

公告本

| | |
|------|----------|
| 申請日期 | 87.12.9 |
| 案 號 | 87116682 |
| 類 別 | CSL |

A4
C4

483923

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

| | | |
|---------------|--------------|--|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 矽酮水凝膠聚合物 |
| | 英 文 | Silicone hydrogel polymers |
| 二、發明 創作人 | 姓 名 | 1. 范德蘭 (Douglas G. Vanderlaan) 2. 紐艾文 (Ivan M. Nunez) 3. 哈吉斯 (Marcie Hargiss) |
| | 國 籍 | 均美國籍 |
| 住、居所 | | 1. 美國佛羅里達州傑克森市派里廣場南 8114 號 8114 Parkridge Circle South, Jacksonville, FL 32211, USA 2. 美國佛羅里達州傑克森市葛斯大道北 1844 號 1844 Grassington Way North, Jacksonville, FL 32223, USA 3. 美國佛羅里達州傑克森市歐柏路 12472 號 12472 Allport Rd., Jacksonville, FL 32258, USA |
| | | |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | 美商壯生和壯生視覺產品公司 Johnson & Johnson Vision Products, Inc. |
| | 國 籍 | 美國 |
| 住、居所 (事務所) | | 美國佛羅里達州傑克威市薩里柏利路 4500 號 4500 Salisbury Road, Suit 300, Jacksonville, Florida 32216, U.S.A. |
| | 代 表 人 姓 名 | 培喬爾 (JOEL R. PETROW) |

裝

訂

線

(由本局填寫)

| |
|----------|
| 承辦人代碼： |
| 大 類： |
| I P C分類： |

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 案 號 ： ， 有 無 主 張 優 先 權
西元一九九七年十月九日 08948,128

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 ： ， 寄 存 日 期 ： ， 寄 存 號 碼 ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係有關一種藉聚合包含至少一種含矽酮單體和至少一種親水性單體之反應混合物所形成之聚合物。尤特別地，本發明係有關一種在稀釋劑之存在下，藉聚合包含至少一種含矽酮單體和至少一種親水性單體之反應混合物所形成之聚合物。

發明背景

水凝膠是一種水合之交聯聚合物系統，其含有在平衡狀態下之水。水凝膠基本上為可透氧且為可生物相容的，使得它們為一種製造生物醫學裝置（特別是隱形眼鏡或眼球內鏡片）之理想材料。

傳統之水凝膠係由主要含親水性單體（如 2-羥乙基丙烯酸甲酯或 N-乙烯吡咯啉酮）之單體混合物製備而得。美國專利案 4,495,313; 4,889,664 和 5,039,459 揭示傳統水凝膠之組成。可置換的稀釋劑通常被用來形成傳統的水凝膠，如多元醇之水可置換硼酸酯。在專利案 4,680,336 中所揭示之可置換的稀釋劑為水可置換的有機化合物，其為以化合物之黏度及彼等關於所欲製備水凝膠之聚合物成份之凝聚變數的 Hansen 凝聚變數為基礎所選擇者。此等傳統水凝膠材料之透氧性與材料之水含量有關，且一般為在 20-30 barrer 以下。對由傳統水凝膠材料製造之隱形眼鏡而言，其透氧程度可適合供隱形眼鏡之短時間的配帶；然而，這種透氧程度並不足以維持在長時間配帶隱形眼鏡下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

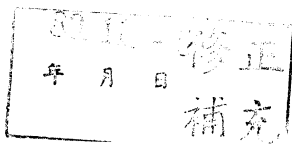
五、發明說明(2)

(如 30 天不卸除)之眼角膜的健康。因此,已致力於增加傳統水凝膠之透氧度。

一種增加水凝膠透氧度之習知方法為於水凝膠配方中添加含矽酮之單體,藉以製造矽酮水凝膠。含矽酮聚合物較之傳統水凝膠有較高的透氧性。矽酮水凝膠已可藉由聚合包含至少一種含矽酮單體和至少一種親水性單體之混合物而製得。含矽酮單體或親水性單體具有交聯劑之功能(交聯劑是一種具多個可聚合官能度之單體)或可使用另一種交聯劑。矽酮水凝膠的形成方法已被揭示於美國專利案 4,954,587; 5,010,141; 5,079,319; 5,115,056; 5,260,000; 5,336,797; 5,358,995; 5,387,632; 5,451,617; 5,486,579 及 WO 96/31792 中。在這些參考資料中,正己醇、乙醇和正壬醇被用作稀釋劑,使矽酮單體和親水性單體相容。其他廣泛類別的材料被揭示於這些專利案中作為潛在有用的稀釋劑。用於先前技藝中之稀釋劑係以反應混合物總重之相當大的比例來使用。大量的稀釋劑使得欲再製地模塑矽酮水凝膠鏡片變得困難,因為大量的稀釋劑導致大量的稀釋劑在處理期間蒸發。而且,使用這樣大量的稀釋劑可能有火災的危險,且常導致聚合物有減低的韌性。如果用模塑成形法,則大量稀釋劑的使用亦可能使其必須在一較大尺寸之模具中模塑該聚合物,以補償聚合後因稀釋劑之去除而引起的收縮。更重要的是,用於先前技藝中之稀釋劑將不當地溶解許多矽酮單體及巨體和親水性單體之摻合物(特別是具相當高量親水性單體之摻合物)。這些摻合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



五、發明說明(3)

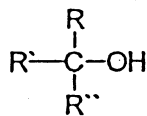
及形成之聚合物為不透明的且不能作為隱形眼鏡之用。

另一種避免添加稀釋劑之矽酮水凝膠的形成方法被揭示於美國專利案 5,321,108, 5,387,662 及 5,539,016 中。這些專利案描述具極性氟化接枝物或具氫原子鍵接至終端二氟取代之碳原子上之側基的聚矽氧烷的用途。雖然這不能改善某些矽酮和親水性單體組合的相容性，但卻需要複合矽酮巨體之多重步驟的合成。

在矽酮水凝膠之技藝方面仍有以一種經濟及有效的方式予以聚合的需要。

發明概述

本發明乃提供一種聚合物，係藉由聚合一種包含一或多種含矽酮單體、一或多種親水性單體和包含下述結構稀釋劑之反應混合物而製備：



其中 R、R'及 R''獨立地選自 H、具 1 至 10 個碳之直鏈、支鏈或環狀單共價烷基，其可選擇地被一或多個基團，包括鹵素、醚、酯、芳基、胺基、醯胺基、烯烴、炔烴、羧酸、醇、醛、酮等所取代，先決條件是 R、R'或 R''中不多於一個為氫。另外，任兩個或全部三個 R、R'和 R''可一起結合形成一或多個環狀結構，如具 1 至 10 個碳之烷基，其亦可被如前述基團取代，先決條件是 R、R'或 R''中不多於一個

五、發明說明(4)

為氫。

本發明之優點在於所揭示之稀釋劑對於溶解含矽酮單體和親水性單體之組合物方面，較之先前技術之稀釋劑更為有效。所揭示稀釋劑的用途乃提供利用廣泛之含矽酮單體和親水性單體之組合物形成透明的摻合物及聚合物。就某些含矽酮單體和親水性單體之組合物而言，製造透明摻合物及聚合物所需之稀釋劑的用量低於先前技藝稀釋劑用量的一半。根據本發明所製造之聚合物可被用於製造可提供高透氧性及優異機械特性且可用經濟而有效率之方式來生產的隱形眼鏡。本發明之聚合物可被用來製造需要生物相容性及高透氧性之生物醫學裝置。

發明之詳細說明

基本上，反應混合物（其被定義為含矽酮單體和親水性單體、稀釋劑和其他視需要之成份，諸如交聯劑、催化劑、脫模劑、調色劑等，彼等在聚合前被摻混在一起）在聚合之後，所得之聚合物係用溶劑處理，以去除稀釋劑，最後以水將稀釋劑取代。用以去除稀釋劑之溶劑可為水（或諸如生理食鹽水之水溶液），或視本發明方法中所使用之稀釋劑的溶解度特性及任何殘留未聚合單體之溶解度特性而定，先被用來取代稀釋劑之溶劑可為一種有機液體，如乙醇、甲醇、異丙醇、彼等之混合物等；或一種由一或多種此等有機液體與水之混合物，接著以純水（或生理食鹽水）萃取，產生一種矽酮水凝膠，其包含一種單體隨著水而膨

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

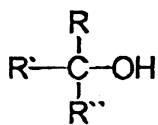
訂

線

五、發明說明 (5)

脹之聚合物。此矽酮水凝膠在聚合物水合後，較好是包含矽酮水凝膠總重之 2 至 50 重量%之水，尤佳為 10 至 40 重量%之水，最佳為 15 至 35 重量%之水。這些矽酮水凝膠特別適合製造隱形眼鏡或眼球內鏡片，較佳為隱形眼鏡。在製造隱形眼鏡方面，各種固化反應混合物之方法為屬已知，包括旋轉鑄造法和靜模鑄造法。旋轉鑄造法被揭示於美國專利案 3,408,429 和 3,660,545 中；靜模鑄造法被揭示於 4,113,224 和 4,197,266 中。製造包含本發明聚合物之隱形眼鏡的較佳方法為直接模塑矽酮水凝膠（這是很經濟的）並精密地控制水合鏡片之最終形狀。於此方法中，係將反應混合物置於一具有最終所需矽酮水凝膠（即水可膨脹聚合物）形狀之模具中，及使反應混合物處於使單體聚合之條件中，藉以製成最終所欲產品形狀之聚合物／稀釋劑混合物。然後，以溶劑處理該聚合物／稀釋劑混合物以去除稀釋劑，最後以水取代之，產生一種矽酮水凝膠，其最終尺寸和形狀相當類似於原始模塑之聚合物／稀釋劑物件之尺寸和形狀。此方法可用來形成隱形眼鏡，該方法另外被描述於美國專利案 4,495,313; 4,680,336; 4,889,664 和 5,039,459 中，均併入本文作為參考。

為製造本發明之聚合物，所使用之稀釋劑具有下列結構：



蔡
 壽
 代
 理
 人

其中 R、R'及 R''獨立地選自 H、具 1 至 10 個碳之直鏈、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

支鏈或環狀單共價烷基，其可選擇地被一或多個基團，包括鹵素、醚、酯、芳基、胺基、醯胺基、烯煙、炔煙、羧酸、醇、醛、酮等所取代，或任兩個或全部三個 R、R' 和 R'' 可一起結合形成一或多個環狀結構，如具 1 至 10 個碳之烷基，其亦可被如前述基團所取代，前提是 R、R' 或 R'' 中不多於一個為氫。

較佳地，R、R' 及 R'' 獨立地選自 H 或具 1 至 7 個碳之未經取代之直鏈、支鏈或環狀烷基。更佳地，R、R' 及 R'' 獨立地選自具 1 至 7 個碳之未經取代之直鏈、支鏈或環狀烷基。作為商品，稀釋劑之較佳結構具有 4 個或多於 4 個，尤佳為 5 個或多於 5 個，最佳為 6 個或多於 6 個總碳數，因為分子量愈高，稀釋劑具有愈低的揮發性及較低的可燃性。當 R、R' 及 R'' 之一為 H 時，該結構即形成一種二級醇；當 R、R' 及 R'' 中無一為 H 時，該結構即形成一種三級醇。三級醇較二級醇好，因為相信它們不會參與可能干擾聚合反應之鏈轉移。稀釋劑較佳為惰性且為可易於置換的。

可用之二級醇的實例包括 2-丁醇、2-丙醇、甲醇、環己醇、環戊醇及外降萜醇(exo-norborneol)、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、降萜醇、薄荷腦等。

可用之三級醇的實例包括第三丁醇、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-甲基-2-壬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

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-乙基-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-2-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-丙醇和3-乙基-3-戊醇等。

單一醇或上列醇類之兩種或多種之混合物或根據上述結構之兩種或多種醇類可被用作稀釋劑以製備本發明之聚合物。

較佳之稀釋劑為具有多於4個碳之二級和三級醇。較佳之稀釋劑包括第三丁醇、第三戊醇、2-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、3-乙基-3-戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇。

目前，最佳之稀釋劑為第三丁醇、3-甲基-3-戊醇和3,7-二甲基-3-辛醇。

用於製備本發明聚合物之一或多種含矽酮單體和一或多種親水性單體可為先前技藝中製備矽酮水凝膠所使用之習知單體。術語含矽酮單體和親水性單體並非互無關聯的，含矽酮單體可能多少為親水性的，而親水性單體可能含有一些矽酮，因為含矽酮單體可能具有親水性基團，而親水性單體可能具有矽酮基團。此外，含矽酮單體和親水性單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

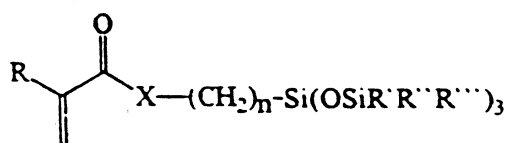
訂

五、發明說明(8)

體在聚合之前可反應形成一種預聚物，其稍後將在稀釋劑的存在下聚合，以形成本發明之聚合物；然而，預聚物的形成很複雜，因此並非理想的。較好是在稀釋劑單體的存在下聚合至少一種含矽酮單體和至少一種親水性單體，其中含矽酮單體和親水性單體是不同的。於本文中所用的術語“單體”代表可被聚合之低分子量化合物（亦即典型具有低於 700 之數均分子量者），及代表中至高分子量的化合物或聚合物，有時代表包含能進一步被聚合之官能基的巨體（亦即典型具有低於 700 之數均分子量者）。因此，應瞭解術語“含矽酮單體”和“親水性單體”係包括單體、巨體和預聚物。

含矽酮單體是一種於單體、巨體或預聚物中包含至少一種[-Si-O-]基團者。較佳地，Si和所鍵接的O存在於含矽酮單體中的量為大於含矽酮單體總分子量之 20 重量%，尤佳大於 30 重量%。有用的含矽酮單體較佳包含可聚合之官能基，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-乙烯內醯胺和苯乙烯基之官能基。可用於本發明之含矽酮單體的實例可見於美國專利案 4,136,250; 4,153,641; 4,740,533; 5,034,461 和 5,070,215 中，彼等被併入本文中作為參考。

適宜含矽酮單體之其他實例為如下式所代表之聚矽氧烷基烷基(甲基)丙烯酸單體：



專 利 人
 中 國 特 許 人

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

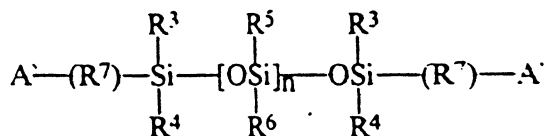
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(9)

其中：X代表O或NR；各R獨立地代表氫或甲基；各R'獨立地代表低烷基或苯基；及n為1或3至10。

這些聚矽氧烷基烷基(甲基)丙烯酸單體包括甲基丙烯氧基丙基三(三甲基矽氧)矽烷、五甲基二矽氧烷基甲基丙烯酸甲酯、苯基四甲基-二矽氧烷基乙基丙烯酸酯及甲基二(三甲基矽氧)甲基丙烯氧基甲基矽烷。甲基丙烯氧基丙基三(三甲基矽氧)矽烷最佳。

一種較佳類別之含矽酮單體為下式所代表之聚(有機矽氧烷)預聚物：

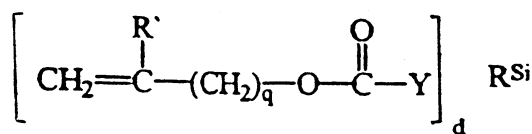


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

其中：各A'獨立地代表一種活化之不飽和基團，諸如一種丙烯酸或甲基丙烯酸之酯或醯胺；各R³、R⁴、R⁵及R⁶獨立地選自具1至18個碳原子(其可具有醚鍵介於碳原子之間)之單價烴基團或鹵素取代之單價烴基團；

R⁷代表具1至22個碳原子之二價烴基團；n為0或大於或等於1之整數，較佳為5至400，尤佳為10至300。一特殊之實例為α,ω-雙甲基丙烯氧基丙基聚二甲基矽氧烷。

另一種可用類別之含矽酮單體包括下式之含矽酮乙烯碳酸酯或乙烯氨基甲酸酯單體：

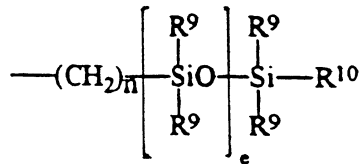
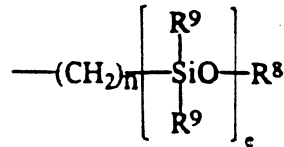


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

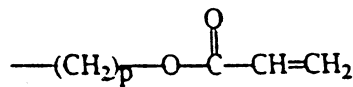
五、發明說明(10)

其中：Y 代表 O、S 或 NH；R^{Si} 代表一含矽酮有機基團；R' 代表氫或甲基；d 為 1、2、3 或 4；及 q 為 0 或 1。

適合之含矽酮有機基團 R^{Si} 包括下列：



其中：R¹⁰ 代表

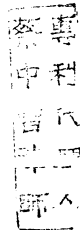


其中 p 為 1 至 6；R⁹ 代表一烷基或具 1 至 6 個碳原子之氫基團；e 為 1 至 200；n 為 1、2、3 或 4；及 m 為 0、1、2、3、4 或 5。

含矽酮之乙烯碳酸酯或乙烯氨基甲酸酯單體特別包括：

1,3-雙[(4-乙烯氧基羰基氧基)丁-1-基]四甲基-二矽氧烷 3-(三甲基甲矽基)丙基乙烯碳酸酯；3-(乙烯氧基羰基硫基)丙基-[三(三甲基矽氧矽烷)；3-[三(三甲基矽氧)甲矽基]丙基氨基甲酸酯；3-[三(三甲基矽氧)甲矽基]丙基烯丙基氨基甲酸酯；3-[三(三甲基矽氧)甲矽基]丙基乙烯碳酸酯；第三丁基二甲基矽氧基乙基乙烯碳酸酯；三甲基矽甲矽基乙基乙烯碳酸酯；三甲基甲矽基甲基乙烯碳酸酯；和

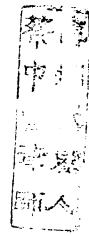
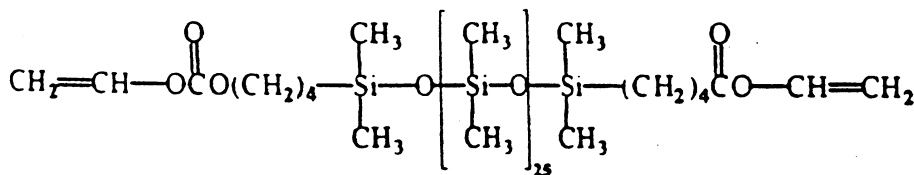
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



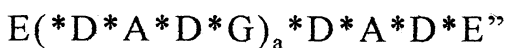
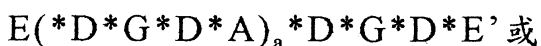
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(11)



另一類含矽酮單體包括以下諸式之單體：



其中：

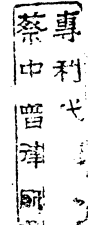
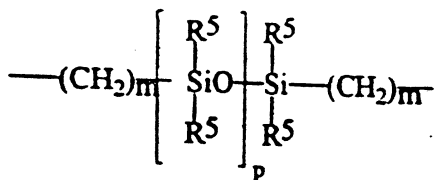
D 代表烷基雙自由基、烷基環烷基雙自由基、環烷基雙自由基、芳基雙自由基或具 6 至 30 個碳原子之烷基芳基雙自由基；

G 代表烷基雙自由基、環烷基雙自由基、烷基環烷基雙自由基、芳基雙自由基或具 1 至 40 個碳原子之烷基芳基雙自由基，且其於主鏈中可包含醚、硫或胺鏈；

*代表胺基甲酸乙酯或脲鏈；

a 為至少 1。

A 代表下式之二價聚合基團：



R^5 獨立地代表具 1 至 10 個碳原子之烷基或氟取代烷基，其於碳原子間可包含醚鏈；m 為至少 1；及 p 提供 400 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

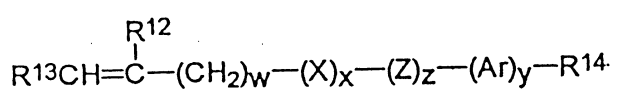
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正
第 月 日
補正

A7
B7

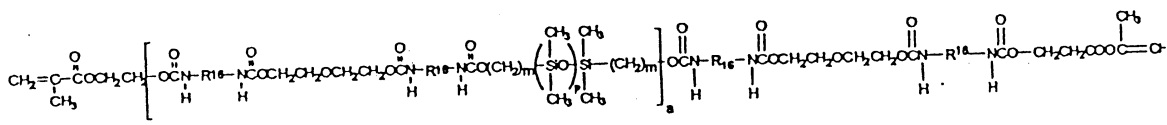
五、發明說明(12)

10,000 之部分重量；各 E 和 E' 獨立地代表下式所代表之可聚合之不飽和有機基團：



其中：R¹² 為氫或甲基；R¹³ 為氫、具 1 至 6 個碳原子之烷基或 -CO-Y-R¹⁵ 基團，其中 Y 為 -O-、-S- 或 -NH-；R¹⁴ 為具 1 至 12 個碳原子之二價烷基；X 代表 -CO- 或 -OCO-；Z 代表 -O- 或 -NH-；Ar 代表具 6 至 30 個碳原子之芳香基團；w 為 0 至 6；x 為 0 或 1；y 為 0 或 1；及 z 為 0 或 1。

一種較佳之含矽酮單體為下式所代表者：



其中 R¹⁶ 為二異氰酸酯移除異氰酸酯基後之雙自由基，如異氰酸二異氰酸酯之雙自由基。

其他適合用於本發明之含矽酮單體包括描述於 WO 96/31792 號專利案中者，如包含聚矽氧烷、聚烯烴醚、二異氰酸酯、聚氟化烴、聚氟化醚及聚糖基之巨體。美國專利案 5,321,108；5,387,662 和 5,539,016 描述帶有一極性氟化接枝基或側基之聚矽氧烷，其具有一氫原子鏈接至終端二氟取代之碳原子上。此種聚矽氧烷於本發明中亦可被用作矽酮單體。

可用於製造本發明聚合物之較佳親水性單體可為含丙烯酸或含乙烯的。此種親水性單體本身可被用作交聯劑。術

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(13)

語“乙烯型”或“含乙烯”單體代表包含乙烯基(-CH=CH₂)之單體且通常為高活性的。此種含乙烯單體已知相當容易聚合。“丙烯酸型”或“含丙烯酸”單體為包含丙烯酸基之單體：



其中 R 為 H 或 CH₃，且 X 為 O 或 N (其亦已知為可容易聚合的)，如 N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)、甘油甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯醯胺、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸及丙烯酸。

可混合於本發明水凝膠中之親水性含乙烯單體包括諸如 N-乙烯內醯胺(如 N-乙烯吡咯啉酮(NVP))、N-乙烯-N-甲基乙醯胺、N-乙烯-N-乙基乙醯胺、N-乙烯-N-乙基甲醯胺、N-乙烯甲醯胺之單體，以 NVP 較佳。

其他可應用於本發明之親水性單體包括具有一或多個經含有可聚合雙鍵之官能基取代之終端羥基之聚氧乙烯多元醇。實例包括聚乙二醇、乙氧化烷基糖苷及乙氧基化雙酚 A 與一或多個莫耳當量之終端加蓋基，如異氰酸基乙基甲基丙烯酸酯(“IEM”)、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯醯基氯、乙烯苯甲醯氯等反應，產生具有一或多個終端可聚合烯烴基藉由諸如胺基甲酸酯或酯基之鏈結部分被鏈結至聚乙二醇多元醇上之聚乙二醇多元醇。

進一步之實例為被揭示於美國專利案 5,070,215 中之親水性乙烯碳酸酯或乙烯胺基甲酸酯單體，其揭示於美國專

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

利案 4,910,277 中之親水性嗎啉酮單體。其他適宜之親水性單體就熟悉此項技藝者而言為顯而易知的。

可混合於本發明聚合物中之較佳親水性單體包括諸如 N,N-二甲基丙烯醯胺 (DMA)、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)、甘油甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯醯胺、N-乙烯吡咯啉酮 (NVP)、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸及丙烯酸之親水性單體，以 DMA 為最佳。

最佳之親水性單體為選自 DMA、HEMA 和 NVP。

通常必須添加一或多種交聯劑 (亦指交聯單體) 至反應混合物中，如乙二醇二甲基丙烯酸酯 ("EGDMA")、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 ("TMPTMA")、甘油三甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (其中聚乙二醇較佳具有至多達約 5000 之分子量)、及其他聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯，如上述包含兩或多個終端甲基丙烯酸酯部分之終端加蓋之聚氧伸乙基多元醇。具有聚烷醚片段和可固化片段之環多元醇亦可使用。例如，環多元醇可包括烷氧化葡萄糖或蔗糖，其隨後與一種異氰酸酯、甲基丙烯酸或甲基丙烯酸化劑反應，產生一種紫外線可固化之預聚物。此等環多元醇之進一步的描述可見於美國專利案 5,304,584 中，併入本文作為參考。交聯劑係以一般用量來使用，如反應混合物中每 100 克之反應成份使用約 0.000415 至約 0.0156 莫耳。(反應成份是反應混合物中之任何物質，但不能變成聚合物結構一部份的稀釋劑及任何添加之加工助劑除外)。另一種選擇是，若親水性單體及 / 或含矽酮單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

體充作交聯劑使用，則交聯劑對反應混合物的添加量為隨意的。可充作交聯劑且當存在時不需於反應混合物中添加額外交聯劑之親水性單體的實例包括上述包含兩個或多個終端甲基丙烯酸酯部分之聚氧伸乙基多元醇。

可充作交聯劑且當存在時不需於反應混合物中添加額外交聯劑之含矽單體的實例包括 α,ω -雙甲基丙烯酸氧基丙基聚二甲基矽氧烷。

其他可存在於反應混合物中之單體包括紫外線吸收單體、反應性調色劑等。其他加工助劑，如釋出劑或濕潤劑亦可被加至反應混合物中。

聚合催化劑較好被包括於反應混合物中。聚合催化劑可為一種在適度高溫下可產生自由基之化合物，如月桂醯過氧化物、苜醯過氧化物、異丙基過碳酸酯、偶氮雙異丁酮腈等，或該聚合催化劑可為一種光引發系統，如芳香族 α -羥基酮或第三胺加上二酮。光引發系統之說明例為 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮，及一種樟腦醯和乙基 4-(N,N-二甲基胺基)苯甲酸酯之組合物。催化劑係以催化有效量被用於反應混合物中，如相對於每 100 份反應單體使用約 0.1 至約 2 重量份。反應混合物之聚合反應可利用經適當選擇之熱或可見光或紫外線或其他視所用聚合引發劑而定之裝置予以引發。較佳之引發劑為 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮，且較佳之聚合反應引發方法為 UV 光。

存在於反應混合物中之含矽酮單體的較佳範圍為反應混合物中反應成份之由約 5 至 95 重量%，尤佳為約 30 至 85

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

重量%，最佳為約 50 至 80 重量%。存在於上述發明中之親水性單體的較佳範圍為反應混合物中反應成份之由約 5 至 80 重量%，尤佳為約 10 至 60 重量%，最佳為約 20 至 50 重量%。存在於上述發明中之稀釋劑的較佳範圍為總反應混合物之由約 2 至 70 重量%，尤佳為約 5 至 50 重量%，最佳為約 15 至 40 重量%。所需稀釋劑的用量端視反應成份之性質及相對用量而變動，但所要求之用量一般實質低於使用先前技藝稀釋劑所需要的用量。舉例來說，包含相當大量親水性單體(亦即大於反應混合物之 20% 或 25% 或特別大於反應混合物之 30%)，及/或高分子量含矽酮單體(如那些具有大於 2000 或 3000 或特別大於 5000 之數目平均分子量者)之混合物一般需要相當高量之稀釋劑，但當與先前技藝所使用之稀釋劑相較，卻不及利用一或多種本文所述之稀釋劑者。

較佳之反應成份與稀釋劑之組合為具有 10 至 50 重量%之反應成份為聚(有機矽氧烷)預聚物，尤佳為 α,ω -雙甲基丙烯氧基丙基聚二甲基矽氧烷；25 至 50 重量%之反應成份為聚矽氧烷基烷基(甲基)丙烯酸酯，尤佳為 TRIS；20 至 50 重量%之反應成份為親水性單體，尤佳為 DMA；及一種 UV 或可見光-活化光引發劑，混合有一種二級或三級醇稀釋劑，尤佳為三級醇，存在量為總反應混合物之 15 至 40 %。

本發明之反應混合物可藉熟悉此項技藝之人所習知的方法(如振動或攪拌)予以形成，且可藉先前所述之方法用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（17）

來形成聚合物件或裝置。

以下實施例進一步描述本發明。應用於實施例中之一些材料被鑑定如下：

- “DAROCURE 1173” 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮，
 “DMA” N,N-二甲基丙烯醯胺，
 “PDMS” α,ω -雙甲基丙烯氧丙基聚二甲基矽氧烷，及
 “TRIS” 三(三甲基矽氧)甲矽烷基丙基甲基丙烯酸酯。

實施例 1

由 36.5% PDMS(5000MW)、27.5% TRIS、35% DMA 和 1% DAROCUR 1173 製得一摻合物(所有前述百分比為反應成份之重量百分比)，並以第三丁醇稀釋至 73/27 之反應成份/稀釋劑重量比。形成之摻合物為一種透明均勻的溶液。充填聚丙烯隱形眼鏡模具，密封並以總共 3.2 J/cm^2 之來自螢光 UV 光源之 UV 光輻射 30 分鐘。打開模具，釋出隱形眼鏡於異丙醇中，然後移到去離子水中。

鏡片為透明的，且具有 $101(+4)$ 克/平方毫米之拉伸模數、 $151(+36)\%$ 之斷裂延伸度及 $30.6(+0.3)\%$ 之平衡水含量。拉伸特性係利用 Instron TM 1122 型拉伸試驗儀測定。平衡水含量(EWC)係以比重法測定且被表示為：

$$\% \text{EWC} = 100 \times (\text{水合鏡片之質量} - \text{乾鏡片之質量}) / (\text{水合鏡片之質量})$$

實施例 2

利用實施例 1 之程序製備摻合物及鏡片，但以 3-甲基-3-

五、發明說明 (18)

戊醇取代第三丁醇，稀釋成 77/23 之反應成份/稀釋劑比例。摻合物和鏡片為透明的。鏡片具有 $111(\pm 3)$ 克/平方毫米之拉伸模數、 $163(\pm 35)\%$ 之斷裂延伸度及 $30.0(\pm 0.1)\%$ 之平衡水含量。

實施例 3-10

利用實施例 1 之配方製備摻合物，但具有表 1 中所列之反應成份/稀釋劑比例。所有摻合物均為透明的。

比較實施例 1

利用實施例 1 之配方製備摻合物，但以 1-己醇作為稀釋劑。摻合物為不透明的，且當稀釋為反應成份/稀釋劑比例高達 38/62 時，仍為不透明的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

表 1—製造透明摻合物所需最小稀釋劑之用量

| 實施例 | 稀釋劑 | 反應成份/ 稀釋劑比例 | 摻合物之 透明度 |
|-------|--------------|----------------|-------------|
| 1 | 第三丁醇 | 73/27 | 透明 |
| 2 | 3-甲基-3-戊醇 | 77/23 | 透明 |
| 3 | 第三戊醇 | 77/23 | 透明 |
| 4 | 2-丁醇 | 72/28 | 透明 |
| 5 | 2-甲基-2-戊醇 | 73/27 | 透明 |
| 6 | 2,3-二甲基-2-丁醇 | 76/24 | 透明 |
| 7 | 3,7-二甲基-3-辛醇 | 77/23 | 透明 |
| 8 | 1-甲基環己醇 | 56/44 | 透明 |
| 9 | 2-甲基-2-己醇 | 76/24 | 透明 |
| 10 | 3-乙基-3-戊醇 | 77/23 | 透明 |
| 比較例 1 | 1-己醇 | 38/62 | 不透明 |

實施例 11

利用實施例 1 的方法由 49.0% PDMS (5000MW)、20.0% TRIS、30.0% DMA 和 1.0% DAROCUR 1173 所得之摻合物製備鏡片，並以第三丁醇稀釋至 60/40 之反應成份/稀釋劑重量比。摻合物為透明的。如實施例 1 所述製備鏡片。鏡片為透明的，且具有 137(±11)克/平方毫米之拉伸模數、141(±46)%之斷裂延伸度和 26.1(±0.2)%之平衡水含量。

比較實例 2

由實施例 11 之配方製備鏡片，但以異丙醇稀釋至反應成份/稀釋劑為 60/40 重量比。摻合物為透明的。如實施例 1 所述製備鏡片。所製得之鏡片為透明的，且具有

五、發明說明(20)

94(±5)克/平方毫米之拉伸模數、147(±76)%之斷裂延伸度和 26.8(±0.3)%之平衡水含量。

比較實例 2 和實施例 11 之間的模數差異，說明了利用所請求之稀釋劑達成之機械強度的改良。

實施例 12-16 及比較實例 3-7

製備具不同量 PDMS (5000MW)、TRIS、DMA 和 DAROCUR 1173 之摻合物，添加最小量之稀釋劑，產生具 3-乙基-3-戊醇（實施例 12-16）或 1-己醇（比較實例 3-4）之透明摻合物。結果列於表 2，其顯示當摻合物中之 DMA 的量增加時，本發明製造透明摻合物可使用之稀釋劑的用量，遠低於習知技藝製造透明摻合物所需要之稀釋劑的用量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



五、發明說明(21)

表 2-製造透明摻合物所需之 3-甲基-3-戊醇和 1-己醇之最小用量的比較

| 實施例 | PDMS, 克 | TRIS, 克 | DMA, 克 | DAROCUR, 克 | 3-甲基-3-戊醇, 克 | 1-己醇, 克 |
|-------|---------|---------|--------|------------|--------------|---------|
| 12 | 2.2 | 1.75 | 1.00 | 0.05 | 0.60 | |
| 比較例 3 | 2.2 | 1.75 | 1.00 | 0.05 | | 0.60 |
| 13 | 2.08 | 1.63 | 1.25 | 0.05 | 0.76 | |
| 比較例 4 | 2.08 | 1.63 | 1.25 | 0.05 | | 1.08 |
| 14 | 1.95 | 1.50 | 1.50 | 0.05 | 1.07 | |
| 比較例 5 | 1.95 | 1.50 | 1.50 | 0.05 | | 3.75 |
| 15 | 1.83 | 1.38 | 1.75 | 0.05 | 1.52 | |
| 比較例 6 | 1.83 | 1.38 | 1.75 | 0.05 | | 8.08 |
| 16 | 1.70 | 1.25 | 2.00 | 0.05 | 2.01 | |
| 比較例 7 | 1.70 | 1.25 | 2.00 | 0.05 | | 13.43 |

這些實施例顯示當使用本文所述之稀釋劑時，相較於先前技藝之稀釋劑，本發明之聚合物可由包含顯著較少稀釋劑之反應混合物所形成。如表 2 中所列結果顯示，隨著反應混合物中親水性單體之用量增加，這變得特別重要。於實施例 16 中，形成透明摻合物所需之稀釋劑的用量為 2.01 克 3-甲基-3-戊醇，與比較實例 7 相比，對相同的反應成份，其需要 13.43 克 1-己醇。這些實施例指出欲形成透明的摻合物，其需要之 1-己醇較之 3-甲基-3-戊醇多了 6 倍之多。利用本文所揭示之稀釋劑，現已可能利用含矽酮單體和親水性單體之混合物來形成摻合物及鏡片，而利用習知稀釋劑並不能形成摻合物或鏡片。此外，實施例指出，當使用本發明之聚合物形成鏡片時，具有良好的機械特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(22)

性。

本發明已描述有關之較佳實施例，然而，其他具體例為在一般熟悉此項技藝之人的技術範疇內及在本發明之範疇內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

89.11.-6修正
年 月 日
補充

專利申請案第 87116682 號
ROC Patent Appln. No.87116682
中文說明書修正頁 - 附件(三)
Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.(III)
(民國 89 年 11 月 0 日修正並送呈)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

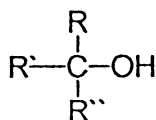
裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：
矽酮水凝膠聚合物
(Amended & Submitted on November 0, 2000)

一種反應混合物，包含至少一種含矽酮單體、至少一種親水性單體和包含下述結構之稀釋劑：

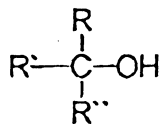


其中 R、R'及 R''獨立地選自 H、具 1 至 10 個碳之經取代或未經取代直鏈、支鏈或環狀單共價烷基，或任兩個或全部三個 R、R'和 R''可一起結合形成至少一種具 1 至 10 個碳之經取代或未經取代環狀結構，先決條件是 R、R'或 R''中不多於一個為氫。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Silicone hydrogel polymers

A reaction mixture comprising at least one silicone-containing monomer, at least one hydrophilic monomer, and a diluent comprising the following structure:

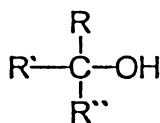


where R, R' and R'' are independently selected from H, a substituted or unsubstituted, linear, branched or cyclic monovalent alkyl having 1 to 10 carbons, or any two or all three of R, R' and R'' can together bond to form at least one substituted or unsubstituted cyclic structure having 1 to 10 carbons with the proviso that no more than one of R, R' and R'' is H.

六、申請專利範圍

專利申請案第 87116682 號
ROC Patent Appln. No.87116682
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
(民國 89 年 11 月 6 日送呈)
(Submitted on November 6, 2000)

1. 一種反應混合物，其包括 5 至 95 重量百分比之一或多種含矽酮單體，該含矽酮單體係包含選自於丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-乙烯內醯胺和苯乙烯基官能基中之可聚合官能基；5 至 80 重量百分比之一或多種親水性單體，該親水性單體係包含丙烯酸、甲基丙烯酸或乙烯基-官能基；和 2 至 70 重量百分比之包含下述結構之稀釋劑：



其中 R、R' 及 R'' 獨立地選自 H、具 1 至 10 個碳之經取代或未經取代直鏈、支鏈或環狀單共價烷基，或任兩個或全部三個 R、R' 和 R'' 可一起結合形成一或多個具 1 至 10 個碳之經取代或未經取代環狀結構，先決條件是 R、R' 或 R'' 中不多於一個為氫；其中該反應混合物被用來形成一種隱形眼鏡。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該 R、R' 和 R 之一或多個可被一或多個選自鹵素、醚、酯、芳基、胺基、醯胺基、烯烴、炔烴、羧酸、醇、醛和酮之基團所取代。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中 R、R' 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

六、申請專利範圍

R''獨立地選自 H 或具 1 至 7 個碳之未經取代之直鏈、支鏈或環狀烷基。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中 R、R'及 R''獨立地選自具 1 至 7 個碳之未經取代之直鏈、支鏈或環狀烷基。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑之結構具有 4 個或更多之總碳數。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑之結構具有 5 個或更多之總碳數。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑包含一種二級醇。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑包含一種三級醇。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑係選自 2-丁醇、2-丙醇、甲醇、環己醇、環戊醇及外降萜醇(exo-norborneol)、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、降萜醇及薄荷腦。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑係選自第三丁醇、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-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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

-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-乙基-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-2-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-丙醇和 3-乙基-3-戊醇。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑係選自第三丁醇、第三戊醇、2-丁醇、2-甲基-2-戊醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、3-乙基-3-戊醇及 3,7-二甲基-3-辛醇。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該稀釋劑係選自第三丁醇、3-甲基-3-戊醇及 3,7-二甲基-3-辛醇。
13. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該含矽酮單體具有 Si 和所鍵接的 O，存在量為大於含矽酮單體總分子量之 20 重量%。
14. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該含矽酮單體具有 Si 和所鍵接的 O，存在量為大於含矽酮單體總分子量之 30 重量%。
15. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該含矽酮單體係選自甲基丙烯氧基丙基三(三甲基矽氧)矽烷和 α,ω -雙甲基丙烯氧基丙基聚二甲基矽氧烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

16. 根據申請專利範圍第 1 項之反應混合物，其中該親水性單體係選自 N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)、甘油甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯醯胺、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、N-乙烯吡咯啉酮(NVP)、N-乙烯-N-甲基乙醯胺、N-乙烯-N-乙基乙醯胺、N-乙烯-N-甲基乙醯胺、N-乙烯-N-乙基甲醯胺和 N-乙烯甲醯胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線