



(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 I522395 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：100127131

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 29 日

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

G02C7/04 (2006.01)

(30) 優先權：2010/07/30 美國

61/369,109

(71) 申請人：諾華公司 (瑞士) NOVARTIS AG (CH)

瑞士

(72) 發明人：張 法蘭克 CHANG, FRANK (US)；史考特 羅伯特 SCOTT, ROBERT (US)；黃進宇 HUANG, JINYU (CN)；梅迪納 亞特羅 N MEDINA, ARTURO N. (US)；史密斯 道恩 A SMITH, DAWN A. (US)；山德斯 蘿拉 安 SANDERS, LAURA ANN (US)；普魯特 約翰 達拉斯 PRUITT, JOHN DALLAS (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 20100144958A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 102 頁

(54) 名稱

兩親性聚矽氧烷預聚物及其用途

AMPHIPHILIC POLYSILOXANE PREPOLYMERS AND USES THEREOF

(57) 摘要

本發明提供兩親性聚矽氧烷預聚物，其包括衍生自至少一種親水性乙烯型單體之親水性單體單元、衍生自至少一種具有至少兩個末端烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑之聚矽氧烷交聯單元、各自經一個烯系不飽和基團封端之懸掛聚矽氧烷鏈、及衍生自除 RAFT 試劑外之鏈轉移劑之鏈轉移單元。本發明之預聚物適於製造水凝膠隱形鏡片。本發明亦係關於自本發明之兩親性聚矽氧烷預聚物製得之水凝膠隱形鏡片，且係關於製備本發明之兩親性聚矽氧烷預聚物及製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法。

The present invention provides an amphiphilic polysiloxane prepolymer which comprises hydrophilic monomeric units derived from at least one hydrophilic vinylic monomer, polysiloxane crosslinking units derived from at least one polysiloxane crosslinker having at least two terminal ethylenically-unsaturated groups, dangling polysiloxane chains each of which is terminated with one ethylenically unsaturated group, and chain-transfer units derived from a chain transfer agent other than a RAFT agent. A prepolymer of the invention is suitable for making hydrogel contact lenses. The present invention is also related to hydrogel contact lenses made from an amphiphilic polysiloxane prepolymer of the invention and to processes for preparing an amphiphilic polysiloxane prepolymer of the invention and for making silicone hydrogel contact lenses.

# 發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100127131

※申請日：100.11.29

※IPC 分類：C08G; A61L (2006.01)

C08G 77/442 (2006.01)

G02C 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

兩親性聚矽氧烷預聚物及其用途

AMPHIPHILIC POLYSILOXANE PREPOLYMERS AND USES  
THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供兩親性聚矽氧烷預聚物，其包括衍生自至少一種親水性乙烯型單體之親水性單體單元、衍生自至少一種具有至少兩個末端烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑之聚矽氧烷交聯單元、各自經一個烯系不飽和基團封端之懸掛聚矽氧烷鏈、及衍生自除RAFT試劑外之鏈轉移劑之鏈轉移單元。本發明之預聚物適於製造水凝膠隱形鏡片。本發明亦係關於自本發明之兩親性聚矽氧烷預聚物製得之水凝膠隱形鏡片，且係關於製備本發明之兩親性聚矽氧烷預聚物及製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法。

### 三、英文發明摘要：

The present invention provides an amphiphilic polysiloxane prepolymer which comprises hydrophilic monomeric units derived from at least one hydrophilic vinylic monomer, polysiloxane crosslinking units derived from at least one polysiloxane crosslinker having at least two terminal ethylenically-unsaturated groups, dangling polysiloxane chains each of which is terminated with one ethylenically unsaturated group, and chain-transfer units derived from a chain transfer agent other than a RAFT agent. A prepolymer of the invention is suitable for making hydrogel contact lenses. The present invention is also related to hydrogel contact lenses made from an amphiphilic polysiloxane prepolymer of the invention and to processes for preparing an amphiphilic polysiloxane prepolymer of the invention and for making silicone hydrogel contact lenses.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適於製造水凝膠隱形鏡片之兩親性聚矽氧烷預聚物的種類。本發明亦係關於自本發明之兩親性聚矽氧烷預聚物製得之水凝膠隱形鏡片，且係關於製備本發明之兩親性聚矽氧烷預聚物及製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法。

### 【先前技術】

當前，市售聚矽氧水凝膠隱形鏡片係根據涉及使用可棄式塑膠模具及單體混合物之習用澆鑄模製技術在大分子單體存在或缺乏下產生。然而，可棄式塑膠模具固有地具有不可避免之尺寸變化，此乃因在塑膠模具之注入模製期間模具尺寸可能因生產過程(溫度、壓力、材料性質)波動而發生波動，且亦由於所得模具在注入模製後可發生不均勻收縮。模具中之該等尺寸變化可導致所產生隱形鏡片之參數(峰值折射率、直徑、基本曲線、中心厚度等)發生波動且在複製複雜鏡片設計時之保真度較低。

在習用澆鑄模製技術中遇到之該等缺點可藉由使用所謂的Lightstream Technology<sup>TM</sup> (CIBA Vision)來克服，如美國專利第5,508,317號、第5,789,464號、第5,849,810號、及第6,800,225號中所述，其全部內容以引用方式併入本文中。Lightstream Technology<sup>TM</sup>涉及以高精確度產生且在光化輻射(例如，UV)之空間限制下固化之可再使用模具。根據Lightstream Technology<sup>TM</sup>產生之鏡片可與最初鏡片設計

具有高一致性及高保真度，此乃因使用可再使用之高精度模具。此外，具有高品質之隱形鏡片可以相對較低成本產生，此乃因固化時間較短且產率較高。

為在製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片中應用 Lightstream Technology<sup>TM</sup>，已研發含聚矽氧預聚物，如以下文件中所述：美國專利第 6,039,913 號、第 6,043,328 號、第 7,091,283 號、第 7,268,189 號及第 7,238,750 號、第 7,521,519 號；共同擁有之美國專利申請公開案第 US 2008-0015315 A1 號、第 US 2008-0143958 A1 號、第 US 2008-0143003 A1 號、第 US 2008-0234457 A1 號、第 US 2008-0231798 A1 號、及共同擁有之美國專利申請案第 12/313,546 號、第 12/616,166 號及第 12/616,169 號，其全部內容以引用方式併入本文中。然而，上述專利及專利申請案中所揭示之彼等預聚物類型在其用於根據 Lightstream Technology<sup>TM</sup> 製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片時可能具有一些實踐限制。

共同擁有之共同待決之美國專利申請案第 12/456,364 號 (其全部內容以引用方式併入本文中) 揭示根據 Lightstream Technology<sup>TM</sup> 自單體混合物 (亦即，鏡片形成組合物) 製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法。然而，本文發現除固化時間相對較長外，在模具中固化單體混合物期間可能發生相對顯著之收縮，此可大大妨礙在製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片時 Lightstream Technology<sup>TM</sup> 之應用。

因此，業內仍需要適於根據 Lightstream Technology<sup>TM</sup> 製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之新預聚物。

**【發明內容】**

本發明提供適於根據Lightstream Technology™製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。該兩親性聚矽氧烷預聚物包括衍生自至少一種親水性乙烯型單體之親水性單體單元、衍生自至少一種具有至少兩個末端烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑之聚矽氧烷交聯單元、各自經一個烯系不飽和基團封端之懸掛聚矽氧烷鏈、及衍生自除RAFT試劑外之鏈轉移劑之鏈轉移單元。

本發明亦提供製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法。該方法包括以下步驟：(i)獲得本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物(如上所述)，(ii)使用該兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物製備鏡片形成組合物，該鏡片形成組合物進一步包括自由基起始劑及視需要至少一種可聚合組份，該可聚合組份選自由以下組成之群：親水性乙烯型單體、含聚矽氧乙烯型單體或大分子單體、疏水性乙烯型單體、經兩個烯系不飽和基團封端之直鏈聚矽氧烷交聯劑、分子量小於700道爾頓(Dalton)之交聯試劑、及其混合物；(ii)將該鏡片形成組合物引入模具中，其中該模具具有第一模具半體(具有界定隱形鏡片之前表面之第一模製表面)及第二模具半體(具有界定隱形鏡片之後表面之第二模製表面)，其中該等第一及第二模具半體經組態以接收彼此，從而在該等第一及第二模製表面之間形成用於容納形成鏡片之材料的空腔；及(iii)在該空腔中聚合該形成鏡片之材料以形成聚矽氧水凝膠隱形鏡片。

本發明進一步提供產生本發明之兩親性、具支鏈聚矽氧烷預聚物之方法。

本發明亦進一步提供聚矽氧水凝膠隱形鏡片，其包括自聚合包括本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之鏡片形成組合物獲得的聚合材料。

本發明之該等及其他態樣自目前較佳實施例之下列描述將變得顯而易見。詳細說明僅闡明本發明而非限制本發明之範圍，本發明係由隨附申請專利範圍及其等效內容界定。如熟習此項技術者將明瞭，可對本發明實施許多變化及修改而不背離本揭示內容新穎概念之精神及範圍。

#### 【實施方式】

除非另外定義，否則本文所用之所有技術及科學術語均具有與熟習本發明所屬技術領域之技術者通常所理解含義相同的含義。通常，本文所用之命名法及實驗室程序已眾所周知且常用於此項技術中。此等程序使用習用方法，例如，彼等於此項技術及各種一般參考文獻中所提供者。當術語以單數形式提供時，本發明者亦欲涵蓋該術語之複數形式。本文所用命名法及下文所述實驗室程序係彼等眾所周知者且常用於此項技術中。

「隱形鏡片」係指可放置於佩戴者眼睛上或佩戴者眼睛內之結構。隱形鏡片可校正、改良、或改變使用者之視力，但情況未必如此。「聚矽氧水凝膠隱形鏡片」係指包括聚矽氧水凝膠材料之隱形鏡片。

「水凝膠」或「水凝膠材料」係指在完全水合時可吸收



至少10重量%之水之聚合材料。

「聚矽氧水凝膠」係指含聚矽氧水凝膠，其係藉由共聚合包括至少一種含聚矽氧乙烯型單體或大分子單體、含聚矽氧交聯劑、及/或至少一種可交聯含聚矽氧預聚物的可聚合組合物獲得。

「乙烯型單體」係指具有僅一個烯系不飽和基團之低分子量化合物。低分子量通常意指小於700道爾頓之平均分子量。

「乙烯型大分子單體」係指包括僅一個烯系不飽和基團之中等分子量及高分子量化合物。中等分子量及高分子量通常意指大於700道爾頓之平均分子量。

本文在寬廣含義上採用術語「烯系不飽和基團」或「烯系不飽和基團」且其意欲涵蓋含有至少一個 $>C=C<$ 基團之任何基團。實例性烯系不飽和基團包含但不限於(甲基)丙烯酸基 ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  及 / 或  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ )、烯丙基、乙烯基 ( $-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}_2$ )、苯乙烯基、或其他含 $C=C$ 基團。

如本文所使用，關於可聚合組合物、預聚物或材料之固化、交聯或聚合之「以光化方式」意指藉由光化輻照實施固化(例如，交聯及/或聚合)，例如，UV/可見輻照、電離輻射(例如 $\gamma$ 射線或X射線輻照)、微波輻照、及諸如此類。熱固化或光化固化方法對於熟習此項技術者而言已眾所周知。

術語「(甲基)丙烯酸胺」係指甲基丙烯酸胺及/或丙烯酸胺。

術語「(甲基)丙烯酸酯」係指甲基丙烯酸酯及/或丙烯酸酯。

本文所用之「親水性乙烯型單體」係指可發生聚合以形成水溶性或可吸收至少10重量%之水之均聚物的乙烯型單體。

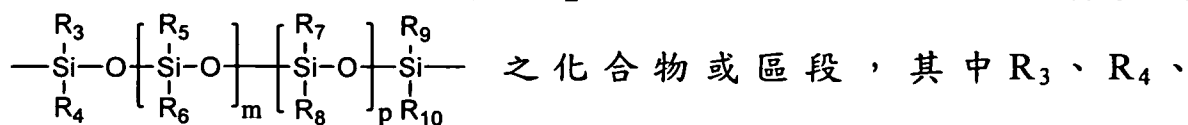
「疏水性乙烯型單體」係指可發生聚合以形成不溶於水且可吸收小於10重量%之水之均聚物的乙烯型單體。

本文所用之術語「胺基」係指官能團-NHR'，其中R'係氫或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>未經取代或經取代之直鏈或具支鏈烷基。

本文所用之術語「吡內酯基團」係指具有式 之

官能團，其中r為0或1；R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>可獨立地係具有1至14個碳原子之烷基、具有3至14個碳原子之環烷基、具有5至12個環原子之芳基、具有6至26個碳及0至3個硫、氮及/或氧原子之芳烯基，或R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>與其所連接之碳一起可形成含有4至12個環原子之碳環。

本文所用之「聚矽氧烷」係指包含至少一個二價基團



R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、及R<sub>10</sub>彼此獨立地係C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>胺基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>羥基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>醚、經C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基取代之苯基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>氟烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>氟醚、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳基、氟基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基)、-alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OR<sub>11</sub>，其中alk係C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二價基團，R<sub>11</sub>係氫或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

烷基，且  $n$  係 1 至 10 之整數； $m$  及  $p$  彼此獨立地係 0 至 350 之整數且  $(m+p)$  係 1 至 700。

「交聯劑」係指具有至少兩個烯系不飽和基團之化合物。

「交聯試劑」係指具有兩個或更多個烯系不飽和基團且分子量小於 700 道爾頓之化合物。交聯試劑可用於改良結構完整性及機械強度。所用交聯試劑之量係以相對於總聚合物之重量含量來表示，且較佳地介於約 0.05% 至約 4% 之間，且更佳地介於約 0.1% 至約 2% 之間。較佳交聯試劑之實例包含但不限於四乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯、三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、異戊四醇四甲基丙烯酸酯、雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、乙二胺二(甲基)丙烯醯胺、甘油二甲基丙烯酸酯、 $N,N'$ -亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、 $N,N'$ -伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、 $N,N'$ -二羥基伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、異氰尿酸三烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、1,3-雙(甲基丙烯醯胺基丙基)-1,1,3,3-四(三甲基甲矽烷氧基)二矽氧烷、1,3-雙( $N$ -(甲基)丙烯醯胺基丙基)-1,1,3,3-四-(三甲基甲矽烷氧基)二矽氧烷、1,3-雙(甲基丙烯醯胺基丁基)-1,1,3,3-四(三甲基甲矽烷氧基)-二矽氧烷、1,3-雙(甲基丙烯醯氧基乙基脲基丙基)-1,1,3,3-四(三甲基甲矽烷氧基)二矽氧烷、及其組合。更佳之交聯試劑係親水性交聯試劑，例如，四(乙二醇)二

丙烯酸酯、三(乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺、N,N'-伸乙基雙(甲基)丙烯酸醯胺、N,N'-二羥基伸乙基雙(甲基)丙烯酸醯胺、異氰尿酸三烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、或其組合。

本文所用之術語「流體」表示能夠如同液體一樣流動之材料。

「預聚物」係指如下起始聚合物：其含有兩個或更多個烯系不飽和基團且可以光化方式發生固化(例如，交聯或聚合)以獲得分子量遠高於起始聚合物之交聯聚合物。

「含聚矽氧預聚物」係指含有聚矽氧之預聚物。

如本文所用，聚合材料(包含單體或大分子單體材料)之「分子量」係指重量平均分子量，除非另外具體闡述或除非測試條件另外指明。

「聚合物」意指藉由聚合一種或更多種單體形成之材料。

如熟習此項技術者所理解，術語「RAFT」係指自由基加成斷裂轉移或可逆加成斷裂鏈轉移。

「RAFT試劑」係指雙硫酯化合物  $R_Z-C(=S)-S-R_L$ ，其中  $R_L$  係離去基團且具有如熟習此項技術者所理解之傳統含義； $R_Z$  係活化基團且具有如熟習此項技術者所理解之傳統含義。

關於共聚物或化合物之本文所用之術語「烯系官能化」意欲闡述一或多個烯系基團已根據偶合過程經由共聚物或

化合物之側鏈或末端反應性官能團共價附接至共聚物或化合物。

「烯系官能化乙烯型單體」係指具有一個能夠參與熟習此項技術者已知之偶合(或交聯)反應之反應性官能團的乙烯型單體。

「偶合反應」意欲闡述在存在或不存在偶合劑之情況下一對匹配官能團之間在熟習此項技術者熟知之各種反應條件下形成共價鍵或鏈接的任一反應，該等反應條件係(例如)氧化-還原條件、脫水縮合條件、加成條件、取代(或置換)條件、Diels-Alder反應條件、陽離子型交聯條件、開環條件、環氧樹脂硬化條件、及其組合。

出於闡釋性目的，下文給出在各種反應條件下一對選自較佳地由以下組成之群之匹配共反應性官能團間之偶合反應的非限制性實例：胺基(-NHR'，如上文所定義)、羥基、羧酸基團、鹵基、醯基(-COX，X=Cl、Br、或I)、酸酐基團、醛基團、吡喃基團、異氰酸酯基團、環氧基團、氮丙啶基團、硫醇基團、及醯胺基團(-CONH<sub>2</sub>)。胺基與醛基團反應形成可進一步還原之席夫鹼(Schiff base)；胺基-NHR'與醯氯或醯溴基團或酸酐基團反應形成醯胺鏈接(-CO-NR'-)；胺基-NHR'與異氰酸酯基團反應形成脲鏈接(-NR'-C(O)-NH-)；胺基-NHR'與環氧或氮丙啶基團反應形成胺鍵(C-NR')；胺基與吡喃基團反應(開環)形成鏈接(-C(O)NH-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-C(O)-NR'-)；胺基-NHR'與羧酸基團在偶合劑-碳化二亞胺(例如，1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙

基)碳化二亞胺(EDC)、N,N'-二環己基碳化二亞胺(DCC)、1-環己基-3-(2-嗎啉基乙基)碳化二亞胺、二異丙基碳化二亞胺、或其混合物)存在下反應形成醯胺鏈接；羥基與異氰酸酯反應形成胺基甲酸酯鏈接；羥基與環氧或氮丙啶反應形成醚鏈接(-O-)；羥基與醯氯或醯溴基團或與酸酐基團反應形成酯鏈接；羥基與吡內酯基團在觸媒存在下反應形成鏈接(-C(O)NH-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-C(O)-O-)；羧基與環氧基團反應形成酯鍵；硫醇基團(-SH)與異氰酸酯反應形成硫代胺基甲酸酯鏈接(-N-C(O)-S-)；硫醇基團與環氧或氮丙啶反應形成硫醚鏈接(-S-)；硫醇基團與醯氯或醯溴基團或與酸酐基團反應形成硫醇酯鏈接；硫醇基團與吡內酯基團在觸媒存在下反應形成鏈接(-C(O)NH-伸烷基-C(O)-S-)；硫醇基團與乙烯基基於硫醇-烯反應在硫醇-烯反應條件下反應形成硫醚鏈接(-S-)；且硫醇基團與丙烯醯基或甲基丙烯醯基基於Michael加成在適當反應條件下反應形成硫醚鏈接。

亦理解，可在偶合反應中使用具有兩個反應性官能團之偶合劑。舉例而言，二異氰酸酯、二醯鹵、二羧酸、二吡內酯、或二環氧化合物可用於偶合兩個羥基、兩個胺基、兩個羧基、兩個環氧基團、或其組合；二胺或二羥基化合物可用於偶合兩個異氰酸酯、兩個環氧、兩個氮丙啶、兩個羧基、兩個醯鹵、或兩個吡內酯基團、或其組合。

用於上述偶合反應之反應條件教示於教科書中且為熟習此項技術者所熟知。

本文所用之術語「部分烯系官能化聚矽氧烷」意指自莫耳當量比率為  $R_{*z}$  (亦即,  $\frac{[\text{官能化乙烯型單體}]_{e,q}}{[\text{直鏈聚矽氧烷化合物}]_{e,q}}$ ) 為約 0.95(或 95%) 或更小之烯系官能化乙烯型單體(具有一個第一反應性官能團)及官能性聚矽氧烷化合物(具有兩個或更多個第二反應性官能團)之間之烯系官能化反應獲得的產物混合物, 其中一個第一反應性官能團可與一個第二反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下根據隨後所述之已知偶合反應發生反應以形成共價鏈接。本文所用之術語「xx%之烯系官能化聚矽氧烷」意指所獲得之如下產物混合物: 烯系官能化乙烯型單體與官能性聚矽氧烷化合物之比率係「xx%」之莫耳當量比率  $R_{*z}$  (亦即, 該值為約 40% 至約 97%、較佳地約 50% 至約 95%、更佳地約 60% 至約 92%、甚至更佳地約 70% 至約 90%)。

根據一闡釋性實例, 若擬烯系官能化之官能性聚矽氧烷化合物係具有兩個末端反應性官能團之直鏈聚矽氧烷化合物且烯系官能化乙烯型單體與聚矽氧烷化合物之莫耳當量比率  $R_{*z}$  為約 80%, 則 80% 之烯系官能化聚矽氧烷係以下物質之混合物: (a) 具有兩個末端烯系不飽和基團之直鏈聚矽氧烷交聯劑、(b) 經一個烯系不飽和基團及一個第二反應性官能團封端之聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體、及 (c) 經兩個第二反應性官能團封端之未反應之直鏈聚矽氧烷化合物。可根據下式來估計 80% 之烯系官能化聚矽氧烷中組份 (a)-(c) 之百分比 (在實質上完成反應後):

$$[\text{組份 (a)}]\% = R_{*z} \times R_{*z} = 64\%$$

$$[\text{組份 (b)}] \% = 2 \times R_{\text{★}} \times (1 - R_{\text{★}}) = 32\%$$

$$[\text{組份 (c)}] \% = (1 - R_{\text{★}}) \times (1 - R_{\text{★}}) = 4\%$$

應理解，擬烯系官能化之聚矽氧烷化合物可為具有「n」(例如，3至5)個聚矽氧烷臂之星形化合物，每一聚矽氧烷臂經一個能夠參與偶合反應之反應性官能團封端。所得混合物中烯系官能化反應產物之數量為(n+1)且其百分比分別為 $(R_{\text{★}})^n$ 、 $(R_{\text{★}})^{n-1} \times (1 - R_{\text{★}}) \times n$ 、 $(R_{\text{★}})^{n-2} \times (1 - R_{\text{★}})^2 \times n$ 、...、 $(R_{\text{★}}) \times (1 - R_{\text{★}})^{n-1} \times n$ 、 $(1 - R_{\text{★}})^n$ 。

本文所用之術語「多個」係指兩個或更多個。

自由基起始劑可為光起始劑或熱起始劑。「光起始劑」係指藉由使用光來引發自由基交聯/聚合反應之化學物質。適宜光起始劑包含但不限於安息香甲基醚、二乙氧基苯乙酮、苯甲醯基氧化膦、1-羥基環己基苯基酮、Darocure®型光起始劑、及Irgacure®型光起始劑(較佳係Darocure® 1173、及Irgacure® 2959)。苯甲醯基氧化膦起始劑之實例包含2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦(TPO)、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丙基苯基氧化膦、及雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丁基苯基氧化膦。可納入(例如)大分子單體中或可用作特定單體之反應性光起始劑亦係適宜的。反應性光起始劑之實例係彼等揭示於EP 632 329中者，其全部內容以引用方式併入本文中。然後可藉由光化輻射(例如具有適宜波長之光，特定而言係UV光)來觸發聚合。因此，若適宜，則可藉由添加適宜光敏劑來控制光譜要求。



「熱起始劑」係指藉由使用熱能來引發自由基交聯/聚合反應之化學物質。適宜熱起始劑之實例包含但不限於2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、過氧化物(例如過氧化苯甲醯)、及諸如此類。較佳地，熱起始劑係2,2'-偶氮雙(異丁腈)(AIBN)。

「可聚合UV吸收劑」係指包括烯系不飽和基團及UV吸收部分或潛在UV吸收部分之化合物。

「UV吸收部分」係指可吸收或篩選介於200 nm至400 nm之間之UV輻射的有機官能團，如熟習此項技術者所理解。

「可聚合潛在UV吸收劑」係指包括烯系不飽和基團及UV吸收部分之化合物，該UV吸收部分已經不穩定性官能團保護從而其在200 nm至400 nm波長區域中之UV輻射吸收係數為未經不穩定性官能團保護之UV吸收部分之彼等UV輻射吸收係數的約50%或更小、較佳地70%或更小、更佳地約90%或更小。

術語「不穩定性官能團」意指可自來自藉由不穩定性官能團保護之另一官能團去除(解離)之保護性官能團。

「光化輻射之空間限制」係指如下作用或過程：呈射線形式之能量輻射由(例如)遮罩或螢幕或其組合引導以空間約束方式照射至具有良好界定周邊邊界之區域。藉由使用遮罩或螢幕來獲得UV/可見光輻射之空間限制，該遮罩或螢幕具有透輻射(例如，UV/可見光)區域、環繞透輻射區

域之不透輻射(例如, UV/可見光)區域、及投影輪廓(其係不透輻射區域及透輻射區域之間之邊界), 如美國專利第6,800,225號之圖式(圖1-11)、及第6,627,124號(圖1-9)、第7,384,590號(圖1-6)、及第7,387,759號(圖1-6)中所示意性闡釋, 其全部內容皆以引用方式併入本文中。遮罩或螢幕容許在空間上投影具有藉由遮罩或螢幕之投影輪廓界定之橫截面輪廓的輻射(例如, UV/可見光輻射)光束。輻射(例如, UV/可見光輻射)之投影光束限制了照射於位於模具第一模製表面至第二模製表面之投影光束路徑上形成鏡片之材料的輻射(例如, UV/可見光輻射)。所得隱形鏡片包括藉由第一模製表面界定之前表面、藉由第二模製表面界定之相對後表面、及藉由投影UV/可見光光束之投影輪廓(亦即, 輻射之空間限制)界定之鏡片邊緣。用於交聯之輻射係輻射能, 尤其係UV/可見光輻射、 $\gamma$ 輻射、電子輻射或熱輻射, 該輻射能較佳地呈實質上平行光束之形式以在一方面達成良好約束且另一方面有效使用能量。

在習用澆鑄模製過程中, 彼此壓製模具之第一及第二模製表面以形成界定所得隱形鏡片之邊緣的周向接觸線。因模製表面之緊密接觸可損害模製表面之光學品質, 故模具不可再使用。與之相比, 在Lightstream Technology™中, 所得隱形鏡片之邊緣並不由模具之模製表面的接觸界定, 而是由輻射之空間限制界定。在模具之模製表面之間並無任何接觸之情形下, 模具可重複使用以產生具有高重現性之高品質隱形鏡片。

關於兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物或預聚物之術語「懸掛聚矽氧烷鏈」意欲闡述該共聚物或預聚物包括直鏈聚矽氧烷鏈，該等直鏈聚矽氧烷鏈各自包括一或多個聚矽氧烷區段且在聚矽氧烷鏈中兩個末端之一者處經由一個單一共價鏈接連接至該共聚物或預聚物之主鏈。

「染料」意指可溶於形成鏡片之流體材料中且用於賦予顏色之物質。染料通常為半透明且吸收光但不散射光。

「顏料」意指懸浮於形成鏡片之不可溶性組合物中之粉末狀物質(顆粒)。

本文所用之「表面改良」或「表面處理」意指在形成物件之前或之後物件已在表面處理過程(或表面改良過程)中進行處理，其中(1)將塗層施加至物件表面，(2)化學物質被吸附至物件表面，(3)物件表面上之化學基團之化學性質(例如，靜電荷)發生改變，或(4)物件之表面性質另外有所改良。實例性表面處理方法包含但不限於藉由能量(例如，電漿、靜電荷、輻照、或其他能量來源)實施之表面處理、化學處理、將親水性乙烯型單體或大分子單體接枝於物件表面上、美國專利第6,719,929號(其全部內容以引用方式併入本文中)中所揭示之模具轉移塗覆過程、美國專利第6,367,929號及第6,822,016號(其全部內容以引用方式併入本文中)中提出之將潤濕劑納入用於製造隱形鏡片之鏡片調配物中、美國專利申請案第60/811,949號(其全部內容以引用方式併入本文中)中所揭示之強化模具轉移塗覆、及親水性塗覆(包含將一或多種親水性聚合物之一或

多個層共價附接或物理沈積於隱形鏡片之表面上)。

關於聚矽氧水凝膠材料或軟隱形鏡片之「固化後表面處理」意指在模具中形成(固化)水凝膠材料或軟隱形鏡片後實施的表面處理過程。

關於聚矽氧水凝膠材料或隱形鏡片之「親水性表面」意指聚矽氧水凝膠材料或隱形鏡片具有特徵在於平均水接觸角為約90度或更小、較佳地約80度或更小、更佳地約70度或更小、更佳地約60度或更小的表面親水性。

「平均接觸角」係指藉由取至少3個個別隱形鏡片之量測值之平均值獲得的水接觸角(藉由固著液滴法(Sessile Drop)量測之角度)。

本文所用之「抗微生物劑」係指能夠降低或消除或抑制微生物之生長之化學物質，例如業內已知之術語。抗微生物劑之較佳實例包含但不限於銀鹽、銀錯合物、銀奈米顆粒、含有銀之沸石、及諸如此類。

「銀奈米顆粒」係指基本上由銀金屬構成且尺寸小於1微米之顆粒。

材料之固有「氧滲透性」Dk係氧通過材料之速率。根據本發明，關於隱形鏡片之術語「氧滲透性(Dk)」意指使用在根據已知方法量測之面積上具有平均厚度之試樣(膜或鏡片)量測的表觀氧滲透性。氧滲透性通常以barrer為單位表示，其中「barrer」定義為 $[(\text{cm}^3 \text{ 氧})(\text{mm})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-10}$ 。

鏡片或材料之「氧透過率」Dk/t係氧通過在所量測面積

內平均厚度為  $t$  [以 mm 為單位] 之特定鏡片或材料之速率。氧透過率通常以 barrer/mm 為單位表示，其中「barrer/mm」定義為  $[(\text{cm}^3 \text{ 氧}) / (\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-9}$ 。

透過鏡片之「離子滲透性」與 Ionoflux 擴散係數相關。Ionoflux 擴散係數  $D$  (以  $[\text{mm}^2/\text{min}]$  為單位) 係藉由應用如下 Fick 定律來確定：

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

其中  $n'$  = 離子輸送速率  $[\text{mol}/\text{min}]$ ； $A$  = 所暴露鏡片之面積  $[\text{mm}^2]$ ； $dc$  = 濃度差  $[\text{mol}/\text{L}]$ ； $dx$  = 鏡片之厚度  $[\text{mm}]$ 。

一般而言，本發明係關於本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物種類、製造本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之方法、自本發明預聚物製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法、及自本發明預聚物製得之聚矽氧水凝膠隱形鏡片。

在第一態樣中，本發明提供適於根據 Lightstream Technology™ 製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。本發明之聚矽氧烷預聚物包括 (1) 約 5 重量% 至約 75 重量%、較佳地約 10 重量% 至約 65 重量%、更佳地約 15 重量% 至約 55 重量%、甚至更佳地約 20 重量% 至約 45 重量% 之衍生自至少一種親水性乙烯型單體的親水性單體單元，(2) 約 1 重量% 至約 85 重量%、較佳地約 2.5 重量% 至約 75 重量%、更佳地約 5 重量% 至約 65 重量% 之聚矽氧烷交聯單元，其衍生自具有兩個或更多個末端烯系不飽和基團之至少一種聚矽氧烷交聯劑，(3) 約 2 重量% 至約 48 重量%、較佳地約 3 重量% 至約 38 重量%、更佳地約 4 重量% 至約

28重量%之各自經烯系不飽和基團封端的懸掛聚矽氧烷鏈，及(4)約0.25重量%至約5重量%、較佳地約0.5重量%至約4重量%、更佳地約0.75重量%至約3重量%、甚至更佳地約1重量%至約2重量%之衍生自除RAFT試劑外之鏈轉移劑的鏈轉移單元。

根據本發明，兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物在室溫下可溶於溶劑或兩種或更多種溶劑之混合物中，從而可獲得含有約5重量%至約90重量%之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之鏡片形成組合物。

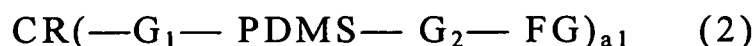
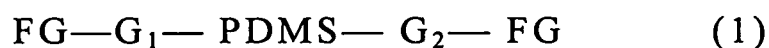
適宜溶劑之實例包含但不限於水、四氫呋喃、三丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、乙二醇正丁基醚、酮(例如，丙酮、甲基乙基酮等)、二乙二醇正丁基醚、二乙二醇甲基醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚、二丙二醇二甲基醚、聚乙二醇、聚丙二醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸異丙酯、二氯甲烷、2-丁醇、1-丙醇、2-丙醇、薄荷醇、環己醇、環戊醇及外-降冰片醇、2-戊醇、3-戊醇、2-己醇、3-己醇、3-甲基-2-丁醇、2-庚醇、2-辛醇、2-壬醇、2-癸醇、3-辛醇、降冰片醇、第三-丁醇、第三-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、1-甲基環己醇、2-甲基-2-己醇、3,7-二甲基-3-辛醇、1-氯-2-甲基-2-丙醇、2-

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

本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物係藉由以下方式來獲得：(i)聚合可聚合組合物以獲得兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物，其中該可聚合組合物包括(a)部分烯系官能化聚矽氧烷，其中該部分烯系官能化聚矽氧烷係藉由使具有第一反應性官能團之第一烯系官能化乙烯型單體與具有兩個或更多個第二反應性官能團之官能性聚矽氧烷化合物以約40%至約95%、較佳地約50%至約95%、更佳地約60%至約92%、甚至更佳地約70%至約90%之莫耳當量比率 $R_{1:2}$ (烯系官能化乙烯型單體與官能性聚矽氧烷化合物)進行反應獲得的反應產物混合物，其中每一第一反應性官能團與一個第二反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應

形成共價鍵或鏈接，其中該反應產物混合物包括至少一種具有至少兩個烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑及至少一種具有至少一個第二反應性官能團及至少一個烯系不飽和基團之聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體；(b)至少一種親水性乙烯型單體；(c)視需要但較佳地疏水性乙烯型單體，更佳地係龐大疏水性乙烯型單體(亦即，具有龐大取代基團者)；(d)除RAFT試劑外之鏈轉移劑，其中該鏈轉移劑視需要但較佳地包含第三反應性官能團；及(e)自由基起始劑(光起始劑或熱起始劑，較佳係熱起始劑)；及(ii)藉由與具有第四反應性官能團(其與一個第二或第三反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接)之第二烯系官能化乙烯型單體反應來烯系官能化該兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物，由此形成兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。

較佳地，可聚合組合物中之官能性聚矽氧烷化合物藉由式(1)或(2)來定義



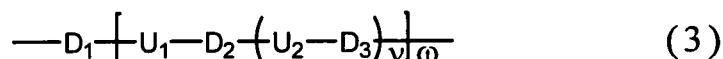
其中

$G_1$ 及 $G_2$ 彼此獨立地係直接鍵、直鏈或具支鏈 $C_1$ - $C_{10}$ 伸烷基二價基團、二價基團  $\text{—(alk'—O)}_q\text{—alk—}$ ，其中 $q$ 為1至5之整數且 $\text{alk}$ 及 $\text{alk'}$ 彼此獨立地係 $C_1$ - $C_6$ 伸烷基二價基團、或二價基團  $\text{—R}'_1\text{—X}_1\text{—E—X}_2\text{—R}'_2\text{—}$ ，其中 $R'_1$ 及 $R'_2$ 彼此獨立地係直接鍵、直鏈或具支鏈 $C_1$ - $C_{10}$ 伸烷基二價基團或如上文所定義

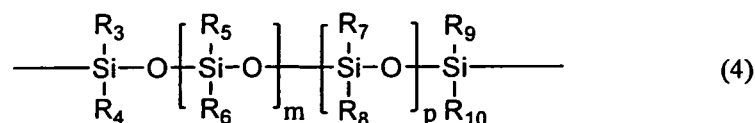


之二價基團  $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{alk}-$ ， $X_1$ 及 $X_2$ 彼此獨立地係選自由以下組成之群之鏈接： $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{C}(\text{O})(\text{R}')-\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})(\text{R}')-\text{N}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、及 $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$ ，其中 $\text{R}'$ 係 $\text{H}$ 或 $\text{C}_1-\text{C}_8$ 烷基， $\text{E}$ 係烷基二價基團、環烷基二價基團、烷基環烷基二價基團、烷基芳基二價基團、或芳基二價基團(具有最多40個碳原子且可在主鏈中具有醚、硫、或胺鏈接)；

PDMS係式(3)之聚矽氧烷二價基團



其中 $v$ 為0或1， $\omega$ 為0至5之整數， $\text{U}_1$ 及 $\text{U}_2$ 彼此獨立地代表如上文所定義之二價基團 $-\text{R}'_1-\text{X}_1-\text{E}-\text{X}_2-\text{R}'_2-$ 或如上文所定義之二價基團 $-(\text{alk}'-\text{O})_q\text{alk}-$ ， $\text{D}_1$ 、 $\text{D}_2$ 及 $\text{D}_3$ 彼此獨立地係選自由以下組成之群之二價基團： $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_t-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (其中 $t$ 為3至40之整數)、 $-\text{CF}_2-(\text{OCF}_2)_a-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_b-\text{OCF}_2-$ (其中 $a$ 及 $b$ 彼此獨立地為0至10之整數，前提係 $a+b$ 係10至30範圍內之數值)、及式(4)之二價基團



其中 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、及 $\text{R}_{10}$ 彼此獨立地係 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 胺基烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 羥基烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 醚、經 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基-或 $\text{C}_1-\text{C}_4$ -烷氧基取代之苯基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 氟烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 氟醚、 $\text{C}_6-\text{C}_{18}$ 芳基、氟基( $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ -烷基)、 $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OR}_{11}$ ，其中 $\text{alk}$ 係 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 伸烷基二價基團， $\text{R}_{11}$

係氫或  $C_1-C_6$  烷基，且  $n$  為 1 至 10 之整數； $m$  及  $p$  彼此獨立地為 0 至 350 之整數且  $(m+p)$  為 1 至 700，前提係  $D_1$ 、 $D_2$  及  $D_3$  中之至少一者由式(3)代表；

CR 係具有  $a_1$  化合價之多價有機基團；

$a_1$  為整數 3、4 或 5；且

FG 選自由以下組成之群：胺基(如上文所定義之  $-NHR'$ )、羥基、羧酸基團、鹵基團 ( $-COX$ ， $X=Cl$ 、 $Br$ 、或  $I$ )、酸酐基團、醛基團、吡內酯基團、異氰酸酯基團、環氧基團、氮丙啶基團、硫醇 ( $-SH$ )、及醯胺基團 ( $-CONH_2$ )。

較佳地，在式(1)或(2)中，PDMS 係式(3)之聚矽氧烷二價基團，其中： $v$  為 0 或 1、較佳係 1， $\omega$  為 0 至 3 之整數、較佳係 1， $U_1$  及  $U_2$  如上文所定義， $D_1$ 、 $D_2$  及  $D_3$  彼此獨立地係式(4)之二價基團，其中  $R_3$  至  $R_{10}$  彼此獨立地係甲基、氫 ( $C_1-C_{18}$ -烷基)、及/或  $-alk-(OCH_2CH_2)_n-OR_{11}$ ，其中  $alk$  係  $C_1-C_6$ -伸烷基二價基團且  $R_{11}$  係  $C_1-C_6$  烷基，且  $n$  為 1 至 10 之整數， $m$  及  $p$  彼此獨立地為 1 至 698 之整數且  $(m+p)$  為 2 至 700。

各種二官能基團(反應性)封端之聚矽氧烷(亦即，具有式(4)之僅一個聚矽氧烷區段)可自商業供應商(例如，自 Gelest 公司或 Fluorochem)獲得。另外，熟習此項技術者習知如何根據業內已知及闡述於 *Journal of Polymer Science-Chemistry*, 33, 1773 (1995)(其全部內容以引用方式併入本文中)中之程序來製備該等二官能基團封端之聚矽氧烷。

若式(1)之官能性聚矽氧烷化合物係官能性鏈延伸聚矽氧烷化合物(亦即具有式(4)之 2 至 5 個聚矽氧烷區段)，則該

等官能性鏈延伸聚矽氧烷化合物可藉由使具有式(4)之僅一個聚矽氧烷區段及兩個第三反應性官能團之二官能團(反應性)封端之聚矽氧烷化合物與具有兩個第四反應性官能團的偶合劑進行反應來製得，其中該等第三及第四反應性官能團彼此不同但彼此反應且選自由以下組成之群：胺基(如上文所定義之-NHR')、羥基、硫醇基團、羧酸基團、醯鹵基團(-COX，X=Cl、Br、或I)、酸酐基團、醛基團、吡內酯基團、異氰酸酯基團、環氧基團、氮丙啶基團、硫醇(-SH)、及醯胺基團(-CONH<sub>2</sub>)。具有兩個第四反應性官能團之偶合劑可為二異氰酸酯、二醯鹵、二羧酸化合物、二醯鹵化合物、二吡內酯化合物、二環氧化合物、二胺、或二醇。熟習此項技術者熟知選擇偶合反應(例如，在上文本申請案中闡述之任一者)及其條件以製備官能性鏈延伸聚矽氧烷化合物。

任一適宜C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>二異氰酸酯皆可用於本發明中。較佳二異氰酸酯之實例包含但不限於異佛爾酮二異氰酸酯、六甲基-1,6-二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、對-伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基4,4'-二苯基二異氰酸酯、1,3-雙-(4,4'-異氰酸基甲基)環己烷、環己烷二異氰酸酯、及其組合。

任一適宜二胺皆可用於本發明中。有機二胺可為直鏈或具支鏈C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>脂肪族二胺、C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>環脂族或脂肪族-環脂族二胺、或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>芳族或烷基-芳族二胺。較佳之有機二胺係

N,N'-雙(羥乙基)乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、乙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、丙烷-1,3-二胺、丁烷-1,4-二胺、戊烷-1,5-二胺、六亞甲基二胺、及異佛爾酮二胺。

任一適宜二醯鹵皆可用於本發明中。較佳二醯鹵之實例包含但不限於富馬醯鹵、辛二醯鹵、琥珀醯鹵(succinyl chloride)、鄰苯二甲醯鹵、間苯二甲醯鹵、對苯二甲醯鹵、癸二醯鹵、己二醯基鹵、三甲基己二醯基鹵、壬二醯鹵、十二烷二醯鹵、琥珀醯鹵(succinic chloride)、戊二醯鹵、草醯鹵、及二聚醯鹵。

任一適宜二環氧化合物皆可用於本發明中。較佳二環氧化合物之實例係新戊二醇二縮水甘油基醚、1,4-丁二醇二縮水甘油基醚、1,6-己二醇二縮水甘油基醚、甘油二縮水甘油基醚、乙二醇二縮水甘油基醚、二乙二醇二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、丙二醇二縮水甘油基醚、及二丙二醇二縮水甘油基醚。該等二環氧化合物市面有售(例如，彼等來自Nagase ChemteX公司之DENACOL系列二環氧化合物)。

任一適宜C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>二醇(亦即，具有兩個羥基之化合物)皆可用於本發明中。較佳二醇之實例包含但不限於乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、各種戊二醇、各種己二醇、及各種環己二醇。

任一適宜C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>二羧酸化合物皆可用於本發明中。較佳

二羧酸化合物之實例包含但不限於直鏈或具支鏈 $C_3$ - $C_{24}$ 脂肪族二羧酸、 $C_5$ - $C_{24}$ 環脂族或脂肪族-環脂族二羧酸、 $C_6$ - $C_{24}$ 芳族或芳脂族二羧酸、或含有胺基或亞醯胺基或N-雜環之二羧酸。適宜脂肪族二羧酸之實例係：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二甲基丙二酸、十八烷基琥珀酸、三甲基己二酸、及二聚酸(諸如油酸等不飽和脂肪族羧酸之二聚化產物)。適宜環脂族二羧酸之實例係：1,3-環丁烷二甲酸、1,3-環戊烷二甲酸、1,3-及1,4環己烷二甲酸、1,3-及1,4二羧基甲基環己烷、4,4'-二環己基二甲酸。適宜芳族二羧酸之實例：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、1,3-、1,4-、2,6-或2,7萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、4,4'-二苯基碓-二甲酸、1,1,3-三甲基-5-羧基-3-(對-羧基苯基)-節滿、4,4'-二苯基醚-二甲酸、雙-對-(羧基苯基)-甲烷。

任一適宜 $C_{10}$ - $C_{24}$ 二吡內酯化合物皆可用於本發明中。該等二吡內酯化合物之實例係彼等闡述於美國專利第4,485,236號(其全部內容以引用方式併入本文中)中者。

任一適宜二硫醇皆可用於本發明中。該等二硫醇之實例包含但不限於 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基二硫醇(例如，乙基二硫醇、丙基二硫醇、丁基二硫醇、五亞甲基二硫醇、六亞甲基二硫醇、七亞甲基二硫醇、八亞甲基二硫醇、九亞甲基二硫醇、十亞甲基二硫醇、或其組合)、乙基環己基二硫醇、二戊烯二硫醇、苯二硫醇、甲基取代之苯二硫醇、苯二甲

硫醇、乙二醇二巰基乙酸酯、乙醚二硫醇(乙二醇二硫醇)、三乙二醇二硫醇、四乙二醇二硫醇、二巰丙醇、二巰基丙醇、二巰基丁醇、二巰基戊醇、二巰基丙酸、二氫硫辛酸、二硫蘇糖醇、二巰基琥珀酸、及其組合。

在式(2)中，CR係官能性多臂星形聚矽氧烷之核心且衍生自分支劑，該分支劑亦即係具有3至5、較佳地3個第五反應性官能團之化合物，該等第五反應性官能團可參與任一已知偶合反應且選自由以下組成之群：胺基團、羥基、羧酸基團、異氰酸酯基團、硫醇基團、(甲基)丙烯醯基、乙烯基(亦即，其中每一碳-碳雙鍵並不直接連接至羰基或氧或氮原子)、醯鹵基團、環氧基團、及其組合。較佳分支劑之實例包含但不限於甘油、二甘油、三甘油、阿糖醇、1,1,1-叁羥甲基乙烷、1,1,1-叁羥甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、赤蘚醇、異戊四醇、二伸乙基三胺、N-2'-胺基乙基-1,3-伸丙基二胺、N,N-雙(3-胺基丙基)-胺、N,N-雙(6-胺基己基)胺、三伸乙基四胺、六亞甲基二異氰酸酯之異氰酸酯三聚體、2,4,6-甲苯三異氰酸酯、p,p',p''-三苯基甲烷三異氰酸酯、及異佛爾酮二異氰酸酯之三官能三聚體(異氰酸酯)、均苯三甲醯氯、環己烷-1,3,5-三羰基氯、三聚體醯氯、三縮水甘油基異氰酸酯(TGIC)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、異戊四醇四甲基丙烯酸酯、異氰尿酸三烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、烏頭酸、檸檬酸、1,3,5-環己烷三甲酸、1,3,5-三甲基-1,3,5-環己烷三甲酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-戊烷三

硫醇。

熟習此項技術者熟知如何根據任一已知偶合反應來製備式(2)之官能性多臂星形聚矽氧烷。舉例而言，式(2)之聚矽氧烷可如下所述來製備：根據任一已知偶合反應(包含彼等在上文闡述者)，使分支劑與過量莫耳當量之二官能化聚二矽氧烷反應以形成具有三個或四個臂之官能性多臂星形聚二矽氧烷，每一臂皆具有用於進一步反應之末端反應性官能團。若每一臂皆包括一個以上之聚矽氧烷區段，則上文製得之官能性鏈延伸聚矽氧烷可用於與分支劑進行反應。

根據本發明，任一適宜烯系官能化乙烯型單體皆可用於本發明中以製備部分烯系官能化聚矽氧烷及/或用以製備本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。應理解，第二烯系官能化乙烯型單體可與第一烯系官能化乙烯型單體不同但較佳地相同(用於製備部分烯系官能化聚矽氧烷)。烯系官能化乙烯型單體之實例包含但不限於(甲基)丙烯酸 $C_2$ 至 $C_6$ 羥基烷基酯、 $C_2$ 至 $C_6$ 羥基烷基(甲基)丙烯醯胺、烯丙醇、烯丙胺、(甲基)丙烯酸胺基- $C_2$ - $C_6$ 烷基酯、(甲基)丙烯酸 $C_1$ - $C_6$ 烷基胺基- $C_2$ - $C_6$ 烷基酯、乙烯基胺、胺基- $C_2$ - $C_6$ 烷基(甲基)丙烯醯胺、 $C_1$ - $C_6$ 烷基胺基- $C_2$ - $C_6$ 烷基(甲基)丙烯醯胺、丙烯酸、 $C_1$ - $C_4$ 烷基丙烯酸(例如，甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸)、N-[叁(羥甲基)-甲基]丙烯醯胺、N,N-2-丙烯醯胺基乙醇酸、 $\beta$ 甲基-丙烯酸(巴豆酸)、 $\alpha$ -苯基丙烯酸、 $\beta$ -丙烯醯氧基丙酸、山梨酸、

白芷酸、肉桂酸、1-羧基-4-苯基丁二烯-1,3、衣康酸、檸檬康酸、中康酸、戊烯二酸、烏頭酸、馬來酸、富馬酸、(甲基)丙烯酸氮丙啶基C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(1-氮丙啶基)丙酯、(甲基)丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸6-(1-氮丙啶基)己酯、或(甲基)丙烯酸8-(1-氮丙啶基)辛酯)、(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、乙烯基縮水甘油基醚、烯丙基縮水甘油基醚、(甲基)丙烯酸鹵化物基團(-COX, X=Cl、Br、或I)、(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>異氰酸基烷基酯、含有吡內酯之乙烯型單體(例如,2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-十二烷基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-四亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-壬基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苜基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、及2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-6-酮,其中2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(VDMO)及2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(IPDMO)係較佳之含有吡內酯之乙烯型單體)、及其組合。



較佳地，第一烯系官能化乙烯型單體之第一反應性官能團、第二烯系官能化乙烯型單體之第四反應性官能團、官能性聚矽氧烷化合物之第二反應性官能團、及鏈轉移劑之第三反應性官能團彼此獨立地選自由以下組成之群：胺基(如上文所定義之-NHR')、羥基、羧酸基團、鹵基團(-COX, X=Cl、Br、或I)、酸酐基團、醛基團、吡內酯基團、異氰酸酯基團、環氧基團、氮丙啶基團、醯胺基團(-CONH<sub>2</sub>)、及其組合，更佳地其選自由以下組成之群：胺基(如上文所定義之-NHR')、羥基、羧酸基團、鹵基團(-COX, X=Cl、Br、或I)、吡內酯基團、異氰酸酯基團、環氧基團、氮丙啶基團、及其組合，前提係一個第一或第四反應性官能團可與一個第二或第三反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接。

應理解，部分烯系官能化聚矽氧烷包括至少一種具有至少一個烯系不飽和基團及至少一個反應性官能團之聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體。具有至少一個反應性官能團之該聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體使得形成各自經兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物中之一個反應性官能團封端的懸掛聚矽氧烷鏈，且最終形成各自經本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物中之一個烯系不飽和基團封端的懸掛聚矽氧烷鏈。若聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體具有兩個或更多個烯系不飽和基團及至少一個反應性官能團，則其亦可用作聚矽氧烷交聯劑。

較佳地，用於製備部分烯系官能化聚矽氧烷之官能性聚

矽氧烷由式(1)代表。更佳地，使烯系官能化乙烯型單體與式(1)之官能性聚矽氧烷化合物以70%至約90%之莫耳當量反應以獲得部分烯系官能化聚矽氧烷。

根據本發明之此態樣，任一適宜親水性乙烯型單體皆可用於製備本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。適宜親水性乙烯型單體係(此並非窮盡性列表)羥基取代之(甲基)丙烯酸 $C_1$ - $C_6$ 烷基酯、羥基取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基(甲基)丙烯醯胺、羥基取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基乙烯基醚、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基(甲基)丙烯醯胺、二( $C_1$ - $C_6$ 烷基)(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、2-乙烯基噁唑啉、2-乙烯基-4,4'-二烷基噁唑啉-5-酮、2-及4-乙烯基吡啉、具有總共3至6個碳原子之烯系不飽和羧酸、胺基取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基-(其中術語「胺基」亦包含四級銨)、單( $C_1$ - $C_6$ 烷基胺基)( $C_1$ - $C_6$ 烷基)及二( $C_1$ - $C_6$ 烷基胺基)( $C_1$ - $C_6$ 烷基)(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺、烯丙醇、乙烯基胺、N-乙烯基 $C_1$ - $C_6$ 烷基醯胺、N-乙烯基-N- $C_1$ - $C_6$ 烷基醯胺、及其組合。

較佳親水性乙烯型單體之實例係N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺(DMMA)、2-丙烯醯胺基乙醇、3-丙烯醯基胺基-1-丙醇、N-羥乙基丙烯醯胺、N-[叁(羥甲基)甲基]-丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正-丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正-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、1-正-丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-第三丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、甲基丙烯酸2-羥乙基酯(HEMA)、丙烯酸2-羥乙基酯(HEA)、丙烯酸羥丙基酯、甲基丙烯酸羥丙基酯(HPMA)、三甲基銨甲基丙烯酸2-羥丙基酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸胺基丙基酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、甘油甲基丙烯酸酯(GMA)、N-乙基-2-吡咯啉酮(NVP)烯丙醇、乙基吡啶、重量平均分子量為至多1500之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸、N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺、N-乙基異丙醯胺、N-乙基-N-甲基乙醯胺、N-乙基己內醯胺、及其混合物。在彼等較佳親水性乙烯型單體中，彼等不含任一反應性官能團者尤佳地用於納入可聚合組合物中以製備兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物。

根據本發明之此態樣，任一適宜疏水性乙烯型單體皆可用於製備本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。較佳疏水性乙烯型單體之實例包含(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙基酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸第二-丁基酯、(甲基)丙烯酸異丁基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸環己基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、苯乙烯、氯丁二烯、氯乙炔、偏二氯乙炔、丙烯腈、1-丁烯、丁二烯、甲基丙烯腈、乙炔基甲苯、乙炔基乙基醚、甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫代-

羧基-胺基乙酯、甲基丙烯酸異茨基酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟-異丙基酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、含聚矽氧乙烯型單體、及其混合物。最佳地，可聚合組合物包括龐大疏水性乙烯型單體。較佳之龐大疏水性乙烯型單體包含但不限於N-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基丙基甲矽烷基氧基)-甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基苯基甲矽烷基氧基)-甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基乙基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙

基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、3-甲基丙烯醯氧基丙基五甲基二矽氧烷、甲基丙烯酸叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙酯(TRIS)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基叁(三甲基甲矽烷基氧基)矽烷基、3-甲基丙烯醯氧基-2-(2-羥基乙氧基)-丙氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基、N-2-甲基丙烯醯氧基乙基-O-(甲基-雙-三甲基甲矽烷基氧基-3-丙基)甲矽烷基胺基甲酸酯、碳酸3-(三甲基甲矽烷基)丙基乙基酯、3-(乙基氧基羰基硫基)丙基-叁(三甲基-甲矽烷基氧基)矽烷基、胺基甲酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基乙基酯、胺基甲酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基烯丙基酯、碳酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基乙基酯、碳酸第三丁基二甲基-甲矽烷基氧基乙基乙基酯、碳酸三甲基甲矽烷基乙基乙基酯、碳酸三甲基甲矽烷基甲基乙基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸環己基酯、甲基丙烯酸異茨基酯、含聚矽氧烷乙烯型單體(具有3至8個矽原子)、及其組合。

據信，在聚矽氧烷預聚物中存在該龐大疏水性乙烯型單體可能最小化或消除在製造期間於鏡片(自包括聚矽氧烷預聚物之鏡片形成組合物製得)中自處理產生之光學缺陷(永久性變形)。該變形或光學缺陷係指在人工摺疊鏡片後藉由隱形鏡片光學品質分析儀(CLOQA)在鏡片上觀察到之

永久性摺疊標記物，如共同待決之美國專利申請案第12/456,364號(其全部內容以引用方式併入本文中)之實例1中所述。據信，在存在龐大疏水性乙烯型單體時，所得鏡片展現消除光學缺陷之「癒合」效應(亦即，摺疊標記物變為暫時性且可在短時期(例如，約15分鐘或更短)後消失)。

根據本發明，鏈轉移劑可包括一或多個硫醇基團，例如兩個或最佳地一個硫醇基團。若鏈轉移劑除硫醇基團外亦包括反應性官能團(例如，羥基、胺基、或羧酸基團)，則該鏈轉移劑可用於提供隨後使烯系不飽和基團加成之功能性。適宜鏈轉移劑包含具有另一反應性官能團(例如，羥基、胺基、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基胺基、羧基或其適宜衍生物)之有機一級硫醇(thiol或mercaptan)。較佳鏈轉移劑係具有2至約24個碳原子且具有選自胺基、羥基及羧基之另一反應性官能團的環脂族或較佳地脂肪族硫醇；因此，較佳鏈轉移劑係脂肪族巯基羧酸、羥基硫醇或胺基硫醇。較佳鏈轉移劑之實例係2-巯基乙醇、2-胺基乙硫醇(半胱胺)、2-巯基丙酸、硫代乙醇酸、硫代乳酸、乙二硫醇、丙二硫醇、及其組合。在胺或羧酸之情形下，鏈轉移劑可呈游離胺或酸之形式，或較佳地呈其適宜鹽之形式，例如鹽酸鹽(在胺之情形下)或鈉、鉀或胺鹽(在酸之情形下)。

在一較佳實施例中，可聚合組合物包括第一親水性乙烯型單體(不含能夠參與同第二烯系官能化乙烯型單體之偶合反應之任一反應性官能團)及第二親水性乙烯型單體(具有能夠參與同第二烯系官能化乙烯型單體之偶合反應之反

應性官能團)，其中該等第一及第二親水性乙烯型單體以約5:1至約30:1之比率存在於可聚合組合物中。該第一親水性乙烯型單體較佳地選自由以下組成之群：N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正-丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正-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、1-正-丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-第三丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、及其混合物；且該第二親水性乙烯型單體較佳地選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸經羥基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯、經羥基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸經胺基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯、經胺基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基(甲基)丙烯醯胺、烯丙醇、烯丙胺、及其混合物。

在另一較佳實施例中，用於製備本發明兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物係藉由聚合包括以下之可聚合組合物來獲得：(a)約10重量%至約94重量%、較佳地約20重量%至約80重量%、更佳地約40重量%至約65重量%之部分(40重量%至約95重量%、較佳地約50

重量%至約95重量%、更佳地約60重量%至約92重量%、甚至更佳地約70重量%至約90重量%)烯系官能化聚矽氧烷(亦即,部分-烯系官能化聚矽氧烷);(b)約5重量%至約75重量%、較佳地約10重量%至約65重量%、更佳地約15重量%至約55重量%、甚至更佳地約20重量%至約45重量%之至少一種親水性乙烯型單體;(c)0至約55重量%、較佳地約5重量%至約45重量%、更佳地約10重量%至約40重量%、甚至更佳地約15重量%至約30重量%之龐大疏水性乙烯型單體;(d)約0.25重量%至約5重量%、較佳地約0.5重量%至約4重量%、更佳地約0.75重量%至約3重量%、甚至更佳地約1重量%至約2重量%之除RAFT試劑外之鏈轉移劑,其中該鏈轉移劑視需要但較佳地包含反應性官能團;(e)0至5重量%、較佳地約0.2重量%至4重量%、更佳地約0.3重量%至約2.5重量%、甚至更佳地約0.5重量%至約1.8重量%之可聚合UV吸收化合物;及(f)約0.1重量%至約5重量%、較佳地約0.2重量%至約4重量%、更佳地約0.3重量%至約3重量%、甚至更佳地約0.4重量%至約1.5重量%之自由基起始劑(光起始劑或熱起始劑,較佳係熱起始劑)。上述組份之重量百分比係相對於所有可聚合組份(可包含本文未列示之額外可聚合組份)之組合重量。

較佳之可聚合UV吸收劑包含但不限於2-(2-羥基-5-乙烯基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-5-丙烯醯氧基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-3-甲基丙烯醯胺基甲基-5-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺基苯基)-5-氣



苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯胺基苯基)-5-甲氧基  
苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基丙基-3'-第三丁  
基-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基乙  
基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基丙基苯  
基)苯并三唑、2-羥基-4-丙烯醯氧基烷氧基二苯甲酮、2-  
羥基-4-甲基丙烯醯氧基烷氧基二苯甲酮、烯丙基-2-羥基  
二苯甲酮、2-羥基-4-甲基丙烯醯氧基二苯甲酮。可聚合  
UV吸收劑通常以足以產生隱形鏡片之量存在於用於製備  
聚矽氧烷共聚物(其繼而發生烯系官能化以獲得本發明之  
聚矽氧烷預聚物)的可聚合組合物中，該隱形鏡片係自包  
含該預聚物之形成鏡片之材料製得且吸收照射至該鏡片上  
之約280 nm至約370 nm範圍中之至少約80%的UV光。熟習  
此項技術者應理解，可聚合組合物中所用UV吸收劑之具  
體量將取決於該UV吸收劑之分子量及其在約280 nm至約  
370 nm範圍中之消光係數。根據本發明，可聚合組合物包  
括約0.2重量%至約5.0重量%、較佳地約0.3重量%至約2.5  
重量%、更佳地約0.5重量%至約1.8重量%之UV吸收劑。

用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物之可聚合組合物  
可進一步包括含聚矽氧烷乙烯型大分子單體。含聚矽氧烷  
乙烯型大分子單體可根據任一已知程序來製備，例如，彼  
等闡述於美國專利第4,136,250號、第4,486,577號、第  
4,605,712號、第5,034,461號、第5,416,132號、及第  
5,760,100號(其全部內容以引用方式併入本文中)中之程  
序。

較佳含聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體之實例包含但不限於不同分子量之單-(甲基)丙烯酸酯封端之聚二甲基矽氧烷(例如,單-3-甲基丙烯醯氧基丙基封端、單-丁基封端之聚二甲基矽氧烷或單-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基封端、單-丁基封端之聚二甲基矽氧烷);不同分子量之單-乙烯基封端、單-乙烯基碳酸酯封端或單-乙烯基胺基甲酸酯封端之聚二甲基矽氧烷;聚矽氧烷基烷基(甲基)丙烯酸單體;羥基官能化含矽氧烷乙烯型單體或大分子單體;及其混合物。較佳含聚矽氧烷交聯劑之實例包含但不限於不同分子量之二-(甲基)丙烯酸化聚二甲基矽氧烷(或所謂的聚矽氧烷交聯劑);二-乙烯基碳酸酯封端之聚二甲基矽氧烷(聚矽氧烷交聯劑);二-乙烯基胺基甲酸酯封端之聚二甲基矽氧烷(聚矽氧烷交聯劑);二-乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷(聚矽氧烷交聯劑);二-(甲基)丙烯醯胺封端之聚二甲基矽氧烷(聚矽氧烷交聯劑);雙-3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基丙基聚二甲基矽氧烷(聚矽氧烷交聯劑);N,N,N',N'-四(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基)- $\alpha,\omega$ -雙-3-胺基丙基-聚二甲基矽氧烷(聚矽氧烷交聯劑);選自由以下組成之群之含有矽氧烷之大分子單體:US 5,760,100(其全部內容以引用方式併入本文中)中所述之大分子單體A、大分子單體B、大分子單體C、及大分子單體D;甲基丙烯酸縮水甘油基酯與胺基功能化聚二甲基矽氧烷之反應產物;以下美國專利中揭示之含聚矽氧烷交聯劑:第4,136,250號、第4,153,641號、第4,182,822號、第4,189,546號、第

4,343,927 號、第 4,254,248 號、第 4,355,147 號、第 4,276,402 號、第 4,327,203 號、第 4,341,889 號、第 4,486,577 號、第 4,543,398 號、第 4,605,712 號、第 4,661,575 號、第 4,684,538 號、第 4,703,097 號、第 4,833,218 號、第 4,837,289 號、第 4,954,586 號、第 4,954,587 號、第 5,010,141 號、第 5,034,461 號、第 5,070,170 號、第 5,079,319 號、第 5,039,761 號、第 5,346,946 號、第 5,358,995 號、第 5,387,632 號、第 5,416,132 號、第 5,451,617 號、第 5,486,579 號、第 5,962,548 號、第 5,981,675 號、第 6,039,913 號、及第 6,762,264 號(其全部內容以引用方式併入本文中)；美國專利第 4,259,467 號、第 4,260,725 號、及第 4,261,875 號(其全部內容以引用方式併入本文中)中揭示之含聚矽氧烷交聯劑；由聚二甲基矽氧烷及聚伸烷基氧化物組成之二-及三嵌段交聯劑(例如，甲基丙烯酸酯末端封端之聚氧化乙烯-嵌段-聚二甲基矽氧烷-嵌段-聚氧化乙烯)；及其混合物。

另一類較佳之含聚矽氧烷交聯劑係包括親水性區段及疏水性區段之含矽預聚物。具有親水性區段及疏水性區段之任一適宜含聚矽氧預聚物皆可用於本發明中。該等含聚矽氧預聚物之實例包含彼等闡述於以下文件中者：共同擁有之美國專利第 6,039,913 號、第 6,043,328 號、第 7,091,283 號、第 7,268,189 號及第 7,238,750 號、第 7,521,519 號；共同擁有之美國專利申請案公開案第 US 2008-0015315 A1 號、第 US 2008-0143958 A1 號、第 US 2008-0143003 A1

號、第 US 2008-0234457 A1 號、第 US 2008-0231798 A1 號、及共同擁有之美國專利申請案第 12/313,546 號、第 12/616,166 號及第 12/616,169 號；其全部內容皆以引用方式併入本文中。

用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物之可聚合組合物的聚合係基於熟知之自由基鏈生長聚合，且可根據任一已知方法且於適於聚合之任一容器(反應器)中來實施。聚合較佳地以熱方式引發。可藉由將所有組份溶於熟習此項技術者已知之任一適宜溶劑中來製備用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷之可聚合組合物。

所獲得之兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物然後藉由與具有第四反應性官能團之第二烯系官能化乙烯型單體反應而進行烯系官能化以獲得本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物，前提係該第四反應性基團可與兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物之末端第二反應性官能團及第三官能團(若可用)中之一者在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接。應理解，在烯系官能化之此步驟期間，固有地存在於部分烯系官能化聚矽氧烷中之未反應的官能性聚矽氧烷亦發生烯系官能化以形成聚矽氧烷交聯劑，該聚矽氧烷交聯劑可與所得兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物一起用於製備用以製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之鏡片調配物。

根據本發明，第二烯系官能化乙烯型單體與兩親性聚矽氧烷共聚物之莫耳當量比率大於 1、較佳地約 1 至約 1.2、更佳地約 1 至約 1.1、甚至更佳地約 1 至 1.05。應理解，莫耳

當量比率之計算應考慮兩親性具支鏈共聚物中所有可能之反應性官能團，包含彼等衍生自部分烯系官能化聚矽氧烷、鏈轉移劑、可聚合組合物中具有反應性官能團之任一其他可聚合組份者。該計算可基於用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物之起始材料來實施。在使用所得兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物來製備用於製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之鏡片調配物之前，可(但較佳地並不)自該預聚物去除過量之第二烯系官能化乙烯型單體。

根據本發明，基於用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物(其繼而發生烯系官能化以形成本發明預聚物)之可聚合組合物或混合物中所有可聚合組份之總重量，藉由該組合物或混合物來測定兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物中各組份之重量百分比。舉例而言，若用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物(其繼而發生烯系官能化以形成本發明預聚物)之可聚合混合物包括約44重量%之80%-烯系官能化直鏈聚二甲基矽氧烷(其含有64%之具有兩個烯系不飽和基團的直鏈聚矽氧烷交聯劑、32%之具有用於烯系官能化之一個烯系不飽和基團及一個反應性官能團的直鏈聚矽氧烷、4%之並不納入兩親性具支鏈預聚物中且具有兩個末端反應性官能團的直鏈聚矽氧烷，該等百分比皆如上所述進行計算)、約28.5重量%之至少一種親水性乙烯型單體、約26重量%之龐大疏水性乙烯型單體(例如，TRIS或諸如此類)、及約1.5%之鏈轉移劑(例如，巰基乙醇)，則所得兩親性具支鏈預聚物包括約28重量%之聚矽氧烷交聯單元

( $44\% \times 64\% \times 100$ )、約 14 重量%之各自經烯系不飽和基團封端的懸掛聚矽氧烷鏈( $44\% \times 32\% \times 100$ )、約 28.5 重量%之親水性單體單元、約 26 重量%之龐大疏水性單體單元、及約 1.5 重量%之鏈轉移單元。熟習此項技術者應熟知如何根據上文針對闡釋性實例所闡述之程序來測定兩親性具支鏈預聚物中每一組份之百分比。

本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物尤其可用作用於製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之形成鏡片之材料。尤其有利的是，使用本發明之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物以及少量(亦即，相對於所有可聚合組份之總量，小於 20 重量%)一或多種乙烯型單體來製備用於製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之鏡片形成組合物。該鏡片形成組合物在模具中之固化總體而言係兩階段固化過程，第一階段係鏡片調配物在容器中之離線固化(或預固化)且另一階段係鏡片調配物在模具中之在線固化。該鏡片形成組合物可提供下列優點。首先，鏡片形成組合物中一或多種乙烯型單體之濃度可有所減小，且由此在用於製造隱形鏡片之模具中聚合鏡片形成組合物時發生之收縮可實質上有所減小。其次，兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之烯系基團易於發生自由基鏈生長聚合，此乃因其位於聚合物鏈之末端。與由單體混合物製得之鏡片形成組合物(亦即，相對於所有可聚合組份之總量，具有大於 20 重量%之一或多種乙烯型單體)相比，鏡片形成組合物在模具中之固化時間可相對較短。第三，與由一或多種預聚物製得之鏡片形成組合物相比，鏡片形成組

合物之黏度可相對較低，此乃因存在一或多種乙烯型單體。

應理解，儘管本發明之各個較佳實施例可單獨闡述於上文中，但其可以任一期望形式進行組合以達成本發明之不同較佳實施例。

在第二態樣中，本發明提供製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法。該方法包括以下步驟：(i)獲得兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物，其中該兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物包括(a)約5重量%至約75重量%、較佳地約10重量%至約65重量%、更佳地約15重量%至約55重量%、甚至更佳地約20重量%至約45重量%之衍生自至少一種親水性乙烯型單體的親水性單體單元，(b)約1重量%至約85重量%、較佳地約2.5重量%至約75重量%、更佳地約5重量%至約65重量%之衍生自具有兩個或更多個末端烯系不飽和基團之至少一種聚矽氧烷交聯劑的聚矽氧烷交聯單元，(c)約2重量%至約48重量%、較佳地約3重量%至約38重量%、更佳地來自約4重量%至約28重量%之各自經烯系不飽和基團封端的懸掛聚矽氧烷鏈，及(d)約0.25重量%至約5重量%、較佳地約0.5重量%至約4重量%、更佳地約0.75重量%至約3重量%、甚至更佳地約1重量%至約2重量%之衍生自除RAFT試劑外之鏈轉移劑的鏈轉移單元；(ii)使用該兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物製備包括以下之鏡片形成組合物：(a)約60重量%至約99重量%、較佳地約75重量%至約97重量%、更佳地約85重量%至約95重量%之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚

物，(b)約0.1重量%至約5重量%、較佳地約0.3重量%至約3重量%、更佳地約0.4重量%至約1.5重量%之自由基起始劑(光起始劑或熱起始劑，較佳係光起始劑)，及(c) 0至約20重量%、較佳地約2重量%至約16重量%、更佳地約4重量%至約12重量%之至少一種選自由以下組成之群的可聚合組份：親水性乙烯型單體、含聚矽氧乙烯型單體或大分子單體、疏水性乙烯型單體、經兩個烯系不飽和基團封端之直鏈聚矽氧烷交聯劑、分子量小於700道爾頓之交聯試劑、可聚合UV吸收劑、及其混合物，其中組份(a)-(c)之重量百分比係相對於鏡片形成組合物中所有可聚合組份(包含彼等未列示於上文中者)之總量；(iii)將該鏡片形成組合物引入模具中，其中該模具具有第一模具半體(具有界定隱形鏡片之前表面之第一模製表面)及第二模具半體(具有界定隱形鏡片之後表面之第二模製表面)，其中該等第一及第二模具半體經組態以接收彼此，從而在該等第一及第二模製表面之間形成用於容納形成鏡片之材料的空腔；及(iv)在該空腔中聚合該形成鏡片之材料以形成聚矽氧水凝膠隱形鏡片。

上文闡述包含以下較佳實施例之各個實施例：兩親性支鏈聚矽氧烷預聚物、自由基起始劑、鏈轉移劑、親水性乙烯型單體、含聚矽氧乙烯型單體或大分子單體、疏水性乙烯型單體、分子量小於700道爾頓之交聯試劑、可聚合UV吸收劑、及經兩個烯系不飽和基團封端之直鏈聚矽氧烷交聯劑，且用於本發明之此態樣中。



較佳地，根據包括以下步驟之過程來獲得兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物：(i)獲得部分烯系官能化聚矽氧烷，其中該部分烯系官能化聚矽氧烷係藉由使第一官能化乙烯型單體(具有第一反應性官能團)與官能性聚矽氧烷化合物(具有兩個或更多個第二反應性官能團)以約40%至約95%、較佳地約50%至約95%、更佳地約60%至約92%、甚至更佳地約70%至約90%之莫耳當量比率(烯系官能化乙烯型單體相對於官能性聚矽氧烷化合物)進行反應獲得的反應產物混合物，其中每一第一反應性官能團與一個第二反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應以形成共價鍵或鏈接，其中該反應產物混合物包括至少一種具有至少兩個烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑及至少一種具有至少一個第二反應性官能團及至少一個烯系不飽和基團之聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體；(ii)使用兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物製備可聚合組合物，其中該可聚合組合物包括至少一種親水性乙烯型單體、不為RAFT試劑且視需要(但較佳地)包含第三反應性官能團之鏈轉移劑、及自由基起始劑；(iii)聚合該可聚合組合物以形成兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物，其包括衍生自該至少一種親水性乙烯型單體之親水性單體單元、衍生自該聚矽氧烷交聯劑之聚矽氧烷交聯單元、各自經第二反應性官能團封端且衍生自該聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體之懸掛聚矽氧烷鏈、及具有或不具有衍生自該鏈轉移劑之第三反應性官能團之鏈轉移單元；(iv)使該具支鏈聚矽氧烷共聚物與具有第四反應性

官能團(其與該具支鏈聚矽氧烷共聚物之一個第二或第三反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接)之第二烯系官能化乙烯型單體進行反應，由此形成具有各自經一個烯系不飽和基團封端之懸掛聚矽氧烷鏈的兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。

上文闡述(例如，用於本發明之第一態樣)包含以下各個較佳實施例之各個實施例：具有反應性官能團之官能性聚矽氧烷、烯系官能化乙烯型單體、親水性乙烯型單體、疏水性乙烯型單體、龐大疏水性乙烯型單體、自由基起始劑、可聚合UV吸收劑、鏈轉移劑、及溶劑、及用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物之可聚合組合物，且可用於本發明之此態樣中。

根據本發明，第一及第二烯系官能化乙烯型單體可彼此不同，但較佳地相同。較佳地，第二烯系官能化乙烯型單體與兩親性聚矽氧烷共聚物之莫耳當量比率大於1、較佳地約1至約1.2、更佳地約1至約1.1、甚至更佳地約1至1.05。在烯系官能化之前，可(但較佳地並不)純化兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物。在使用所得兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物來製備用於製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之鏡片調配物之前，可(但較佳地並不)自該預聚物去除過量之第二烯系官能化乙烯型單體。

所獲得之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物可直接用於製備用於製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片的鏡片形成組合物。然而，若用於製備兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之溶劑並非

適於製備鏡片形成組合物的溶劑，則期望根據熟習此項技術者已知之任一適宜技術來交換溶劑(舉例而言，使用期望溶劑實施濃縮及稀釋之重複循環)。另一選擇為，可藉由熟習此項技術者已知之任一已知適宜技術來純化所獲得之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。

必須應理解，鏡片形成組合物亦可包括各種組份，例如，親水性乙烯型單體、疏水性乙烯型單體、龐大疏水性乙烯型單體、可見性著色劑(例如，染料、顏料、或其混合物)、可聚合UV吸收劑、抗微生物劑(例如，較佳係銀奈米顆粒)、生物活性劑、可浸出潤滑劑、可浸出眼淚穩定劑、及其混合物，如熟習此項技術者所習知。

納入聚合基質中之生物活性劑係可防止眼睛感到不適或可減少眼睛不適症狀之任一化合物。生物活性劑可為藥物、胺基酸(例如，牛磺酸、甘胺酸等)、多肽、蛋白質、核酸、或其任一組合。用於本文中之藥物之實例包含但不限於瑞巴派特(rebamipide)、酮替芬(ketotifen)、奧拉普汀(olapitidine)、色甘羥乙酸鹽(cromoglycolate)、環孢素(cyclosporine)、奈多羅米(nedocromil)、左卡巴斯汀(levocabastine)、洛度沙胺(lodoxamide)、酮替芬(ketotifen)、或其醫藥上可接受之鹽或酯。生物活性劑之其他實例包含2-吡咯啉酮-5-甲酸(PCA)、 $\alpha$ 羥基酸(例如，乙醇酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、苦杏仁酸及檸檬酸及其鹽等)、亞油酸及 $\gamma$ 亞油酸、及維他命(例如，B5、A、B6等)。

可浸出潤滑劑之實例包含但不限於黏蛋白樣材料(例如,聚乙醇)及不可交聯親水性聚合物(亦即,無烯系不飽和基團)。

不含任何烯系不飽和基團之任一親水性聚合物或共聚物皆可用作可浸出潤滑劑。不可交聯親水性聚合物之較佳實例包含但不限於聚乙烯醇(PVA)、聚醯胺、聚醯亞胺、聚內酯、乙烯基內醯胺之均聚物、至少一種乙烯基內醯胺在一或多種親水性乙烯型共單體存在或缺乏下之共聚物、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺之均聚物、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與一或多種親水性乙烯型單體之共聚物、聚氧化乙烯(亦即,聚乙二醇(PEG))、聚氧乙烯衍生物、聚-N,N-二甲基丙烯醯胺、聚丙烯酸、聚2乙基噁唑啉、肝素多糖、多糖、及其混合物。

不可交聯親水性聚合物之重量平均分子量 $M_n$ 較佳為5,000至500,000、更佳地10,000至300,000、甚至更佳地20,000至100,000。

可浸出眼淚穩定劑之實例包含但不限於磷脂、單甘油酯、二甘油酯、三甘油酯、糖脂、甘油糖脂、鞘脂、鞘-糖脂、脂肪醇、脂肪酸、礦物油、及其混合物。較佳地,眼淚穩定劑係磷脂、單甘油酯、二甘油酯、三甘油酯、糖脂、甘油糖脂、鞘脂、鞘-糖脂、具有8至36個碳原子之脂肪酸、具有8至36個碳原子之脂肪醇、或其混合物。

鏡片形成組合物可藉由將所有期望組份溶於熟習此項技術者已知之任一適宜溶劑中來製得。適宜溶劑之實例闡述

於上文中且可用於本發明之此態樣中。

熟習此項技術者已熟知用於製造隱形鏡片之鏡片模具且(例如)將其用於澆鑄模製或旋轉澆鑄。舉例而言，模具(用於澆鑄模製)通常包括至少兩個模具區段(或部分)或模具半體，亦即第一模具半體及第二模具半體。第一模具半體界定第一模製(或光學)表面且第二模具半體界定第二模製(或光學)表面。第一及第二模具半體經組態以接收彼此從而在第一模製表面與第二模製表面之間形成形成鏡片之空腔。模具半體之模製表面係模具之形成空腔之表面且與形成鏡片之材料直接接觸。

彼等熟習此項技術者通常熟知製造用於澆鑄模製隱形鏡片之模具區段的方法。本發明方法並不限於形成模具之任一特定方法。實際上，形成模具之任一方法皆可用於本發明中。第一及第二模具半體可經由各種技術形成，例如注入模製或車削。形成模具半體之適宜方法之實例揭示於 **Schad** 之美國專利第 4,444,711 號、**Boehm** 等人之第 4,460,534 號、**Morrill** 之第 5,843,346 號、及 **Boneberger** 等人之第 5,894,002 號，其亦以引用方式併入本文中。

實際上，用於製造模具之所有業內已知材料皆可用於製造用於製造隱形鏡片之模具。舉例而言，可使用諸如以下聚合材料：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、PMMA、Topas<sup>®</sup> COC 等級 8007-S10(乙烯及降冰片烯之澄清非晶型共聚物，來自 Ticona GmbH of Frankfurt，德國；及 Summit, New Jersey)、或諸如此類。可使用容許 UV 光透過之其他材

料，例如石英玻璃及藍寶石。

在一較佳實施例中，使用可再使用模具，且以光化方式在光化輻射之空間限制下將鏡片形成組合物固化(亦即，聚合)以形成聚矽氧水凝膠隱形鏡片。較佳可再使用模具之實例係彼等揭示於以下文件中者：1994年7月14日提出申請之美國專利申請案第08/274,942號、2003年12月10日提出申請之第10/732,566號、2003年11月25日提出申請之第10/721,913號、及美國專利第6,627,124號，其全部內容以引用方式併入本文中。可再使用模具可自以下物質製得：石英、玻璃、藍寶石、 $\text{CaF}_2$ 、環狀烯烴共聚物(例如，Topas<sup>®</sup> COC等級8007-S10(乙烯及降冰片烯之澄清非晶型共聚物)，來自Ticona GmbH of Frankfurt，德國及Summit, New Jersey；Zeonex<sup>®</sup>及Zeonor<sup>®</sup>，來自Zeon Chemicals LP, Louisville, KY)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、來自DuPont之聚甲醛(Delrin)、來自G.E. Plastics之Ultem<sup>®</sup>(聚醚醯亞胺)、PrimoSpire<sup>®</sup>等。

根據本發明，可根據任一已知方法將鏡片形成組合物引入(分配)至由模具形成之空腔中。

將鏡片形成組合物分配至模具中後，該聚合物發生聚合而產生隱形鏡片。可以熱方式或光化方式引發交聯，較佳地藉由將模具中鏡片形成組合物暴露於光化輻射之空間限制中以使鏡片形成組合物中的可聚合組份發生交聯。本發明之交聯可在極短時間中實現，例如在 $\leq$ 約120秒中，較佳地在 $\leq$ 約80秒中，更佳地在 $\leq$ 約50秒中，甚至更佳地在 $\leq$ 約

30秒中，且最佳地在5至30秒中。

若鏡片形成組合物包括具有UV吸收部分之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物及/或可聚合UV吸收劑，則較佳地使用苯甲醯基氧化膦光起始劑作為本發明中之光起始劑。較佳苯甲醯基氧化膦光起始劑包含但不限於2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丙基苯基氧化膦、及雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-N-丁基苯基氧化膦。應理解，除苯甲醯基氧化膦起始劑外之任一光起始劑皆可用於本發明中。

可以本身已知之方式打開模具，從而可自模具中取出模製之鏡片。

可對模製之隱形鏡片實施鏡片提取以去除未聚合之可聚合組份。提取溶劑可為熟習此項技術者已知之任一溶劑。適宜提取溶劑之實例係彼等闡述於上文中者。提取後，鏡片可在水或潤濕劑(例如，親水性聚合物)之水溶液中進行水合。

模製之隱形鏡片可進一步經受其他過程，例如表面處理(例如，電漿處理、化學處理、將親水性單體或大分子單體接枝於鏡片表面上、逐層塗覆等)；使用包裝溶液包裝於鏡片包裝中，該包裝溶液可含有約0.005重量%至約5重量%之潤濕劑(例如，上述親水性聚合物)及/或增黏劑(例如，甲基纖維素(MC)、乙基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素(HEC)、羥丙基纖維素(HPC)、羥丙基甲基纖維素(HPMC)、或其混合物)；滅菌；及諸如此類。

較佳表面處理係LbL塗覆(例如彼等闡述於美國專利第6,451,871號、第6,719,929號、第6,793,973號、第6,811,805號、第6,896,926號中者,其全部內容以引用方式併入本文中)及電漿處理。較佳電漿處理係將電離氣體施加至物件表面上之彼等方法,如美國專利第4,312,575號及第4,632,844號(其全部內容以引用方式併入本文中)中所述。

本發明隱形鏡片之氧滲透性較佳為至少約40 barrer、更佳地至少約60 barrer、甚至更佳地至少約80 barrer。根據本發明,氧滲透性係各實例所述程序之表觀(在測試厚度為約100微米之試樣時直接量測)氧滲透性。

本發明隱形鏡片之彈性模數為約2.0 MPa或更小、較佳地約1.5 MPa或更小、更佳地約1.2 MPa或更小、甚至更佳地約0.4 MPa至約1.0 MPa。

另外,本發明隱形鏡片之Ionoflux擴散係數D較佳為至少約 $1.5 \times 10^{-6}$  mm<sup>2</sup>/min、更佳地至少約 $2.6 \times 10^{-6}$  mm<sup>2</sup>/min、甚至更佳地至少約 $6.4 \times 10^{-6}$  mm<sup>2</sup>/min。

另外,本發明隱形鏡片在完全水合時之水含量較佳為約15重量%至約70重量%、更佳地約20重量%至約50重量%。可根據如揭示於US 5,849,811中之Bulk技術來量測聚矽氧水凝膠隱形鏡片之水含量。

在第三態樣中,本發明提供藉由本發明方法獲得之聚矽氧水凝膠隱形鏡片。

在第四態樣中,本發明提供製備兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之方法,該方法包括以下步驟:(i)獲得部分烯系官



能化聚矽氧烷，其中該部分烯系官能化聚矽氧烷係藉由使第一官能化乙烯型單體(具有第一反應性官能團)與官能性聚矽氧烷化合物(具有兩個或更多個第二反應性官能團)以約40%至約95%、較佳地約50%至約95%、更佳地約60%至約92%、甚至更佳地約70%至約90%之莫耳當量比率(官能化乙烯型單體與直鏈聚矽氧烷化合物)進行反應獲得的反應產物混合物，其中每一第一反應性官能團與一個第二反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鍵或鏈接，其中該反應產物混合物包括一或多種具有至少一個第二反應性官能團及至少一個烯系不飽和基團之聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體、一或多種具有至少兩個烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑，(ii)製備可聚合組合物，其包括(a)部分烯系官能化聚矽氧烷，(b)至少一種親水性乙烯型單體，(c)鏈轉移劑，其不為RAFT試劑且視需要(但較佳地)包含第三反應性官能團，及(d)自由基起始劑；(ii)聚合該可聚合組合物以形成兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物，其包括衍生自該至少一種親水性乙烯型單體之親水性單體單元、衍生自該聚矽氧烷交聯劑之聚矽氧烷交聯單元、衍生自該聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體且各自經一個第二反應性官能團封端之懸掛聚矽氧烷鏈、及具有或不具有第三反應性官能團之鏈轉移單元；(iii)使該具支鏈聚矽氧烷共聚物與具有第四反應性官能團(其與該具支鏈聚矽氧烷共聚物之一個第二或第三反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接)之第二官

能化乙烯型單體進行反應，由此形成具有各自經一個烯系不飽和基團封端之懸掛聚矽氧烷鏈的兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。

模具、鏡片形成組合物及其組份、及輻射之空間限制、及用於本發明第一及第二態樣之上述本發明隱形鏡片之所有不同實施例皆可用於本發明之該兩個態樣中。

先前揭示內容將使得熟習此項技術者能夠實踐本發明。可對本文所述之各個實施例作出各種修改、改變、及組合。為了使閱讀者更好地理解特定實施例及其優點，建議參照下列實例。意欲將說明書及實例視為具有實例性。

儘管已使用特定術語、裝置及方法闡述本發明之各個實施例，但該說明僅出於例示性目的。所用詞語係說明而非限制之詞語。應理解，彼等熟習此項技術者可作出各種變化及改變，而不背離以下申請專利範圍中所闡釋之本發明精神或範圍。此外，應理解，各個實施例之態樣可全部或部分地互換使用或可以任一方式組合及/或一起使用。因此，不應將隨附申請專利範圍之精神及範圍限於本文所包含之較佳形式之說明。

### 實例 1

#### 氧滲透性量測

可根據類似於美國專利第 5,760,100 號及 Winterton 等人之文章(The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh 編輯, Raven Press: New York 1988, 第 273-280 頁)中所闡述之技術來測定鏡片之表

觀氧滲透性及鏡片材料之氧透過率，該二者之全部內容均以引用方式併入本文中。使用 Dk1000 儀器 (自 Applied Design and Development 公司，Norcross, GA 購得) 或類似分析儀器在潤濕池 (亦即，將氣流維持在約 100% 相對濕度下) 中於 34°C 下量測氧通量 (J)。使氧百分比已知 (例如，21%) 之氣流以約 10 cm<sup>3</sup>/min. 至 20 cm<sup>3</sup>/min. 之速率穿過鏡片一側，同時使氮氣流以約 10 cm<sup>3</sup>/min 至 20 cm<sup>3</sup>/min 之速率穿過該鏡片之相對側。在量測前，使試樣於測試介質 (亦即，鹽水或蒸餾水) 中在規定測試溫度下平衡至少 30 分鐘但不超過 45 分鐘。在量測前，將用作覆蓋層之任何測試介質於規定測試溫度下平衡至少 30 分鐘但不超過 45 分鐘。將攪拌馬達速度設定為 1200±50 rpm，其對應於步進馬達控制器之指定設置 400±15。量測該系統周圍之大氣壓力 P<sub>量測值</sub>。藉由用 Mitotoya 千分尺 VL-50 或類似儀器量測約 10 個位置並取該等量測值之平均值來測定鏡片經暴露用於測試之區域的厚度 (t)。使用 Dk1000 儀器量測氮氣流中之氧濃度 (亦即，擴散經過鏡片之氧)。根據下式測定鏡片材料之表觀氧滲透性 Dk<sub>app</sub>：

$$Dk_{app} = Jt / (P_{O_2})$$

其中 J = 氧通量 [微升 O<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>-分鐘]

$P_{O_2} = (P_{量測值} - P_{水蒸氣}) = (\text{氣流中之 } O_2\%) [\text{mm Hg}] = \text{氧在氣流中之分壓}$

$P_{量測值} = \text{大氣壓力 (mm Hg)}$

$P_{水蒸氣} = 0 \text{ mm Hg, 在 } 34^\circ\text{C 下 (在乾燥池中) (mm Hg)}$

$P_{* \text{ 蒸汽}} = 40 \text{ mm Hg}$ ，在  $34^{\circ}\text{C}$  下(在潤濕池中) (mm Hg)

$t = \text{鏡片之暴露測試區之平均厚度 (mm)}$

$Dk_{app}$  以 barrer 為單位表示。

藉由使表觀氧滲透性 ( $Dk_{app}$ ) 除以鏡片之平均厚度 ( $t$ ) 來計算該材料之表觀氧透過率 ( $Dk/t$ )。

上述量測並未針對所謂的邊界層效應進行校正，該邊界層效應可歸因於在氧通量量測期間在隱形鏡片頂部使用之水或鹽水浴。邊界層效應導致聚矽氧水凝膠材料之表觀  $Dk$  ( $Dk_{app}$ ) 的報告值低於實際固有  $Dk$  值 ( $Dk_i$ )。另外，邊界層效應之相對影響對於較薄鏡片而言大於較厚鏡片。淨效應係所報告之  $Dk$  似乎隨鏡片厚度而變化(在其應保持恆定時)。

可基於對於由下列邊界層效應引起之氧通量表面阻力進行校正之  $Dk$  值來估計鏡片的固有  $Dk$  值。

使用相同設備量測參考 lotrafilcon A (Focus® N&D®, 來自 CIBA VISION CORPORATION) 或 lotrafilcon B (AirOptix™, 來自 CIBA VISION CORPORATION) 鏡片之表觀氧滲透性值 (單一點)。參考鏡片與測試鏡片具有相似光學功率且與測試鏡片同時量測。

根據上述表觀  $Dk$  量測程序使用相同設備來量測通過 lotrafilcon A 或 lotrafilcon B (參考) 鏡片厚度系列之氧通量以獲得參考鏡片的固有  $Dk$  值 ( $Dk_i$ )。厚度系列應涵蓋約  $100 \mu\text{m}$  或更大之厚度範圍。較佳地，參考鏡片厚度之範圍將囊括測試鏡片厚度。該等參考鏡片之  $Dk_{app}$  必須在與測試鏡

片相同之設備上量測且理想地應與測試鏡片同時量測。在整個實驗期間，設備設置及量測參數應保持恆定。若需要，個別試樣可量測多次。

在計算時，使用等式1根據參考鏡片結果來測定殘餘氧阻力值  $R_r$ 。

$$R_r = \frac{\sum \left( \frac{t_j}{Dk_{app}} - \frac{t_j}{Dk_i} \right)}{n} \quad (1)$$

其中  $t$  係所量測參考鏡片之厚度，且  $n$  係所量測參考鏡片之數量。對殘餘氧阻力值  $R_r$  與  $t$  數據繪圖且擬合形式  $Y=a+bX$  之曲線，其中對於第  $j$  個鏡片而言， $Y_j=(\Delta P/J)_j$  且  $X=t_j$ 。殘餘氧阻力  $R_r$  等於  $a$ 。

基於等式2，使用上文測得之殘餘氧阻力值來計算測試鏡片之校正氧滲透性  $Dk_c$  (估計之固有  $Dk$ )。

$$Dk_c = t / [(t/Dk_a) - R_r] \quad (2)$$

基於等式3，可使用測試鏡片之估計之固有  $Dk$  來計算在相同測試環境中標準厚度鏡片之表觀  $Dk$  ( $Dk_{a\_std}$ )。

$$Dk_{a\_std} = t_{std} / [(t_{std}/Dk_c) + R_{r\_std}] \quad (3)$$

**離子滲透性量測。**根據闡述於美國專利第5,760,100號(其全部內容以引用方式併入本文中)中之程序量測鏡片之離子滲透性。下列實例中所報告之離子滲透性值係相對離子通量擴散係數 ( $D/D_{ref}$ ) (參照鏡片材料 Alsacon 作為參考材料)。Alsacon 之 ionoflux 擴散係數為  $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{分鐘}$ 。

**水接觸角 (WCA) 量測。**藉由固著液滴法使用來自 Krüss GmbH，德國之具有純水 (Fluka，在  $20^\circ\text{C}$  下表面張力為 72.5

mN/m)的 DSA 10 滴形分析系統來實施水接觸角(WCA)量測。出於量測目的，使用鑷子自儲存溶液中取出隱形鏡片，且藉由輕微搖動去除過量儲存溶液。將隱形鏡片置於鏡片模具之凸出部分上並使用乾燥且清潔之布料輕輕吸乾。然後在鏡片頂部施加水滴(約 1 μl)，且監測此水滴之接觸角隨時間的變化(WCA(t)，圓擬合模式)。藉由將圖式 WCA(t)外推至 t=0 來計算 WCA。

UV吸光度。以人工方式將隱形鏡片置於特定製造之試樣支架或諸如此類上，該試樣支架或諸如此類可維持鏡片形狀與其放置於眼睛處時相同。然後將此支架浸漬於含有磷酸鹽緩衝鹽水(PBS，pH為約 7.0-7.4)之 1 cm 路徑長度石英單元中作為參考。在此量測中可使用 UV/可見光分光光度計，例如，具有 LabSphere DRA-CA-302 分光器之 Varian Cary 3E UV-可見光分光光度計或諸如此類。在 250-800 nm 之波長範圍中收集透射光譜百分比，且以 0.5 nm 之間隔收集 T% 值。將此數據轉置至 Excel 試算表中並用於測定鏡片是否符合第 1 類 UV 吸光度。使用下列等式計算 UV 吸光度：

$$\text{UVA \%T} = \frac{380-316 \text{ nm 之間之平均 T \%}}{\text{發螢光 T \%}} \times 100$$

$$\text{UVB \%T} = \frac{280-315 \text{ nm 之間之平均 T \%}}{\text{發螢光 T \%}} \times 100$$

其中，發螢光 T % 係 380 與 780 之間之平均透射 %。

摺疊標記測定。基於傅科刀口測試(Foucault knife-edge

test)之原理，開發了隱形鏡片光學品質分析儀(Contact Lens Optical Quality Analyzer, CLOQA)來測定由表面變形及隱形鏡片中之其他缺陷引起之光學失真。熟習此項技術者瞭解如何選擇、對準及佈置各個光學元件以產生準直光、照射隱形鏡片、及使用諸如CCD相機等器件捕獲影像。該測試涉及使用近準直光照射隱形鏡片，將傅科刀口置於焦點附近，移動刀口以阻擋大部分經聚焦之光，並使用諸如CCD相機等器件在傅科刀口後面捕獲隱形鏡片之影像。若隱形鏡片中沒有光學失真，則通過隱形鏡片之所有光線到達刀口處之焦點且大部分充分聚焦之光將被阻擋。對於光學區域外側沒有聚焦功能之區域，刀口將阻擋來自一個鏡片半體之光以使其變暗，而另一半體則表現為光亮。若隱形鏡片在其光學區域中沒有光學失真，則整個光學區域將同等黑暗或光亮，此取決於多少光由刀口阻擋。若在隱形鏡片上具有光學失真，則通過該等區域之光通常並不落入主焦點中，且可由刀口阻擋(表現為黑暗)或自由通過(表現為光亮)。反差比之值不僅取決於失真之幅值，且亦取決於刀口之精確定位。缺陷區域表現為CLOQA影像中之反差比特徵。將使用CLOQA之刀口測試設計為用於測試光學區域中之光學失真的定性測試器件。

如下所述來實施摺疊標記物研究。在研究中使用三個經高壓滅菌及/或未經高壓滅菌之隱形鏡片。首先，使用CLOQA獲取隱形鏡片之影像。其次，使用手指將每一鏡片摺疊兩次(產生兩個垂直摺疊線)且然後立即使用CLOQA

獲取其影像。第三，使用 CLOQA 獲取在摺疊後約 15 分鐘時每一隱形鏡片之影像。獲得三類 CLOQA 影像：最初影像（亦即，未摺疊）、摺疊後即刻之影像、及摺疊後約 15 分鐘時之影像。摺疊標記物研究使得能測定摺疊線隨時間而變化之外觀。

## 實例 2

如下所述來製備具有不同百分比之烯系官能化聚矽氧烷。在高真空下於單頸燒瓶中，將 KF-6001A ( $\alpha, \omega$ -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷， $M_n=2000$ ，來自 Shin-Etsu) 及 KF-6002A ( $\alpha, \omega$ -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷， $M_n=3400$ ，來自 Shin-Etsu) 在約  $60^\circ\text{C}$  下單獨乾燥 12 小時（或過夜）。藉由滴定羥基來測定 KF-6001A 及 KF-6002A 之 OH 莫耳當量重量，且使用該等 OH 莫耳當量重量來計算擬用於合成中之毫莫耳當量。

### A-1. 部分烯系官能化聚矽氧烷之合成

將一升之反應器皿過夜抽空以去除水分，且使用乾燥氮氣來破壞真空。將 75.00 g (75 meq) 乾燥 KF6001A 裝填至反應器中，且然後將 16.68 g (150 meq) 新鮮蒸餾之異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 添加至該反應器中。使用氮氣吹掃反應器並在攪拌下加熱至  $45^\circ\text{C}$ ，且然後添加 0.30 g 二月桂酸二丁基錫 (DBTDL)。密封反應器，且維持氮氣之正向流。開始進行放熱，然後將反應混合物冷卻並在  $55^\circ\text{C}$  下攪拌 2 小時。達到放熱後，在  $55^\circ\text{C}$  下向反應器中添加 248.00 g (150 meq) 乾燥 KF6002A 且然後添加 100  $\mu\text{L}$  DBTDL。將反應器



攪拌4小時。停止加熱並將反應器冷卻過夜。停止氮氣鼓泡且將反應器向大氣敞開30分鐘同時進行適當攪拌。形成具有3個聚矽氧烷區段之羥基封端之聚矽氧烷HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH。

對於80%烯系官能化聚矽氧烷而言，向反應器中添加18.64 g (120 meq) 甲基丙烯酸異氰酸基乙酯(IEM)、以及100  $\mu$ L DBTDL。將反應器攪拌24小時，且然後傾倒出產物並在冷凍下儲存。為製備具有不同烯系官能化百分比之聚矽氧烷，根據下表1施加不同量之IEM。

表 1

	聚矽氧烷之烯系官能化%	IEM之Wt.
A-1.1	60%	13.98 g (90 mEq)
A-1.2	70%	16.31 g (105 meq)
A-1.3	80%	18.64 g (120 meq)
A-1.4	100%	23.30 g (150 meq)

#### A-2. 100%(完全)烯系官能化之聚矽氧烷：

將一升之反應器皿過夜抽空以去除水分，且使用乾燥氮氣來破壞真空。將75.00 g (75 meq) 乾燥KF6001A裝填至反應器中並在60°C及高真空下乾燥8小時，且然後在氮氣下將23.30 g (150 meq) IEM添加至該反應器中。攪拌30分鐘後，向混合物中添加0.2 g DBTDL。將反應器在25 $\pm$ 3°C下攪拌約4小時，且然後傾倒出產物並在冷凍下儲存。

#### 實例 3

此實例闡釋聚二矽氧烷(用於製備繼而用於製備鏡片調配物之預聚物)之烯系官能化百分比對於鏡片調配物之黏

度的效應。

### B-1. 兩親性具支鏈共聚物之合成

使 1-L 夾套反應器配備有 500-mL 加料漏斗、頂置式攪拌、具有氮氣/真空入口適配器之回流冷凝器、溫度計、及取樣適配器。將 48.55 g 在實例 2 中製得之部分烯系官能化聚矽氧烷 (PDMS) A-1.1 裝填至反應器皿中。將 PDMS A-1.1 在小於 1 毫巴之真空下在室溫下脫氣 30 分鐘。達成脫氣後，使用氮氣填充反應器以等待用於另一過程。將由 26.06 g N,N-二甲基丙烯醯胺 (DMA)、23.14 g (叁(三甲基甲矽烷基))甲矽烷氧基丙基)-丙烯醯胺 (TRIS-Am)、及 350 g 乙酸乙酯構成之單體溶液裝填至 500-mL 加料漏斗中，隨後在 100 毫巴真空及室溫下脫氣 10 分鐘且然後使用氮氣重新填充。使用相同條件將單體溶液再脫氣兩個循環。然後將單體溶液裝填至反應器中。在攪拌下將反應混合物加熱至 64°C。在加熱的同時，將由 1.75 g 巰基乙醇 (鏈轉移劑，CTA) 及 0.30 g 偶氮異丁腈 (起始劑) 及 50 g 乙酸乙酯構成之溶液裝填至加料漏斗中，隨後實施與單體溶液相同之脫氣過程。在反應器溫度達到 64°C 時，亦將起始劑/CTA 溶液添加至反應器中。將反應在 64°C 下實施 6 小時。完成共聚合後，將反應器溫度冷卻至室溫。

### B-2. 兩親性具支鏈預聚物之合成

藉由添加 4.52 g IEM (或表 2 中所示之量) 及 0.15 g DBTDL 對上文製得之共聚物溶液 (B-1) 實施烯系官能化以形成兩親性具支鏈預聚物。將混合物在室溫及密封條件下攪拌 12 小

時。然後使用 100 ppm 羥基-四亞甲基胡椒基氧基穩定製備之預聚物。將反應溶劑交換成 1-丙醇後，將溶液準備用於調配用。使用各種 % 烯系官能化聚矽氧烷、CTA 值及 IEM 之各種組合來製備各種兩親性具支鏈預聚物，如表 2 中所示。

表 2

兩親性具支鏈預聚物	% 烯系官能化聚矽氧烷	CTA%	IEM
B-2a	實例 2, A-1.1 (60%)	1.75%	4.52 g
B-2b	實例 2, A-1.2 (70%)	1.75%	4.35 g
B-2c	實例 2, A-1.3 (80%)	1.75%	4.17 g
B-2d	實例 2, A-1.4 (100%)	1.75%	3.83 g
B-2e	實例 2, A-1.1 (60%)	1.25%	3.43 g
B-2f	實例 2, A-1.2 (70%)	1.25%	3.25 g
B-2g	實例 2, A-1.3 (80%)	1.25%	3.08 g

### B-3：鏡片調配物之製備

藉由溶解上文製得之兩親性具支鏈預聚物 (B-2a 至 B-2g) 及表 3 中所示之其他組份來製備鏡片調配物。每一調配物中之其他成份包含 1.0% 之 DC1173 (DAROCUR® 1173)、0.75% 之 DMPC (1,2-二肉豆蔻醯基-sn-甘油-3-磷酸膽鹼) 及 23.25% 之 1-PrOH (1-丙醇)。藉由使用 UV 輻照在 16 mW/cm<sup>2</sup> 強度下使用 330 nm 濾光片來研究所製備鏡片調配物的光學流變學 (使用 ESE UV LOG 量測) 且亦匯總於表 3 中。

表 3

鏡片調配物			光學流變學		
兩親性具支鏈預聚物	DMA	TRIS-Am*	固化時間，秒	G' kPa	黏度 mPa.s
65% 之 B-2a	5.3%	4.7%	19	90	1020
65% 之 B-2b	5.3%	4.7%	17	100	1850
65% 之 B-2c	5.3%	4.7%	16	110	2720
65% 之 B-2d	5.3%	4.7%	16	90	3150
65% 之 B-2e	5.3%	4.7%	15	100	2100
65% 之 B-2f	5.3%	4.7%	14	105	3280
65% 之 B-2g	5.3%	4.7%	16	105	5900

\*(叁(三甲基甲矽烷基)甲矽烷氧基丙基)-丙烯醯胺 (TRIS-Am)

#### 實例 4

##### C-1：兩親性具支鏈共聚物之合成

使 4-L 夾套反應器配備有頂置式攪拌、具有氮氣/真空入口適配器之回流冷凝器、溫度計、及取樣適配器。將在實例 2 中製得之 78.35 g 部分烯系官能化聚矽氧烷 A-1.3 與 8.71 g 實例 2 中之 A-2 之混合物裝填至 4-L 反應器中，且然後在小於 10 毫巴之真空及室溫下脫氣約 30 分鐘。脫氣後，使用氮氣填充反應器以等待用於另一過程。將由 52.51 g DMA、56.65 g TRIS-Am 及 390 g 環己烷構成之單體溶液轉移至反應器中。將最終混合物在 100 毫巴下脫氣 5 分鐘且然後使用氮氣再次塗層。重複此脫氣循環 4 次以上。然後將反應混合物加熱至 64°C，隨後添加由 0.60 g V-601(2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸二甲基酯，來自 WAKO Specialty Chemicals)、7.50 g 巰基乙醇(CTA)及 10 g THF 構成之脫氣起始劑/鏈轉

移劑溶液。在 64°C 及氮氣下經總共 6 小時實施共聚合。完成反應後，將反應器溫度冷卻至室溫。

### C-2. 兩親性具支鏈預聚物之合成

藉由添加 7.50 g IEM 及 0.21 g DBTDL 對上文製得之共聚物溶液 (C-1) 實施烯系官能化以形成兩親性具支鏈預聚物，隨後在密封乾燥條件及室溫下攪動 48 小時。然後使用 100 ppm 羥基-四亞甲基胡椒基氧基穩定製備之預聚物。實施蒸發反應溶劑及添加 1-丙醇之重複過程以使用 1-丙醇代替反應溶劑後，將溶液準備用於調配用。

### C-3：鏡片調配物之製備及光學流變學

使用表 4 中所列示之最終組合物來調配上文製得之兩親性具支鏈預聚物 (C-3)。藉由使用 UV 輻照在 16 mW/cm<sup>2</sup> 強度下使用 330 nm 濾光片來研究所製備調配物的光學流變學。

表 4

批次編號	調配物					光學流變學		
	C-2	DMA	DC1173	DMPC	1-PrOH	固化時間 (s)	G' kPa	黏度 mPa.s
C-3.1	69%	6%	1.0%	0.75%	23.25%	19	115	3200
C-3.2	70%	5%	1.0%	0.75%	23.25%	21	114	3400

DMPC：1,2-二肉豆蔻醯基-sn-甘油-3-磷酸膽鹼；DC1173: Darocur 1173

### C-4：鏡片製造及表徵

藉由在可再使用模具中自上文製得之鏡片調配物 (C-3.1 及 C-3.2) 進行澆鑄模製來製造隱形鏡片，該可再使用模具與美國專利第 7,384,590 號及第 7,387,759 號中之圖 1-6 (圖 1-

6)中所示之模具相似。模具包括由CaF<sub>2</sub>構成之凹模具半體及由PMMA構成之凸模具半體。UV輻照源係強度為約4mW /cm<sup>2</sup>且具有WG335 +TM297截止濾光片之Hamamatsu燈(使用ESE UV LOG量測)。使用UV輻照將模具中之鏡片調配物輻照約25秒。使用異丙醇提取製得之鏡片，在純水中沖洗，使用聚丙烯酸(PAA)(M.W.:450 kDa，來自Lubrizol)藉由將鏡片浸泡於PAA之1-PrOH溶液(0.1重量%，pH 2.5)中進行塗覆，且然後使用純水水合。將經塗覆鏡片包裝於含有磷酸鹽緩衝鹽水之鏡片包裝中並進行高壓滅菌。根據實例1中所述之程序測定氧滲透性(Dk<sub>app</sub>及Dk<sub>c</sub>)及離子滲透性(IP)。鏡片之性質：Dk (barrer)、IP(相對於Alsacon)、彈性模數(E')、斷裂伸長率(EtB)、及水含量(重量%)報告於表5中。

表 5

批次編號	E' (MPa)	EtB (%)	Dk <sub>app</sub>	Dk <sub>c</sub> <sup>#</sup>	IP	水%
C-3.1	0.68	260%	83 <sup>1</sup>	136	5.1	34.0%
C-3.2	0.67	260%	86 <sup>2</sup>	143	4.2	31.9%

1. 平均鏡片中心厚度：113 μm。2. 平均鏡片中心厚度：115 μm。

# 使用平均鏡片中心厚度為80 μm之Lotrafilcon B鏡片作為參考鏡片且該參考鏡片之固有Dk為110 barrer。

## 實例 5

### D-1. 兩親性具支鏈共聚物之合成

使1-L夾套反應器配備有500-mL加料漏斗、頂置式攪拌、具有氮氣/真空入口適配器之回流冷凝器、溫度計、及取樣適配器。將在實例2中製得之45.60 g部分烯系官能

化聚矽氧烷 A-1.3 裝填至反應器皿中，且然後在小於 1 毫巴之真空及室溫下脫氣 30 分鐘。脫氣後，使用氮氣填充反應器以等待用於另一過程。將由 0.65 g 甲基丙烯酸羥乙基酯 (HEMA)、25.80 g DMA、27.80 g 甲基丙烯酸 3-[叁(三甲基甲矽氧基)甲矽烷基]丙酯 (TRIS)、及 279 g 乙酸乙酯構成之單體溶液裝填至 500-mL 加料漏斗中，隨後在 100 毫巴真空及室溫下脫氣 10 分鐘且然後使用氮氣重新填充。使用相同條件將單體溶液再脫氣兩個循環。然後將單體溶液裝填至反應器中。在攪拌下將反應混合物加熱至 67°C。在加熱的同時，將由 1.50 g 巰基乙醇 (CTA) 及 0.26 g 偶氮異丁腈 (起始劑) 及 39 g 乙酸乙酯構成之溶液裝填至加料漏斗中，隨後實施與單體溶液相同之脫氣過程。在反應器溫度達到 67°C 時，亦將起始劑/CTA 溶液添加至反應器中。將反應在 67°C 下實施 8 小時。完成共聚合後，將反應器溫度冷卻至室溫。

#### D-2. 兩親性具支鏈預聚物之合成

藉由在 0.21 g DBTDL 存在下添加 4.45 g IEM (或期望莫耳當量之甲基丙烯酸異氰酸基乙酯) 對上文製得之共聚物溶液 (D-1) 實施烯系官能化以形成兩親性具支鏈預聚物。將混合物在室溫及密封條件下攪拌 24 小時。然後使用 100 ppm 羥基-四亞甲基胡椒基氧基來穩定製備之大分子單體，隨後將溶液濃縮至 200 g (約 50%) 並經由 1 μm 孔徑濾紙過濾。經由在 80°C 下於真空烘箱中去除溶劑來量測固體含量。將反應溶劑交換成 1-丙醇後，將溶液進一步濃縮至期

望濃度且準備用於製備鏡片調配物。

### D-3. 鏡片調配物之製備及光學流變學

製備具有下列組成之鏡片調配物：72重量%之上文製得之預聚物D2；6重量%之DMA；1重量%之DC1173；0.75重量%之DMPC；及20.25重量%之1-PrOH。藉由使用恰好放置於試樣前面之具有330 nm長通截止濾光片的Hamamatsu燈來研究光學流變學。藉由使用具有297 nm截止濾光片之ESE UV LOG來量測強度( $16 \text{ mW/cm}^2$ )，將長通濾光片放置於試樣前面以固化調配物。光學流變學研究之結果係：固化時間為約12秒， $G'$ 為165 kPa，且黏度為5550 mPa.s。

### D-4：鏡片表徵

自鏡片調配物D3澆鑄模製隱形鏡片，使用異丙醇提取，在水中沖洗，使用PAA塗覆，在水中水合，在鏡片包裝中包裝/高壓滅菌，且根據實例4中所述之程序進行表徵。獲得之鏡片具有下列性質： $E'=0.75 \text{ MPa}$ ； $E_tB\%=212$ ； $Dk_{app}=95$ (對於平均中心厚度為119  $\mu\text{m}$ 之鏡片)； $DK_c=172$ (使用Iotrafalcon B鏡片作為參考鏡片，平均中心厚度為81  $\mu\text{m}$ 且固有 $Dk$ 為110)； $IP=3.6$ ； $\text{水}\%=29.0$ 。

## 實例6

### E-1：UV吸收兩親性具支鏈共聚物之合成

使1-L夾套反應器配備有500-mL加料漏斗、頂置式攪拌、具有氮氣/真空入口適配器之回流冷凝器、溫度計、及取樣適配器。將在實例2中製得之45.98 g部分烯系官能化聚矽氧烷A-1.3裝填至反應燒瓶中，且然後在小於1毫巴



之真空及室溫下脫氣約30分鐘。將藉由混合0.51 g HEMA、25.35 g DMA、1.38 g Norbloc 甲基丙烯酸酯、26.03 g TRIS、及263 g 乙酸乙酯製得之單體溶液裝填至500-mL加料漏斗中，隨後在100毫巴真空及室溫下脫氣10分鐘且然後使用氮氣重新填充。使用相同條件將單體溶液再脫氣兩個循環。然後將單體溶液裝填至反應器中。在適當攪拌下將反應混合物加熱至67°C。在加熱的同時，將由1.48 g 巰基乙醇(鏈轉移劑，CTA)及0.26 g 偶氮異丁腈(起始劑)及38 g 乙酸乙酯構成之溶液裝填至加料漏斗中，隨後實施與單體溶液相同之脫氣過程。在反應器溫度達到67°C時，亦將起始劑/CTA溶液添加至反應器中。將反應在67°C下實施8小時。完成共聚合後，將反應器溫度冷卻至室溫。

#### E-2：UV吸收兩親性具支鏈預聚物之合成

藉由在0.15g DBTDL存在下添加3.84 g IEM(或期望莫耳當量之甲基丙烯酸異氰酸基乙酯)對上文製得之共聚物溶液(E-1)實施烯系官能化以形成兩親性具支鏈預聚物。將混合物在室溫及密封條件下攪拌24小時。然後使用100 ppm 羥基-四亞甲基胡椒基氧基來穩定製備之預聚物，隨後將溶液濃縮至200 g (約50%)並經由1 um孔徑濾紙過濾。經由蒸發及稀釋之重複循環將反應溶劑交換成1-丙醇後，將溶液準備用於調配用。經由在80°C下於真空烘箱中去除溶劑來量測固體含量。

#### E-3：鏡片調配物之製備及光學流變學

製備具有下列組成之鏡片調配物：71重量%之上文製得之預聚物E2；4重量%之DMA；1重量%之TPO；0.75重量%之DMPC；及23.25重量%之1-PrOH。藉由使用恰好放置於試樣前面之具有330 nm及388 nm長通截止濾光片堆疊的Hamamatsu燈來研究光學流變學。藉由使用IL1700檢測器利用具有來自International light之297 nm截止濾光片的SED005感測器來量測強度( $4.6 \text{ mW/cm}^2$ )，將長通濾光片放置於試樣前面以用於固化調配物。光學流變學研究之結果係：固化時間為約22秒， $G'$ 為155 kPa，且黏度為2900 mPa.s。

#### E-4：鏡片表徵

自鏡片調配物E3澆鑄模製隱形鏡片，使用異丙醇提取，在水中沖洗，使用PAA塗覆，在水中水合，在鏡片包裝中包裝/高壓滅菌，且根據實例4中所述之程序進行表徵。獲得之鏡片具有下列性質： $E'=0.72 \text{ MPa}$ ； $E_tB\%=130$ ； $Dk_{app}=101$ (對於平均中心厚度為122  $\mu\text{m}$ 之鏡片)； $DK_c=181$ (使用Iotrafalcon B作為參考鏡片，平均中心厚度為80  $\mu\text{m}$ 且固有 $Dk$ 為110)； $IP=2.9$ ； $\text{水}\%=26.9$ ；且 $UVA/UVB \%T=4.3/0.09$ 。

#### 實例7

##### A：80%烯系官能化鏈延伸聚矽氧烷之合成

在高真空下於單頸燒瓶中，將KF-6001A( $\alpha,\omega$ -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧烷， $M_n=2000$ ，來自Shin-Etsu)及KF-6002A( $\alpha,\omega$ -雙(2-羥基乙氧基丙基)-聚二甲基矽氧

烷， $M_n=3400$ ，來自 Shin-Etsu)在約  $60^\circ\text{C}$  下單獨乾燥 12 小時(或過夜)。藉由滴定羥基來測定 KF-6001A 及 KF-6002A 之 OH 莫耳當量重量，且使用該等 OH 莫耳當量重量來計算擬用於合成中之毫莫耳當量。

將一升之反應器皿過夜抽空以去除水分，且使用乾燥氮氣來破壞真空。將 75.00 g (75 meq) 乾燥 KF6001A 裝填至反應器中，且然後將 16.68 g (150 meq) 新鮮蒸餾 IPDI 添加至該反應器中。使用氮氣吹掃反應器並在攪拌下加熱至  $45^\circ\text{C}$ ，且然後添加 0.30 g DBTDL。密封反應器，且維持氮氣之正向流。開始進行放熱，然後將反應混合物冷卻並在  $55^\circ\text{C}$  下攪拌 2 小時。達到放熱後，在  $55^\circ\text{C}$  下向反應器中添加 248.00 g (150 meq) 乾燥 KF6002A 且然後添加 100  $\mu\text{L}$  DBTDL。將反應器攪拌 4 小時。停止加熱並將反應器冷卻過夜。停止氮氣鼓泡且將反應器向大氣敞開 30 分鐘同時進行適當攪拌。形成具有 3 個聚矽氧烷區段之羥基封端之鏈延伸聚矽氧烷 HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH(或 HO-CE-PDMS-OH)。

對於 80% 烯系官能化聚矽氧烷而言，向反應器中添加 18.64 g (120 meq) IEM、以及 100  $\mu\text{L}$  DBTDL。將反應器攪拌 24 小時，且然後傾倒出產物(80% IEM 封端之 CE-PDMS)並在冷藏條件下儲存。

#### **B：非 UV 吸收兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之合成**

使 1-L 夾套反應器配備有 500-mL 加料漏斗、頂置式攪拌、具有氮氣/真空入口適配器之回流冷凝器、溫度計、

及取樣適配器。向反應器中裝填45.6 g上文製備之80% IEM封端之CE-PDMS並密封。向加料漏斗中裝填存於279 g 乙酸乙酯中之0.65 g 甲基丙烯酸羥乙基酯(HEMA)、25.80 g DMA、27.80 g 甲基丙烯酸(叁(三甲基甲矽烷基))-甲矽烷氧基丙基)酯(TRIS)的溶液。在<1毫巴及室溫下使用高真空幫浦將反應器脫氣30分鐘。將單體溶液在100毫巴及室溫下脫氣10分鐘並進行三個循環，在脫氣循環之間使用氮氣破壞真空。然後向反應器中裝填單體溶液，且然後攪拌反應混合物並加熱至67°C。在加熱的同時，將溶於39 g 乙酸乙酯中之1.50 g 巰基乙醇(鏈轉移劑，CTA)及0.26 g 偶氮異丁腈的溶液裝填至加料漏斗中，且在100毫巴、室溫下經10分鐘去氧化三次。在反應器溫度達到67°C時，向反應器中之PDMS/單體溶液中添加起始劑/CTA溶液。實施反應8小時，且然後停止加熱並使反應器溫度在15分鐘內達到室溫。

然後將所得反應混合物虹吸至具有氣密蓋之乾燥單頸燒瓶中，且添加4.452 g IEM與0.21 g DBTDL。將混合物在室溫下攪拌24 h，從而形成非UV吸收兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。向此混合物溶液中添加100 uL存於乙酸乙酯中之羥基-四亞甲基胡椒基氧基溶液(2 g/20 mL)。然後使用旋轉蒸發儀在30°C下將溶液濃縮至200 g(約50%)並經由1 um 孔徑濾紙過濾。溶劑交換為1-丙醇後，將溶液進一步濃縮至期望濃度。

### C. UV吸收兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之合成

使 1-L 夾套反應器配備有 500-mL 加料漏斗、頂置式攪拌、具有氮氣/真空入口適配器之回流冷凝器、溫度計、及取樣適配器。然後向反應器中裝填 45.98 g 上文製備之 80% IEM 封端之 CE-PDMS 且密封該反應器。向加料漏斗中裝填存於 263 g 乙酸乙酯中之 0.512 g HEMA、25.354 g DMA、1.38 g Norbloc 甲基丙烯酸酯、26.034 g TRIS 的溶液。在 <1 毫巴及室溫下使用高真空幫浦將反應器脫氣 30 分鐘。將單體溶液在 100 毫巴及室溫下脫氣 10 分鐘並進行三個循環，在脫氣循環之間使用氮氣破壞真空。然後向反應器中裝填單體溶液，且然後攪拌反應混合物並加熱至 67°C。在加熱的同時，將溶於 38 g 乙酸乙酯中之 1.480 g 巰基乙醇(鏈轉移劑，CTA)及 0.260 g 偶氮異丁腈的溶液裝填至加料漏斗中，且在 100 毫巴、室溫下經 10 分鐘去氧化三次。在反應器溫度達到 67°C 時，向反應器中之 PDMS/單體溶液中添加起始劑/CTA 溶液。實施反應 8 小時，且然後停止加熱並使反應器溫度在 15 min 內達到室溫。

然後將所得反應混合物虹吸至具有氣密蓋之乾燥單頸燒瓶中，且添加 3.841 g 丙烯酸異氰醯基乙酯與 0.15 g DBTDL。將混合物在室溫下攪拌 24 h，從而形成 UV 吸收兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。向此混合物溶液中添加 100 uL 存於乙酸乙酯中之羥基-四亞甲基胡椒基氧基溶液(2 g/20 mL)。然後使用旋轉蒸發儀在 30°C 下將溶液濃縮至 200 g(約 50%)並經由 1 um 孔徑濾紙過濾。

**D-1：具有非 UV 吸收聚矽氧烷預聚物之鏡片調配物**

在 100 mL 琥珀色燒瓶中，添加 4.31 g 大分子單體溶液(其係存於 1-丙醇中之 82.39% 溶液，自上文製得之大分子單體溶液藉由 1-丙醇稀釋液之蒸發重複循環製得)。在 20 mL 小瓶中，將 0.081 g TPO 及 0.045 g DMPC 溶於 10 g 1-丙醇中且然後轉移至大分子單體溶液中。使用旋轉蒸發儀在 30°C 下將混合物濃縮至 5.64 g 後，添加 0.36 g DMA 且將調配物在室溫下均質化。獲得 6 g 澄清鏡片調配物 D-1。

**D-2：具有 UV 吸收聚矽氧烷預聚物之鏡片調配物(4% DMA)**

在 100 mL 琥珀色燒瓶中，添加 24.250 g 大分子單體溶液(43.92%，存於乙酸乙酯中)。在 50 mL 小瓶中，將 0.15 g TPO 及 0.75 g DMPC 溶於 20 g 1-丙醇中且然後轉移至大分子單體溶液中。使用旋轉蒸發儀在 30°C 下脫去 20 g 溶劑，隨後添加 20 g 1-丙醇。兩個循環後，將混合物濃縮至 14.40 g。向此混合物中添加 0.6 g DMA 且將調配物在室溫下均質化。獲得 15 g 澄清鏡片調配物 D-2。

**D-3：具有 UV 吸收聚矽氧烷預聚物之鏡片調配物(2% DMA/2% HEA)**

在 100 mL 琥珀色燒瓶中，添加 24.250 g 大分子單體溶液(43.92%，存於乙酸乙酯中)。在 50 mL 小瓶中，將 0.15 g TPO 及 0.75 g DMPC 溶於 20 g 1-丙醇中且然後轉移至大分子單體溶液中。使用旋轉蒸發儀在 30°C 下脫去 20 g 溶劑，隨後添加 20 g 1-丙醇。兩個循環後，將混合物濃縮至 14.40 g。向此混合物中添加 0.3 g DMA 及 0.3 g HEA 且將調配物在室溫下均質化。獲得 15 g 澄清鏡片調配物 D-3。

## 實例 8

## E：經改良 PAE 塗層組合物之共價附接

自 Polysciences 購買含有胺基之單體 N-(3-胺基丙基)甲基丙烯醯胺鹽酸鹽 (APMAA-HCl) 或 N-(2-胺基乙基)甲基丙烯醯胺鹽酸鹽 (AEMAA-HCl) 並按接收狀態使用。自 Ashland 接收水溶液形式之聚(醯胺基胺環氧氣丙烷) (PAE) 並按接收狀態使用。按接收狀態使用來自 Polysciences 之聚(丙烯醯胺-共-丙烯酸)(聚(AAm-共-AA))(90/10)、來自 Laysan Bio 之 mPEG-SH、及來自 NOF 之聚(MPC-共-AeMA)(亦即，甲基丙烯醯氧基乙基磷醯膽鹼(MPC)及甲基丙烯酸胺基乙酯(AeMA)之共聚物)。

將 APMAA-HCl 單體溶於甲醇中並添加至鏡片調配物 D-1、D-2 及 D-3 (在實例 7 中製得) 中以達成 1 wt% 濃度。

藉由將表 6 中所列示之組份以及適當緩衝劑鹽溶於 DI 水中來製備反應性包裝鹽水。熱預處理後，將鹽水冷卻至室溫且然後使用 0.2  $\mu\text{m}$  PES 過濾器過濾。

表 6

包裝鹽水試樣	1	2	3	4	5
pH	7.4	7.4	7.4	8	8
PAE	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
聚(AAm-共-AA) (90/10)	0.07%	0.2%	--	--	--
mPEG-SH, Mw=2000	--	--	0.3%	--	--
mPEG-SH, Mw=10000	--	--	--	0.2%	--
聚(MPC-共-AeMA) (90/10)	--	--	--	--	0.2%
預反應條件	70°C, 4h	70°C, 4h	45°C, 4h	45°C, 4h	65°C, 2h

藉由添加 APMAA-HCl 單體 (存於甲醇中之 APMMA-HCl

的儲備溶液)來改良在實例7中製得之鏡片調配物D-1、D-2及D3。在 $16\text{ mW/cm}^2$ 下使用 $330\text{ nm}$ 過濾器固化DSM鏡片，而在 $4.6\text{ mW/cm}^2$ 下使用 $380\text{ nm}$ 過濾器固化LS鏡片。

**DSM鏡片。**將聚丙烯鏡片模具之凹部分填充約75微升如上所製備之鏡片調配物，且然後將模具用聚丙烯鏡片模具(基底彎曲模具)之凸部分閉合。藉由使用UV輻照源(強度為約 $16\text{ mW/cm}^2$ 且具有 $330\text{ nm}$ 截止濾光片之Hamamatsu燈)將閉合模具固化約5分鐘來獲得隱形鏡片。

**LS鏡片。**藉由在可再使用模具中自上文製得之鏡片調配物進行澆鑄模製來製造LS鏡片，該可再使用模具與美國專利第7,384,590號及第7,387,759號中之圖1-6(圖1-6)中所示之模具相似。模具包括由石英(或 $\text{CaF}_2$ )構成之凹模具半體及由玻璃(或PMMA)構成之凸模具半體。UV輻照源係強度為約 $4.6\text{ mW/cm}^2$ 且具有 $380\text{ nm}$ 截止濾光片之Hamamatsu燈。使用UV輻照將模具中之鏡片調配物輻照約30秒。

根據上述DSM及LS方法來固化經APMAA-HCl改良之鏡片調配物D-1(實例7)，而根據上述LS方法來固化鏡片調配物D-2或D-3(實例7)。

在甲基乙基酮中提取模製鏡片，水合，並包裝於表6中所述鹽水之一者中。將鏡片置於具有 $0.6\text{ mL}$  IPC鹽水(在插入鏡片之前，添加一半鹽水)之聚丙烯鏡片包裝殼體中。然後使用箔密封泡罩並在 $121^\circ\text{C}$ 下高壓滅菌 $30\text{ min}$ 。

鏡片表面之評估顯示所有測試鏡片皆沒有碎屑黏著。在暗視場顯微鏡下觀察時，在手指之間擦拭鏡片後看不到破



裂線。

量測鏡片表面潤濕性(WBUT)、潤滑性、及接觸角且結果匯總於表7中。

表 7

用於製造鏡片之 鏡片調配物	鹽水 <sup>1</sup>	WBUT(秒)	潤滑性	接觸角[°]
D1, 作為對照, (不含APMAA)	1	0	4-5	114
	3	0	4	119
D1 w/1% APMAA	1	10	0-1	104
	3	2	0-1	99
D2, 作為對照, (不含APMAA)	1	0	4-5	115
	3	0	3	107
	4	0 <sup>2</sup>	3-4 <sup>2</sup>	116 <sup>2</sup>
D2 w/1% APMAA	1	5	2-3	90
	3	6	1	95
	4	5-10 <sup>2</sup>	3 <sup>2</sup>	106 <sup>2</sup>
D3, 作為對照, (不含APMAA)	1	1 <sup>2</sup>	3-4 <sup>2</sup>	105 <sup>2</sup>
	2	5 <sup>2</sup>	3-4 <sup>2</sup>	94 <sup>2</sup>
	3	0 <sup>2</sup>	3 <sup>2</sup>	112 <sup>2</sup>
	4	12 <sup>2</sup>	3 <sup>2</sup>	36 <sup>2</sup>
	5	4 <sup>2</sup>	3 <sup>2</sup>	102 <sup>2</sup>
D3 w/1% APMAA	1	0 <sup>2</sup>	4 <sup>2</sup>	103 <sup>2</sup>
	2	9 <sup>2</sup>	3-4 <sup>2</sup>	97 <sup>2</sup>
	3	14 <sup>2</sup>	2-3 <sup>2</sup>	91 <sup>2</sup>
	4	15 <sup>2</sup>	3 <sup>2</sup>	54 <sup>2</sup>
	5	13 <sup>2</sup>	2 <sup>2</sup>	69 <sup>2</sup>

1. 表5中所示包裝鹽水編號中之編號。
2. LS鏡片。

除非另外指明，否則根據DSM方法來製造測試鏡片。根據0至4之定性量表來對潤滑性進行評級，其中較低數值表示較大潤滑性。一般而言，在施加包裝內塗層後鏡片表面性質略有改良

## 實例9

使用 APMAA 單體之添加濃度為 1% 之鏡片調配物 D-2 (實例 7) 來製造鏡片。藉由在可再使用模具中自上文製得之鏡片調配物進行澆鑄模製來製造 LS 鏡片，該可再使用模具與美國專利第 7,384,590 號及第 7,387,759 號中之圖 1-6 (圖 1-6) 中所示之模具相似。模具包括由玻璃構成之凹模具半體及由石英構成之凸模具半體。UV 輻照源係強度為約 4.6 mW/cm<sup>2</sup> 且具有 380 nm 截止濾光片之 Hamamatsu 燈。使用 UV 輻照將模具中之鏡片調配物輻照約 30 秒。

使用 甲基乙基酮 (MEK) 提取澆鑄模製之鏡片，在水中沖洗，藉由將鏡片浸泡於 PAA 之丙醇溶液 (0.0044 重量%，使用甲酸酸化至約 pH 2.5) 使用聚丙稀酸 (PAA) 進行塗覆，並在水中水合。

在約 60°C 下 8 hr 之預反應條件下，自含有約 0.07% PAAm-PAA 及足以提供約 8.8 毫莫耳當量/升之初始氮雜環丁鎗含量之 PAE (約 0.15% PAE) 的組合物製備 IPC 鹽水。然後將 10 ppm 過氧化氫添加至 IPC 鹽水中以防止生物負荷生長且使用 0.22 微米聚醚砜 [PES] 膜過濾器過濾 IPC 鹽水。將鏡片置於具有 0.6 mL IPC 鹽水 (在插入鏡片之前，添加一半鹽水) 之聚丙稀鏡片包裝殼體中。然後使用箔密封泡罩並在 121°C 下高壓滅菌 30 min。

鏡片表面之評估顯示所有測試鏡片皆沒有碎屑黏著。在暗視場顯微鏡下觀察時，在手指之間擦拭鏡片後看不到破裂線。鏡片表面潤濕性 (WBUT) 大於 10 秒，潤滑性評級為

「1」，且接觸角為約 $20^\circ$ 。

### 實例 10

#### UV吸收兩親性具支鏈共聚物之合成

使 1-L 夾套反應器配備有 500-mL 加料漏斗、頂置式攪拌、具有氮氣/真空入口適配器之回流冷凝器、溫度計、及取樣適配器。將在實例 2 中製得之 89.95 g 部分烯系官能化聚矽氧烷 A-1.3 裝填至反應器中，且然後在小於 1 毫巴之真空及室溫下脫氣約 30 分鐘。將藉由混合 1.03 g HEMA、50.73 g DMA、2.76 g Norbloc 甲基丙烯酸酯、52.07 g TRIS、及 526.05 g 乙酸乙酯製得之單體溶液裝填至 500-mL 加料漏斗中，隨後在 100 毫巴真空及室溫下脫氣 10 分鐘且然後使用氮氣重新填充。使用相同條件將單體溶液再脫氣兩個循環。然後將單體溶液裝填至反應器中。在適當攪拌下將反應混合物加熱至  $67^\circ\text{C}$ 。在加熱的同時，將 2.96 g 巰基乙醇(鏈轉移劑，CTA)及 0.72 g 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲基酯(V-601-起始劑)及 76.90 g 乙酸乙酯構成之溶液裝填至加料漏斗中，隨後實施與單體溶液相同之脫氣過程。在反應器溫度達到  $67^\circ\text{C}$  時，亦將起始劑/CTA 溶液添加至反應器中。將反應在  $67^\circ\text{C}$  下實施 8 小時。完成共聚後，將反應器溫度冷卻至室溫。

#### UV吸收兩親性具支鏈預聚物之合成

藉由在 0.50 g DBTDL 存在下添加 8.44 g IEM(或期望莫耳當量之甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯)對上文製得之共聚物溶液實施烯系官能化以形成兩親性具支鏈預聚物。將混合

物在室溫及密封條件下攪拌24小時。然後使用100 ppm羥基-四亞甲基胡椒基氧基來穩定製備之預聚物，隨後將溶液濃縮至200 g (約50%)並經由1 um孔徑濾紙過濾。經由蒸發及稀釋之重複循環將反應溶劑交換成1-丙醇後，將溶液準備用於調配用。經由在80°C下於真空烘箱中去除溶劑來量測固體含量。

### 鏡片調配物之製備

製備具有下列組成之鏡片調配物：71重量%之上文製備之預聚物；4重量%之DMA；1重量%之TPO；1重量%之DMPC；1重量%之Brij 52、及22重量%之1-PrOH。

### 鏡片製造

藉由在UV輻照之空間限制下使用再使用模具自上文製得之鏡片調配物進行澆鑄模製來製造鏡片，該可再使用模具與美國專利第7,384,590號及第7,387,759號中之圖1-6(圖1-6)中所示之模具相似。模具包括由玻璃構成之凹模具半體及由石英構成之凸模具半體。UV輻照源係強度為約4.6 mW/cm<sup>2</sup>且具有380 nm截止濾光片之Hamamatsu燈。使用UV輻照將模具中之鏡片調配物輻照約30秒。

使用甲基乙基酮(MEK)提取澆鑄模製之鏡片，在水中沖洗，藉由將鏡片浸泡於PAA之丙醇溶液(0.004重量%，使用甲酸酸化至約pH 2.0)使用聚丙烯酸(PAA)進行塗覆，並在水中水合。

在約60°C下6 hr之預反應條件下，自含有約0.07% PAAm-PAA及足以提供約8.8毫莫耳當量/升之初始氮雜環

丁鎘含量之PAE(約0.15% PAE)的組合物製備IPC鹽水。然後將5 ppm過氧化氫添加至IPC鹽水中以防止生物負荷生長且使用0.22微米聚醚砜[PES]膜過濾器過濾IPC鹽水。將鏡片置於具有0.6 mL IPC鹽水(在插入鏡片之前，添加一半鹽水)之聚丙烯鏡片包裝殼體中。然後使用箔密封泡罩並在121°C下高壓滅菌30 min。

### 鏡片表徵

所獲得鏡片具有下列性質：E'約為0.82 MPa；DK<sub>c</sub>約為159.4(使用Iotrafalcon B作為參考鏡片，平均中心厚度為80 μm且固有Dk為110)；IP約為2.3；水%約為26.9%；且UVA/UVB %T約為4.6/0.1。

年 月 日修正本

## 七、申請專利範圍：

### 1. 一種兩親性具支鏈預聚物，其包括：

5 重量%至 75 重量%之親水性單體單元，其衍生自至少一種親水性乙烯型單體；

1 重量%至 85 重量%之聚矽氧烷交聯單元，其衍生自至少一種具有兩個或更多個末端烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑；

2 重量%至 48 重量%之懸掛聚矽氧烷鏈，其中之每一者經烯系不飽和基團封端；及

0.25 重量%至 5 重量%之鏈轉移單元，其衍生自除 RAFT 試劑外之鏈轉移劑，其中該兩親性具支鏈預聚物係兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物，其係藉由以下方式獲得：

(i) 使可聚合組合物發生聚合以獲得兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物，其中該可聚合組合物包括

(a) 部分烯系官能化聚矽氧烷，其中該部分烯系官能化聚矽氧烷係藉由以下獲得的反應產物混合物：  
使具有第一反應性官能團之第一烯系官能化乙烯型單體與具有兩個或更多個第二反應性官能團之官能性聚矽氧烷化合物以 40% 至 95% 之莫耳當量比率  $R_{1:2}$  進行反應，其中每一第一反應性官能團與一個第二反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鍵或鏈接，其中該反應產物混合物包括至少一種具有至少兩個烯系不飽和基團之聚矽氧烷交聯劑及至少一種具有至少一個

第二反應性官能團及至少一個烯系不飽和基團之聚矽氧烷乙烯型單體或大分子單體，

(b) 至少一種親水性乙烯型單體，

(c) 視需要疏水性乙烯型單體，

(d) 除RAFT試劑外之鏈轉移劑，其中該鏈轉移劑視需要包含第三反應性官能團，及

(e) 自由基起始劑；及

(ii) 藉由使該兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物與具有第四反應性官能團之第二烯系官能化乙烯型單體反應來對該兩親性具支鏈聚矽氧烷共聚物實施烯系官能化，該第四反應性官能團與一個第二或第三反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接，由此形成該兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物。

2. 如請求項1之兩親性具支鏈預聚物，其中該可聚合組合物包含20重量%至80重量%之該部分烯系官能化聚矽氧烷。

3. 如請求項2之兩親性具支鏈預聚物，其中該可聚合組合物包括：

(a) 20重量%至80重量%之該部分烯系官能化聚矽氧烷；

(b) 5重量%至75重量%之至少一種親水性乙烯型單體；

(c) 0至55重量%之龐大疏水性乙烯型單體；

(d) 0.25重量%至5重量%之除RAFT試劑外之鏈轉移劑，

其中該鏈轉移劑視需要包含反應性官能團；

(e) 0至5重量%之可聚合UV吸收化合物；及

(f) 0.1重量%至5重量%之自由基起始劑，

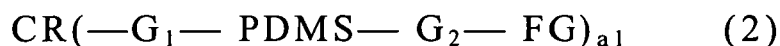
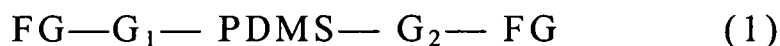
其中該等上述組份之重量百分比係相對於所有可聚合組份之組合重量。

4. 如請求項3之兩親性具支鏈預聚物，其中該親水性乙烯型單體不含能夠參與同該第二烯系官能化乙烯型單體之偶合反應之反應性官能團。
5. 如請求項3之兩親性具支鏈預聚物，其中該可聚合組合物包括不含任何能夠參與同該第二烯系官能化乙烯型單體之偶合反應之反應性官能團的第一親水性乙烯型單體；及具有能夠參與同該第二烯系官能化乙烯型單體之該偶合反應之反應性官能團的第二親水性乙烯型單體，其中該等第一及第二親水性乙烯型單體以5:1至30:1之比率存在於該可聚合組合物中。
6. 如請求項5之兩親性具支鏈預聚物，其中該第一親水性乙烯型單體選自由以下組成之群：N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-5-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-甲基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、5-乙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正丙基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-正丙基-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、1-正丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、1-第三丁基-3-亞甲基-2-吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、N-乙基-2-吡咯



啉酮、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基異丙醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、及其混合物；且其中該第二親水性乙烯型單體選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸經羥基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯、經羥基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸經胺基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯、經胺基取代之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基(甲基)丙烯酸醯胺、烯丙醇、烯丙胺、及其混合物。

7. 如請求項1至6中任一項之兩親性具支鏈預聚物，其中該官能性聚矽氧烷化合物由式(1)或(2)定義

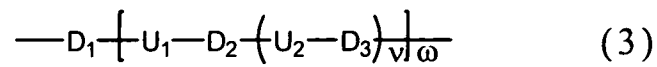


其中

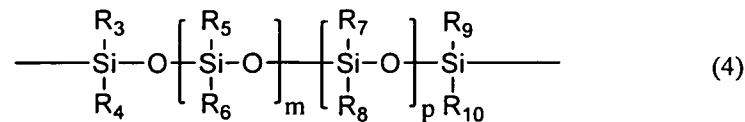
G<sub>1</sub>及G<sub>2</sub>彼此獨立地係直鏈或具支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>伸烷基二價基團、二價基團 $\text{—(alk'—O)}_q\text{—alk—}$ ，其中q為1至5之整數且alk及alk'彼此獨立地係C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>伸烷基二價基團；或二價基團 $\text{—R}'_1\text{—X}_1\text{—E—X}_2\text{—R}'_2\text{—}$ ，其中R'<sub>1</sub>及R'<sub>2</sub>彼此獨立地係直鏈或具支鏈C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>伸烷基二價基團或如上文所定義之二價基團 $\text{—(alk'—O)}_q\text{—alk—}$ ，X<sub>1</sub>及X<sub>2</sub>彼此獨立地係選自由以下組成之群之鏈接： $\text{—O—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}'_1}{\text{N}}\text{—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{R}'_1}{\text{N}}\text{—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}'_1}{\text{N}}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}'_1}{\text{N}}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{R}'_1}{\text{N}}\text{—}$ 、 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 、 $\text{—S—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 、 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 、 $\text{—S—}$ 、及 $\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—S—}$ ，其中R'係H或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基，E係具有最多40個碳原子且可在主鏈中具有醚、硫、或胺鏈接之烷基

二價基團、環烷基二價基團、烷基環烷基二價基團、  
烷基芳基二價基團、或芳基二價基團；

PDMS係式(3)之聚矽氧烷二價基團



其中  $v$  為 0 或 1， $\omega$  為 0 至 5 之整數， $U_1$  及  $U_2$  彼此獨立地  
代表如上文所定義之二價基團  $\text{---R}'_1\text{---X}_1\text{---E---X}_2\text{---R}'_2\text{---}$  或如  
上文所定義之二價基團  $\text{---}\left(\text{alk}'\text{---O}\right)_q\text{---alk---}$ ， $D_1$ 、 $D_2$  及  $D_3$   
彼此獨立地係選自由以下組成之群之二價基團：  
 $\text{---}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_t\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ ，其中  $t$  為 3 至 40 之整數；  
 $\text{---CF}_2\text{---}\left(\text{OCF}_2\right)_a\text{---}\left(\text{OCF}_2\text{CF}_2\right)_b\text{---OCF}_2\text{---}$ ，其中  $a$  及  $b$  彼此獨  
立地為 0 至 10 之整數，前提係  $a+b$  係 10 至 30 範圍內之  
數值；及式(4)之二價基團



其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、及  $R_{10}$  彼此獨立  
地係  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  胺基烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  羥基烷  
基、 $C_1$ - $C_{10}$  醚、經  $C_1$ - $C_4$  烷基或  $C_1$ - $C_4$ -烷氧基取代之  
苯基、 $C_1$ - $C_{10}$  氟烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  氟醚、 $C_6$ - $C_{18}$  芳基、氟  
基 ( $C_1$ - $C_{12}$ -烷基)、 $\text{---alk---}\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n\text{---OR}_{11}$ ，其中  $\text{alk}$   
係  $C_1$ - $C_6$  伸烷基二價基團， $R_{11}$  係氫或  $C_1$ - $C_6$  烷基，且  
 $n$  為 1 至 10 之整數； $m$  及  $p$  彼此獨立地為 0 至 350 之整數  
且  $(m+p)$  為 1 至 700，前提係  $D_1$ 、 $D_2$  及  $D_3$  中之至少一  
者由式(3)代表；

CR係具有a1化合價之多價有機基團；

a1為整數3、4或5；且

FG選自由以下組成之群：胺基(如上文所定義之-NHR')、  
羥基、羧酸基團、鹵基團(-COX，X=Cl、Br、或I)、  
酸酐基團、醛基團、吡內酯基團、異氰酸酯基團、環氧基  
團、氮丙啶基團、硫醇(-SH)、及醯胺基團(-CONH<sub>2</sub>)。

8. 如請求項7之兩親性具支鏈預聚物，其中藉由使該第一  
烯系官能化乙烯型單體與式(1)之該官能性聚矽氧烷化合  
物以70%至90%之莫耳當量比率反應來獲得該部分烯系  
官能化聚矽氧烷。
9. 如請求項2至6中任一項之兩親性具支鏈預聚物，其中該  
可聚合組合物包括選自由以下組成之群之龐大疏水性乙  
烯型單體：N-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙基]-(甲  
基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基丙基甲矽烷基氧基)-甲矽烷基  
丙基](甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基苯基甲矽烷基氧基)-  
甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基乙基甲矽  
烷基氧基)甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-  
(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基)-2-  
甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧  
基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥  
基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)  
丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基  
甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、  
N-(2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧

基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、3-甲基丙烯醯氧基丙基五甲基二矽氧烷、甲基丙烯酸叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙酯(TRIS)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基矽烷)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基叁(三甲基甲矽烷基氧基)矽烷、3-甲基丙烯醯氧基-2-(2-羥基乙氧基)-丙氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基矽烷、N-2-甲基丙烯醯氧基乙基-O-(甲基-雙-三甲基甲矽烷基氧基-3-丙基)甲矽烷基胺基甲酸酯、碳酸3-(三甲基甲矽烷基)丙基乙基酯、3-(乙基氧基羰基硫基)丙基-叁(三甲基-甲矽烷基氧基)矽烷、胺基甲酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基乙基酯、胺基甲酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基烯丙基酯、碳酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基乙基酯、碳酸第三丁基二甲基-甲矽烷基氧基乙基乙基酯、碳酸三甲基甲矽烷

基乙基乙基酯、碳酸三甲基甲矽烷基甲基乙基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸環己基酯、甲基丙烯酸異茨基酯、具有3至8個矽原子之含聚矽氧烷乙烯型單體、及其組合。

10. 如請求項7之兩親性具支鏈預聚物，其中該可聚合組合物包括選自由以下組成之群之龐大疏水性乙烯型單體：
- N-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙基]-(甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基丙基甲矽烷基氧基)-甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基苯基甲矽烷基氧基)-甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-[叁(二甲基乙基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙基](甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基)-2-甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基)丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基

丙烯醯胺、N-[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]-2-甲基丙烯醯胺；N,N-雙[2-羥基-3-(3-(第三丁基二甲基甲矽烷基)丙氧基)丙基]丙烯醯胺、3-甲基丙烯醯氧基丙基五甲基二矽氧烷、甲基丙烯酸叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基丙酯(TRIS)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基)、(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基叁(三甲基甲矽烷基氧基)矽烷基、3-甲基丙烯醯氧基-2-(2-羥基乙氧基)-丙氧基)丙基雙(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基、N-2-甲基丙烯醯氧基乙基-O-(甲基-雙-三甲基甲矽烷基氧基-3-丙基)甲矽烷基胺基甲酸酯、碳酸3-(三甲基甲矽烷基)丙基乙基酯、3-(乙基氧基羰基硫基)丙基-叁(三甲基-甲矽烷基氧基)矽烷基、胺基甲酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基乙基酯、胺基甲酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基烯丙基酯、碳酸3-[叁(三甲基甲矽烷基氧基)甲矽烷基]丙基乙基酯、碳酸第三丁基二甲基-甲矽烷基氧基乙基乙基酯、碳酸三甲基甲矽烷基乙基乙基酯、碳酸三甲基甲矽烷基甲基乙基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸環己基酯、甲基丙烯酸異苧基酯、具有3至8個矽原子之含聚矽氧烷乙烯型單體、及其組合。

11. 如請求項2至6中任一項之兩親性具支鏈預聚物，其中該第一反應性官能團、該官能性聚矽氧烷化合物之該第二

反應性官能團、該鏈轉移劑之該第三反應性官能團、及該第四反應性官能團彼此獨立地選自由以下組成之群：胺基(如上文所定義之-NHR')、羥基、羧酸基團、鹵基團(-COX, X=Cl、Br、或I)、酸酐基團、醛基團、吡內酯基團、異氰酸酯基團、環氧基團、氮丙啶基團、醯胺基團(-CONH<sub>2</sub>)、及其組合，前提係一個第一或第四反應性官能團可與一個第二或第三反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接。

12. 如請求項7之兩親性具支鏈預聚物，其中該第一反應性官能團、該官能性聚矽氧烷化合物之該第二反應性官能團、該鏈轉移劑之該第三反應性官能團、及該第四反應性官能團彼此獨立地選自由以下組成之群：胺基(如上文所定義之-NHR')、羥基、羧酸基團、鹵基團(-COX, X=Cl、Br、或I)、酸酐基團、醛基團、吡內酯基團、異氰酸酯基團、環氧基團、氮丙啶基團、醯胺基團(-CONH<sub>2</sub>)、及其組合，前提係一個第一或第四反應性官能團可與一個第二或第三反應性官能團在存在或不存在偶合劑之情況下反應形成共價鏈接。

13. 如請求項2至6中任一項之兩親性具支鏈預聚物，其中該等第一及第二烯系官能化乙烯型單體彼此獨立地選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>羥基烷基酯、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>羥基烷基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>胺基烷基酯、烯丙醇、烯丙胺、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>胺基烷基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸氮丙啶基C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基酯(例如，(甲

基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(1-氮丙啶基)丙酯、(甲基)丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸6-(1-氮丙啶基)己酯、或(甲基)丙烯酸8-(1-氮丙啶基)辛酯)、(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸鹵化物(-COX, X=Cl、Br、或I)、(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>異氰酸基烷基酯、2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-十二烷基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-四亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-壬基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苜基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、及2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-6-酮、以及2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(VDMO)、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(IPDMO)、及其組合。

14. 如請求項7之兩親性具支鏈預聚物，其中該等第一及第二烯系官能化乙烯型單體彼此獨立地選自由以下組成之群：(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>羥基烷基酯、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>羥基烷基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>胺基烷基酯、烯



丙醇、烯丙胺、 $C_1$ 至 $C_6$ 胺基烷基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸氮丙啶基 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(1-氮丙啶基)丙酯、(甲基)丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸6-(1-氮丙啶基)己酯、或(甲基)丙烯酸8-(1-氮丙啶基)辛酯)、(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸鹵化物(-COX, X=Cl、Br、或I)、(甲基)丙烯酸 $C_1$ 至 $C_6$ 異氰酸基烷基酯、2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二丁基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-十二烷基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-二苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4,4-四亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-二乙基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4-甲基-4-壬基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苯基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-異丙烯基-4-甲基-4-苄基-1,3-噁唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,4-五亞甲基-1,3-噁唑啉-5-酮、及2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-6-酮、以及2-乙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(VDMO)、2-異丙烯基-4,4-二甲基-1,3-噁唑啉-5-酮(IPDMO)、及其組合。

15. 一種製造聚矽氧水凝膠隱形鏡片之方法，其包括以下步驟：

- (i) 獲得如請求項1至6中任一項之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物；
- (ii) 使用該兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物製備包括以下之鏡片形成組合物：
- (a) 60重量%至99重量%之該兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物，
- (b) 0.1重量%至5重量%之自由基起始劑，及
- (c) 0至20重量%之至少一種選自由以下組成之群之可聚合組份：親水性乙烯型單體、含聚矽氧乙烯型單體、具有一個唯一的烯系不飽和基團之含聚矽氧乙烯型大分子單體、疏水性乙烯型單體、經兩個烯系不飽和基團封端之直鏈聚矽氧烷交聯劑、分子量小於700道爾頓(Dalton)之交聯試劑、可聚合UV吸收劑、及其混合物；

其中組份(a)-(c)之重量百分比係相對於該鏡片形成組合物中所有可聚合組份(包含彼等未列示於上文中者)之總量；

- (iii) 將該鏡片形成組合物引入模具中，其中該模具具有第一模具半體及第二模具半體，該第一模具半體具有界定隱形鏡片之前表面之第一模製表面，該第二模具半體具有界定該隱形鏡片之後表面之第二模製表面，其中該等第一及第二模具半體經組態以接收彼此，從而在該等第一及第二模製表面之間形成用於容納該鏡片形成材料之空腔；及

(iv) 在該空腔中聚合該鏡片形成材料以形成聚矽氧水凝膠隱形鏡片。

16. 如請求項15之方法，其中該模具係可再使用模具，其中以光化方式在光化輻射之空間限制下固化該空腔中之該鏡片形成材料以形成聚矽氧水凝膠隱形鏡片。
17. 一種聚矽氧水凝膠隱形鏡片，其包括聚合材料，該聚合材料係包含如請求項1至6中任一項之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之鏡片形成組合物之聚合產物。
18. 一種聚矽氧水凝膠隱形鏡片，其包括聚合材料，該聚合材料係包含如請求項7之兩親性具支鏈聚矽氧烷預聚物之鏡片形成組合物之聚合產物。