



(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 I636297 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：105104079

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 05 日

(51) Int. Cl. : G02C7/04 (2006.01)

(71) 申請人：逢甲大學 (中華民國) FENG CHIA UNIVERSITY (TW)

臺中市西屯區文華路 100 號

(72) 發明人：賴俊峰 LAI, CHUN FENG (TW)

(74) 代理人：陳紹良

(56) 參考文獻：

TW 201302244A

TW 201531734A

Chun-Feng Lai, Y. C. Wang, and H. C. Hsu, "High transparency in the structural color resin films through quasi-amorphous arrays of colloidal silica nanospheres," *Journal of Materials Chemistry C*, 4:398-406, 2016-01. The article was received on 25 Sep 2015, accepted on 02 Dec 2015 and FIRST PUBLISHED on 03 Dec 2015.

審查人員：譚漢民

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：7 共 21 頁

(54) 名稱

利用水凝膠膜之隱形眼鏡及其製造方法

HYDROGEL FILM OF CONTACT LENSES AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57) 摘要

本發明之隱形眼鏡，係利用一種複合式的水凝膠膜製作，複合式的水凝膠膜製造方法係以透明水凝膠前驅液為主要材料，並混合具有高分散性奈米球之膠體溶液，於膠體溶液之溶劑蒸發後，再經固化作用使水凝膠固化，以形成具有非晶結構排列的複數個奈米球之複合式的水凝膠膜，可以反射特定有害光波長。

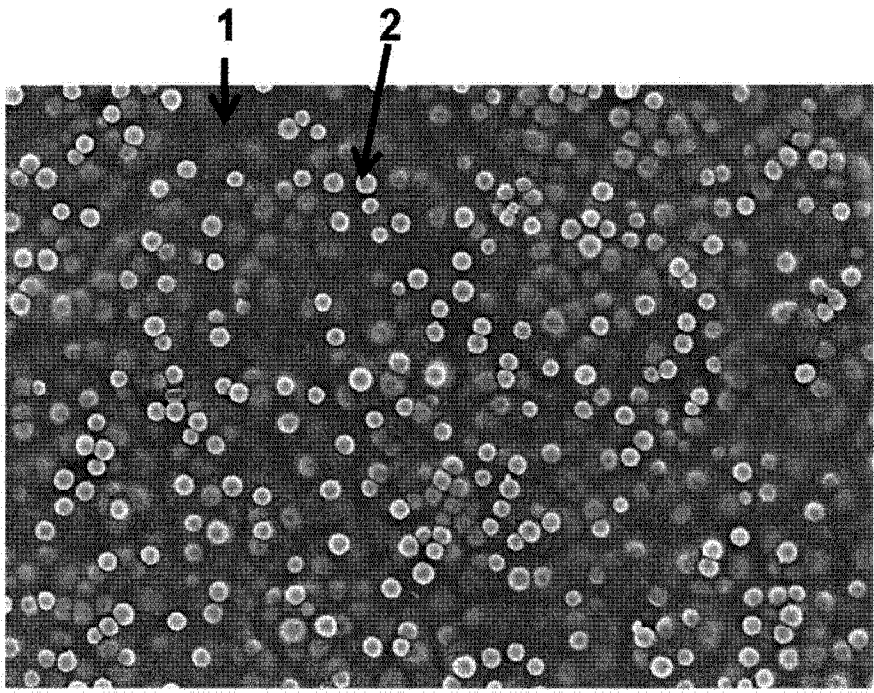
The present invention provides a composited hydrogel film of contact lenses and manufacturing method thereof. The composited hydrogel film is formed by the following steps of: (i) mixing the photo-curable hydrogel precursor with colloidal solution which has highly dispersible nanoparticles; and (ii) curing the hydrogel by cure reaction after the solvent evaporates from the mixed solution. The resultant obtained the composited hydrogel film consists of a plurality of amorphous arrays of nanoparticles. Thereby, the contact lenses could reflect hazardous light.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 水凝膠膜

2 . . . 奈米球



第 1 圖

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 利用水凝膠膜之隱形眼鏡及其製造方法

Hydrogel film of contact lenses and manufacturing method thereof

**【技術領域】**

**【0001】** 一種水凝膠隱形眼鏡，具有對光波段有選擇性反射作用的水凝膠膜，尤指一種利用透明水凝膠混合奈米級微粒所形成之複合隱形眼鏡水凝膠膜。

**【先前技術】**

**【0002】** 在隱形眼鏡領域，目前市售的隱形眼鏡產品是利用添加UV吸收劑和黃色染料吸收劑，來達到抗紫外光和降低藍光進入眼睛的效果，且由於添加染料濃度無法過大，導致目前商業產品僅能降低小於20%的藍光進入量，並無法滿足市場需求。

**【發明內容】**

**【0003】** 本發明提供一種利用水凝膠膜之隱形眼鏡及其製造方法，使隱形眼鏡中具有複合式的水凝膠膜，複合式水凝膠膜係以透明水凝膠，以及非晶排列的複數個奈米球，所組成之雙特性水凝膠膜，得以產生對光波段有選擇性反射的水凝膠膜。

**【0004】** 進一步改變複數個奈米球的粒徑大小和濃度比例，可改變其穿透光的波長範圍和穿透率大小，由此技術所形成之複合水凝膠膜隱形眼鏡，其厚度介於0.010 mm至0.50 mm之間，能夠同時具有高穿透波段和反射特定波長的特性。

**【0005】** 本發明複合水凝膠膜隱形眼鏡的製造方法，係由透明水凝膠前驅液為主要材料，混合高分散性的複數個奈米球膠體溶液，待膠體溶液中的溶劑蒸發後，經固化作用形成具有非晶結構排列的複數個奈米球之複合式的水凝膠膜。

**【0006】** 以本發明技術所製成的複合水凝膠膜隱形眼鏡，可以藉由調控複數個奈米球的粒徑大小於10 nm至1000 nm的範圍內，膠膜厚度介於0.010 mm至0.50 mm之間，使複合水凝膠膜能夠高度反射特定波長。例如：使特定粒徑的奈米粒子所形成之非晶陣列結構，恰好能夠高度反射紫外光，則能使紫外光穿透率趨近於零，同時複合水凝膠膜在可見光範圍又具有高穿透率，則能使成品既可擁有透明外觀又能過濾掉有害光波段。

**【0007】** 因此，本發明能夠應用於任何需要反射特定波長，又要求有高透明度之水凝膠系列產品，尤其是在隱形眼鏡領域，可以替代傳統水凝膠添加UV吸收劑和染料吸收劑的方法，降低製作水凝膠膜成本，並進一步控制藍光進入量，取代市售安全性較低的隱形眼鏡，同時阻絕有害光波對眼睛的傷害，益於隱形眼鏡的產業發展。

### **【圖式簡單說明】**

#### **【0008】**

第1圖為本發明之水凝膠膜結構圖。

第2圖為本發明之水凝膠膜結構的空間傅立葉轉換分析圖。

第3圖為本發明之水凝膠膜結構剖面圖。

第4圖為本發明之水凝膠膜製造方法。

第5圖為本發明之不同粒徑奈米球的隱形眼鏡穿透率光譜圖。

第6圖為本發明之不同粒徑奈米球的隱形眼鏡樣本的穿透光呈色比較圖。

第7圖為本發明之不同粒徑奈米球的隱形眼鏡樣本含水後所呈現反射光顏色比較圖。

### 【實施方式】

【0009】 本發明係利用水凝膠膜之隱形眼鏡及其製造方法，其中水凝膠膜的製造方法係以透明水凝膠前驅液為主要材料，混合高分散性的複數個奈米球膠體溶液，於膠體溶液之溶劑蒸發後，再經固化作用使透明水凝膠固化，以形成具有非晶陣列的複數個奈米球之複合水凝膠膜。

【0010】 在前述製造方法中，又依選用的透明水凝膠前驅液的特性不同，可使用不同的材料配方和固化程序，而本發明可選用光固化水凝膠、熱固化水凝膠或其組合。

【0011】 所謂光固化水凝膠，是指水凝膠前驅液與光起始劑在利用紫外光(選用波長範圍為200 nm至400 nm)照射下，先由光起始劑吸收紫外光輻射能量後產生自由基電子跳躍，在極短的時間內產生活性中心，使活性中心與水凝膠單體的不飽和基團作用，引發水凝膠單體間，或和稀釋劑/交聯劑分子(視所需膠膜特性，例如所需黏度不同會需要不同反應添加劑量)間的雙鍵斷裂，並續引起自由基連續聚合反應，而交聯成水凝膠膜。

【0012】 本發明之複合式的水凝膠膜，其中複數個奈米球，係由二氧化矽(Silica, SiO<sub>2</sub>)、聚苯乙烯(Polystyrene, PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸)(poly(styrene-methyl methacrylate-acrylic acid), P(St-MMA-AA))、聚(苯乙

烯-丙烯酸) (poly (styrene-acrylic acid), P(St-AA))或其組合，所形成之10 nm至1000 nm粒徑大小的奈米球微粒。

【0013】 又在透明水凝膠固化成膜前，若選用二氧化矽作為奈米球微粒，則奈米球可以數種方式製得，例如(1)沉澱法：利用水玻璃 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ )和無機酸(例如硫酸)在中性環境進行反應形成；或是(2)溶膠凝膠法：溶膠凝膠法是利用矽烷氧化物，以醇類(例如：甲醇或乙醇)作為溶劑，氨水作為催化劑，經超音波震盪製備而得。當然亦可以其他濕式化學法製作，例如，水熱法、噴霧裂解法、電化學製程等，可根據應用範圍進行選擇，本實施例中的奈米球係以溶膠凝膠法製作。

【0014】 而水凝膠前驅液和奈米球膠體之混合方式，可以利用分散器、均質器、超音波震盪機、珠粒磨、球磨或混練機等，使其混合均勻。

【0015】 關於固化作用，若選用光固化樹脂，則添加促進樹脂固化的光起始劑，而光起始劑又可選自苯丙酮系列光起始劑、羥基酮系列光起始劑，或苯甲酮系列光起始劑。

【0016】 苯丙酮(Acetophenone)系列光起始劑，例如是二乙氧基苯乙酮(2,2-diethoxyacetophenone, DEAP)；羥基酮( $\alpha$ -Hydroxy ketone)系列光起始劑，例如是羥基甲基苯基丙酮(2-Hydroxy-2-methylphenylpropanone, HMPP)、羥基環己基苯基甲酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone, HCPK)或其組合；苯甲酮(Benzophenone)系列光起始劑，例如是三甲基二苯甲酮(2,4,6-Trimethylbenzophenone, TMBP)、甲基二苯甲酮(4-Methylbenzophenone, MBP)或其組合。

【0017】 加入光起始劑後的水凝膠前驅液和奈米球膠體，再去除溶劑

(如製作奈米球所使用的甲醇、乙醇、丙酮或甲苯)後，可以流延塗法、刮塗法、輥塗法、噴塗法、凹版式塗法、簾式塗法等塗敷方法，塗在適當的基材表面、或模具壓印等壓模方法壓製出特定形狀或結構。

【0018】 接著利用UV LED燈、高壓汞燈、無電極燈或者氬氣燈等，照射2秒至20分鐘，其中照度為 $5 \text{ mW/cm}^2$ 至 $200 \text{ mW/cm}^2$ ，紫外線的光量介於 $4 \text{ mJ/cm}^2$ 至 $2,000 \text{ mJ/cm}^2$ 的範圍之內，據此可以獲得一複合水凝膠膜。

【0019】 若選用的是熱固化樹脂，則不另添加光起始劑，也不須照光固化。而是將塗佈或壓模好的膠材，以 $100^\circ\text{C}$ 至 $160^\circ\text{C}$ 烤箱加熱1至300分鐘，以形成複合水凝膠膜（視需要亦可增加二次固化程序，例如： $150^\circ\text{C}$ 烤箱加熱4小時）；或是添加硬化劑使其在室溫下固化。

【0020】 關於本發明之複合水凝膠膜，其結構請參考第1圖和第2圖，第1圖為本發明之水凝膠膜結構圖，水凝膠膜經過電漿機蝕刻後，可以去除表面水凝膠進而露出奈米球之排列結構。經由電子顯微鏡觀測顯示，整體透明水凝膠1之奈米球2呈非週期性排列，即為一種無序結構，此結構與非晶陣列結構(amorphous arrays)類似。第1圖中進一步顯示奈米球2的粒徑大小不均，整體而言約有 $20 \text{ nm}$ 至 $40 \text{ nm}$ 的差異範圍，故可形成非晶陣列的無序結構。

【0021】 第2圖為本發明之水凝膠膜內部結構的空間傅立葉轉換分析圖，從圖中的空間傅立葉轉換分析結果為一個圓環，說明此結構為各向同性且短程有序的非晶結構，證明此複合水凝膠膜之內部結構排列為非晶結構。

【0022】 第3圖為本發明之水凝膠膜剖面圖，圖中進一步顯示奈米球

充分混入水凝膠中，並無所謂化學鍵結產生相分離現象。

【0023】 根據建設性干涉(Constructive interference)，和瑞利散射(Rayleigh scattering)的理論，即光波的線性疊加，和粒子選擇性散射波長的理論基礎，可以藉由調配不同奈米球粒徑和濃度的組合，可使複合水凝膠膜在具有高穿透率的同時，也具有反射所需的特定波長。

【0024】 將本發明製作複合水凝膠膜的技術應用於製造隱形眼鏡，其中用於製作複合水凝膠膜之材料可以選用光固化型水凝膠，或熱固化型水凝膠。

【0025】 使用光固化型水凝膠，例如前驅液可以使用HEMA (2-hydroxyethylmethacrylate)為單體，EGDMA (Ethylene dimethacrylate)為交聯劑，以HMPP (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone)為起始劑。

【0026】 使用熱固化型水凝膠，例如前驅液可以使用HEMA、NVP (N-vinylpyrrolidone) 或 KH-570 (2-hydroxyethylmethacrylate, NVinyl-2-pyrrolidone和3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane)為單體，NMBA (N,N'-Methylenebisacrylamide)為交聯劑，以AIBN (Azobisisobutyronitrile)為起始劑。

【0027】 奈米球的材料包含二氧化矽、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸) (poly (styrene-methyl methacrylate-acrylic acid), P(St-MMA-AA))、聚(苯乙烯-丙烯酸) (poly (styrene-acrylic acid), P(St-AA))或其組合，奈米球與透明水凝膠配置之重量百分濃度(weight percentage, wt%)為10~50 wt%，例如是18、20、33、50 wt%，形成配置有重量百分濃度為10~50 wt%的複數個奈米



球之水凝膠膜；粒徑為10~1000 nm，例如是90、100、120、150、200或300 nm  $\pm$  40 nm範圍內；且複數個奈米球的粒徑分布指數大於0.05 PI (polydispersity index)。

【0028】 並請參考第4圖，其為本發明之水凝膠膜製造方法：(S1)利用一蠕動幫浦(peristaltic pump)進行滴定式的凝膠溶膠法(Stöber-Fink-Bohn method)以製備奈米球；(S2)以一無水酒精清洗奈米球後進行一離心程序後再置入烤箱烘乾；(S3)以一酒精懸浮奈米球，並進行一第一超音波震盪分散奈米球；(S4)混合酒精懸浮的奈米球與透明水凝膠之一前驅液和一光起始劑；(S5)透過一第二超音波震盪分散奈米球並與透明水凝膠充分混合；以及(S6)以烤箱進行一蒸發程序蒸散酒精，形成隱形眼鏡之複合式的水凝膠膜。

【0029】 其中離心程序為5000 rpm (revolutions per minute)，半小時；超音波震盪為1200瓦特，8小時；第二超音波震盪為1200瓦特，4小時；蒸發程序為70°C，12小時。

【0030】 以此製造方法製作的不同粒徑奈米球的複合水凝膠隱形眼鏡，進行不同波段的光穿透率試驗，其試驗結果請參考第5圖，其為本發明之不同粒徑奈米球的隱形眼鏡穿透率光譜圖。圖中，標準片表示的是不具備奈米球的透明水凝膠所形成的水凝膠膜；粒徑1表示的是具有100 nm奈米球的透明水凝膠所形成的複合式的水凝膠膜；粒徑2表示的是具有150 nm奈米球的透明水凝膠所形成的複合式的水凝膠膜。

【0031】 將第5圖的光穿透率試驗結果轉換成下表，其中T(%)表示穿透率；UV-A表示紫外光波段；Blue表示藍光波段：

T(%)	UV-A (316-380 nm)	Blue (400-460 nm)
------	-------------------	-------------------

標準片	95%	95%
粒徑1	73%	85%
粒徑2	45%	68%

【0032】 由上表示驗結果可知，標準片為不具有奈米球的隱形眼鏡水凝膠膜，其紫外光和藍光穿透率均達95%，而奈米球粒徑1(100 nm)的隱形眼鏡複合水凝膠膜的紫外光和藍光穿透率相較標準片則分別降低了22%和10%，奈米球粒徑2(150 nm)的隱形眼鏡複合水凝膠膜的紫外光和藍光穿透率相較標準片則分別降低了50%和27%。

【0033】 並請參考第6圖，其為不同粒徑奈米球的隱形眼鏡樣本的透光呈色比較圖，圖中係將以模具成型之複合水凝膠膜放置於白光LED上，其結果顯示:(a)標準片白光全穿透，無濾藍光效果；而(b)和(c)依奈米球粒徑不同，濾藍光程度不同，因藍光無法穿透，所以形成黃色光源，因此明顯證實此複合水凝膠膜具有藍光反射作用。

【0034】 同時還可以參考第7圖，其為本發明之不同粒徑奈米球的隱形眼鏡樣本含水後所呈現反射光顏色比較圖，標準片為不具有奈米球的隱形眼鏡水凝膠膜，其反射光為透明，而奈米球粒徑1(100 nm)和奈米球粒徑2(150 nm)的隱形眼鏡複合水凝膠膜皆呈現出具有不同程度之反射藍光色澤。

【0035】 本發明利用複合式的水凝膠膜之隱形眼鏡，可以控制有害光進入量，根據市場需求製作不同程度的濾藍光隱形眼鏡，同時還揭示了該種隱形眼鏡的製造方法，有助於促進產業發展和進步。

#### 【符號說明】

**【0036】**

- 1 水凝膠膜
- 2 奈米球

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

**【序列表】**(請換頁單獨記載)

I636297

## 發明摘要

※ 申請案號： 105104079

※ 申請日： 105/02/05

※IPC 分類： G02C 7/04 (2006.01)

**【發明名稱】** 利用水凝膠膜之隱形眼鏡及其製造方法

Hydrogel film of contact lenses and manufacturing method thereof

### **【中文】**

本發明之隱形眼鏡，係利用一種複合式的水凝膠膜製作，複合式的水凝膠膜製造方法係以透明水凝膠前驅液為主要材料，並混合具有高分散性奈米球之膠體溶液，於膠體溶液之溶劑蒸發後，再經固化作用使水凝膠固化，以形成具有非晶結構排列的複數個奈米球之複合式的水凝膠膜，可以反射特定有害光波長。

### **【英文】**

The present invention provides a composited hydrogel film of contact lenses and manufacturing method thereof. The composited hydrogel film is formed by the following steps of: (i) mixing the photo-curable hydrogel precursor with colloidal solution which has highly dispersible nanoparticles; and (ii) curing the hydrogel by cure reaction after the solvent evaporates from the mixed solution. The resultant obtained the composited hydrogel film consists of a plurality of amorphous arrays of nanoparticles. Thereby, the contact lenses could reflect hazardous light.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

1 水凝膠膜

2 奈米球

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

## 申請專利範圍

1. 一種隱形眼鏡，包含：

一水凝膠膜，該水凝膠膜係包含厚度介於0.010 mm至0.50 mm之間的一透明水凝膠，和以一非晶陣列結構排列於該透明水凝膠中的複數個奈米球，該複數個奈米球的粒徑係以一基準粒徑設定，該基準粒徑介於100nm至200nm間，每個該奈米球的粒徑以該基準粒徑為準具有20nm至40nm的差異範圍，其中，該複數個奈米球的粒徑大小不均，分布於該透明水凝膠中的該非晶陣列結構為各向同性且短程有序。

2. 如請求項1所述之隱形眼鏡，其中，當該奈米球的基準粒徑為100nm時，降低紫外光穿透率22%和藍光穿透率10%。

3. 如請求項1所述之隱形眼鏡，其中，當該奈米球的基準粒徑為150nm時，降低紫外光穿透率50%和藍光穿透率27%。

4. 如請求項1所述之隱形眼鏡，其中該基準粒徑更進一步為100 nm至150 nm。

5. 如請求項1所述之隱形眼鏡，其中該奈米球的材料包含二氧化矽、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸)或其組合。

6. 如請求項1所述之隱形眼鏡，其中該奈米球於該水凝膠膜之重量百分濃度為10~50 wt%。

7. 一水凝膠膜，該水凝膠膜係包含厚度介於0.010 mm至0.50 mm之間的一透明水凝膠，和以一非晶陣列結構排列於該透明水凝膠中的複數個奈米球，

該複數個奈米球的粒徑係以一基準粒徑設定，該基準粒徑介於10nm至90nm間，每個該奈米球的粒徑以該基準粒徑為準具有20nm至40nm的差異範圍，其中，該複數個奈米球的粒徑大小不均，分布於該透明水凝膠中的該非晶陣列結構為各向同性且短程有序。

8. 一種製造方法，用於製作如請求項1至7任一項所述之隱形眼鏡，包括下列步驟：

(S1)利用一蠕動幫浦進行滴定式的凝膠溶膠法以製備該奈米球；

(S2)以一無水酒精清洗該奈米球後進行一離心程序後再置入烤箱烘乾；

(S3)以一酒精懸浮該奈米球，並進行一第一超音波震盪分散該奈米球；

(S4)混合該酒精懸浮的該奈米球與該透明水凝膠之一前驅液和一光起始劑；

始劑；

(S5)透過一第二超音波震盪分散該奈米球並與該透明水凝膠充分混合；以及

合；以及

(S6)以烤箱進行一蒸發程序蒸散該酒精，形成該隱形眼鏡之該水凝膠

膜；

其中，在步驟(S4)之後，對該透明水凝膠之前驅液及該光起始劑進行一光固化水凝膠，該光固化水凝膠係指用一紫外光照射2秒至20分鐘，照度為 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ ，該紫外光的曝光量介於 $4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之間。

9. 如請求項8所述之製造方法，其中該離心程序為5000rpm，半小時。

10. 如請求項8所述之製造方法，其中該第一超音波震盪為1200瓦特，8小時。

11. 如請求項 8 所述之製造方法，其中該第二超音波震盪為 1200 瓦特，4 小時。
12. 如請求項 8 所述之製造方法，其中該蒸發程序為 70°C，12 小時。
13. 如請求項 8 所述之製造方法，其中該前驅液材料係以 HEMA (2-hydroxyethylmethacrylate) 為單體，EGDMA (Ethylene dimethacrylate) 為交聯劑。
14. 如請求項 13 所述之製造方法，其中該光起始劑為 HMPP (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone)。
15. 如請求項 8 所述之製造方法，其中該前驅液材料係以 HEMA、NVP 或 KH-570 為單體，NMBA (N,N' -Methylenebisacrylamide) 為交聯劑。
  16. 如請求項 15 所述之製造方法，其中該光起始劑為 AIBN (Azobisisobutyronitrile)。