已知程序來固化，包括旋轉鑄造及靜模鑄造。旋轉澆注方法揭露於美國專利第 3,408,429 及 3,660,545 號，而靜態鑄造方法揭露於美國專利第 4,113,224 及 4,197,266 號。本發明之隱形眼鏡可藉由直接模製聚矽氧水凝膠來形成，此法不僅經濟，也能夠準確控制經水合鏡片之最終形狀。對於此方法，反應性混合物係置於一模具中，該模具具有最終所欲聚矽氧水凝膠之形狀，並且使該反應混合物經受會使單體聚合之條件，從而生產出具有最終所欲產品之概略形狀的聚合物。

【0242】 在固化後，可使鏡片經受萃取以移除未反應組分，並從鏡片模具釋離鏡片。其萃取可使用習知萃取流體來進行，諸如有機溶劑如醇，或者可使用水溶液進行萃取。

【0243】 水溶液係包含水的溶液。本發明之水溶液包含至少約 20 重量百分比的水、或至少約 50 重量百分比的水、或至少約 70 重量百分比的水、或至少約 95 重量百分比的水。水溶液亦可包括額外的水溶性配方，諸如無機鹽或脫模劑、潤濕劑、滑脫劑(slip agent)、藥品及營養品配方、其組合及類似者。脫模劑係化合物或化合物之混合物，當與水結合時，相較於使用不包含脫模劑的水溶液釋離此鏡片的所需時間，其可減少從模具釋離

隱形眼鏡的所需時間。水溶液可不需要特殊處理（例如純化、回收）或特殊拋棄程序。

【0244】 萃取可例如經由將鏡片浸沒於水溶液中或將鏡片曝露於水溶液流中來達成。萃取亦可包括例如下列中之一或多者：加熱該水溶液；攪拌該水溶液；增加該水溶液中之脫模助劑含量至足以造成鏡片脫離的含量；機械或超音波攪動鏡片；以及將至少一種瀝濾(leaching)或萃取助劑併入該水溶液中，並且該瀝濾或萃取助劑之含量足以幫助將未反應組分從鏡片充分移除。前述者可用批次或連續方法進行，無論是否有加熱、攪動、或兩者。

【0245】 可需要施加物理攪動以幫助瀝濾及釋離。舉例而言，可對鏡片黏附於其上的鏡片模件施以震動或使其在水溶液中往復移動。其他方法可包括以超音波通過水溶液。

【0246】 鏡片可藉由已知手段滅菌，諸如但不限於高壓滅菌。

【0247】 如上所指示，較佳的眼用裝置係隱形眼鏡，更佳地係軟性水凝膠隱形眼鏡。可使用例如實例中所述之方法，在各種厚度之鏡片上測量本文中所述之透射波長及百分比。舉實例而言，用於測量軟式隱形眼鏡中透射光譜之較佳的中心厚度，可係 80 至 100 微米、或 90 至 100 微米、或 90 至 95 微米。一般而言，可使用例如 4 nm 儀器狹縫寬度，在鏡片的中心處進行測量。可使用各種濃度之一或多種可聚合高能光吸收化合物來實現上述之透射特性。例如，濃度可係在至少 1 百分比、或至少 2 百分比之範圍內；及至多 10 百分比、或至多 5 百分比，此係基於反應性混合物中所有組分之重量百分比，不包括稀釋劑。典型的濃度可係在 3 至 5 百分比之範圍內。

【0248】 根據本發明之聚矽氧水凝膠眼用裝置（例如，隱形眼鏡）較佳地展現下列性質。所有值皆以「約(about)」作為前言，並且裝置可具有所

列性質之任何組合。可藉由所屬技術領域中具有通常知識者已知之方法來判定性質，該等方法例如如美國專利早期公開案 US20180037690 中所述者，其以引用方式併入本文中。

水濃度%：至少 20%、或至少 25%，且至多 80%、或至多 70%

霧度：30%或更小、或 10%或更小

Kruss 動態接觸角(°)：100°或更小、或 50°或更小

拉伸模數(psi)：120 或更小、或 80 至 120

透氧性 (Dk, 巴勒(barrer))：至少 80、或至少 100、或至少 150、或至少 200

斷裂伸長率：至少 100

對於離子矽水凝膠，以下性質亦可係較佳的（除上文所述者以外）：

溶菌酶吸收 (μg/鏡片)：至少 100、或至少 150、或至少 500、或至少 700

聚季銨鹽 1 (PQ1)吸收(%)：15 或更小、或 10 或更小、或 5 或更小

現將在以下實例中詳細描述本發明之一些實施例。

實例

測試方法

【0249】 在 Perkin Elmer Lambda 45 或 Agilent Cary 6000i UV/VIS 掃描光譜儀上，測量溶液中之化合物的紫外-可見光譜。在使用前，讓儀器熱平衡至少三十分鐘。就 Perkin Elmer 儀器而言，掃描範圍係 200 至 800 nm；掃描速度係每分鐘 960 nm；狹縫寬度係 4 nm；模式係設定於透射率或吸光率；並且選擇基線校正。就 Cary 儀器而言，掃描範圍係 200 至 800 nm；掃描速度係 600 nm/min；狹縫寬度係 2 nm；模式係透射率或吸光率；並且選擇基線校正。使用自動歸零功能，在分析樣本之前執行基線校正。

【0250】 使用包裝溶液，在 Perkin Elmer Lambda 45 UV/VIS 或 Agilent Cary 6000i UV/VIS 掃描光譜儀上，測量部分地由所請求之組成物所形成之隱形眼鏡的紫外-可見光譜。在使用前，讓儀器熱平衡至少三十分鐘。就 Perkin Elmer 儀器而言，掃描範圍係 200 至 800 nm；掃描速度係每分鐘 960 nm；狹縫寬度係 4 nm；模式係設定於透射率；並且選擇基線校正。使用含有塑膠兩片式鏡片固持器及相同溶劑的光析管，執行基線校正。此等兩片式隱形眼鏡固持器係設計成將樣本固持在石英光析管中，該石英光析管係在入射光束橫穿過的位置。參考光析管亦含有兩片式固持器。為了確保樣本的厚度恆定，所有鏡片皆使用相同模具製造。隱形眼鏡的中心厚度係使用電子厚度規測量。所報導的中心厚度和透射光譜百分比係藉由平均三個個體鏡片數據獲得。

【0251】 重要的是，應確保光析管的外表面完全乾淨且乾燥，而且光析管中不存在氣泡。當參考光析管及其鏡片固持器維持恆定時，且當所有樣本使用相同的樣本光析管及其鏡片固持器，確保兩光析管係適當地插入儀器中時，測量的可重複性改善。

【0252】 下列縮寫將在所有實例及圖式中使用且具有下列意義：

BC：後曲或基弧(base curve)塑膠模具

FC：前曲塑膠模具

DMA：N, N-二甲基丙烯醯胺(Jarchem)

HEMA：甲基丙烯酸 2-羥乙酯(Bimax)

PVP：聚(N-乙基吡咯啉酮) (ISP Ashland)

PDMA：聚二甲基丙烯醯胺

PVMA：聚乙基甲基乙醯胺

EGDMA：乙二醇二甲基丙烯酸酯(Esstech)

TEGDMA：四乙二醇二甲基丙烯酸酯(Esstech)

Irgacure 819：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)-苯基膦氧化物(BASF 或 Ciba Specialty Chemicals)

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

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

HO-mPDMS：單正丁基封端之(單-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)-丙基封端之聚二甲基矽氧烷 ($M_n = 400$ 至 1500 道耳頓) (Ortec 或 DSM-Polymer Technology Group)

ac-PDMS：雙-3-丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基丙基聚二甲基矽氧烷(得自 Evonik 之 Tegomer V-Si 2250)

藍色 HEMA：1-胺基-4-[3-(4-(2-甲基丙烯醯氧基-乙氧基)-6-氯三吡-2-基胺基)-4-磺酸基苯胺基]蒽醌-2-磺酸，如美國專利第 5,944,853 號中所述

Da：道耳頓或 g/莫耳

kDa：千道耳頓或等於 1,000 道耳頓之原子質量單位

SiMAA：2-丙烯酸,2-甲基-2-羥基-3-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基矽基)氧基]二矽氧烷基]丙氧基]丙酯(Toray)或 3-(3-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷-3-基)丙氧基)-2-羥丙基甲基丙烯酸酯

RB247：1,4-雙[2-甲基丙烯醯氧基乙胺基]-9,10-蒽醌

BHT：-丁基化羥基甲苯

D3O：3,7-二甲基-3-辛醇(Vigon)

DIW：去離子水

MeOH：甲醇

IPA：異丙醇

HCl：鹽酸；

CH_2Cl_2 或 DCM：二氯甲烷

SOCl_2 ：亞硫醯氯

mCPBA：m-氯過氧苯甲酸

EtOAc：乙酸乙酯

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ：乙醇胺或 2-胺乙醇

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

PP：聚丙烯，其係丙烯之均聚物

TT：Tuftec，其係氫化苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(Asahi Kasei Chemicals)

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

TL03 燈：Phillips TLK 40W/03 燈泡

LED：發光二極體

^1N NMR：核磁共振光譜

UV-VIS：紫外-可見光譜法

L：升

mL：毫升

Equiv.或 eq.：當量

kg：公斤

g：克

mol：莫耳

mmol：毫莫耳

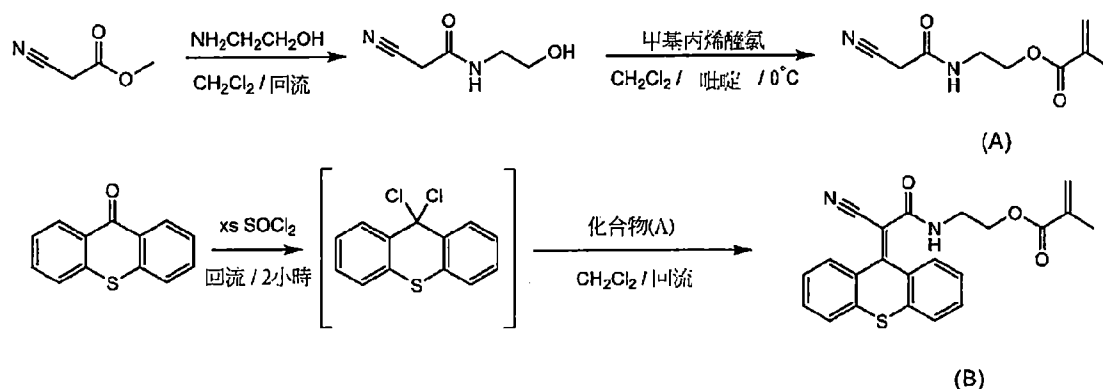
min：分鐘

nm：奈米

TLC：薄層層析法

硼酸緩衝包裝溶液：將 18.52 克(300 mmol)之硼酸、3.7 克(9.7 mmol)之硼酸鈉十水合物、及 28 克(197 mmol)之硫酸鈉溶解於足以填充 2 升定量瓶之去離子水中。

實例 1：甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯胺基)乙酯(A)及甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯(B)之合成，如方案 2 所示



方案 2

【0253】 使氰乙酸甲酯(40 克，0.4037 莫耳)及 25 mL 之二氯甲烷，在氮氣環境下在配備有回流冷凝器下於 3 頸 500 mL 圓底燒瓶中攪拌。經由加料漏斗將 2-胺乙醇(23.8 克，0.3897 莫耳，~0.97 eq.) 添加到溶液中，之後溫度升高且二氯甲烷開始回流。放熱停止後，施加外部熱以繼續溫和回流共兩小時，之後，藉由薄層層析法未觀察到乙醇胺。

【0254】 反應亦可在室溫下進行，並且在幾小時內完成。

【0255】 將混合物冷卻至室溫，並且在減壓下蒸發所有二氯甲烷。將殘餘油用 50 mL 之乙酸乙酯清洗三次，以移除未反應之起始物及非極性雜質。然後在減壓下移除殘餘的乙酸乙酯，並且將所得的油用於醯化而無需進一步純化。

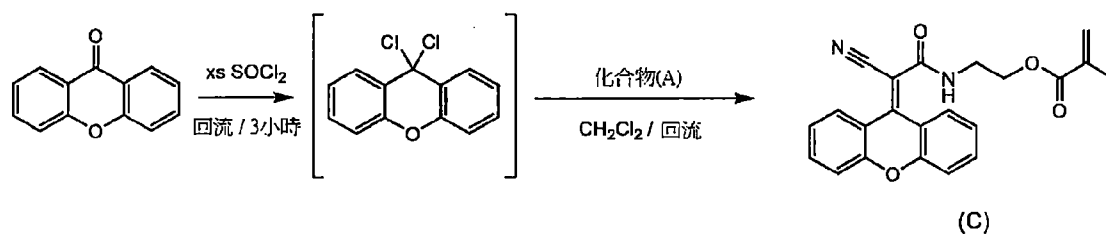
【0256】 將粗製的 N-2-羥乙基乙醯胺衍生物在配備有回流冷凝器、加料漏斗、及磁力攪拌棒之三頸圓底燒瓶中，溶解於含有 40 克之吡啶(~0.5

莫耳) 的 150 mL 二氯甲烷中。將燒瓶浸入冰浴中，並使其冷卻至約 0°C。從加料漏斗逐滴添加甲基丙烯酸鹽氯 (45.76 克，~0.44 莫耳)，並且使所得的反應混合物升溫至室溫，同時持續攪拌系統。將甲醇 (20 mL) 添加至燒瓶中以驟冷任何未反應之甲基丙烯酸鹽氯。在減壓下藉由旋轉蒸發移除揮發性組分，並且將粗產物溶解於 800 mL 之稀釋的 HCl 水溶液中。將所得的水溶液用 100 mL 己烷溶液在分液漏斗中萃取三次，以移除任何非極性雜質。丟棄有機層。氯化鈉係添加至水層，然後用 300 mL 之乙酸乙酯萃取該水層三次。將約 50 毫克之 BHT 添加至合併的有機分液(fraction)中作為抑制劑，並且在減壓下藉由旋轉蒸發移除乙酸乙酯。在溶劑移除期間，粗產物由溶液中結晶出來。當將約 100 mL 之乙酸乙酯留在燒瓶中時，添加 250 mL 之己烷，並且使用燒結玻璃漏斗(fritted glass funnel)真空過濾分離出粗產物。薄層層析法指示存在單一化合物。用 150 mL 己烷清洗濾餅兩次，然後在 40 °C 下真空乾燥，得到 53 克 (產率約 70%) 之甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯胺基)乙酯(A)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.93 (3H, s, CH₃), 3.36 (2H, s, CNCH₂), 3.60 (2H, dd, CH₂NH), 4.26 (2H, t, CH₂OC=O), 5.59 (1H, m, 乙烯基), 6.11 (1H, bs, 乙烯基), 6.52 (1H, bs, NH)。

【0257】 使 9H-硫吡啶-9-酮 (2.12 克，0.01 莫耳) 及亞硫鹽氯 (5 mL，8.2 克，~0.07 莫耳) 之混合物在氮氣氣氛下回流於 50 mL 圓底燒瓶中，持續攪拌。兩小時後，將紅色溶液蒸發至乾，以確保所有未反應的亞硫鹽氯從系統中移除。添加甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯胺基)乙酯(A) (2.3 克，0.0117 莫耳，~1.17 eq.) 及 15 mL 之二氯甲烷，並且將所得的反應混合物在氮封 (nitrogen blanket) 下加熱至回流。藉由薄層層析法監測反應。兩小時後，在層析圖中未觀察到任何變化，因此使反應性混合物冷卻至室溫。在通過一個短矽膠柱 (CH₂Cl₂，接著 8 重量%之 EtOAc 於 CH₂Cl₂ 中) 之後，分離出甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯(B)，為黃色晶體

(3.2 克，產率 82%)。0.2 mM 之化合物 B 的甲醇溶液之 UV-VIS 透射光譜示於圖 1 中。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.84 (3H, s, CH_3), 3.47 (2H, m, CH_2NH), 4.01 (2H, t, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 5.55 (1H, m, 乙烯基), 5.91 (1H, bs, NH), 5.98 (1H, bs, 乙烯基), 7.24 (1H, t, Ar-H), 7.31 (1H, t, Ar-H), 7.39 (2H, m, Ar-H), 7.49 (1H, d, Ar-H), 7.55 (1H, m, Ar-H), 7.61 (1H, d, Ar-H), 8.04 (1H, m, Ar-H)。

實例 2: 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯(C)之合成，如方案 3 所示

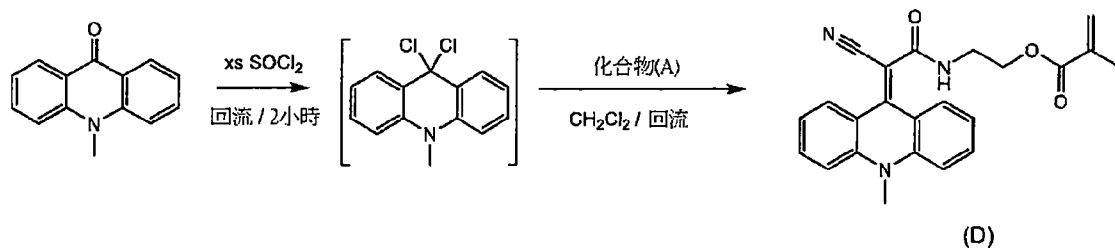


方案 3

【0258】 使 9H-吡啶-9-酮(5.0 克，0.0255 莫耳)及亞硫醯氯(10 mL，16.4 克，0.138 莫耳)之混合物在氮氣氣氛下回流於 50 mL 圓底燒瓶中，持續攪拌。三小時後，將紅色溶液蒸發至乾，以確保所有未反應的亞硫醯氯從系統中移除。添加甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯胺基)乙酯(A)(6.0 克，0.0306 莫耳，~1.2 eq.) 及 20 mL 之二氯甲烷，並且將所得的反應混合物在氮封下加熱至回流。藉由薄層層析法監測反應。2.5 小時之後將混合物冷卻至室溫，並且在通過一個短矽膠柱(CH_2Cl_2 、及乙酸乙酯於 CH_2Cl_2 中)之後，純化甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯(C)。將旋轉蒸發期間形成之灰白色沉澱物用己烷清洗，並且在 40°C 之真空烘箱中乾燥隔夜。化合物(C)於 0.2 mM 之甲醇中之 UV-VIS 透射光譜示於圖 1 中。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.85 (3H, s, CH_3), 3.60 (2H, dd, CH_2NH), 4.2 (2H, t, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 5.53 (1H, t, 乙烯基), 5.99 (1H, bs, 乙烯基), 6.17 (1H, t, NH), 7.12 (1H, t, Ar-H),

7.29-7.34 (3H, m, Ar-H), 7.45 (1H, ddd, Ar-H), 7.52 (1H, ddd, Ar-H), 7.67 (1H, dd, Ar-H), 8.41 (1H, dd, Ar-H)。

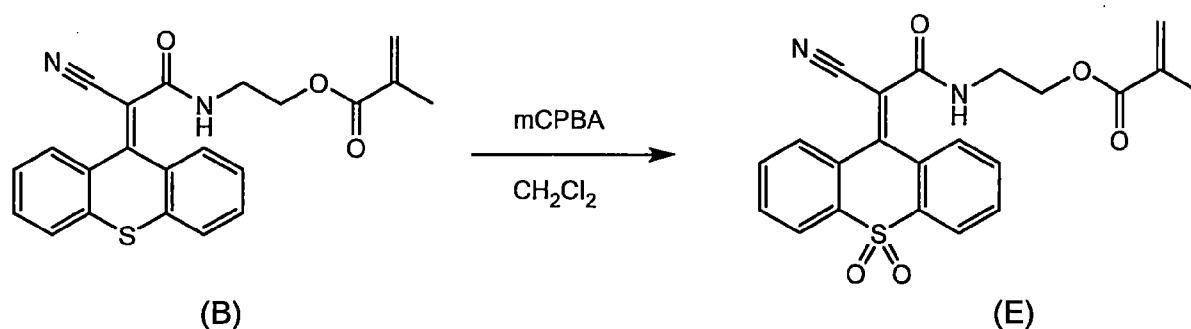
實例 3: 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯(D)之合成, 如方案 4 所示 (預示)



方案 4

【0259】 使 10-甲基吡啶-9(10H)-酮 (2.09 克, 0.01 莫耳) 及亞硫醯氯 (5 mL, 8.2 克, ~0.07 莫耳) 之混合物在氮氣氣氛下回流於 50 mL 圓底燒瓶中, 持續攪拌。兩小時後, 將紅色溶液蒸發至乾, 以確保所有未反應的亞硫醯氯從系統中移除。添加甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯胺基)乙酯(A) (2.3 克, 0.0117 莫耳, ~1.17 eq.) 及 15 mL 之二氯甲烷, 並且將所得的反應混合物在氮封下加熱至回流。藉由薄層層析法監測反應。當在層析圖中未觀察到任何變化時, 使反應性混合物冷卻至室溫。可藉由已知的方法例如在通過一個短矽膠柱之後, 分離出甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯(D)。

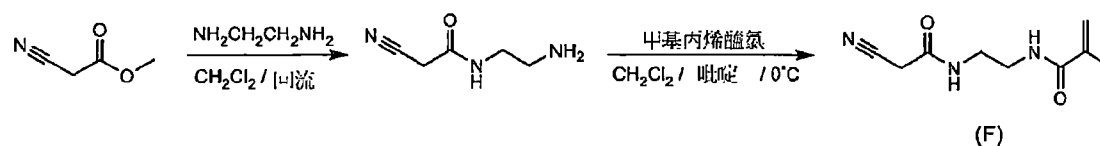
實例 4: 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(10,10-二氧橋-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯(E)之合成, 如方案 5 所示

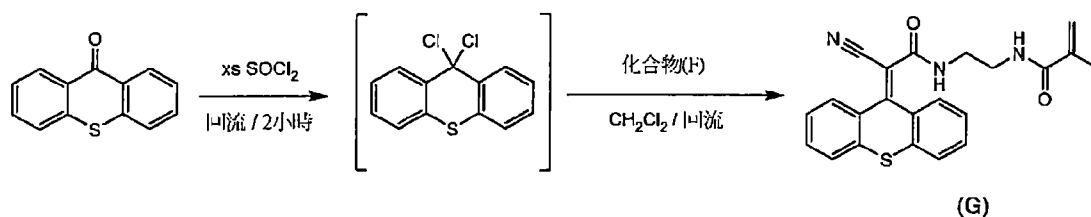


方案 5

【0260】 在冷卻的甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯(B) (2.0 克, 5.2 mmol) 之二氯甲烷溶液中, 添加 2.32 克之 m-氯過氧苯甲酸 (純度 75%, ~2 eq, mCPBA)。將混合物冷攪拌一小時, 並使其回溫至室溫。隨著反應進行, 溶液失去其黃色顏色, 並且白色固體從溶液中結晶或沉澱出來。將揮發物在減壓下移除。將殘餘物重新溶解於乙酸乙酯中並用稀釋的鹼水溶液萃取, 接著用稀釋的鹽水溶液萃取。分離有機層, 並且藉由旋轉蒸發在減壓下將溶劑移除。在燒結玻璃漏斗上用己烷清洗殘餘物並真空乾燥。0.2 mM 之化合物 E 的甲醇溶液之 UV-VIS 透射光譜示於圖 1 中。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.85 (3H, s, CH₃), 3.35 (1H, m, CH₂NH), 3.61 (1H, m, CH₂NH), 3.81 (1H, m, CH₂OC=O), 4.05 (1H, m, CH₂OC=O), 5.55 (1H, m, 乙烯基), 5.95 (1H, m, 乙烯基), 6.35 (1H, bs, NH), 7.5-7.75 (5H, m, Ar-H), 8.03 (2H, t, Ar-H), 8.12 (1H, d, Ar-H)。

實例 5: 甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯胺基)乙酯(F)及 N-(2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯酸醯胺(G)之合成, 如方案 6 所示





方案 6

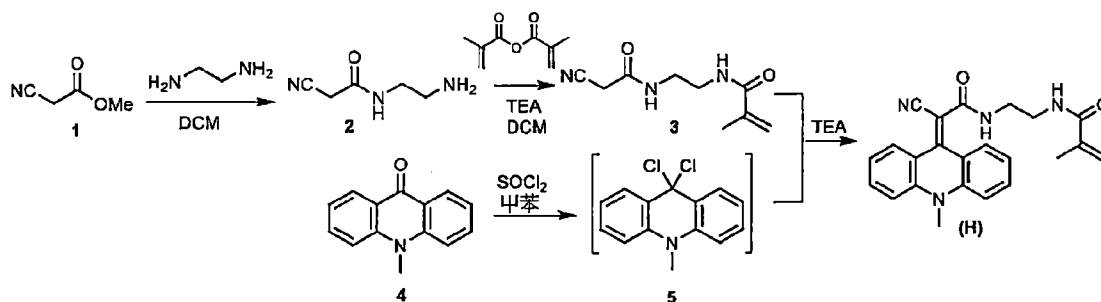
【0261】 使氰乙酸甲酯 (22 克, 0.22 莫耳) 及 250 mL 之二氯甲烷, 在氮氣環境下在配備有回流冷凝器下於 3 頸 500 mL 圓底燒瓶中攪拌。使溶液在水浴中冷卻, 並將 1,2-二胺乙烷 (12 克, 0.2 莫耳, ~0.9 eq) 添加至混合物。隨著反應的進展, 混合物看起來越來越不均勻, 而產物從溶液中析出(crash out)。在室溫下攪拌四小時後, 將揮發物在減壓下蒸發, 並用乙酸乙酯在燒結玻璃漏斗上清洗殘餘物, 並且在進一步使用之前在 50°C 下乾燥。¹H NMR (500 MHz, D₂O) δ 2.74 (2H, t, CH₂NH₂), 3.29 (2H, t, CH₂NH), 3.38 (2H, s, CH₂CN)。

【0262】 使 2-胺乙基氰基乙醯胺 (12.7 g, 0.1 莫耳) 及 12.0 克之碳酸鈉, 在冰浴中冷卻時攪拌於 150 mL 之甲醇中。將甲基丙烯醯氯(11.5 g, 1.1 eq.)以逐滴方式添加至懸浮液中, 同時將反應溫度隨時保持低於 30°C。一旦反應完成, 在減壓下蒸發所有揮發物, 將產物重新溶解在乙腈中並過濾溶液以移除所有存在的鹽。在減壓下蒸發乙腈, 並且用乙酸乙酯在燒結玻璃漏斗上清洗所得的固體, 以獲得所欲之 2-(2-氰基乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺(F)。¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ 1.86 (3H, s, CH₃), 3.22-3.26 (4H, m, NH, CH₂CN), 3.29 (4H, m, CH₂NH), 5.31 (1H, m, 乙烯基), 5.63 (1H, m, 乙烯基)。

【0263】 將氧硫吡啶 (4.24 克, 0.02 莫耳) 及 8 mL 之亞硫醯氯 (13.12 克, ~0.11 莫耳) 的混合物在氮氣氣氛下溫和回流, 持續攪拌。加熱兩小時後, 將溶液在減壓下蒸發至乾, 以確保移除所有未反應的亞硫醯氯。將 2-(2-氰基乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺(F) (4.2 克, ~1.1 eq.) 及 20 mL 之脫氯的二氯甲烷添加至燒瓶中, 並且將混合物在氮氣環境下溫和回流 3 小時, 同

時藉由 TLC 監測進展。將揮發物在減壓下蒸發，並且用乙酸乙酯清洗有機物。觀察到富含主要產物之大量沉澱。過濾懸浮液，並且於真空烘箱中乾燥之前用乙酸乙酯清洗殘餘固體。0.2 mM 之化合物 G 的甲醇溶液之 UV-VIS 透射光譜示於圖 2 中。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.89 (3H, s, CH₃), 3.26 (2H, m, CH₂NH), 3.32 (2H, m, CH₂NH), 5.33 (1H, m, 乙烯基), 5.68 (1H, m, 乙烯基), 6.63 (1H, m, NH), 6.49 (1H, m, NH), 7.25 (1H, m, Ar-H), 7.33 (1H, dt, Ar-H), 7.39 (2H, m, Ar-H), 7.51-7.59 (3H, m, Ar-H), 8.05 (1H, m, Ar-H)。

實例 6：N-(2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯酸醯胺(H)之合成，如方案 7 所示



方案 7

【0264】 N-(2-胺乙基)-2-氰基乙醯胺(2)：在-20℃下，將化合物 1 (30 g, 303 mmol, 1.0 equiv)於 30 分鐘內添加至乙二胺(54.5 g, 909 mol, 3 equiv)之二氯甲烷(600 mL)溶液中。將反應在 2 小時內溫熱至室溫並攪拌 3 小時，此時 LC-MS 指示反應完成。過濾所得的沉澱並用二氯甲烷(2 × 100 mL)清洗，以給出化合物 2 (25 g，產率 66%，純度>95%)，為白色固體。

【0265】 N-(2-(2-氰基乙醯胺)乙基)甲基丙烯酸醯胺(3)：將甲基丙烯酸酐(41 g, 264 mmol, 1.3 equiv)及三乙胺(40 mL, 287 mmol, 1.3 equiv)於二氯甲烷(300 mL)中之溶液在室溫下攪拌 1 小時。將反應冷卻至 0℃，並且將化合物 2 (28 g, 220 mmol, 1.0 equiv)在 0℃下分批添加至反應混合物中。將反應

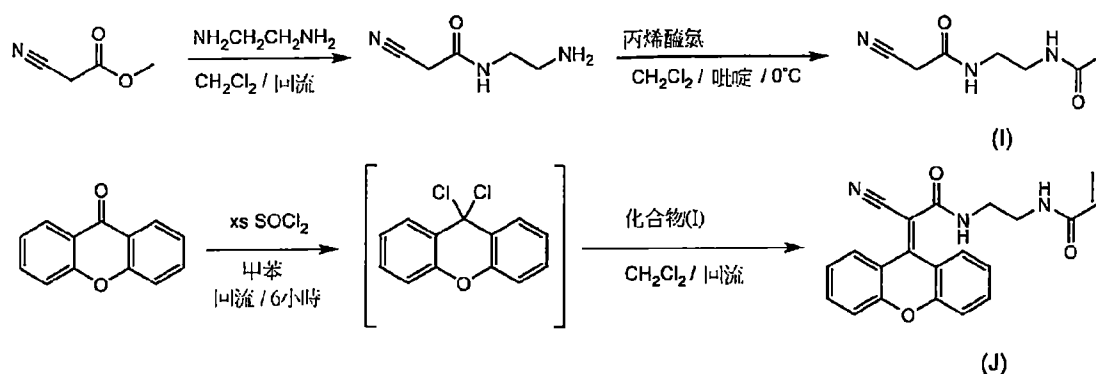
溫熱至室溫並攪拌 5 小時，此時 LC-MS 指示反應完成。過濾所得的沉澱並用二氯甲烷(2×100 mL)清洗，以給出化合物 3(25.1 g, 產率 60%, 純度 >95%)，為白色固體。

【0266】 9,9-二氯-10-甲基-9,10-二氫吡啶(5)：將亞硫醯氯(200 mL, 2.75 mol, 55 equiv)中之化合物 4(10 g, 4.85 mmol, 1.0 equiv)在 60°C 下攪拌 2 小時，此時 $^1\text{H-NMR}$ 表示反應完成。將亞硫醯氯在減壓下移除。將殘餘物與甲苯(2×20 mL)共沸，以給出粗化合物 5，為黃色固體(12.5 g)，隨後使用。

【0267】 N-(2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺(H)：將三乙胺(20 mL, 143 mmol, 3.0 equiv)在 0°C 下 30 分鐘內，逐滴添加至粗化合物 5(12.5 g, 48.5 mmol, 1.0 equiv)及化合物 3(9.33 g, 48.5 mmol, 1.0 equiv)的 1 比 1 之二氯甲烷及乙腈的混合物(200 mL)中。將反應溫熱至室溫並攪拌 2 小時，此時 LC-MS 指示反應完成。將混合物通過矽膠(150 g)塞，用二氯甲烷(500 mL)洗提。將合併之濾液在減壓下濃縮。使殘餘物在矽膠(800 g)上純化，用乙酸乙酯洗提，以給出化合物(H)，為黃色固體。用甲基三級丁基醚(2×200 mL)研製固體 2 小時。藉由過濾收集固體，並用氯仿(50 mL)研製 30 分鐘，以給出純化合物(H)(11.9 g, 兩個步驟產率 60%，純度 97.5%)，為黃色固體。

【0268】 0.2 mM 之化合物 H 的甲醇溶液之 UV-VIS 透射光譜示於圖 2 中。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 1.87 (3H, m, CH_3), 3.15-3.20 (4H, m, CH_2NH), 3.72 (3H, s, CH_3N), 5.36 (1H, s, 乙烯基), 5.68 (1H, m, 乙烯基), 7.14 (1H, bt, NH), 7.29 (1H, bt, NH), 7.49-7.65 (4H, m, Ar-H), 8.02 – 8.81 (4H, Ar-H)。

實例 7：2-(2-氰基乙醯胺基)乙基丙烯醯胺(I)及 N-(2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺(J)之合成，如方案 8 所示



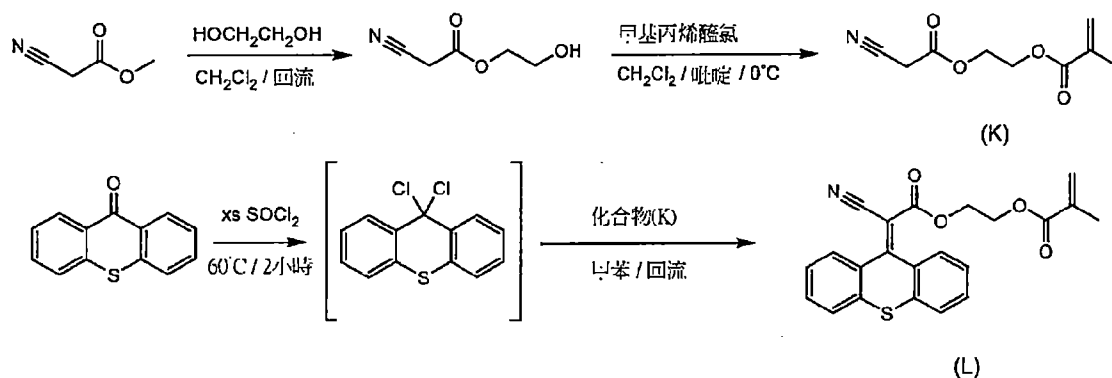
方案 8

【0269】 藉由與用於甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯胺基)乙酯(F)的相同方法製備 2-(2-氰基乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺(I)。使 2-胺乙基氰基乙醯胺 (12.7 g, 0.1 莫耳) 及 12.0 克之碳酸鈉，在冰浴中冷卻時攪拌於 150 mL 之甲醇中。將丙烯醯氯(9.9 g, 1.1 eq.)以逐滴方式添加至懸浮液中，同時將反應溫度隨時保持低於 30°C。一旦反應完成，在減壓下蒸發所有揮發物，將產物重新溶解在乙腈中並過濾溶液以移除所有存在的鹽。在減壓下蒸發乙腈，並且用乙酸乙酯在燒結玻璃漏斗上清洗所得的固體，以獲得所欲之 2-(2-氰基乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺(I)。¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ 3.22-3.31 (8H, m, NH, CH₂), 5.59 (1H, dd, 乙烯基), 6.14 (2H, dd, 乙烯基)。

【0270】 將吡酮(3.92 克, 0.02 莫耳)及 5 mL 亞硫醯氯(8.2 克, ~0.07 莫耳)於 10 mL 甲苯中的混合物在氮氣氣氛下溫和回流，持續攪拌。加熱六小時後，將溶液冷卻並在減壓下蒸發揮發物，以確保所有未反應的亞硫醯氯從系統中移除。將 2-(2-氰基乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺(I) (3.8 克, ~1.05 eq.) 及 20 mL 之二氯甲烷添加至燒瓶中，並且將混合物在氮氣環境下溫和回流 3 小時，同時藉由 TLC 監測進展。將揮發性組分在減壓下蒸發。將殘餘物用溫熱的乙酸乙酯清洗，並且在燒結玻璃漏斗上過濾。用額外的乙酸乙酯清洗濾餅，接著用水清洗。將淡黃色固體在真空烘箱中乾燥。0.2 mM 之化合物 J 的甲醇溶液之 UV-VIS 透射光譜示於圖 2 中。¹H NMR (500 MHz,

DMSO- d_6) δ 3.15-3.25 (4H, m, CH_2), 5.62 (1H, dd, 乙烯基), 6.08-6.23 (2H, m, 乙烯基), 7.32-7.75 (1H, dt, Ar-H), 7.46-7.72 (6H, Ar-H), 8.17 (1H, bt, NH), 8.34 (1H, dd, Ar-H), 8.88 (1H, bt, NH)。

實例 8：甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯氧基)乙酯(K)及甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯氧基)乙酯(L)之合成，如方案 9 所示



方案 9

【0271】 藉由使氰乙酸與甲基丙烯酸 2-羥乙酯偶合來製備 2-(2-氰基乙醯氧基)乙基甲基丙烯酸酯(K)，如下。將氰基乙酸 (9 g, 0.106 莫耳) 及 13g 之甲基丙烯酸 2-羥乙酯(HEMA)在 250 mL 之二氯甲烷中攪拌，並且將乙基二甲胺基丙基碳二亞胺鹽酸鹽(ethyl dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride, EDC)以 4 批各 5 克 (20 g, 0.104 莫耳) 添加至懸浮液中。隨著形成極性較小的衍生物並在反應完成後在減壓下蒸發揮發物，混合物逐漸變得更均勻。將產物重新溶解於乙酸乙酯及己烷之重量比為 25 : 75 的混合物中，並且用去離子水萃取幾次以移除任何殘餘的鹽及未反應的 HEMA。將少量的 4-甲氧基氫醌(<20 mg)添加至有機層，並且在減壓下蒸發溶劑後獲得產物。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.92 (3H, m, CH_3), 3.47 (2H, s, NCCH_2), 4.36 (2H, m, OCH_2), 4.44 (2H, m, OCH_2), 4.59 (1H, m, 乙烯基), 6.10 (1H, m, 乙烯基)。

【0272】 將氧硫吡啶(4.24 克, 0.02 莫耳)及 8 mL 之亞硫醯氯(13.12 克, ~0.11 莫耳)的混合物在氮氣氣氛下溫和回流, 持續攪拌。加熱兩小時後, 將溶液在減壓下蒸發至乾, 以確保移除所有未反應的亞硫醯氯。將甲基丙烯酸 2-(2-氰基乙醯氧基)乙酯(K) (4.33 克, ~1.1 eq.) 於 20 mL 之脫氣的二氯甲烷溶液添加至燒瓶中, 並且將混合物在氮氣環境下溫和回流 3 小時, 同時藉由 TLC 監測進展。將殘餘物用甲醇清洗以移除大部分未反應的起始氧硫吡啶, 再濃縮, 並且將粗產物藉由通過矽膠塞上的層析術來純化, 並真空乾燥隔夜。0.2 mM 之化合物 L 的二氯甲烷溶液之 UV-VIS 透射光譜示於圖 2 中。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.92 (3H, s, CH₃), 4.36 (2H, m, CH₂), 4.44 (2H, m, CH₂), 5.59 (1H, m, 乙烯基), 6.10 (1H, m, 乙烯基), 7.24-7.62 (7H, m, Ar-H), 8.1 (1H, m, Ar-H)。

實例 9：包含化合物(B)之聚矽氧水凝膠配方

【0273】 製備反應性單體混合物, 其由 77 重量百分比之表 4 中所列配方及 23 重量百分比之稀釋劑 D3O 所構成。在壓力下使用不鏽鋼注射器, 分別將反應性單體混合物通過 3 μm 過濾器過濾。

表 4

組分	實例 9A (重量%)	實例 9B (重量%)	實例 9C (重量%)	實例 9D (重量%)
mPDMS 1000	30.85	30.7	30.55	30.39
SiMAA	27.61	27.48	27.35	27.2
DMA	23.76	23.6	23.53	23.4
HEMA	5.94	5.91	5.88	5.85
TEGDMA	1.52	1.52	1.51	1.5
PVP K90	6.9	6.9	6.8	6.8
Irgacure 1870	0.35	0.34	0.34	0.34

RB247	0.02	0.02	0.02	0.02
化合物(B)	3.05	3.03	3.02	3
Norbloc®	0	0.5	1	1.5
Σ 組分	100	100	100	100

【0274】 藉由施加真空（40 托）45 分鐘，在環境溫度下將配方 9A 至 9D 脫氣。然後，在具有氮氣氣氛及小於約 0.1 至 0.2 百分比氧氣之手套箱中，使用 Eppendorf 吸量管將約 75 μ L 之反應性混合物在室溫下施配至由 90:10 (w/w) 之 Zeonor/TT 摻合物所製成之 FC 中。接著，將由 90:10 (w/w) 之 Z:TT 摻合物所製成之 BC 放置在 FC 上。在施配之前，將模具在手套箱中平衡最少十二小時。將含有八個模具總成的托板各自轉移至維持在 65°C 下之相鄰手套箱中，並使用在托盤位置處具有約 2 mW/cm² 之強度的 435 nm LED 燈，從頂部和底部將鏡片固化 15 分鐘。

【0275】 在大多數鏡片黏附至 FC 的情況下，將鏡片手動脫模，且藉由將鏡片懸浮在約一升的 70 百分比 IPA 中約一小時來釋離，接著用新鮮的 70 百分比之 IPA 浸泡兩次達 30 分鐘。然後用新鮮的 DIW 進行兩次達 15 分鐘；然後用包裝溶液進行兩次達 30 分鐘。將鏡片平衡並儲存於硼酸鹽緩衝的包裝溶液中。具有通常知識者會認知到，確切鏡片釋離程序可能會隨鏡片配方及模具材料、異丙醇水溶液濃度、各溶液之清洗次數、及各步驟之持續期間而有變化。鏡片釋離程序之目的在於自稀釋劑膨潤網絡至包裝溶液膨潤水凝膠釋離所有鏡片沒有缺陷及轉變。測量各鏡片組之平均中心厚度；9A = 87.7 微米，9B = 85.3 微米，9C = 87.3 微米，且 9D = 85.7 微米。

【0276】 圖 3 至圖 5 顯示由配方 9A 至 9D 製成的鏡片之 UV-VIS 光譜，顯示化合物(B)、或化合物(B)及 Norbloc®之組合可在 300 nm 與 400 nm

之間提供完全或幾乎完全的吸收，而在 400 nm 與 450 nm 之間於高能可見區域中有一些吸收。

實例 10：包含化合物(B)及(C)之聚矽氧水凝膠配方

【0277】 製備反應性單體混合物，其由 77 重量百分比之表 5 中所列配方及 23 重量百分比之稀釋劑 D3O 所構成。在壓力下使用不鏽鋼注射器，分別將反應性單體混合物通過 3 μm 過濾器過濾。

實例 5

組分	實例 10A (重量%)	實例 10B (重量%)	實例 10C (重量%)	實例 10D (重量%)
mPDMS 1000	30.87	30.69	30.51	30.33
SiMAA	27.66	27.5	27.34	27.18
DMA	23.83	23.7	23.57	23.44
HEMA	5.98	5.95	5.92	5.89
TEGDMA	1.5	1.5	1.5	1.5
PVP K90	6.8	6.8	6.8	6.8
Irgacure 1870	0.34	0.34	0.34	0.34
RB247	0.02	0.02	0.02	0.02
化合物(B)	0	3	3	3
化合物(C)	3	0.5	1	1.5
Σ 組分	100	100	100	100

【0278】 藉由施加真空（40 托）45 分鐘，在環境溫度下將配方 10A 至 10D 脫氣。然後，在具有氮氣氣氛及小於約 0.1 至 0.2 百分比氧氣之手套箱中，使用 Eppendorf 吸量管將約 75 μL 之反應性混合物在室溫下施配至由 90:10 (w/w)之 Zeonor/TT 摻合物所製成之 FC 中。接著，將由 90:10 (w/w)之 Z:TT 摻合物所製成之 BC 放置在 FC 上。在施配之前，將模具在手套箱

中平衡最少十二小時。將含有八個模具總成的托板各自轉移至維持在 65°C 下之相鄰手套箱中，並使用在托盤位置處具有約 2 mW/cm² 之強度的 435 nm LED 燈，從頂部和底部將鏡片固化 15 分鐘。

【0279】 在大多數鏡片黏附至 FC 的情況下，將鏡片手動脫模，且藉由將鏡片懸浮在約一升的 70 百分比 IPA 中約一小時來釋離，接著用新鮮的 70 百分比之 IPA 浸泡兩次達 30 分鐘。然後用新鮮的 DIW 進行兩次達 15 分鐘；然後用包裝溶液進行兩次達 30 分鐘。將鏡片平衡並儲存於硼酸鹽緩衝的包裝溶液中。具有通常知識者會認知到，確切鏡片釋離程序可能會隨鏡片配方及模具材料、異丙醇水溶液濃度、各溶液之清洗次數、及各步驟之持續期間而有變化。鏡片釋離程序之目的在於自稀釋劑膨潤網絡至包裝溶液膨潤水凝膠釋離所有鏡片沒有缺陷及轉變。測量各鏡片組之平均中心厚度；10A = 93.7 微米，10B = 93.7 微米，10C = 95.3 微米，且 10D = 92.3 微米。

【0280】 圖 6 至圖 8 顯示由配方 10A 至 10D 製成的鏡片之 UV-VIS 光譜，顯示化合物(B)及(C)之組合可在 300 nm 與 400 nm 之間提供完全或幾乎完全的吸收，而在 400 nm 與 450 nm 之間於高能可見區域中有一些吸收。圖式亦顯示，單獨的化合物(C)在各種波長範圍提供吸收。

實例 11

【0281】 使用包含表 4 中列為 9D 之組分的反應性單體混合物及相同的固化及水合步驟製造鏡片，不同的是手套箱中的氧氣濃度小於 0.5%。將鏡片封裝在含有 PS 之玻璃小瓶，然後放置在日光直射的窗臺上(11A)，或放在櫃子頂部而不暴露於直射日光，只有室內照明(11B)。將對照組儲存於黑暗中。在 3、5、9、15、及 21 週的暴露後，測量鏡片之 UV-可見透射光譜，如圖 9 及圖 10 所示。

【0282】 對於暴露於直射日光之鏡片而言，400 nm 與 450 nm 之間的高能量可見光之吸收並未隨時間而變化。在研究期間，450 nm 與 700 nm 之間的 UV-VIS 透射光譜中有些微（約 1%）的變化。

【0283】 對於暴露於室內照明之鏡片而言，400 nm 與 450 nm 之間的高能量可見光之吸收並未隨時間而變化。在研究期間，450 nm 與 700 nm 之間的 UV-VIS 透射光譜變化並未大於約 2%或 3%。

實例 12 至實例 25 是預示的

實例 12：甲基丙烯酸(Z)-2-(2-氰基-2-(3-羥基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0284】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 3-羥基吡啶酮(CAS reg. no. 20168-55-2)開始。

實例 13：甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0285】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 N-甲基吡啶(719-54-0)開始。

實例 14：甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(3,6-二羥基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0286】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 3,6-二羥基吡啶(122105-95-7)開始。

實例 15：甲基丙烯酸(E)-2-(2-(7H-苯并[c]吡啶-7-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙酯

【0287】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從苯并[C]吡啶(63154-69-8)開始。

實例 16: 甲基丙烯酸(Z)-2-(2-氰基-2-(3-甲基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0288】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 3-甲基吡啶(3722-52-9)開始。

實例 17: 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(3,6-二羥基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0289】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 3,6-二羥基吡啶(1214-24-0)開始。

實例 18: 甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2-甲基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0290】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 2-甲基吡啶(2680-45-1)開始。

實例 19: 甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(1-羥基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0291】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 1-羥基吡啶(19-41-5)開始。

實例 20: 甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2,4-二氯-9H-噻吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0292】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 2,4-二氯氧噻吡啶開始。

實例 21: 甲基丙烯酸(E)-2-(2-(2-氯-9H-噻吡啶-9-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙酯

【0293】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物，從 2-氯氧硫吡啶開始。

實例 22：甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2-異丙基-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯及甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(4-異丙基-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯

【0294】 可藉由與上述者類似的步驟來合成標題化合物作為混合物，從 2-及 4-異丙基氧硫吡啶之混合物開始。

實例 23 至實例 25

【0295】 可使用與實例 6 中所述者類似的步驟來製備表 6 中所示之聚矽氧水凝膠配方之隱形眼鏡。在這些實例中，將表 6 中所列的 77 重量百分比之配方用 23 重量百分比之稀釋劑（例如，D3O）稀釋。

表 6

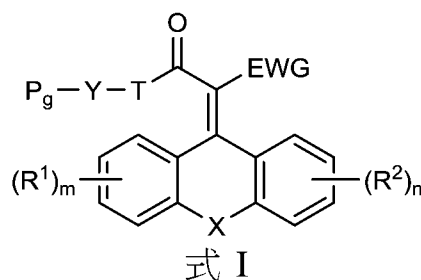
組分	實例 23 (重量%)	實例 24 (重量%)	實例 25 (重量%)
OH-mPDMS (n=15)	28.00	28.50	28.00
OH-mPDMS (n=4)	25.00	25.50	25.00
ac-PDMS	5.00	4.00	5.00
DMA	24.00	20.00	20.00
HEMA	7.98	7.98	7.98
藍色 HEMA	0.02	0.02	0.02
PDMA (M _w =740kDa)	5.00	0	0
PVP K90	0	7.00	9.00
PVMA (M _w =570kDa)	0	2.00	0
EGDMA	0.25	0.25	0.25
化合物(B)	3.00	3.00	3.00
Norbloc®或化合物(C)	1.50	1.50	1.50
Irgacure 1870	0.25	0.25	0.25
Σ 組分	100	100	100

【符號說明】

無

申請專利範圍

【第1項】一種式I之化合物：



其中：

m 及 n 獨立地係 0、1、2、3、或 4；

T 係鍵、O、或 NR；

X 係 O、S、NR、SO、或 SO₂；

Y 係鍵聯基；

P_g 係可聚合基團；

R 在每次出現時獨立地係 H、C₁-C₆ 烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、或 Y-P_g；

當存在時，R¹ 及 R² 在每次出現時獨立地係 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 硫烷基、C₃-C₇ 環烷基、芳基、鹵基、羥基、胺基、NR³R⁴、或苄基，其中 R³ 及 R⁴ 獨立地係 H 或 C₁-C₆ 烷基，或者兩個相鄰的 R¹ 或 R² 基團與其等所附接的碳原子一起組合以形成環烷基或芳基環；且

EWG 係拉電子基團；

其中 P_g 包含苯乙烯基、乙烯基碳酸酯基、乙烯基醚基、乙烯基胺甲酸酯基、N-乙烯基內醯胺基、N-乙烯基醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、或(甲基)丙烯醯胺基。

【第2項】如請求項1所述之化合物，其中m及n各自獨立地係0或1。

【第3項】如請求項1至2中任一項所述之化合物，其中Y在每次出現時獨立地係伸烷基、伸環烷基、雜伸環烷基、伸芳基、雜伸芳基、氧雜伸烷基、伸烷基-醯胺-伸烷基、伸烷基-胺-伸烷基、或其組合。

【第4項】如請求項1至2中任一項所述之化合物，其中X係O。

【第5項】如請求項1至2中任一項所述之化合物，其中X係S。

【第6項】如請求項1至2中任一項所述之化合物，其中EWG係氰基、醯胺、酯、酮基、或醛。

【第7項】如請求項1至2中任一項所述之化合物，其中EWG係氰基。

【第8項】如請求項1所述之化合物，其係：

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

N-(2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺；

N-(2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺；

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-N-甲基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)-N-(2-(N-乙基乙醯胺基)乙基)乙醯胺；

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

N-(2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺；

N-(2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺；

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-N-甲基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

2-氰基-N-(2-(N-乙基乙醯胺基)乙基)-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺；

丙烯酸 2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙酯；

N-(2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙基)甲基丙烯醯胺；

- N-(2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙基)丙烯醯胺；
- 甲基丙烯酸 2-(2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基-N-甲基乙醯胺基)乙酯；
- 2-(吡啶-9(10H)-亞基)-2-氰基-N-(2-(N-乙烯基乙醯胺基)乙基)乙醯胺；
- 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)-2-甲基丙酯；
- 丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-吡啶-9-亞基)乙醯氧基)-2-甲基丙酯；
- 甲基丙烯酸(Z)-2-(2-氰基-2-(3-羥基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(3,6-二羥基吡啶-9(10H)-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸(E)-2-(2-(7H-苯并[c]吡啶-7-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸(Z)-2-(2-氰基-2-(3-甲氧基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(3,6-二羥基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2-甲基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(1-羥基-9H-吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2,4-二氯-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；
- 甲基丙烯酸(E)-2-(2-(2-氯-9H-硫吡啶-9-亞基)-2-氰基乙醯胺基)乙酯；

甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(2-異丙基-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

甲基丙烯酸(E)-2-(2-氰基-2-(4-異丙基-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

甲基丙烯酸 2-(3-側氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)丙醯胺基)乙酯；

甲基丙烯酸 2-(3-側氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)丁醯胺基)乙酯；

甲基丙烯酸 2-(3-甲氧基-3-側氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)丙醯胺基)乙酯；

甲基丙烯酸 2-(3-胺基-3-側氧基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)丙醯胺基)乙酯；

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(10,10-二氧橋-9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯胺基)乙酯；

N-(2-(2-氰基-2-(10-甲基吡啶-9(10H)亞基)乙醯胺基)乙基)甲基丙烯酸醯胺；或

甲基丙烯酸 2-(2-氰基-2-(9H-硫吡啶-9-亞基)乙醯氧基)乙酯。

【第9項】一種眼用裝置，其係反應性混合物之自由基反應產物，該反應性混合物包含：一或多種適用於製造該眼用裝置之單體；及可聚合高能光吸收化合物，其包含如請求項1至8中任一項所述之化合物。

【第10項】如請求項9所述之眼用裝置，其進一步包含第二可聚合高能光吸收化合物。

【第11項】如請求項10所述之眼用裝置，其中該第二可聚合高能光吸收化合物係UV吸收化合物。

【第12項】如請求項11所述之眼用裝置，其中該UV吸收化合物包含式I之化合物、二苯基酮、苯并三唑、三吡、經取代的丙烯腈、水楊酸衍生物、

苯甲酸衍生物、肉桂酸衍生物、查耳酮衍生物、縮二苯乙酮(dypnone)衍生物、巴豆酸衍生物、或其混合物。

【第13項】 如請求項9至12中任一項所述之眼用裝置，其中該可聚合高能光吸收化合物包含其中X係S的式I之化合物、及其中X係O的式I之化合物的混合物。

【第14項】 如請求項9至12中任一項所述之眼用裝置，其中該可聚合高能光吸收化合物包含其中X係S的式I之化合物、及苯并三唑UV吸收化合物的混合物。

【第15項】 如請求項9至12中任一項所述之眼用裝置，其中適用於製造該眼用裝置之該單體包含親水性組分、含聚矽氧組分、或其混合物。

【第16項】 如請求項9至12中任一項所述之眼用裝置，其係隱形眼鏡、角膜覆蓋物、角膜嵌體、人工水晶體、或覆蓋鏡片。

【第17項】 如請求項9至12中任一項所述之眼用裝置，其係水凝膠隱形眼鏡。

【第18項】 一種用於製造眼用裝置的方法，該方法包含：

(a) 提供反應性混合物，其含有如請求項 1 至 8 中任一項所述之化合物、一或多種形成裝置之單體、及自由基起始劑；及

(b) 使該反應性混合物聚合以形成該眼用裝置。

【第19項】 一種眼用裝置，其係反應性混合物之反應產物，該反應性混合物包含：

可聚合高能光吸收化合物，其包含如請求項 1 至 8 中任一項所述之化合物；及

一或多種適用於製造眼用裝置之單體，

其中該眼用裝置透射：

45 百分比或更少的具有 280 至 399 nm 的波長之光；

1 百分比至 70 百分比的具有 400 至 409 nm 的波長之光；及
至少 80 百分比的具有 450 至 800 nm 的波長之光。

【第20項】如請求項19所述之眼用裝置，其進一步透射：

10 百分比至 95 百分比的具有 410 至 424 nm 的波長之光；及
至少 50 百分比的具有 425 至 449 nm 的波長之光。

【第21項】如請求項19或20所述之眼用裝置，其透射：

20 百分比或更少的具有 280 至 399 nm 的波長之光；
3 百分比至 70 百分比的具有 400 至 409 nm 的波長之光；及
至少 85 百分比的具有 450 至 800 nm 的波長之光。

【第22項】如請求項19所述之眼用裝置，其進一步包含第二可聚合高能光吸收化合物。

【第23項】如請求項22所述之眼用裝置，其中該第二可聚合高能光吸收化合物係UV吸收化合物。

【第24項】如請求項23所述之眼用裝置，其中該UV吸收化合物包含式I之化合物、二苯基酮、苯并三唑、三吡、經取代的丙烯腈、水楊酸衍生物、苯甲酸衍生物、肉桂酸衍生物、查耳酮衍生物、縮二苯乙酮衍生物、巴豆酸衍生物、或其混合物。

【第25項】如請求項19至20及22至24中任一項所述之眼用裝置，其中該可聚合高能光吸收化合物包含其中X係S的式I之化合物、及其中X係O的式I之化合物的混合物。

【第26項】如請求項19至20及22至24中任一項所述之眼用裝置，其中該可聚合高能光吸收化合物包含其中X係S的式I之化合物、及苯并三唑UV吸收化合物的混合物。

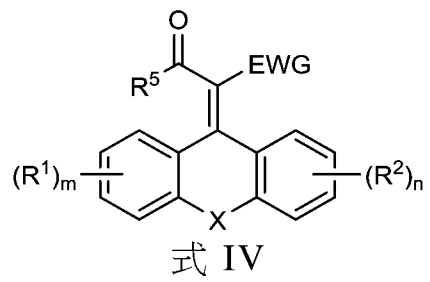
【第27項】如請求項19至20及22至24中任一項所述之眼用裝置，其中該式I之化合物中的m及n在每次出現時各自係0。

【第28項】 如請求項19至20及22至24中任一項所述之眼用裝置，其中該式I之化合物中的Y在每次出現時獨立地係伸烷基、伸環烷基、雜伸環烷基、伸芳基、雜伸芳基、氧雜伸烷基、伸烷基-醯胺-伸烷基、伸烷基-胺-伸烷基、或其組合。

【第29項】 如請求項19至20及22至24中任一項所述之眼用裝置，其中該式I之化合物中的P_g在每次出現時獨立地包含苯乙烯基、乙烯基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基胺基甲酸酯、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、(甲基)丙烯酸酯、或(甲基)丙烯醯胺。

【第30項】 如請求項19至20及22至24中任一項所述之眼用裝置，其中該眼用裝置係聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，且其中該聚矽氧水凝膠隱形眼鏡具有約70°或更小之接觸角、至少25百分比之水含量、及至少80巴勒(barrer)之透氧性。

【第31項】 一種眼用裝置，其係反應性混合物之聚合反應產物，該反應性混合物包含親水性組分及含聚矽氧化合物，其中該聚合反應產物含有一或多個式IV之發色團作為共價鍵結的取代基：



其中

m 及 n 獨立地係 0、1、2、3、或 4；

X 係 O、S、NR、SO、或 SO₂；

R 在每次出現時獨立地係 H、C₁-C₆ 烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、或與該聚合反應產物之鍵聯；

當存在時， R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地係 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 硫烷基、 C_3 - C_7 環烷基、芳基、鹵基、羥基、胺基、 NR^3R^4 、或苄基，其中 R^3 及 R^4 獨立地係 H 或 C_1 - C_6 烷基，或者兩個相鄰的 R^1 或 R^2 基團與其等所附接的碳原子一起組合以形成環烷基或芳基環；

R^5 係與該聚合反應產物之鍵聯；且

EWG 係拉電子基團。

【第32項】如請求項31所述之眼用裝置，其中X係O。

【第33項】如請求項31所述之眼用裝置，其中X係S。

【第34項】如請求項31至33中任一項所述之眼用裝置，其中該聚合反應產物進一步包含共價附接至其之一或多個UV吸收發色團。

【第35項】如請求項34所述之眼用裝置，其中該UV吸收發色團係下列之殘基：二苯基酮、苯并三唑、三吡、經取代的丙烯腈、水楊酸衍生物、苯甲酸衍生物、肉桂酸衍生物、查耳酮衍生物、縮二苯乙酮衍生物、巴豆酸衍生物、或其混合物。

【第36項】如請求項31至33中任一項所述之眼用裝置，其中與該聚合反應產物之該鍵聯包含可聚合基團與下列之一或多者的殘基：伸烷基、伸環烷基、雜伸環烷基、伸芳基、雜伸芳基、氧雜伸烷基、伸烷基-醯胺-伸烷基、或伸烷基-胺-伸烷基。

【第37項】如請求項36所述之眼用裝置，其中該可聚合基團包含苯乙烯基、乙烯基碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基胺基甲酸酯、N-乙烯基內醯胺、N-乙烯基醯胺、(甲基)丙烯酸酯、或(甲基)丙烯醯胺。

【第38項】一種聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，其係反應性混合物之反應產物，該反應性混合物包含：可聚合高能光吸收化合物，其包含如請求項1至8中任一項所述之化合物；及一或多種適用於製造眼用裝置之單體，其中該隱

形眼鏡具有約70°或更小之接觸角、至少25百分比之水含量、及至少80巴勒之透氧性，且其中該隱形眼鏡實質上係光穩定的。

【第39項】如請求項38所述之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，其中該鏡片透射：1百分比至70百分比的具有400至409 nm的波長之光；及至少80百分比的具有450至800 nm的波長之光。

【第40項】如請求項19至20及22至24中任一項所述之眼用裝置，其中EWG係氰基。

【第41項】如請求項31至33中任一項所述之眼用裝置，其中EWG係氰基。

【第42項】如請求項38所述之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡，其中EWG係氰基。

【第43項】一種由反應性混合物形成之聚矽氧水凝膠，該反應性混合物包含：

高能光吸收化合物，其包含如請求項 1 至 8 中任一項所述之化合物；

介於約 1 與約 15 wt%之間的至少一種聚醯胺；

至少一種第一單官能之經羟基取代之聚(二經取代矽氧烷)，其具有 4 至 8 個矽氧烷重複單元；

至少一種第二經羟基取代之聚(二經取代矽氧烷)，其係單官能之經羟基取代之聚(二經取代矽氧烷)，且具有 10 至 200 個矽氧烷重複單元；及約 5 至約 35 wt%的至少一種親水性單體。

【發明圖式】

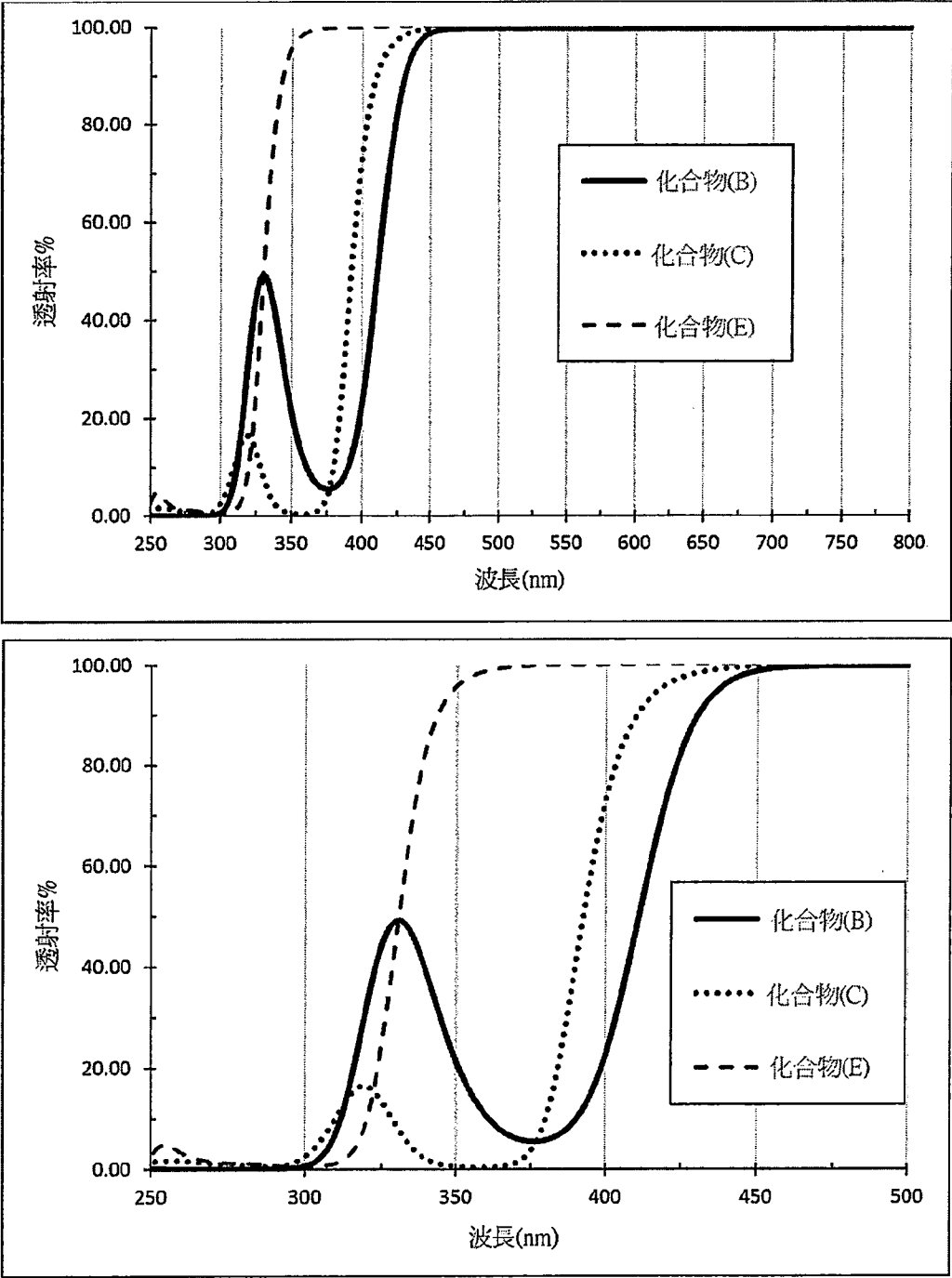


圖1-化合物(B)、(C)、及(E)於甲醇中之0.2 mM溶液的UV-VIS透射光譜

【圖1】

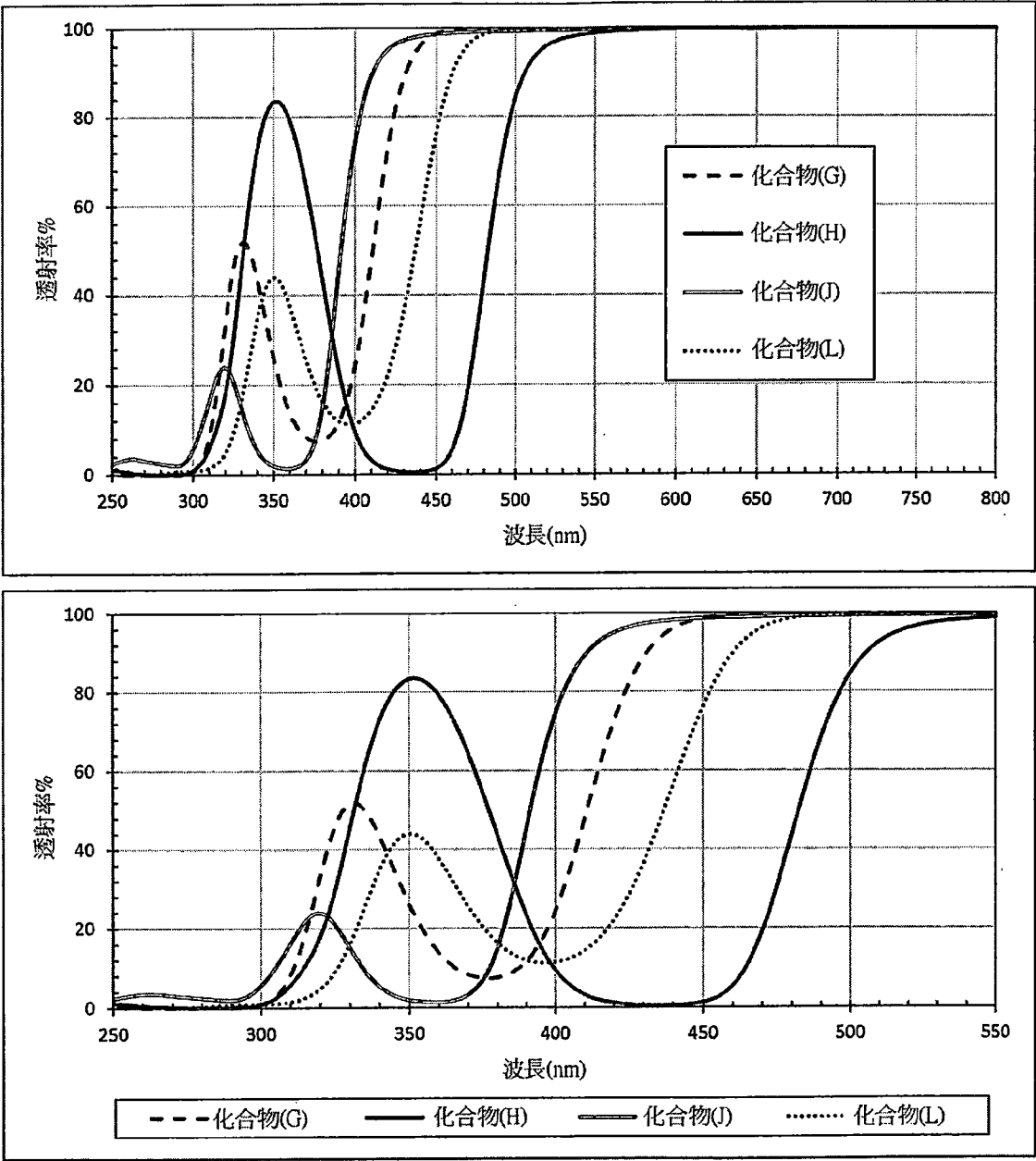


圖2-化合物(G)、(H)、及(J)於甲醇中及化合物(L)於二氯甲烷中之0.2 mM 溶液的UV-VIS透射光譜

【圖 2】

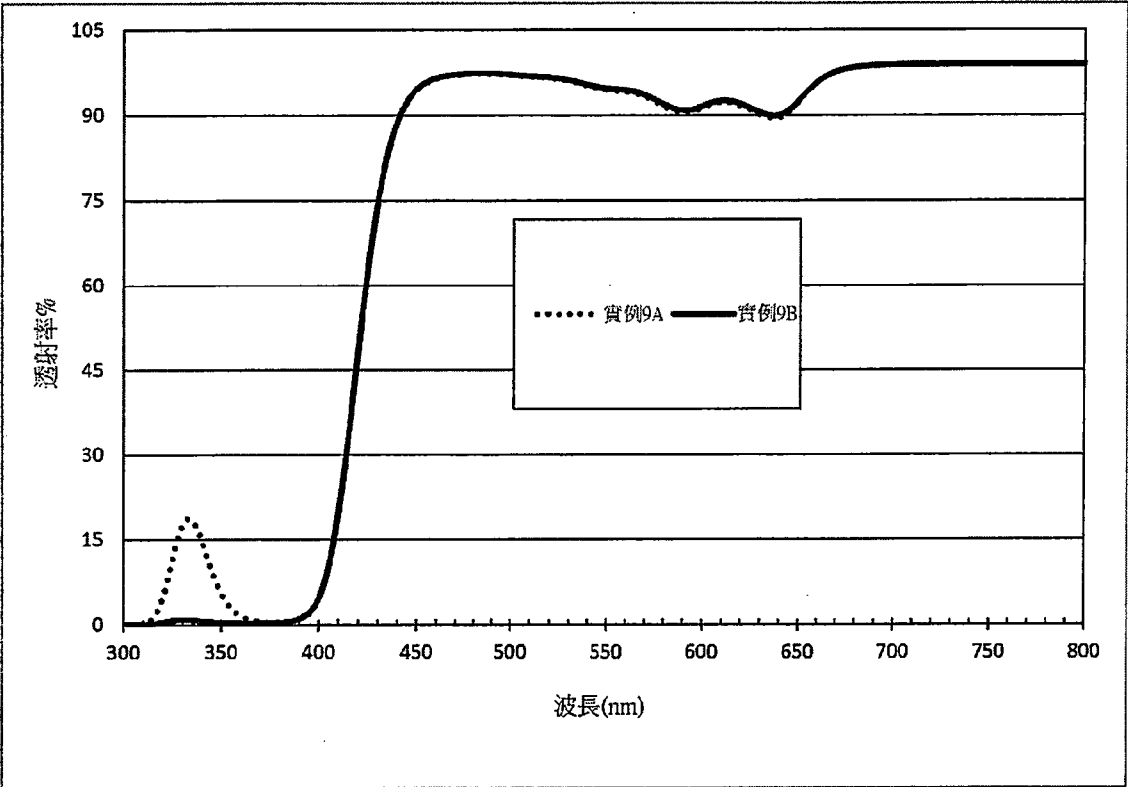


圖3-聚矽氧水凝膠隱形眼鏡9A及9B的UV-VIS透射光譜

【圖 3】

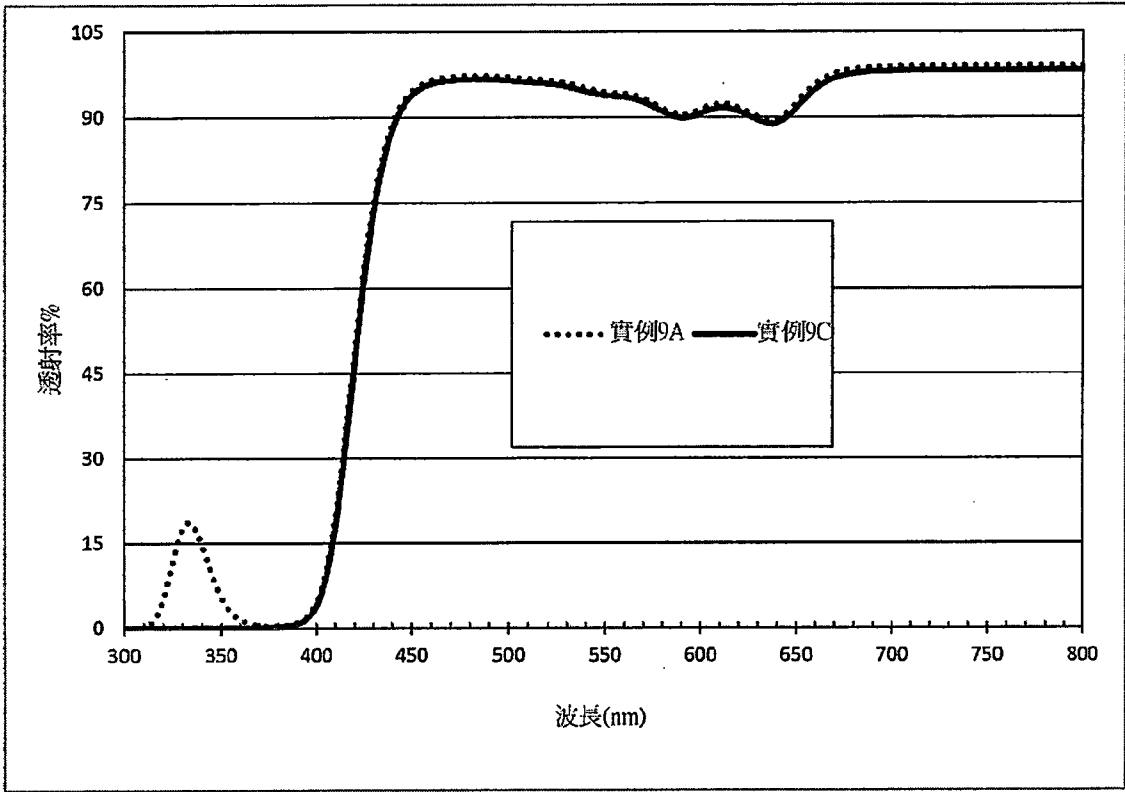


圖4-聚矽氧水凝膠隱形眼鏡9A及9C的UV-VIS透射光譜

【圖 4】

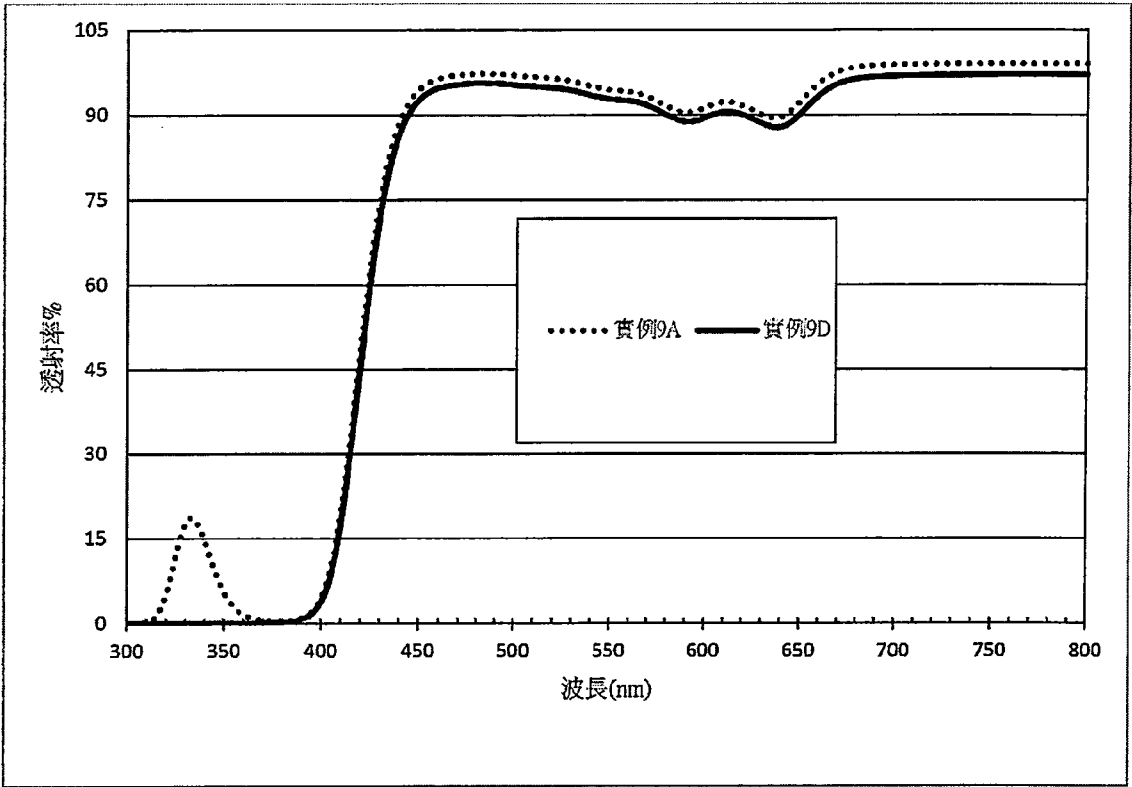


圖5-聚矽氧水凝膠隱形眼鏡9A及9D的UV-VIS透射光譜

【圖 5】

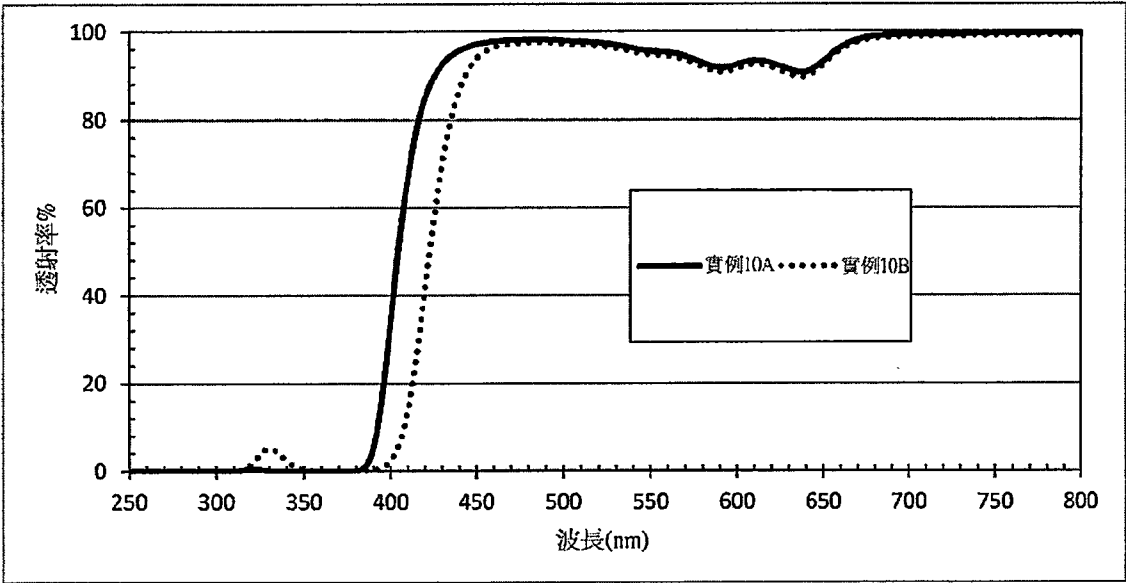


圖6-聚矽氧水凝膠隱形眼鏡10A及10B的UV-VIS透射光譜

【圖 6】

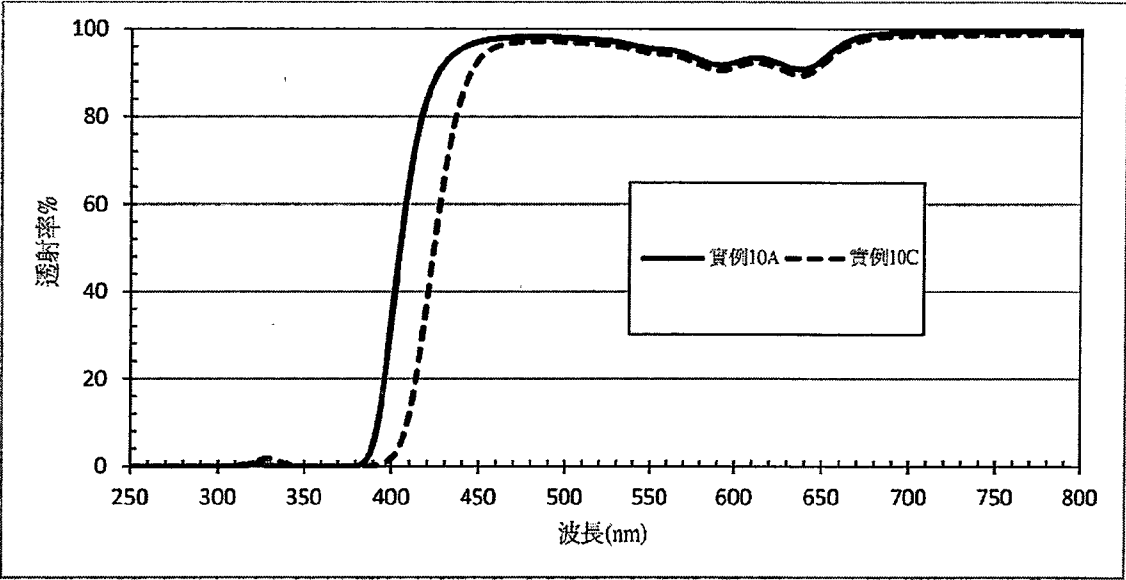


圖7-聚矽氧水凝膠隱形眼鏡10A及10C的UV-VIS透射光譜

【圖 7】

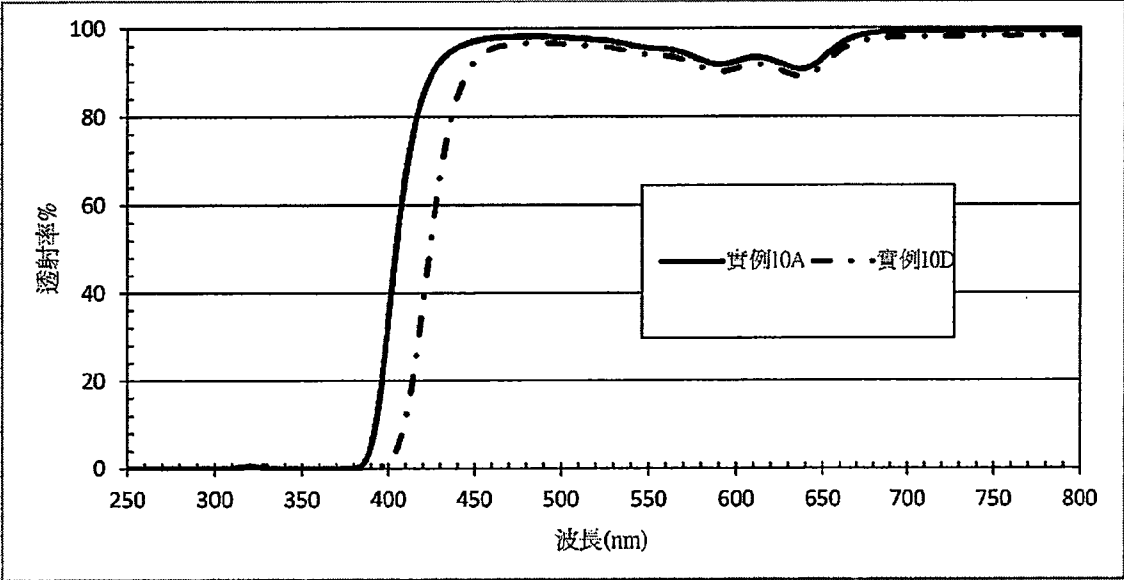


圖8-聚矽氧水凝膠隱形眼鏡10A及10D的UV-VIS透射光譜

【圖 8】

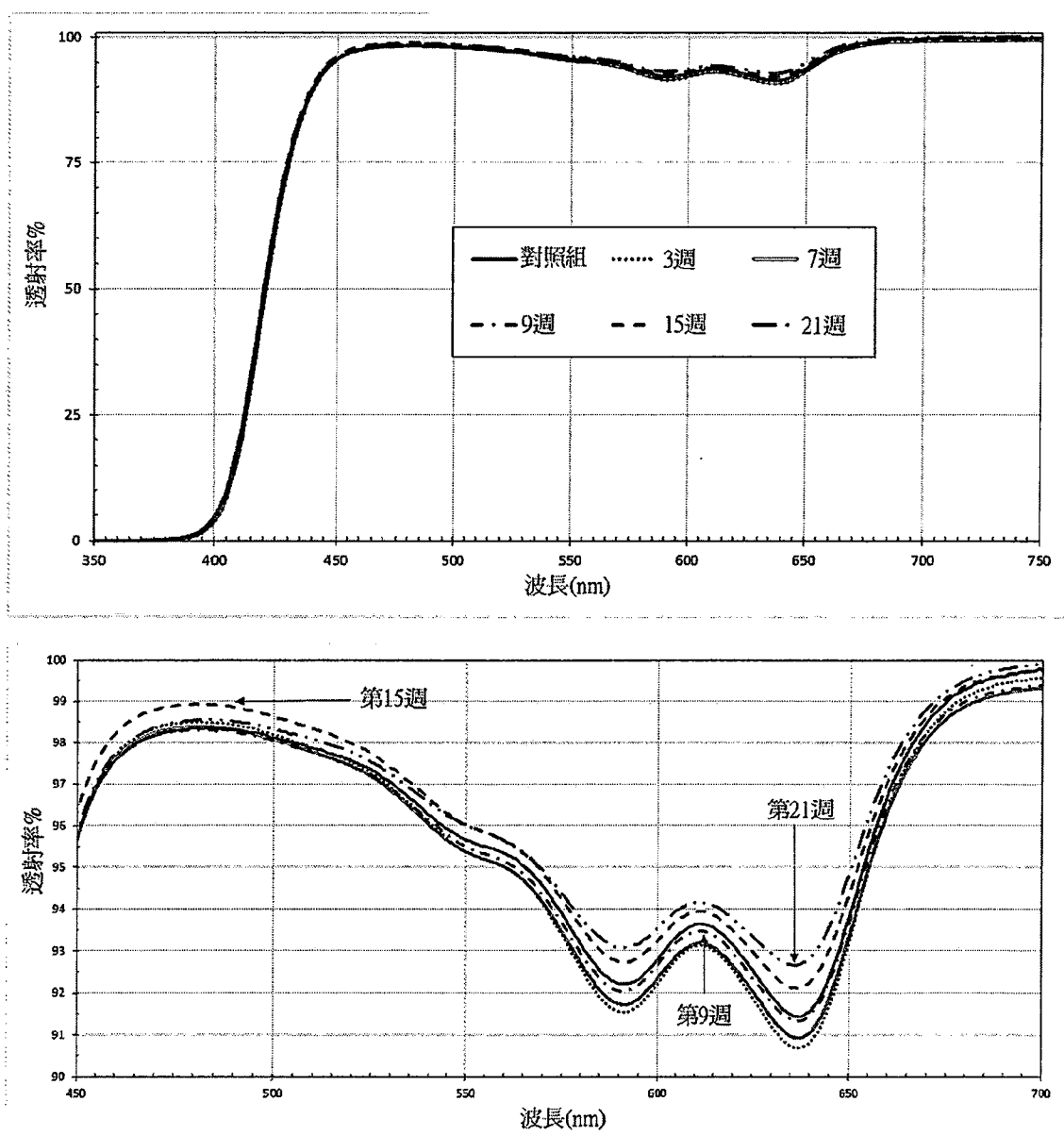


圖9-在暴露於直射日光之後，包含化合物(B)之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡(11A)的UV-VIS透射光譜

【圖 9】

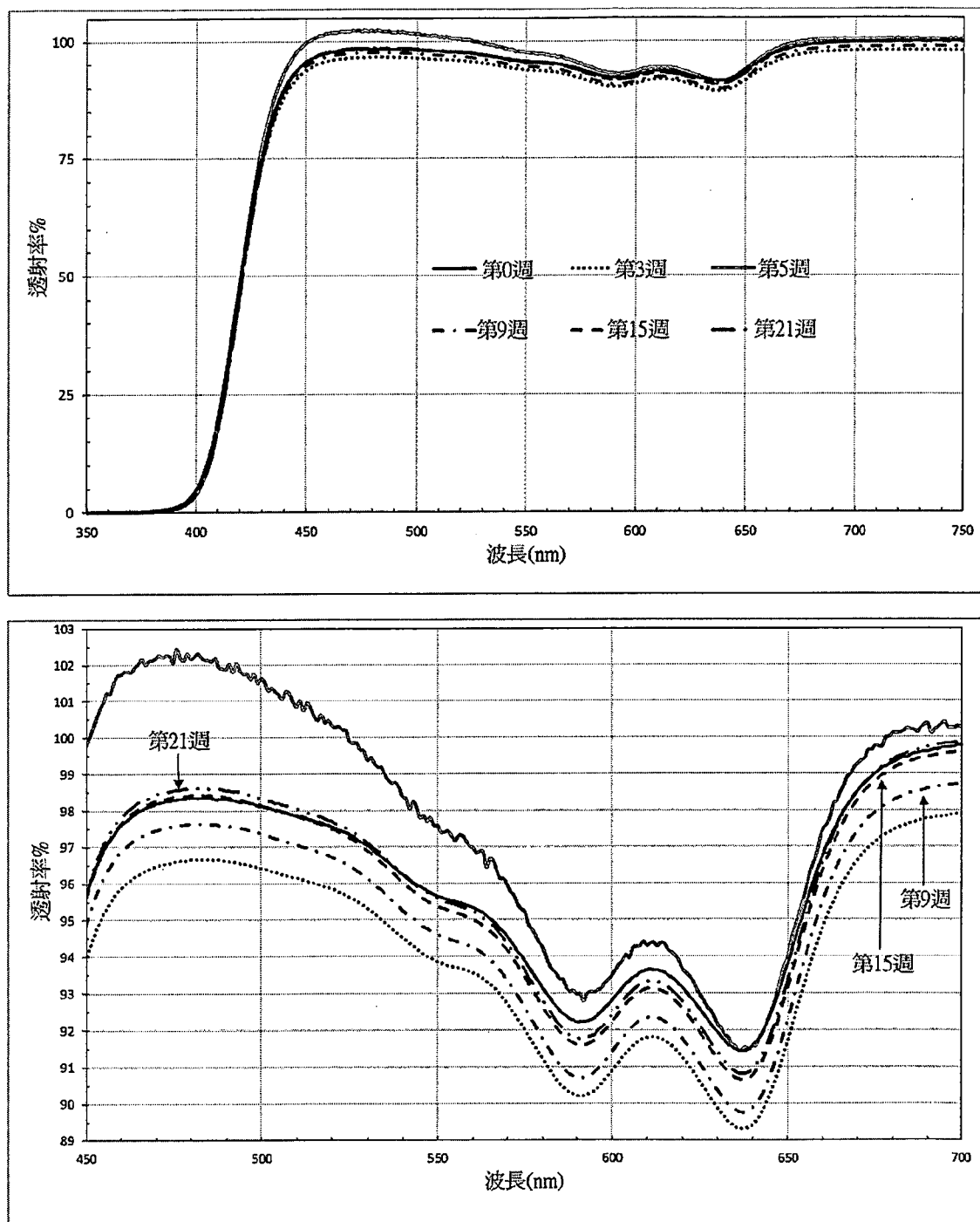


圖10-在暴露於室內照明之後，包含化合物(B)之聚矽氧水凝膠隱形眼鏡(11B)的UV-VIS透射光譜

【圖10】