

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/124828 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 83/07 (2006.01) *A61L 31/06* (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) *A61L 31/14* (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/078617
- (22) 国际申请日: 2019 年 3 月 19 日 (19.03.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811561451.7 2018 年 12 月 20 日 (20.12.2018) CN
- (71) 申请人: 海昌隐形眼镜有限公司 (HAICHANG CONTACT LENS CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省丹阳市丹伏路 1 号, Jiangsu 212331 (CN)。东南大学 (SOUTHEAST UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。江苏海伦隐形眼镜有限公司 (JIANGSU HORIEN CONTACT LENS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省丹阳市丹伏路 88 号, Jiangsu 212331 (CN)。
- (72) 发明人: 姜勇 (JIANG, Yong); 中国江苏省南京市江宁区东南大学九龙湖校区化学化工学院, Jiangsu 211189 (CN)。史琳 (SHI, Lin); 中国江苏省南京市江宁区东南大学九龙湖校区化学化工学院,

Jiangsu 211189 (CN)。未英英 (WEI, Yingying); 中国江苏省南京市江宁区东南大学九龙湖校区化学化工学院, Jiangsu 211189 (CN)。关贵钰 (GUAN, Guiyu); 中国江苏省南京市江宁区东南大学九龙湖校区化学化工学院, Jiangsu 211189 (CN)。韩雪莲 (HAN, XueLian); 中国江苏省丹阳市丹伏路 1 号, Jiangsu 212331 (CN)。陈平 (CHEN, Ping); 中国江苏省丹阳市丹伏路 1 号, Jiangsu 212331 (CN)。陈家华 (CHEN, Jiahua); 中国江苏省丹阳市丹伏路 88 号, Jiangsu 212331 (CN)。

(74) 代理人: 江苏圣典律师事务所 (JIANGSU SHENGDIAN LAW FIRM); 中国江苏省南京市建邺区奥体大街 68 号 4A 栋 6-7 楼/江苏圣典律师事务所/许峰, Jiangsu 210000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: SURFACE SILICON-HYDROGEN FUNCTIONALIZED SILICONE RUBBER MATERIAL, AND PREPARATION, HYDROPHILIC TREATMENT AND APPLICATION METHOD

(54) 发明名称: 表面硅氢功能化硅橡胶材料及制备、亲水处理和应用方法

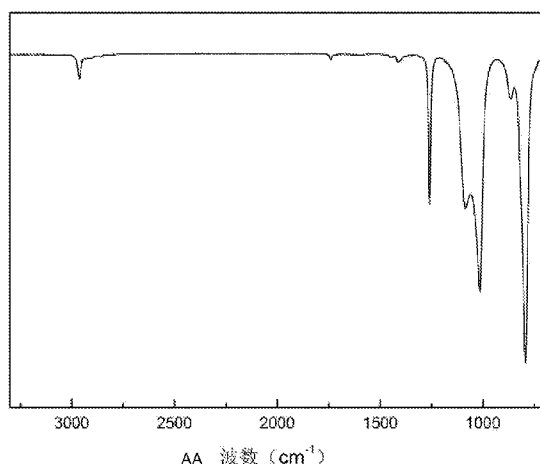


图 1

AA Wave number (cm-1)

(57) Abstract: Disclosed are a surface silicon-hydrogen functionalized silicone rubber material, and a preparation, hydrophilic treatment and application method. A silicone rubber material with low lipid absorption can be directly prepared. The surface silicon-hydrogen functionalized silicone rubber material is formed by reacting the following components in parts by weight: 30-60 parts of vinyl silicone oil, 1-20 parts of silicon rubber inhibitor, 0.5-1 part of catalyst, and 30-60 parts of hydrogen-based silicone oil.

(57) 摘要: 本发明公开了表面硅氢功能化硅橡胶材料及制备、亲水处理和应用方法, 可直接制备出脂质吸附很低的硅橡胶材料。所述表面硅氢功能化硅橡胶材料, 包括以下按重量计的组份反应而成: 乙烯基硅油 30~60 份; 硅橡胶抑制剂 1~20 份; 催化剂 0.5~1; 氢基硅油 30~60 份。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则
4.17(ii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

表面硅氢功能化硅橡胶材料及制备、亲水处理和应用方法

技术领域

本发明属于表面功能化材料的制备及改性技术领域，具体来说，涉及一种表面硅氢功能化硅橡胶材料及制备、亲水处理和应用方法。

背景技术

硅橡胶材料早已广泛用于制造各种生物医用材料，如用作人体植入物、导尿管、心脏起搏器密封层和角膜接触镜等。硅橡胶材料的优点是：（1）可以通过低温聚合得到；（2）柔软且弹性好，容易从模板上取出而不会损坏自身和模板；（3）可见光透过率很高适用于光学检测；（4）呈生物学惰性且无毒；（5）气体透过性好，利于向密闭体系中供氧进行细胞培养；（6）容易与其他材料密封。但将硅橡胶材料用于植入式生物医用材料还存在一些问题。硅橡胶材料表面很容易吸附蛋白质。当硅橡胶材料作为植入物时会在植入物周围引起炎症。另外，硅橡胶材料还存在一个较大的问题是脂质吸附。硅橡胶的脂质吸附特别高，脂质吸附较高会影响它的亲水性和生物相容性。当作为角膜接触镜、人工晶状体使用时，除了需要提高其生物相容性以外，还需要降低其脂质吸附。目前，还没有能够直接制备出脂质吸附较低的硅橡胶的方法，更多的是通过后期处理来降低其脂质吸附。

目前硅橡胶的亲水改性方法主要分为两种：表面改性和本体改性。

本体改性主要分为两种：第一种是直接加入亲水单体，合成嵌段共聚物，此方法会破坏硅橡胶的机械性能，降低可见光透过率，限制其使用范围；第二种是：互穿网络法，利用有机试剂将两种高分子网络进行互溶，再同时进行共聚，此法要保证两个网络无化学反应，或者先合成第一网络，后利用有机试剂溶胀法将第二网络嵌入。此方法很复杂，反应条件很苛刻，难以产业化。表面亲水改性就是将亲水单体通过物理或化学方法接枝在硅橡胶的表面，物理方法包括层层自组装、通过每层化合物之间的静电吸附将亲水单体吸附在表面。此方法操作复杂且无持久性。化学方法是在表面进行功能化，其功能化的方法有等离子体处理法、化学刻蚀法等利用官能团接枝亲水单体。等离子体处理法需要必要的设备，而化学刻蚀法需要强酸强碱进行表面刻蚀。化学刻蚀法需要必要的保护措施进行操作，不适合产业化。

硅橡胶表面亲水化处理的方法很多，但是大多难以产业化。如果在生产硅橡胶材料的同时进行功能化处理，不仅可以制备出性能优异的材料，还能降低后期表面处理的难度。

发明内容

本发明要解决的技术问题是：提供一种表面硅氢功能化硅橡胶材料及制备、亲水处理和应用方法，可直接制备出脂质吸附很低的硅橡胶材料，再通过硅氢加成反应一步法制备表面亲水的硅橡胶材料，提高硅橡胶材料的亲水性和抗蛋白吸附性。

为解决上述技术问题，本发明采用如下技术方案：

第一方面，本发明实施例提供一种表面硅氢功能化硅橡胶材料，包括以下按重量计的组份反应而成：

乙烯基硅油 30~60 份；

硅橡胶抑制剂 1~20 份；

催化剂 0.5~1；

氢基硅油 30~60 份。

作为优选例，所述的乙烯基硅油重量份数和氢基硅油重量份数之比为 0.5~2:1。

第二方面，本发明实施例提供一种表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备方法，包含以下步骤：以重量份记，取乙烯基硅油 30~60 份、硅橡胶抑制剂 1~20 份、催化剂 0.5~1 份，混合后，再加入氢基硅油 30~60 份，混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中；将模具放入烘箱，对模具中的预聚物溶液进行固化，制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料。

作为优选例，所述的硅橡胶抑制剂为乙炔基环己醇、甲基丁炔醇、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、3-三甲氧基硅烷丙烯酸丙脂、丙炔醇、马来酸二烯丙酯、苯乙炔、(3-丙烯酰胺丙基)三(三甲基硅氧基)硅烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四甲基四乙烯基环四硅氧烷中的一种或任意组合。

作为优选例，所述的催化剂为铂-二乙烯基四甲基硅氧烷、氯铂酸、异丙醇铝、乙酰丙酮合铝、二月桂酸二丁基锡、氯化亚锡中的一种或任意组合。

作为优选例，所述的氢基硅油为二甲基甲基氢(硅氧烷与聚硅氧烷)、聚(甲基氢硅氧烷)、氢基封端的二甲基(硅氧烷与聚硅氧烷)、三甲基封端的甲基氢化甲基八烷基硅氧烷、氢基封端的聚苯基-(二甲基硅氧烷)硅氧烷、氢基封端的聚苯基甲基硅氧烷中的一种或任意组合。

作为优选例，所述对模具中的预聚物溶液进行固化，采用梯度固化法进行，包括：固化温度由室温逐渐升至目标温度，升温时长为 0.5~3 小时，在目标温度恒温固化时长为 3~12 小时；所述目标温度为 50~100℃。

第三方面，本发明实施例提供一种表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，包括：

步骤 10) 制备亲水处理剂：以重量份记，取水溶性高分子 40~80 份、催化剂 0.1~1 份、有机溶剂 20~60 份，混合均匀配制成亲水处理剂，并在 2~8℃避光储存；

制备表面硅氢功能化硅橡胶材料：以重量份记，取乙烯基硅油 30~60 份、硅橡胶抑制剂 1~20 份、催化剂 0.5~1 份，混合后，再加入氢基硅油 30~60 份，混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中；将模具放入烘箱，对模具中的预聚物溶液进行固化，制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料；

步骤 20) 将步骤 10) 中制备的表面硅氢功能化硅橡胶材料浸泡在步骤 10) 中制备的亲水处理剂中，进行硅氢加成反应，制备出亲水改性的硅橡胶材料。

作为优选例，所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，

还包括：

步骤 30) 配制有机溶剂和水的混合溶液，作为亲水硅橡胶材料的清洗剂；将步骤 20) 制备的亲水硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂；然后用纯水冲洗，去除清洗剂中的有机溶剂，得到清洁后的亲水改性的硅橡胶材料。

作为优选例，所述水溶性高分子为含有双键的亲水单体。

作为优选例，所述水溶性高分子为聚乙烯吡咯烷酮、2-甲基丙烯酸氧乙基磷酸胆碱、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙基磺基甜菜碱、二烯丙基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯中的一种或任意组合。

作为优选例，所述催化剂为铂-二乙烯基四甲基硅氧烷、氯铂酸、异丙醇铝、乙酰丙酮合铝、二月桂酸二丁基锡、氯化亚锡中的一种或任意组合。

作为优选例，所述的有机溶剂为丁二醇、乙醇、异丙醇、丙二醇或者异丁醇。

作为优选例，所述步骤 20) 中，硅氢加成反应过程中，反应温度为 30~70℃，反应时长 1~6 小时。

作为优选例，所述的步骤 30) 中，清洗剂为丁二醇水溶液、乙醇水溶液、异丙醇水溶液、丙二醇水溶液或者异丁醇水溶液，且清洗剂的质量浓度为 1~25%。

第四方面，本发明实施例提供一种所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料，作为医用导管、伤口敷料、美皮贴、角膜接触镜或者人体植入

物的应用。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：将表面硅氢功能化的硅橡胶材料浸入带双键的水溶性高分子溶液中，利用硅氢加成原理进行化学接枝，一步法制备亲水硅橡胶材料，将亲水分子牢固的接枝在硅橡胶表面。与现有技术相比，本发明实施例的亲水处理方法不需要繁琐的处理工艺。另外，本发明实施例制备的硅氢功能化的硅橡胶材料，脂质吸附能够降低 95%以上；在经过表面亲水处理后，脂质吸附可进一步降低 60%以上。硅氢功能化的硅橡胶材料的亲水性和抗蛋白吸附能力也显著提高。

附图说明

图 1 为本发明试验中对比例 1 制备出的表面无官能团硅橡胶材料的全反射红外光谱 ATR 光谱图；

图 2 为本发明试验中对比例 2 制备出的表面硅氢功能化硅橡胶材料的全反射红外光谱 ATR 光谱图；

图 3 为本发明试验中实施例 1 中步骤（3）制备的亲水改性硅橡胶材料的 ATR 光谱图；

图 4 为本发明试验中对比例 1 制备出的表面无官能团硅橡胶材料的接触角图；

图 5 为本发明试验中对比例 2 制备出的表面硅氢功能化硅橡胶材料的接触角图；

图 6 是本发明试验中实施例 6 步骤（3）中亲水改性后硅橡胶材

料的接触角图。

具体实施方式

为了使本发明的技术手段、创作特征、达成目的易于明白和理解，下面结合具体实施例对本发明作进一步地具体详细描述，但不以任何方式限制本发明。

本发明实施例的一种表面硅氢功能化硅橡胶材料，其特征在于，包括以下按重量计的组份反应而成：

乙烯基硅油 30~60 份；

硅橡胶抑制剂 1~20 份；

催化剂 0.5~1；

氢基硅油 30~60 份。

上述实施例中，所述的乙烯基硅油重量份数和氢基硅油重量份数之比为 0.5~2:1，例如乙烯基硅油重量份数和氢基硅油重量份数之比为 0.5:1、1.5:1、1:1、2:1。体系中所选用的硅橡胶抑制剂是含有一个或多个双键、三键的化合物，可以通过硅氢加成反应机理和氢基硅油中的硅氢键进行反应。多个双键的硅橡胶抑制剂具有多个反应活性点，提高了聚合物的交联密度，从而可以使表面硅氢功能化的硅橡胶材料交联成型。现有技术采用的抑制剂都是含有一个反应官能团的，反应活性点少，交联密度低，想要表面预留出未反应的硅氢键是比较困难的。

未经过表面功能化的硅橡胶材料表面富含 Si-CH₃ 键。表面硅氢功

能化的硅橡胶材料表面富含 Si-H 键，C-H 键之间的电负性差值要小于 Si-H 键的电负性差值。电负性差值越大，键的极性就越大，亲水性就越大。这是因为水是含极性键的化合物，利用相似相溶原理来解释：水更倾向于极性键大的表面。同样，脂质是不溶于水而溶于脂溶性溶剂的化合物，倾向于吸附在非极性强的材料的表面。通过将硅橡胶材料的表面硅氢功能化，来提高表面的极性，达到亲水疏油的目的，即提高亲水性降低了脂质吸附性。在硅橡胶材料表面接枝亲水单体进一步提高了表面极性，亲水性和脂质吸附性也得到了改善。蛋白质的吸附是由于材料表面的低表面能引起的。材料表面的表面能低会呈现疏水性。蛋白质分子是由疏水端和亲水端组成，亲水端朝外用于和水分子接触，疏水端朝内用于和材料表面接触。当材料表面呈疏水性时，蛋白质的疏水端就会和疏水的材料表面相互作用，从而产生蛋白吸附现象。通过对材料表面进行亲水改性，可以起到抗蛋白吸附的作用。

通过在体系中加入含有双键的硅橡胶抑制剂，硅橡胶抑制剂上的双键和硅氢反应，提高了交联密度。通过控制反应物的比例，可以预留出硅氢键，且聚合物能交联成型。硅氢键的引出能够降低硅橡胶材料的脂质吸附，而且能为后续亲水改性提供反应的官能团。

本发明还提供一种实施例，上述表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备方法，包含以下步骤：

以重量份记，取乙烯基硅油 30~60 份、硅橡胶抑制剂 1~20 份、催化剂 0.5~1 份，混合后，再加入氢基硅油 30~60 份，混合均匀，形成聚二甲基硅氧烷（文中简称 PDMS）溶液；然后将 PDMS 溶液倒

入模具中；将模具放入烘箱，对模具中的 PDMS 溶液进行固化，制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料。

该实施例中，优选的，所述的硅橡胶抑制剂为乙炔基环己醇、甲基丁炔醇、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、3-三甲氧基硅烷丙烯酸丙脂、丙炔醇、苯乙炔、马来酸二烯丙酯、(3-丙烯酰胺丙基)三(三甲基硅氧基)硅烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四甲基四乙炔基环四硅氧烷中的一种或任意组合。

优选的，所述的催化剂为铂-二乙炔基四甲基硅氧烷、氯铂酸、异丙醇铝、乙酰丙酮合铝、二月桂酸二丁基锡、氯化亚锡中的一种或任意组合。

优选的，所述的氢基硅油为二甲基甲基氢(硅氧烷与聚硅氧烷)、聚(甲基氢硅氧烷)、氢基封端的二甲基(硅氧烷与聚硅氧烷)、三甲基封端的甲基氢化甲基八烷基硅氧烷、氢基封端的聚苯基-(二甲基硅氧烷)硅氧烷、氢基封端的聚苯基甲基硅氧烷中的一种或任意组合。

优选的，所述对模具中的 PDMS 溶液进行固化，采用梯度固化法进行，包括：固化温度由室温逐渐升至目标温度，升温时长为 0.5~3 小时，在目标温度恒温固化时长为 3~12 小时；所述目标温度为 50~100℃。该方法可以降低反应速率，使反应更加完全。

上述制备方法具有反应条件易得、反应速率可控、无副产物、可深层固化等优点，适合产业化，具有更广泛的应用。现有硅橡胶材料的制备还有缩合反应，有机过氧挂物引发交联反应两种，属于自由基引发类反应，反应速率不可控。本实施例的反应在室温下混合均匀即

可反应，可以通过加入硅橡胶抑制剂的量来控制反应速率，通过控制反应的温度来控制反应的程度，反应完成后不会产生副产物。

本发明还提供第三种实施例，一种表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，包括：

步骤 10) 制备亲水处理剂：以重量份记，取水溶性高分子 40～80 份、催化剂 0.1～1 份、有机溶剂 20～60 份，混合均匀配制成亲水处理剂，并在 2～8℃ 避光储存。

制备表面硅氢功能化硅橡胶材料：以重量份记，取乙烯基硅油 30～60 份、硅橡胶抑制剂 1～20 份、催化剂 0.5～1 份，混合后，再加入氢基硅油 30～60 份，混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入的模具中；将模具放入烘箱，对模具中的预聚物溶液进行固化，制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料。模具的尺寸根据实际需求而定。例如，采用长和宽为 1cmx1cm 的模具，也可以采用其他尺寸。

步骤 20) 将步骤 10) 中制备的表面硅氢功能化硅橡胶材料浸泡在步骤 10) 中制备的亲水处理剂中，进行硅氢加成反应，制备出亲水改性的硅橡胶材料。优选的，硅氢加成反应过程中，反应温度为 30～70℃，反应时长 1～6 小时。

本实施例的亲水处理方法，表面硅氢的硅橡胶材料通过硅氢加成反应接枝亲水单体。

优选的，水溶性高分子为含有双键的亲水单体。例如，所述水溶性高分子为聚乙烯吡咯烷酮、2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱、甲氧基

聚乙二醇甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱、二烯丙基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯中的一种或任意组合。

优选的，所述催化剂为铂-二乙烯基四甲基硅氧烷、氯铂酸、异丙醇铝、乙酰丙酮合铝、二月桂酸二丁基锡、氯化亚锡中的一种或任意组合。

优选的，所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，还包括：

步骤 30) 配制有机溶剂和水的混合溶液，作为亲水硅橡胶材料的清洗剂；将步骤 20) 制备的亲水硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂；然后用纯水冲洗，去除清洗剂中的有机溶剂，得到清洁后的亲水改性的硅橡胶材料。

通过步骤 30)，清洁步骤 20) 制备的亲水硅橡胶材料，得到清洁后的亲水改性的硅橡胶材料。优选的，所述的有机溶剂为丁二醇、乙醇、异丙醇、丙二醇或者异丁醇。根据亲水处理所用溶剂来选择清洗剂。优选的，清洗剂为丁二醇水溶液、乙醇水溶液、异丙醇水溶液、丙二醇水溶液或者异丁醇水溶液，且清洗剂的质量浓度为 1~25%。

本发明实施例采用一步法制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料。与现有技术相比，该方法操作简单且无毒无害，易于产业化。本发明实施例制备的表面硅氢功能化的硅橡胶材料，光学性能优异，脂质吸附较普通硅橡胶材料可降低 95%以上。再通过硅氢加成反应，接枝含有双键的亲水单体，可进一步改善材料的亲水性和蛋白吸附性，脂质

吸附也可进一步降低 60%以上。

上述实施例制备的表面硅氢功能化硅橡胶材料，可作为医用导管、伤口敷料、美皮贴、角膜接触镜或者人体植入物应用。

下面提供具体实例来验证本申请的表面硅氢功能化硅橡胶材料的优良性能。

实例 1

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备：先将 30g 乙烯基硅油、1g 马来酸二烯丙酯、0.5g 铂-二乙烯基四甲基硅氧烷混合 2 小时，再加入 30g 二甲基甲基氢(硅氧烷与聚硅氧烷)混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中放入烘箱，温度由室温开始升温至 100℃，升温时长 3 小时，100℃恒温固化 3 小时；固化成型后，将硅橡胶材料剥离模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理：将 20g 甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、20g 聚乙二醇二丙烯酸酯加入到 60g 异丙醇当中，加入 0.4g 氯铂酸混合均匀配制成亲水处理剂，随后将制好的硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中，在 50℃下反应 3.5 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗：配制 1%的异丙醇水溶液作为清洗剂，将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂，后用纯水反复冲洗去除清洗剂中的有机溶剂，得到亲水改性后的硅橡胶材料。

实例 2

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备：先将 45g 乙烯基硅油、10g 乙炔基环己醇、5g 马来酸二烯丙酯、0.2g 异丙醇铝、0.3g 氯铂酸、0.2g 氯化亚锡混合 2.5 小时、再加入 50g 氢基封端的二甲基(硅氧烷与聚硅氧烷)混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中放入烘箱，温度由室温开始升温至 90℃，升温时长 2 小时，90℃ 恒温固化 4 小时；固化成型后，将硅橡胶剥离模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理：将 25g 聚乙烯吡咯烷酮、25g 甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱加入到 50g 丁二醇当中，加入 0.1g 铂-二乙烯基四甲基硅氧烷混合均匀配制成亲水处理剂，随后将制好的硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中，在 30℃ 下反应 6 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗：配制 5% 的丁二醇水溶液作为清洗剂，将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂，后用纯水反复冲洗去除清洗剂中的有机溶剂，得到亲水改性后的硅橡胶材料。

实例 3

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备：将 30g 乙烯基硅油、10g 乙烯基三乙氧基硅烷、10g (3-丙烯酰胺丙基) 三(三甲基硅氧基)硅烷、0.6g 乙酰丙酮合铝混合 3 小时、再加入 30g 聚(甲基氢硅氧烷)、30g 二甲基甲基氢(硅氧烷与聚硅氧烷)混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中放入烘箱，温度由室温开始升温至 80℃，升温时长 2 小时，80℃ 恒温固化 5 小时；固化成型后，将硅橡胶剥离

模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理：将 80g 的 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱加入到 20g 丙二醇当中，加入 0.3g 乙酰丙酮合铝、0.2g 铂-二乙烯基四甲基硅氧烷混合均匀配制成亲水处理剂，随后将制好的硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中，在 35℃ 反应 5 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗：配制 10% 的丙二醇水溶液作为清洗剂，将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂，后用纯水反复冲洗去除清洗剂中的有机溶剂，得到亲水改性后的硅橡胶材料。

实例 4

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备：先将 60g 乙烯基硅油、10g 四甲基四乙烯基环四硅氧烷、0.8g 氯铂酸混合 2 小时，再加入 30g 三甲基封端的甲基氢化甲基八烷基硅氧烷混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中放入烘箱，温度由室温开始升温至 50℃，升温时长 0.5 小时，50℃ 恒温固化 12 小时；固化成型后，将硅橡胶剥离模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理：将 65 乙二醇二甲基丙烯酸酯加入到 35g 乙醇当中，加入 0.7g 二月桂酸二丁基锡混合均匀配制成亲水处理剂，随后将硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中，在 70℃ 下反应 1 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗：配制 25% 的乙醇水溶液作为清洗剂，将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子

和溶剂，后用纯水反复冲洗去除清洗剂中的有机溶剂，得到亲水改性后的硅橡胶材料。

实例 5

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备：先将 54g 乙烯基硅油、12g 甲基丁炔醇、6g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、0.2g 二月桂酸二丁基锡、0.3g 氯铂酸混合 3.5 小时，再加入 36g 氢基封端的聚苯基-(二甲基硅氧烷)硅氧烷混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中放入烘箱，温度由室温开始升温至 70℃，升温时长 1 小时，70℃恒温固化 6 小时，固化成型后将硅橡胶剥离模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理：将 37g 乙二醇二甲基丙烯酸酯、23g 二烯丙基聚乙二醇加入到 40g 异丁醇当中，加入 0.9g 氯化亚锡混合均匀配制成亲水处理剂，随后将制好的硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中，在 60℃下反应 2 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗：配制 23%的异丁醇水溶液作为清洗剂，将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂，后用纯水反复冲洗去除清洗剂中的有机溶剂，得到亲水改性后的硅橡胶材料。

实例 6

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备：先将 35g 乙烯基硅油、4g (3-丙烯酰胺丙基)三(三甲基硅氧基)硅烷、4g 丙炔醇、0.6g 氯化亚锡混合 1.8 小时，再加入 15g 聚(甲基氢硅氧烷)、20g 氢基封端的聚苯基甲基硅氧烷混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒

入模具中放入烘箱,温度由室温开始升温至 60℃,升温时长 0.8 小时, 60℃恒温固化 8 小时;固化成型后,将硅橡胶剥离模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理:将 20g 甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱、55g 甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯加入到 25g 异丙醇当中,加入 0.6g 异丙醇铝混合均匀配制成亲水处理剂,随后将制好的硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中,在 40℃下反应 4 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗:配制 15%的异丙醇水溶液作为清洗剂,将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中,除去未反应的亲水高分子和溶剂,得到亲水改性后的硅橡胶材料。

实例 7

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备:先将 48g 乙烯基硅油、8g 烯丙基三甲氧基硅烷、4g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、4g 苯乙炔、0.9g 氯铂酸混合 2.8 小时,再加 25g 氢基封端的二甲基(硅氧烷与聚硅氧烷)、23g 二甲基甲基氢(硅氧烷与聚硅氧烷)混合均匀,形成预聚物溶液;然后将预聚物溶液倒入模具中放入烘箱,温度由室温开始升温至 75℃,升温时长 1 小时,75℃恒温固化 7 小时;固化成型后,将硅橡胶剥离模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理:将 15g 甲基丙烯酸羟乙酯、25g 聚乙烯吡咯烷酮加入到 60g 丙二醇当中,加入 1g 铂-二乙烯基四甲基硅氧烷混合均匀配制成亲水处理剂,随后将制好的硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中,在 55℃下反应 3.8 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗:配制 8%的丙二醇水溶液作为清洗剂,

将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂，后用纯水反复冲洗去除清洗剂中的有机溶剂，得到亲水改性后的硅橡胶材料。

实例 8

(1) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备：先将 57g 乙烯基硅油、3g 的 3-三甲氧基硅烷丙烯酸丙脂、2g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1g 铂-二乙烯基四甲基硅氧烷混合 3.5 小时，再加入 36g 聚(甲基氢硅氧烷)、21g 三甲基封端的甲基氢化甲基八烷基硅氧烷混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中放入烘箱，温度由室温开始升温至 85℃，升温时长 2.5 小时，85℃恒温固化 10 小时；固化成型后，将硅橡胶剥离模具备用。

(2) 表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理：将 80g 乙二醇二甲基丙烯酸酯加入到 20g 丁二醇当中，加入 0.3g 氯铂酸混合均匀配制成亲水处理剂，随后将制好的硅橡胶材料浸泡在亲水处理剂中，在 65℃下反应 1.5 小时。

(3) 硅橡胶材料的清洗：配制 17%的丁二醇水溶液作为清洗剂，将亲水处理后的硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂，后用纯水反复冲洗去除清洗剂中的有机溶剂，得到亲水改性后的硅橡胶材料。

对比例 1

表面无功能化硅橡胶材料的制备：将 30g 乙烯基硅油、0.01g 马来酸酐二烯丙酯、0.05g 铂-二乙烯基四甲基硅氧烷混合 2 小时，再加

入 1g 聚(甲基氢硅氧烷)混合均匀,将溶液倒入模具中放入烘箱,温度由室温开始升温至 50℃,升温时长 0.5 小时,50℃恒温固化 12 小时,固化成型后将硅橡胶材料剥离模具备用。

对比例 2

表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备:将 30g 乙烯基硅油、10g 四甲基四乙烯基环四硅氧烷、0.5g 氯铂酸混合 2 小时,再加入 30g 二甲基甲基氢(硅氧烷与聚硅氧烷)混合均匀,将溶液倒入模具中放入烘箱,温度由室温开始升温至 50℃,升温时长 0.5 小时,50℃恒温固化 12 小时,固化成型后将硅橡胶材料剥离模具备用。

对上述实例和对比例制备的硅橡胶材料进行性能测试。

性能测试 1:采用接触角测量仪 CAM200 对实例 1~8 和对比例 1 和 2 进行水接触角测试。

性能测试 2:采用 BCA 蛋白浓度测定试剂盒检测硅橡胶材料对牛血清白蛋白与溶菌酶的吸附量。以对比比例 1 为对照,对比比例 2 和实例 1~8 的蛋白相对吸附率为对比比例 2 和实施例 1-8 的蛋白吸附量与对比比例 1 的蛋白吸附量的相对百分比。

性能测试 3:采用铁矾显色剂遇脂质显色法来检测实例 1~8 和对比例 1、2 的脂质吸附,然后用 7200 型分光光度计来检测脂质吸附量;

性能测试 4:采用 UV-2600 紫外-可见光分光光度计来检测实例 1~8 和对比例 1、2 的可见光透过率。

上述测试结果如表 1 所示:

表 1

实施例	接触角 (°)	牛血清白蛋白 的相对吸附率 (%)	溶菌酶的相 对吸附率 (%)	脂质吸附量 (ug/片)	可见光透 过率 (%)
实例 1	33	20	37	0.10	97.3
实例 2	40	25	46	0.088	96.6
实例 3	60	5	15	0.025	95.3
实例 4	47	30	53	0.067	95.7
实例 5	58	15	60	0.096	97.2
实例 6	51	18	50	0.091	96.5
实例 7	53	30	41	0.10	95.9
实例 8	45	40	52	0.075	98.4
对比例 1	109	100	100	15	96.5
对比例 2	80	90	96	0.25	95.9

从表 1 可以看出：对比例 2 即表面富含硅氢键的硅橡胶材料的接触角（80°）明显低于对比例 1 即表面无官能团的硅橡胶材料的接触角（109°）。这是因为 Si-H 的亲水性要高于 Si-C。实例 1~8 的水接触角都在 60° 以下，且它们的蛋白相对吸附率较对比例而言明显降低。这是因为通过表面接枝水溶性分子，使硅橡胶材料表面形成一亲水层，降低了水接触角和蛋白相对吸附率。比较实例 1~8 和对比例 1、2 的脂质吸附可以看出：通过表面硅氢功能化，硅橡胶材料的脂质吸附降低了 95% 以上，再通过硅氢加成反应一步法制备表面亲水的硅橡胶材料，其脂质吸附进一步降低了 60% 以上。采用本发明方法制

备的亲水硅橡胶材料的可见光透过率都在 95%以上。因此，该材料可应用于光学器械领域。

图 1 是对比例 1 中表面没有功能化硅橡胶材料的红外漫反射图。在 2160cm^{-1} 处没有硅氢的伸缩振动峰，且图中没有其他官能团的特征峰。这说明对比例 1 的硅橡胶材料表面无可反应的官能团，不能进行后续的亲水改性。

图 2 是对比例 2 中表面硅氢功能化硅橡胶材料的红外漫反射图。通过加入含双键的抑制剂，调节双键与硅氢摩尔量之比，制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料。从图 2 中可以看出：在 2160cm^{-1} 处有个特征峰，属于硅氢的伸缩振动峰；在 914cm^{-1} 处的峰是硅氢的弯曲振动峰。这说明对比例 2 的硅橡胶材料表面富含 Si-H 键，可进行后续的亲水处理步骤。

图 3 是实例 1 中步骤(3)制备的亲水改性硅橡胶材料的 ATR 图。从图中可以看出：在 2875cm^{-1} 处有一个 $-\text{CH}_2-$ 单元的伸缩振动峰，在 1349cm^{-1} 处是反对称 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 单元的伸缩振动峰，这说明聚乙二醇衍生物中 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 重复单元出现在硅橡胶表面；在 2160cm^{-1} 处的硅氢伸缩振动峰消失了， 914cm^{-1} 处硅氢的弯曲振动也消失了，这说明聚乙二醇衍生物已经通过硅氢加成成功接枝到表面功能化的硅橡胶材料表面。

图 4 是对比例 1 的硅橡胶材料的接触角图，接触角为 109° 。这说明表面没有官能化的硅橡胶材料是疏水的。

图 5 是实例 3 步骤 (1) 中表面硅氢功能化硅橡胶材料的接触角

图，接触角为 80° 。这说明表面引出 Si-H 键有利于提高材料表面的表面能，提高它的亲水性和抗脂质吸附能力。

图 6 是实例 6 步骤 (3) 中亲水改性后硅橡胶的接触角图，接触角为 51° 。图 3 和图 6 说明本发明能够利用硅氢加成反应机理，将含有双键的亲水分子和材料表面的硅氢键进行反应，使硅橡胶被亲水层包裹，提高了硅橡胶材料的亲水性。

以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本领域的技术人员应该了解，本发明不受上述具体实施例的限制，上述具体实施例和说明书中的描述只是为了进一步说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护的范围由权利要求书及其等效物界定。

权利要求书

1. 一种表面硅氢功能化硅橡胶材料，其特征在于，包括以下按重量计的组份反应而成：

乙烯基硅油 30~60 份；

硅橡胶抑制剂 1~20 份；

催化剂 0.5~1；

氢基硅油 30~60 份。

2.按照权利要求 1 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料，其特征在于，所述的乙烯基硅油重量份数和氢基硅油重量份数之比为 0.5~2:1。

3.一种表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备方法，其特征在于，包含以下步骤：

以重量份记，取乙烯基硅油 30~60 份、硅橡胶抑制剂 1~20 份、催化剂 0.5~1 份，混合后，再加入氢基硅油 30~60 份，混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚物溶液倒入模具中；将模具放入烘箱，对模具中的预聚物溶液进行固化，制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料。

4.按照权利要求 3 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备方法，其特征在于，所述的硅橡胶抑制剂为乙炔基环己醇、甲基丁炔醇、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、3-三甲氧基硅烷丙烯酸丙脂、丙炔醇、马来酸二烯丙酯、苯乙炔、(3-丙烯酰胺丙基)三(三甲基硅氧基)硅烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四甲基四乙烯基环四硅氧烷中的一种或任意组合。

5.按照权利要求 3 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备方法，其特征在于，所述的催化剂为铂-二乙烯基四甲基硅氧烷、氯铂酸、异丙醇铝、乙酰丙酮合铝、二月桂酸二丁基锡、氯化亚锡中的一种或任意组合。

6.根据权利要求 3 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备方法，其特征在于，所述的氢基硅油为二甲基甲基氢(硅氧烷与聚硅氧烷)、聚(甲基氢硅氧烷)、氢基封端的二甲基(硅氧烷与聚硅氧烷)、三甲基封端的甲基氢化甲基八烷基硅氧烷、氢基封端的聚苯基-(二甲基硅氧烷)硅氧烷、氢基封端的聚苯基甲基硅氧烷中的一种或任意组合。

7.根据权利要求 3 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的制备方法，其特征在于，所述对模具中的预聚物溶液进行固化，采用梯度固化法进行，包括：固化温度由室温逐渐升至目标温度，升温时长为 0.5~3 小时，在目标温度恒温固化时长为 3~12 小时；所述目标温度为 50~100℃。

8.一种表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，包括：

步骤 10) 制备亲水处理剂：以重量份记，取水溶性高分子 40~80 份、催化剂 0.1~1 份、有机溶剂 20~60 份，混合均匀配制成亲水处理剂，并在 2~8℃避光储存；

制备表面硅氢功能化硅橡胶材料：以重量份记，取乙烯基硅油 30~60 份、硅橡胶抑制剂 1~20 份、催化剂 0.5~1 份，混合后，再加入氢基硅油 30~60 份，混合均匀，形成预聚物溶液；然后将预聚

物溶液倒入模具中；将模具放入烘箱，对模具中的预聚物溶液进行固化，制备出表面硅氢功能化的硅橡胶材料；

步骤 20) 将步骤 10) 中制备的表面硅氢功能化硅橡胶材料浸泡在步骤 10) 中制备的亲水处理剂中，进行硅氢加成反应，制备出亲水改性的硅橡胶材料。

9. 按照权利要求 8 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，还包括：

步骤 30) 配制有机溶剂和水的混合溶液，作为亲水硅橡胶材料的清洗剂；将步骤 20) 制备的亲水硅橡胶材料浸泡在清洗剂中，除去未反应的亲水高分子和溶剂；然后用纯水冲洗，去除清洗剂中的有机溶剂，得到清洁后的亲水改性的硅橡胶材料。

10、根据权利要求 8 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，所述水溶性高分子为含有双键的亲水单体。

11、根据权利要求 10 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，所述水溶性高分子为聚乙烯吡咯烷酮、2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱、二烯丙基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯中的一种或任意组合。

12、根据权利要求 8 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，所述催化剂为铂-二乙烯基四甲基硅氧烷、氯铂酸、异丙醇铝、乙酰丙酮合铝、二月桂酸二丁基锡、氯化亚锡中的一种或任意组合。

13、根据权利要求 8 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，所述的有机溶剂为丁二醇、乙醇、异丙醇、丙二醇或者异丁醇。

14、根据权利要求 8 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，所述步骤 20) 中，硅氢加成反应过程中，反应温度为 30~70℃，反应时长 1~6 小时。

15、根据权利要求 9 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料的亲水处理方法，其特征在于，所述的步骤 30) 中，清洗剂为丁二醇水溶液、乙醇水溶液、异丙醇水溶液、丙二醇水溶液或者异丁醇水溶液，且清洗剂的质量浓度为 1~25%。

16、一种权利要求 1 所述的表面硅氢功能化硅橡胶材料，作为医用导管、伤口敷料、美皮贴、角膜接触镜或者人体植入物的应用。

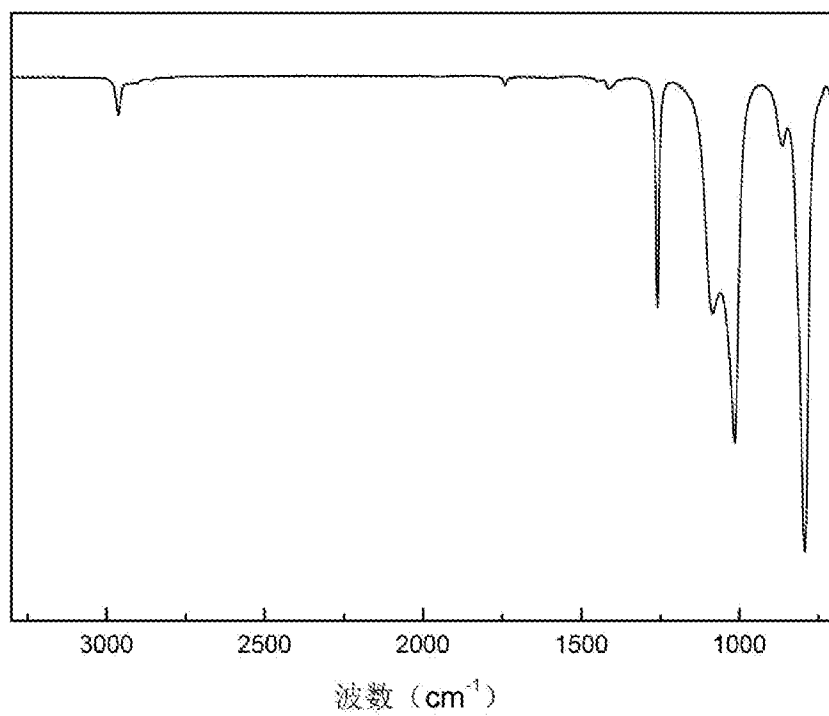


图 1

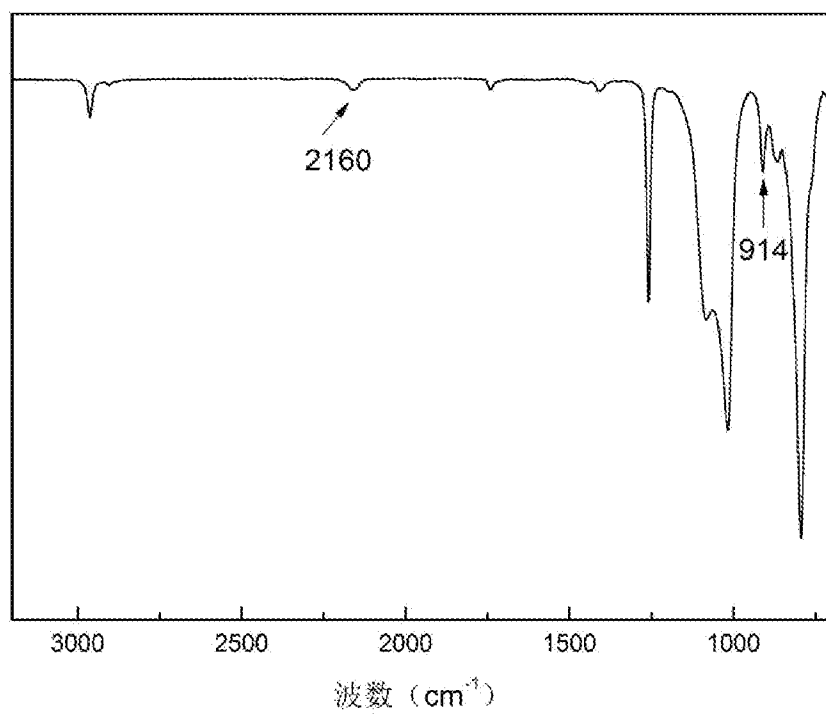


图 2

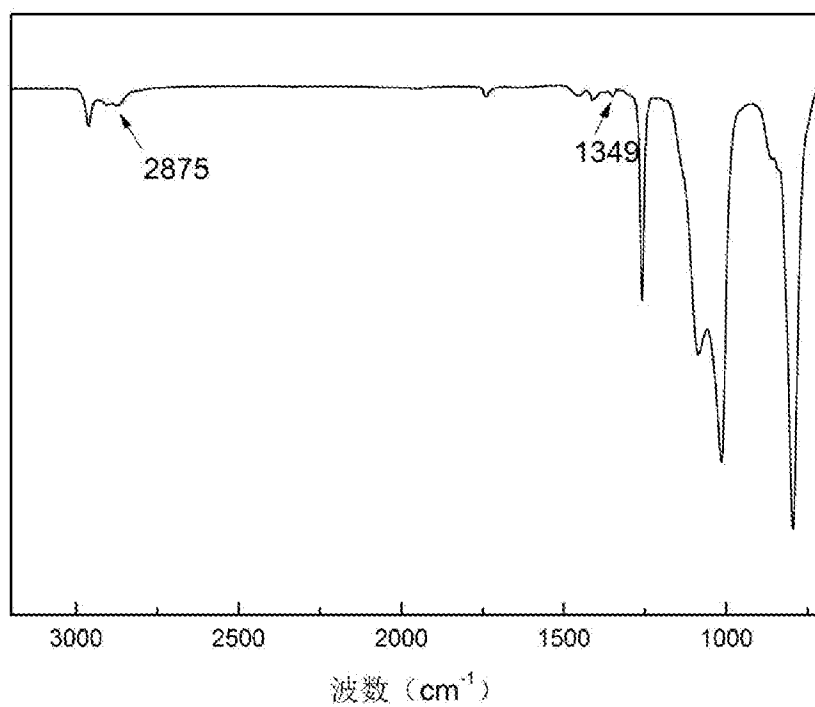


图 3

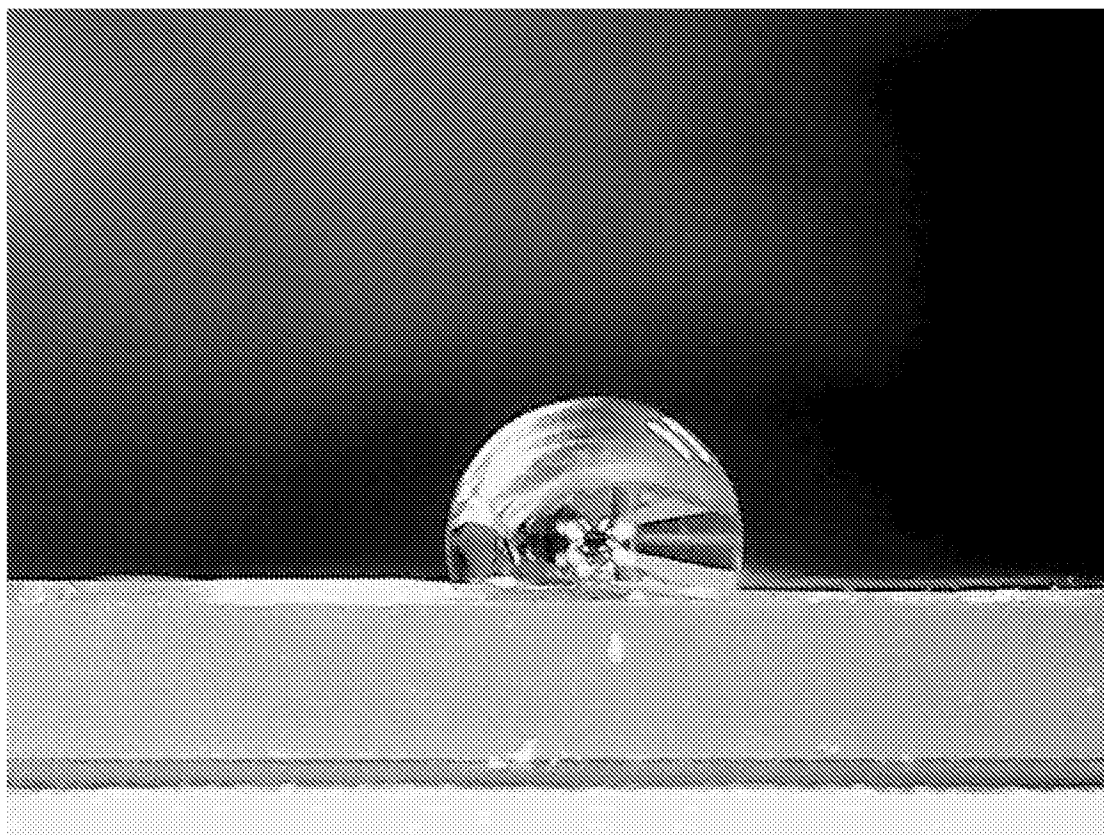


图 4



图 5

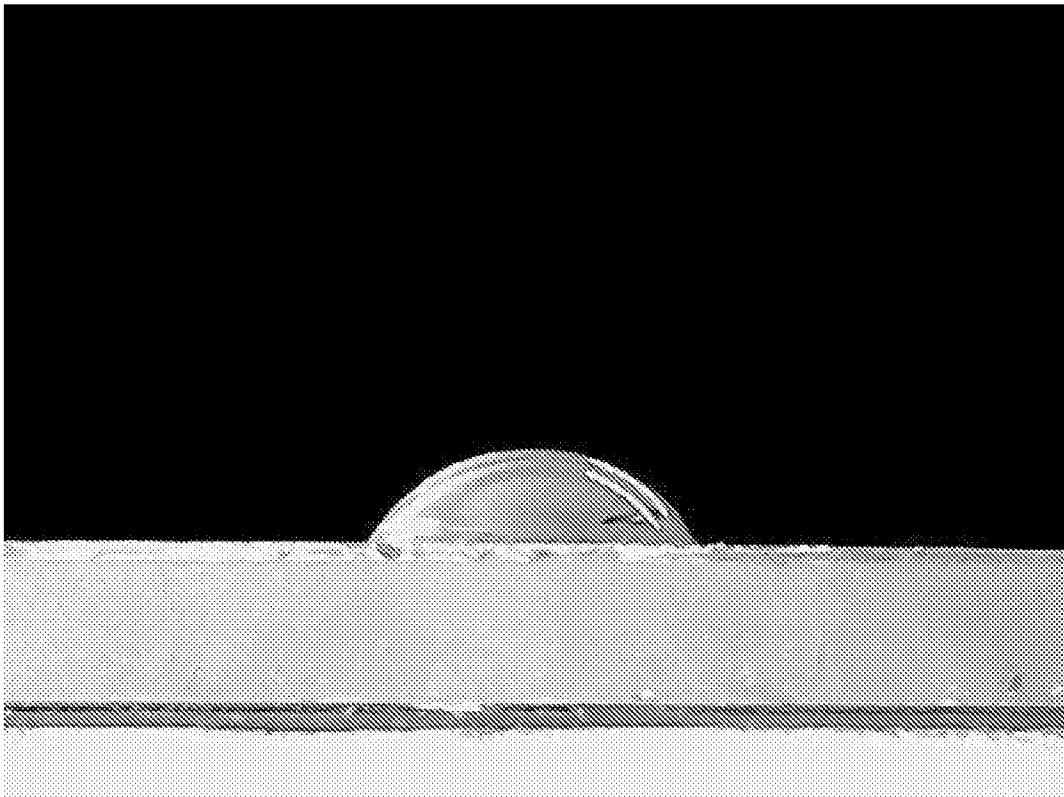


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 83/07(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i; C08J 7/12(2006.01)i; A61L 31/06(2006.01)i; A61L 31/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08J; A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; DWPI; SIPOABS; ISI Web of Science: 硅橡胶, 有机硅, 硅酮, 聚硅氧烷, 弹性体, 橡胶, 亲水, 硅, Si, 氢, H, 氢基, 氢化, 隐形眼镜, 接触镜, silicone, organosilicon, polysiloxane, rubber, elastomer, hydrophilic, hydrophilicity, silicon, siloxane, silyl, hydrogen, hydro, contact lens

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1583834 A (NANJING UNIVERSITY) 23 February 2005 (2005-02-23) description, embodiments 3, 7 and 12	1-16
X	CN 101605838 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE et al.) 16 December 2009 (2009-12-16) description, page 3, paragraphs 3-5, page 6, paragraph 9 to page 9, paragraph 5, page 10, paragraphs 2-6 and page 26, paragraph 2 to page 27, paragraph 9	1-16
A	JP 5481363 A (SHINETSU CHEMISTRY INDUSTRIES CO., LTD. et al.) 28 June 1979 (1979-06-28) entire document	1-16
A	TW 201326230 A (PEGAVISION CORPORATION) 01 July 2013 (2013-07-01) entire document	1-16
A	US 4332922 A (TITMUS EUROCON) 01 June 1982 (1982-06-01) entire document	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2019

Date of mailing of the international search report

26 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/078617

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1583834	A	23 February 2005	CN	1323102	C	27 June 2007
CN	101605838	A	16 December 2009	CA	2666919	A1	10 April 2008
				CA	2666919	C	01 November 2016
				WO	2008041187	B1	18 September 2008
				JP	5406719	B2	05 February 2014
				EP	2079777	A2	22 July 2009
				EP	1911791	A1	16 April 2008
				WO	2008041187	A3	12 June 2008
				CN	101605838	B	25 September 2013
				JP	2010505993	A	25 February 2010
				US	2009280337	A1	12 November 2009
				WO	2008041187	A2	10 April 2008
JP	5481363	A	28 June 1979	JP	S603342	B2	28 January 1985
TW	201326230	A	01 July 2013	US	9133221	B2	15 September 2015
				JP	2013139567	A	18 July 2013
				EP	2610282	A1	03 July 2013
				US	2014364624	A1	11 December 2014
				JP	5604501	B2	08 October 2014
				US	8865925	B2	21 October 2014
				US	2013172574	A1	04 July 2013
				TW	I434865	B	21 April 2014
				EP	2610282	B1	27 September 2017
US	4332922	A	01 June 1982	EP	0033754	B1	08 February 1984
				EP	0033754	A1	19 August 1981
				JP	6261122	B2	19 December 1987
				JP	56117214		14 September 1981
				DE	3004685	A1	13 August 1981
				DE	3004685	C2	31 July 1986

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/078617

A. 主题的分类 C08L 83/07(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i; C08J 7/12(2006.01)i; A61L 31/06(2006.01)i; A61L 31/14(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L; C08J; A61L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS; CNTXT; CNKI; DWPI; SIPOABS; ISI Web of Science; 硅橡胶, 有机硅, 硅酮, 聚硅氧烷, 弹性体, 橡胶, 亲水, 硅, Si, 氢, H, 氢基, 氢化, 隐形眼镜, 接触镜, silicone, organosilicon, polysiloxane, rubber, elastomer, hydrophilic, hydrophilicity, silicon, siloxane, silyl, hydrogen, hydro, contact lens																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 1583834 A (南京大学) 2005年 2月 23日 (2005 - 02 - 23) 说明书实施例3、7、12</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101605838 A (国家科研中心等) 2009年 12月 16日 (2009 - 12 - 16) 说明书第3页第3-5段、第6页第9段至第9页第5段、第10页第2-6段、第26页第2段至第27页第9段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 5481363 A (SHINETSU CHEM IND CO等) 1979年 6月 28日 (1979 - 06 - 28) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>TW 201326230 A (PEGAVISION CORP) 2013年 7月 1日 (2013 - 07 - 01) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4332922 A (TITMUS EUROCON) 1982年 6月 1日 (1982 - 06 - 01) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 1583834 A (南京大学) 2005年 2月 23日 (2005 - 02 - 23) 说明书实施例3、7、12	1-16	X	CN 101605838 A (国家科研中心等) 2009年 12月 16日 (2009 - 12 - 16) 说明书第3页第3-5段、第6页第9段至第9页第5段、第10页第2-6段、第26页第2段至第27页第9段	1-16	A	JP 5481363 A (SHINETSU CHEM IND CO等) 1979年 6月 28日 (1979 - 06 - 28) 全文	1-16	A	TW 201326230 A (PEGAVISION CORP) 2013年 7月 1日 (2013 - 07 - 01) 全文	1-16	A	US 4332922 A (TITMUS EUROCON) 1982年 6月 1日 (1982 - 06 - 01) 全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 1583834 A (南京大学) 2005年 2月 23日 (2005 - 02 - 23) 说明书实施例3、7、12	1-16																		
X	CN 101605838 A (国家科研中心等) 2009年 12月 16日 (2009 - 12 - 16) 说明书第3页第3-5段、第6页第9段至第9页第5段、第10页第2-6段、第26页第2段至第27页第9段	1-16																		
A	JP 5481363 A (SHINETSU CHEM IND CO等) 1979年 6月 28日 (1979 - 06 - 28) 全文	1-16																		
A	TW 201326230 A (PEGAVISION CORP) 2013年 7月 1日 (2013 - 07 - 01) 全文	1-16																		
A	US 4332922 A (TITMUS EUROCON) 1982年 6月 1日 (1982 - 06 - 01) 全文	1-16																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2019年 9月 12日		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 26日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 郝健 电话号码 (86-10)62084445																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/078617

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	1583834	A	2005年 2月 23日	CN	1323102	C	2007年 6月 27日
CN	101605838	A	2009年 12月 16日	CA	2666919	A1	2008年 4月 10日
				CA	2666919	C	2016年 11月 1日
				WO	2008041187	B1	2008年 9月 18日
				JP	5406719	B2	2014年 2月 5日
				EP	2079777	A2	2009年 7月 22日
				EP	1911791	A1	2008年 4月 16日
				WO	2008041187	A3	2008年 6月 12日
				CN	101605838	B	2013年 9月 25日
				JP	2010505993	A	2010年 2月 25日
				US	2009280337	A1	2009年 11月 12日
				WO	2008041187	A2	2008年 4月 10日
JP	5481363	A	1979年 6月 28日	JP	S603342	B2	1985年 1月 28日
TW	201326230	A	2013年 7月 1日	US	9133221	B2	2015年 9月 15日
				JP	2013139567	A	2013年 7月 18日
				EP	2610282	A1	2013年 7月 3日
				US	2014364624	A1	2014年 12月 11日
				JP	5604501	B2	2014年 10月 8日
				US	8865925	B2	2014年 10月 21日
				US	2013172574	A1	2013年 7月 4日
				TW	1434865	B	2014年 4月 21日
				EP	2610282	B1	2017年 9月 27日
US	4332922	A	1982年 6月 1日	EP	0033754	B1	1984年 2月 8日
				EP	0033754	A1	1981年 8月 19日
				JP	6261122	B2	1987年 12月 19日
				JP	56117214		1981年 9月 14日
				DE	3004685	A1	1981年 8月 13日
				DE	3004685	C2	1986年 7月 31日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)