

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D133/10

G02B 1/10 G02C 7/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02105412.6

[43] 公开日 2002 年 10 月 16 日

[11] 公开号 CN 1374356A

[22] 申请日 2002.2.23 [21] 申请号 02105412.6

[30] 优先权

[32] 2001.2.23 [33] US [31] 09/792671

[32] 2001.12.20 [33] US [31] 10/027579

[71] 申请人 庄臣及庄臣视力保护公司

地址 美国佛罗里达州

[72] 发明人 F·F·莫洛克 K·彻哈布

J·D·福德 T·金德特-拉森

C·W·瓦尔克 J·M·武德

J·E·韦伯

G·L·科林斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 在着色的隐形眼镜中使用的着色剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了用于给隐形眼镜着色的着色剂，其中使用的粘合聚合物与所述镜片材料形成一个互穿聚合物网。当本发明的着色剂被涂抹于接下来要被固化但尚未固化的镜片材料时，所述粘合聚合物与镜片材料形成一个互穿聚聚合物网，将着色剂嵌入所述镜片材料的内部，从而得到一个稳定的、着色的镜片。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1、一种用于对隐形眼镜进行着色的着色剂，所述着色剂包括一种或多种颜料，一种或多种溶剂，和一种粘合聚合物，其中所述粘合聚合物能与
5 镜片材料形成互穿聚合物网。

2、权利要求 1 的着色剂，其中所形成的互穿聚合物网是部分—互穿聚合物网。

3、权利要求 1 的着色剂，其中所形成的互穿聚合物网是连续—互穿聚合物网。

10 4、权利要求 1 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括约 7,000 到约 40,000 的分子量。

5、权利要求 1 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括



其中 L 是—NH 或氧，x 可以是 2—24 的整数，R 是一个 C₁ 到 C₆ 的烷基
15 或氢。

6、权利要求 1 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括甲基丙烯酸、2—羟乙基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸月桂酯的共聚物。

7、权利要求 1 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括 2—羟乙基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物。

20 8、权利要求 1 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括 2—羟乙基甲基丙烯酸酯的均聚物。

9、权利要求 1、2、3、4、6、7 或 8 的着色剂，其中所述一种或多种溶剂包括至少一种中沸点溶剂和一种低沸点溶剂。

10、权利要求 1、2、3、4、6、7 或 8 的着色剂，其中表面张力≤28 达
25 因/厘米。

11、权利要求 6、7 或 8 的着色剂，其中所述中沸点溶剂包括 1—乙氧基—2—丙醇和乳酸异丙酯。

12、权利要求 1、2、3、4、6、7 或 8 的着色剂，其中还包括一种增塑剂和一种遮光剂。

30 13、权利要求 12 的着色剂，其中包括约 0.2—约 25 重量% 的一种或多

种颜料，约 30—约 45 重量%的粘合聚合物，约 40—约 70 重量%的一种或多种溶剂，约 0—约 25 重量%的遮光剂，及约 0.2—7 重量%的增塑剂。

14、一种用于对隐形眼镜进行着色的着色剂，所述着色剂包括一种或多种颜料，一种或多种溶剂，和一种分子量约为 7,000—约 40,000 的粘合聚合物，其中所述粘合聚合物能与包括 HEMA—基水凝胶或硅烷基水凝胶的镜片材料形成互穿聚合物网。
5

15、权利要求 14 的着色剂，其中在所述粘合聚合物与所述镜片材料之间形成的互穿聚合物网是部分—互穿聚合物网。

16、权利要求 14 的着色剂，其中在所述粘合聚合物与所述镜片材料之
10 间形成的互穿聚合物网是连续—互穿聚合物网。

17、权利要求 14 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括甲基丙烯酸、2—羟乙基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸月桂酯的共聚物。

18、权利要求 14 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括甲基丙烯酸和 2—羟乙基甲基丙烯酸酯的共聚物。

19、权利要求 14 的着色剂，其中所述粘合聚合物包括 2—羟乙基甲基丙烯酸酯的均聚物。
15

20、权利要求 14—19 任一项的着色剂，其中所述一种或多种溶剂包括两种中沸点溶剂和一种低沸点溶剂。

21、权利要求 20 的着色剂，其中所述两种中沸点溶剂包括 1—乙氧基—2—丙醇和乳酸异丙酯。
20

22、权利要求 14—19 任一项的着色剂，还包括一种增塑剂和一种遮光剂。

23、权利要求 22 的着色剂，包括约 0.2—约 25 重量%的一种或多种颜料，约 30—约 45 重量%的粘合聚合物，约 40—约 70 重量%的一种或多种溶剂，约 0—约 25 重量%的遮光剂，及约 0.2—7 重量%的增塑剂。
25

24、一种用于制造着色的隐形眼镜的方法，包括如下步骤：a)向模具的陶形曲面涂覆着色有效量的着色剂，所述着色剂包括：一种或多种颜料、一种或多种溶剂及一种粘合聚合物；b)向所述模具中分配镜片形成量的镜片材料；c)使着色剂在所述镜片材料中溶胀；及 d)在所述模具中固化所述镜片材料以制备着色的隐形眼镜，其中所述粘合聚合物与所述镜片材料
30

形成一个互穿的聚合物网。

25、权利要求 24 的方法，其中所述粘合聚合物的分子量为约 7,000 到约 40,000，及所述镜片材料包括 HEMA 基水凝胶或硅酮一基水凝胶。

26、权利要求 24 的方法，其中所述粘合聚合物包括甲基丙烯酸、2—
5 羟乙基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸月桂酯的共聚物。

27、权利要求 24 的方法，其中所述粘合聚合物包括甲基丙烯酸和 2—
羟乙基甲基丙烯酸酯的共聚物。

28、权利要求 24 的方法，其中所述粘合聚合物包括 2—羟乙基甲基丙
烯酸酯的均聚物。

10 29、权利要求 24 或 25 的方法，其中所述一种或多种溶剂包括两种中
沸点溶剂和一种低沸点溶剂。

30、权利要求 29 的方法，其中所述两种中沸点溶剂包括 1—乙氧基—2
—丙醇和乳酸异丙酯。

15 31、一种用于制造着色的隐形眼镜的模具，该模具包括第一和第二模
具半型，其中第一和第二模具半型的至少一个陶形曲面包括：一种或多种
颜料、一种或多种溶剂，及一种粘合聚合物，其中所述粘合聚合物能与镜
片材料形成一种互穿的聚合物网。

32、权利要求 31 的模具，其中在所述粘合聚合物与所述镜片材料之间
形成的互穿聚合物网是部分—互穿聚合物网。

20 33、权利要求 31 的模具，其中在所述粘合聚合物与所述镜片材料之间
形成的互穿聚合物网是连续—互穿聚合物网。

34、权利要求 31 的模具，其中所述粘合聚合物具有约 7,000 到约
40,000 的分子量。

25 35、权利要求 31 的模具，其中所述粘合聚合物包括甲基丙烯酸、2—
羟乙基甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸月桂酯的共聚物。

36、权利要求 31 的模具，其中所述粘合聚合物包括甲基丙烯酸和 2—
羟乙基甲基丙烯酸酯的共聚物。

37、权利要求 31 的模具，其中所述粘合聚合物包括 2—羟乙基甲基丙
烯酸酯的均聚物。

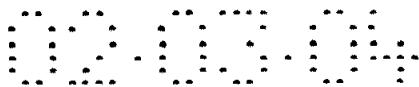
30 38、权利要求 31—37 任一项的模具，其中所述一种或多种溶剂包括两

种中沸点溶剂和一种低沸点溶剂。

39、权利要求 38 的模具，其中所述两种中沸点溶剂包括 1—乙氧基—2—丙醇和乳酸异丙酯。

40、由权利要求 23 的着色剂、权利要求 30 的方法和权利要求 39 的模
5 具制得的镜片。

41、权利要求 24 的方法，其中用所述粘合聚合物涂布或润湿所述颜
料。



说 明 书

在着色的隐形眼镜中使用 的着色剂及其制备方法

5

发明领域

本发明涉及在着色的隐形眼镜的制造中使用的着色剂。具体地说，本发明提供了一种给隐形眼镜着色的一步法及在该方法中使用的着色剂。

发明背景

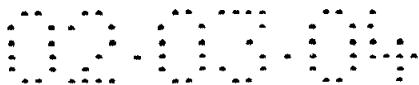
10 使用着色的隐形眼镜来改变虹膜的自然色是已知的。一般地，镜片的着色部分位于该镜片的中央，镜片的这个位置将覆盖眼镜配戴者的瞳孔或虹膜中的一个或两者都覆盖。人们还知道在隐形眼镜的着色过程中，整个镜片可以被轻微的着色，象视度计或探测器着色那样。

15 用于制造着色镜片的着色剂一般由粘合聚合物和颜料组成。现有的着色剂需要使用交联剂以在所述镜片材料和粘合聚合物之间形成共价键，从而形成稳定的、着色的镜片。所述“稳定的、着色的镜片”指所述色彩不会从所述镜片渗色或浸出或从所述镜片的一部分转移到另一部分。此外，对于一些已知的制造隐形眼镜的方法，在将着色剂引入到所述镜片之前需要先制造镜片体。其他的方法和着色剂需要多个单独使用或与特别的圆圈
20 结合使用的步骤以保护所述镜片的外部免受着色剂作用。

因此，用于制造着色眼镜的已知着色剂和方法在普通镜片的制造过程中会引入附加时间或附加材料或兼而有之。因而，需要开发出一种着色剂及使用该着色剂制造隐形眼镜的方法，通过该着色剂及方法能克服上述这些缺点的部分或全部。

25 本发明的详细描述及优选的实施方案

本发明提供了在着色的隐形眼镜的制造中使用的着色剂，及使用本发明的着色剂给隐形眼镜着色的方法。当本发明的着色剂被涂敷于接下来要被弯曲但当前尚未弯曲的镜片材料时，所述粘合聚合物与所述镜片材料形成一个互穿聚合物网。因而所述着色剂被嵌入所述镜片材料的内部，从而
30 得到一个稳定的、着色的镜片。这是有利的，因为在将着色剂的颜料夹杂



到所述镜片内的过程中该着色剂不需要使用共价键的帮助。此外，本发明的着色剂从模具表面转移到所述镜片材料的方式会使成品镜片具有用着色剂印制的图案的高清晰度的图象。

在一个实施方案中，本发明提供了一种用于给隐形眼镜着色的着色剂，所述着色剂所包括、基本上由其组成、和由其组成的组分如下：一种或多种颜料，一种或多种溶剂，及一种粘合聚合物，其中所述粘合聚合物能与镜片材料形成一个互穿的聚合物网。在另一个实施方案中本发明提供了一种用于制造着色的隐形眼镜的方法，该方法所包括、基本上由其组成、和由其组成的步骤如下：a)向模具的陶形曲面(molding surface)涂抹着色有效量的着色剂，所述着色剂所包括、基本上由其组成、和由其组成的组分如下：一种或多种颜料、一种或多种溶剂及一种粘合聚合物；b)向所述模具分配镜片形成量的镜片材料；c)使所述着色剂在所述镜片材料中溶胀并使所述镜片材料向所述着色剂中扩散；及 d)在适宜于制造着色的隐形眼镜的条件下在所述模具中固化所述镜片材料，其中所述粘合聚合物与所述镜片材料形成一个互穿的聚合物网。在另一个实施方案中，本发明提供了一种用于制造着色的隐形眼镜的模具，该模具包括，基本上由下述组件组成，及由下述组件组成：第一和第二模具半型，其中第一和第二模具半型的至少一个陶形曲面所包括、基本上由其组成、及由其组成的物质如下：一种或多种颜料、一种或多种溶剂，及一种粘合聚合物，其中所述粘合聚合物能与镜片材料形成一种互穿的聚合物网。

对于本发明，所述“互穿的聚合物网（interpenetrating polymer network）”或“IPN”指两种或多种独立的聚合物的结合体，其中一种聚合物在另一种聚合物存在的条件下被合成和/或交联。因而在所述网结构的内部出现某些程度的互穿。典型地，用于形成 IPN 的独立的聚合物以网形式存在。一种 IPN 类型，特别是一种半-IPN (semi-interpenetrating polymer network)，该用语也可以称为“部分一互穿的聚合物网”或“半一互穿的聚合物网”是由一种或多种交联的聚合物及一种或多种非显著交联的聚合物组成，如在“Interpenetrating Polymer Networks: An Overview” by Sperling, L.H. in Interpenetrating Polymer Networks, Edited by Klimpener, Sperling, and Utracki, pp3-6(1994)中所公开的。对于本发明，所使用的互穿聚合物网的类

型是半-IPN。在一个实施方案中，使用一种交联的镜片材料和基本上不是交联的粘合聚合物形成所述的半-IPN。对于本发明，所述“基本上没有交联”指未交联的材料在与所述镜片材料接触之前不经过传统的交联条件处理。半-IPN 可以由一步、或被称作连续半-IPN 的几步形成。本领域的普通技术人员会认识到，交联剂的存在能创造有利于形成连续的互穿聚合物网的反应条件，所述交联剂或者通过添加或者作为杂质。

对于本发明，所述“陶形曲面”指用于形成镜片表面的模具表面。

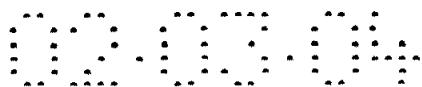
本发明的一个发现是通过使用能与镜片材料形成互穿聚合物网的粘合聚合物，不再需要在所述着色剂与镜片材料之间形成共价键便可制造稳定的、着色的镜片。通过在所述粘合聚合物和镜片基体聚合物的缠结物内部夹杂颜料便可提供着色稳定的镜片。本发明的粘合聚合物由均聚物或共聚物或其组合物组成，它们相互之间具有相似的溶解参数且所述粘合聚合物与所述镜片材料具有相似的溶解参数。这些粘合聚合物包含能使粘合聚合物的所述聚合物与共聚物相互反应的官能团。所述官能团必须是使一种聚合物或共聚物的基团与另外一种聚合物或共聚物的基团相互反应的方式，导致增加交互作用的密度以抑制其流动性和/或夹杂所述颜料颗粒。在所述官能团之间的交互作用可以是极性的、分散的或电荷转移复合物性质的。所述官能团可位于聚合物或共聚物的主链上或所述主链的侧链上。

例如，生成带正电荷的聚合物的单体或单体混合物与生成带负电荷的聚合物的一或多种单体可一起使用以形成粘合聚合物。作为一个更具体的实施例，甲基丙烯酸（“MAA”）和 2—羟乙基甲基丙烯酸酯（“HEMA”）可用来制备 MAA/HEMA 共聚物，该共聚物然后与 HEMA/3-(N,N-二甲基)-丙基丙烯酰胺共聚物相混合以制备粘合聚合物。

对于另一个实施例，所述粘合聚合物可以由疏水改性的单体组成，所述单体包括但不限于具有如下分子式的酰胺和酯：



其中 L 可以是-NH 或氧，x 可以是 2—24 的整数，R 可以是 C₁ 到 C₆ 烷基或氢及优选的是甲基或氢。所述酰胺和酯的实施例包括但不限于月桂基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸己酯。作为另一个实施例，由脂族链延伸的氨基甲酸盐和脲的聚合物可被用来制造粘合聚合物。



本发明优选的粘合聚合物是 HEMA、MAA 和甲基丙烯酸月桂酯（“LMA”）的无规嵌段共聚物，HEMA 和 MAA 或 HEMA 和 LMA 的无规嵌段共聚物。在这些实施方案中每种成分基于所述粘合聚合物总重的重量百分比为约 93—约 100 重量% 的 HEMA，约 0—2 重量% 的 MAA，及约 0
5 —5 重量% 的 LMA。

所述粘合聚合物的分子量必须使得该聚合物部分溶解在所述镜片材料中并在其中溶胀。所述镜片材料扩散到所述粘合聚合物中并被聚合和/或交联。然而，另一方面，所述粘合聚合物的分子量不能太高以免影响印刷图象的质量。优选地，粘合聚合物的分子量是约 7000 到约 100000，更优选地是约 7000 到约 40000，最优选地是约 17000 到约 35000，在 SEC 分析仪上与最高峰的分子量相对应的 $M_{\text{峰}}$ ($= (M_n \times M_w)^{1/2}$)。

对于本发明，用带有 90°光散射和折光率检测器的凝胶渗透色谱法测量所述分子量。使用两个 PW4000 和 PW2500 柱、由 50 mM 氯化钠调整的重量比为 75/25 的甲醇—水洗提液，及分子量被限定为从 325000 到 194 的聚乙二醇和聚氧化乙烯分子的混合物。
15

本领域的技术人员应该知道，在粘合聚合物的制备中使用链转移剂，大量地使用引发剂，使用活性聚合，选择适宜的单体和引发剂的浓度，选择溶剂的类型和数量，或者上述方式的结合，可以得到期望的粘合聚合物的分子量。优选地，链转移剂与一种引发剂结合使用，或者更优选地，与一种引发剂和一种或多种溶剂结合使用以获得所期望的分子量。另一方面，少量的极高分子量粘合聚合物可以与大量的溶剂结合使用以使粘合聚合物保持所需的粘度。优选地，所述粘合聚合物的粘度在 23°C 下为从约 4000 到约 15000 厘泊。
20

可用于制备在本发明中所使用的粘合聚合物的链转移剂具有大于约 0.01 的链转移常数值，优选大于约 7，及更优选大于约 25000。适宜的这类链转移剂是已知的，其包括但不限于通式为 R-SH 的脂肪族硫醇，其中 R 是 C₁ 到 C₁₂ 脂肪族基团，苯甲基，脂环族基团，或 CH₃(CH₂)_x-SH (其中 x 是 1—24)，苯，正丁基氯，叔丁基氯，正丁基溴，2-巯基乙醇，1-十二烷基硫醇，2-氯丁烷，丙酮，醋酸，氯仿，丁胺，三乙胺，双-n-二丁基硫和二硫化物，四氯化碳和四溴化碳，等等，及上述物质的结合。一般
25
30

地，基于聚合物组成总重约 0—7 重量%链转移剂被使用。优选十二烷硫醇、癸烷硫醇、辛烷硫醇、或其组合物被用作链转移剂。

可以使用任何期望的引发剂，包括但不限于紫外光引发剂、可见光引发剂、热引发剂等及它们的结合。优选地，使用一种热引发剂，更优选 2,2-5-一偶氮二异丁腈和 2,2-一偶氮 2-甲基丁腈。所使用的引发剂的数量相对于所述组成的总重为约 0.1—5 重量%。优选地，2,2-一偶氮 2-甲基丁腈与十二烷硫醇一起使用。

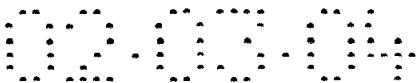
本发明的粘合聚合物可以使用任何方便的聚合方法制备，包括但不限于自由基链聚合、逐步聚合、乳化聚合、离子链聚合、开环聚合、基团转移聚合、原子转移聚合等。优选地使用热引发的、自由基聚合。进行聚合作用的条件对于本领域的技术人员来说是已知的。
10

用于制备粘合聚合物的溶剂是沸点在约 120°C 到约 230°C 的中沸点溶剂。所使用溶剂的选择是基于待制备的粘合聚合物的类型及其分子量。适宜的溶剂包括但不限于双丙酮醇、环己酮、乳酸异丙酯、3-甲氧基 1-丁15 醇、1-乙氧基-2-丙醇等。

要使本发明的粘合聚合物在水中的溶胀因子方面与其要适用的镜片材料相适应。所述粘合聚合物的溶胀因子与在填充液中的固化的镜片材料的溶胀因子相匹配或基本上匹配，避免了在镜片内产生应力，否则会导致差的光学性能和镜片参数漂移。另外，所述粘合聚合物必须溶胀在所述镜片20 材料中，容许用本发明的着色剂印刷的图象溶胀。由于所述溶胀，该图象被夹杂在所述镜片材料内而不会对镜片的配戴舒适性施加任何影响。

在本发明的着色剂中与粘合聚合物一起使用的颜料是适宜用在隐形眼镜中的那些有机或无机颜料，或这些颜料的结合。通过改变所使用的颜料和遮光剂的浓度可控制遮光度，浓度越高所产生的遮光度也越高。例举性的有机颜料包括但不限于苯二甲蓝染料、苯二甲绿染料、咔唑紫、vat orange#1 等，及其组合物。适用的无机颜料的实例包括但不限于氧化铁黑、氧化铁棕、氧化铁黄、氧化铁红、二氧化钛等，及其组合物。除了这些颜料外，可使用可溶和不可溶的颜料，包括但不限于二氯三嗪和乙烯砜基染料。使用的染料和颜料可从市场上得到。
25

用粘合聚合物涂布或润湿颜料颗粒能使颜料颗粒在粘合聚合物本体中
30



具有较好的分散性。通过使用静电力、扩散力或氢键力来覆盖所述颜料的表面便可获得所述涂布。优选地，使用一种强剪切力将所述颜料分散到粘合聚合物的内部。所述颜料加入粘合聚合物是通过将聚合物和颜料分配至适宜的混合器内进行，如一种滚轴混合器，并持续混合操作直到得到均匀的混合物，典型地是操作时间最长约 30 分钟。所述混合物然后被送到一个高剪切力的碾磨机中，如一种 Eiger 碾磨机，从而将所述颜料分散到粘合聚合物中。如需要，重复地进行碾磨操作，以达到彻底的分散。一般地，进行碾磨操作直到所述颜料尺寸约为 0.2—约 3 微米。可以使用任何适宜的、从市场上购得的设备进行碾磨操作，所述设备包括但不限于高剪切或球磨设备。

本发明的着色剂除了包含颜料和粘合聚合物之外，还包含一种或多种有助于将着色剂涂布在一个表面上的溶剂。本发明的另一个发现是为确保着色剂不发生扩散或在其涂抹的表面上流动，所述着色剂的表面张力优选小于约 27 mN/m。通过对所述着色剂将要涂抹的表面（例如一个模具表面）进行处理便可获得该表面张力。表面处理可通过本领域已知的方法进行，例如但非仅限于等离子和电晕处理。另一方面，优选地通过选择着色剂中使用的溶剂以获得期望的表面张力。

因而本发明的着色剂中使用的溶剂是能够增加或减小着色剂的粘度并有利于控制表面张力的溶剂。适宜的溶剂包括但不限于环戊酮、4—甲基—2—戊酮、1—甲氧基—2—丙醇、1—乙氧基—2—丙醇、乳酸丙酯等及其组合物。优选地，使用 1—乙氧基—2—丙醇和乳酸丙酯。

在一个优选的实施方案中，在本发明的着色剂中至少使用三种不同的溶剂。这些溶剂的前两种都是中沸点溶剂，被用在粘合聚合物的制备上。虽然这些溶剂在所述粘合聚合物形成之后可以从中除去，但是优选地将它们保留在粘合聚合物中。优选地这两种溶剂是 1—乙氧基—2—丙醇和乳酸丙酯。另一个低沸点溶剂（指溶剂的沸点在约 75°C 到约 120°C）被用来按需要降低着色剂的粘度。适宜的低沸点溶剂包括但不限于 2—丙醇、1—甲氧基—2—丙醇、1—丙醇等及其组合物。优选地使用 1—丙醇。

溶剂的具体使用量取决于多种因素。例如，在聚合物形成过程中所使用的溶剂数量取决于所期望的粘合聚合物的分子量及在粘合聚合物中使用

的组成成分，如单体和共聚物。低沸点溶剂的使用量取决于着色剂的预期粘度和表面张力。此外，如果着色剂被涂抹至一个模具上并与镜片材料一起固化，溶剂的使用量将取决于所使用的镜片和模具材料，及该模具材料是否经过任何表面处理以增加其润湿度。所使用溶剂的准确数量的决定对于本领域普通技术人员是已知的。一般地，所使用溶剂的总重占将使用溶剂重量的 40—75 重量%
5

本领域的普通技术人员将认识到所使用的每种颜料对于所选择的溶剂具有临界的颜料体积。所述临界的颜料体积可以通过任何已知的方法决定，一般地该体积建立在溶剂和粘合聚合物悬浮颜料颗粒的效率之上，如
10 公开在 Patton, Temple C., Paint Flow and Pigment Dispersion, 2d ed., pp126-300(1993)。

除了溶剂之外，增塑剂可以且优选地加入到着色剂中，从而在着色剂和光学模具部件的干燥过程中减少裂缝，这样能提高使用该着色剂制造的图象的最后质量，并提高着色剂通过镜片材料的分散度和溶胀度。所使用的增塑剂的类型和数量将取决于所使用的粘合聚合物的分子量，对于着色剂被放置到在使用前被贮存的模具来说还取决于预期的保存期限稳定性。
15 所使用的增塑剂包括但不限于丙三醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、或聚乙二醇 600 等及其组合物。优选地使用丙三醇。所使用的增塑剂的数量相对于着色剂的重量一般为 0—约 10 重量
20 %。

着色剂遮光性的控制可通过改变所使用的颜料浓度和颜料颗粒尺寸来实现。另一方面，可以采用一种遮光剂。适宜的遮光剂可从市场上购得，例如二氧化钛或氧化锌。

在本发明优选的着色剂混合物中，使用约 0.2—约 25 重量% 的颜料，约
25 30—45 重量% 的粘合聚合物，约 40—70 重量% 的溶剂，约 0—25 重量% 的二氧化钛，及约 0.2—7 重量% 的增塑剂。所述重量百分比是基于所述着色剂混合物的总重。

所述粘合聚合物中可以加入基于着色剂的重量约 0.2—约 25 重量% 的有机颜料和约 0.2—约 50 重量% 的无机颜料。然而，高颜料浓度可能会给予一个非常黑的色调。因而优选地使用约 0.2—约 7 重量% 的有机颜料及约 0—
30

20 重量%的无机颜料。两种颜料的组合比例依赖于预期的颜色、阴影和色调。

本领域普通技术人员会认识到除了上面讨论的组成成分之外，在本发明的着色剂组合物中还可以包括添加剂。适宜的添加剂包括但不限于有助于流动和均化的添加剂，防止泡沫形成的添加剂，用于流变修正的添加剂等，及其组合物。
5

本发明的着色剂在所述镜片材料的固化过程中被嵌入镜片材料。因而，根据着色剂涂抹的模具表面，该着色剂可以被较近地嵌入形成的所述镜片的前面或后面。另外，一层或多层着色剂可以按任意顺序涂抹。在另
10 一个实施方案中，一种透明的粘合聚合物层可以与着色剂结合使用。例如，在本发明的方法中，在涂抹着色剂之前一种透明的粘合聚合物层可以被涂抹在模具上型的模具表面上。所述透明的粘合聚合物与着色剂层使用的粘合聚合物相比可以相同或不同。如果所述透明的粘合聚合物与该粘合
15 聚合物不同，就膨胀因子和溶胀度而言，该透明的粘合聚合物必须与所述粘合聚合物和镜片材料相容，及所述透明的粘合聚合物必须能够溶胀到所述镜片材料中。

本发明可用来提供用任何已知的镜片材料、或者适宜于制造这种镜片的材料制造的着色的硬的或软的隐形眼镜。优选地，本发明的眼镜是水含量约 0—约 90%软隐形眼镜。更优选地，所述眼镜由含羟基、羧基或两者的单体制成，或者由含硅酮的聚合物制成，所述硅酮的聚合物如硅氧烷、水凝胶、硅酮水凝胶及其组合物。用于制造本发明的镜片的材料可以由下述方式制造：将大分子单体、单体及其组合的混合物与添加剂（如聚合引发剂）反应。适宜的材料包括但不限于由硅酮大分子单体和亲水的单体制备的硅酮水凝胶。所述硅酮大分子单体的实例包括但不限于用侧链亲水基团
20 进行甲基丙烯酸酯化的聚二甲基硅氧烷，公开在美国专利 US4259467、
25 4260725 和 4261875 中；具有可聚合官能团的聚二甲基硅氧烷单体，公开在美国专利 4136250（指专利公开号，下同）、4153641、4189546、4182822、
4343927、4254248、4355147、4276402、4327203、4341889、4486577、
4605712、4543398、4661575、4703097、4837289、4954586、4954587、
30 5346946、5358995、5387632、5451617、5486579、5962548、5981615、

5981675 和 6039913 中；及它们的组合物。制备硅酮水凝胶还可以使用结合了亲水单体的聚硅氧烷大分子单体，如公开在美国专利 5010141、5057578、5314960、5371147 和 5336797 中；或包括聚二甲基硅氧烷嵌段和聚醚嵌段的大分子单体，如描述在美国专利 4871785 和 5034461 中。所有这些被引用的专利在这里完整地引作参考。

适宜的材料还可以由可渗透氧和可渗透离子的成分制备，如描述在美国专利 5760100、5776999、5789461、5965631 和 5958440 中。亲水的单体可以与这样的共聚物结合，包括 2—羟乙基甲基丙烯酸酯（“HEMA”）、2—羟乙基丙烯酸酯、N, N—二甲基丙烯酰胺（“DMA”）、N—乙烯基吡咯烷酮、2—乙烯基—4, 4'—二甲基 2—噁唑啉—5—酮（2-vinyl-4,4'-dimethyl-2-oxazolin-5-one），甲基丙烯酸、及 2—羟乙基甲基丙烯酰胺。可引入附加的硅氧烷单体，例如三（三甲基硅氧烷(siloxy)）甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯或硅氧烷单体，公开在美国专利 5998498、3808178、4139513、5070215、5710302、5714557 和 5908906 中。所述材料组成还可以包括各种增韧剂、UV 阻断剂(blockers)和润湿剂。它们可以用稀释剂来制备，如伯醇、仲醇或叔醇，公开在美国专利 US6020445 中。所有被引用的专利在这里完整地引作参考。

用于制造隐形眼镜的材料是已知的并可从市场上购得。优选地，所使用的材料是 HEMA 基水凝胶，更优选地是 etafilcon A，所述粘合聚合物由以下物质形成：MAA、HEMA 和甲基丙烯酸月桂酯（“LMA”）的线性无规嵌段共聚物；MAA 和 HEMA 的线性无规嵌段共聚物；HEMA 和 LMA 的无规嵌段共聚物；或 HEMA 的均聚物。公开于在这里完整地引作参考的美国专利 4680336 和 4495313 中的 etafilcon A，一般地其组成为 100 重量份（“pbw (parts by weight)”）的 HEMA、约 1.5—约 2.5 pbw MAA，约 0.3—约 1.3 pbw 乙二醇二甲基丙烯酸酯、约 0.05—约 1.5 pbw 的 1,1,1-三羟基丙烷三甲基丙烯酸酯、和约 0.017—约 0.024 pbw 的可见色彩剂（visibility tint）。优选地 etafilcon A 与 MAA、HEMA 和 LMA 的线性无规嵌段共聚物一起使用，其使用比例为 0.47 MAA: 100 HEMA: 4.14 LMA，或者与 HEMA 和 MAA 的线性嵌段共聚物一起使用，其比例为 99.9 HEMA 和 0.1 MAA 到 99.5 HEMA 和 0.5 MAA。



着色有效量的着色剂被使用，其数量足以使所制造的眼镜产生目标水平的色调。一般地，每副眼镜使用约 0.5 mg—约 4.0 mg 的着色剂。

在本发明的眼镜中使用的着色剂通过任何简便的方法涂覆至眼镜表面上。在本发明一个优选的方法中，使用一种热塑性光学模具，其由任何适宜的材料制作，所述材料包括但不限于聚丙烯或聚苯乙烯树脂。⁵ 着色有效量的着色剂被涂覆在所述模具的陶形曲面的预期部位。涂覆可以通过任何简便的方式进行。优选地，涂覆通过压印方式进行。

一个眼镜形成量的眼镜材料被分配到所述模具中。所述“眼镜形成量”指足以制造出具有预期尺寸和厚度的眼镜所需材料的数量。典型地，¹⁰ 约 10—约 40 mg 的眼镜材料被使用。所述着色剂被溶胀在所述镜片材料中。优选地，所述溶胀在适宜将着色剂溶胀至其干厚度 1—4 倍的条件下进行。典型地，在约 40—68°C 的温度下，约 1—约 30 分钟的时间可实现该溶胀。

包含眼镜材料和着色剂的模具然后被放置于适宜形成着色镜片的条件下。¹⁵ 准确的条件将依赖于所述着色剂的成分和所选择的镜片材料，这些对于本领域的技术人员来说是可以决定的。一旦完成固化，所述镜片从模具中取出并放到一个缓冲的盐溶液中被平衡。

一种优选的制备有色镜片的方法是通过如下所示的压印法进行。一个被覆盖了光阻材料的金属板，优选由钢或更优选由不锈钢制造，所述光阻材料一旦固化之后变得不溶于水。选择或设计着色剂的图案，然后使用许多种技术中的任何一种（如摄影技术）将其减小到期望的尺寸，放置到所述金属板上，及所述光阻材料被固化。用于进行图案蚀刻的条件对于本领域的技术人员来说是已知的。²⁰

在图案形成之后，接下来用水溶液洗涤所述板，所得到的图象被蚀刻至所述板上并达到适宜的深度，如约 20 微米。所述着色剂然后被沉积到图案上以用着色剂填充凹陷处。一个具有适宜几何形状和变动硬度（一般约 1—约 10 Shore A 硬度计单位）的硅片挤压所述板上的图象以除去着色剂，然后所述着色剂被轻微地干燥以蒸发掉所述溶剂。然后所述硅片挤压一个光学模具的陶形曲面和干燥所述着色剂。在所述模具被填充镜片形成量的镜片材料之前，所述模具被脱气最长至 12 小时以除去过量的溶剂和氧。²⁵ 然后

使用一个辅助模具半型来装配完成该模具组件，以及在所述印刷图象被允许溶胀之后，所述模具组件被放置在适宜于固化所使用的镜片材料的条件下。

通过下面这些非限制性的实施例本发明将变得更加清楚。

5 实施例

实施例 1—粘合聚合物的合成

向一个 5L 的玻璃容器内加入 2.65 重量%的十二烷基硫醇、1.56 重量% 甲基丙烯酸月桂酯、0.18 重量%MAA、37.69 重量%2—HEMA 和 42.35 重量% 乳酸异丙酯，及 10.59 重量%1—乙氧基—2—丙醇作为溶剂。使用一个磁力搅拌器将该混合物预混合约 10 分钟，然后将混合物转移到一个 5L 不锈钢反应器内，所述反应器具有内装式加热罩并装配有机械搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和一个温度感应器。该混合物被加热约 25 分钟温度到达约 63°C，在该温度点加入 3.0 重量%的 2,2—偶氮 2—甲基丁腈与残留的乳酸异丙酯。向反应器中输入氮气以产生在其余聚合过程中使用的氮气层。

15 经过约 17—19 小时之后，向反应混合物中加入 1.96 重量%的丙三醇，所得到的混合物然后被搅拌约 30 分钟。接下来，中断搅拌和氮气供应，该反应混合物被冷却至室温。

实施例 2—粘合聚合物的合成

向一个 5L 的玻璃容器内加入 0.69 重量%的癸烷基硫醇、0.16 重量%MAA、33.55 重量% 2—HEMA 和 51.1 重量%乳酸异丙酯，及 12.8 重量%1—乙氧基—2—丙醇作为溶剂。使用一个磁力搅拌器将该混合物预混合约 10 分钟，然后将混合物转移到一个 5L 的不锈钢反应器内，所述反应器具有内装式加热罩并装配了机械搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和一个温度感应器。该混合物被加热约 25 分钟温度到达约 68°C，在该温度点加入 0.20 重量% 的 2,2—偶氮 2—甲基丁腈与残留的乳酸异丙酯。向反应器中输入氮气以产生在其余聚合过程中使用的氮气层。

30 经过约 17—19 小时之后，向反应混合物中加入 1.56 重量%的丙三醇，所得到的混合物然后被搅拌约 30 分钟。反应混合物在 80°C 下再加热 23 小时以分解残留的热引发剂。接下来，中断搅拌和氮气供应，该反应混合物被冷却至室温。

实施例 3

与实施例 1 类似或相同的粘合聚合物被用来制造如下表所示的着色剂组成。

	着色剂 1	着色剂 2	着色剂 3	着色剂 4	着色剂 5	着色剂 6
苯二甲蓝染料	2	0	0	2	0	0
铁氧黑	0	10	0	3	5	0
铁氧黄	0	0	3	15	5	0
铁氧棕	0	0	8	0	5	0
铁氧红	0	0	2	0	0	0
TiO ₂	0	5	5	5	5	0
总颜料	0	15	18	25	20	0
粘合聚合物	41.49	35.63	34.28	31.12	33.37	42.39
乳酸丙酯	38.96	33.46	32.19	29.22	31.34	39.81
1-乙氧基-2-丙醇	9.74	8.37	8.05	7.31	7.84	9.95
1-丙醇	6	6	6	6	6	6
丙三醇	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96

注：表中的全部数值以重量百分比计

实施例 4

向实施例 1 的粘合聚合物中加入 0.5 重量% 的苯二甲蓝染料蓝颜料并研磨以形成蓝色的着色剂。然后着色剂的试样被压印到隐形眼镜的前曲面模具上，该印刷模具在真空条件下脱气约 8 小时，从而从该着色剂中除去挥发性溶剂。将反应性单体混合物按量分配到印刷模具中，所述混合物包含 100 重量份（“pbw”）的 HEMA、约 2 pbw MAA，约 0.8 pbw 乙二醇二甲基丙烯酸酯、约 0.1 pbw 1,1,1—三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，约 1 pbw Norbloc®7966 和约 1.3 pbw Irgacure（光引发剂，从 Ciba 购得）。一个隐形眼镜基体曲面模具(base curve mold)被沉积在填充的前曲面模具上，两个模具半型被挤压在一起。在所述挤压状况下保持约 2 分钟以使得反应性单体混合物分散到所述着色剂层内及四周，从而导致所述着色剂层的溶胀。经过两分钟滞留时间之后，该模具组件与可见光（波长约 420 nm）接触约 5 分

钟，其中所述反应性单体混合物被聚合并交联到着色剂层的粘合聚合物的内部及四周，形成所述部分-互穿的聚合物网。该模具半型被分离并将着色的镜片移出以进行其它的加工步骤。因而，本发明的实施例显示了着色的隐形眼镜可以由粘合聚合物和基体镜片材料形成，所述粘合聚合物基本上
5 不是交联的，所述镜片材料在分散至粘合聚合物的内部和四周时是交联的。有利地是，混合到粘合聚合物中的颜料被固定在所得到的隐形眼镜中，不需要官能作用或附加的粘合步骤。