

公告本

90.12.25 修正
年 月 日 補充

申請日期	1998, 9, 30
案 號	87116261
類 別	B29D 1/00

A4 482721
C4

(以上各欄由本局填註)

9814890

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有親水性表面之聚合物模製品及其製法 (90年12月25日修正)
	英 文	METHOD POLYMER ARTICLE HAVING A HYDROPHILIC SOUFACE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	1.安田德元 4.佐藤正洋 2.井上 均 5.楊武 3.北島さつき 6.小村育男
	國 籍	1-6 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1.京都府京都市下京區中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式會社關西新技術研究所內 2-5 同上所 6.岡山縣倉敷市酒津1621 株式會社クラレ內
	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式會社クラレ)
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津1621番地
三、申請人	代 表 人 姓 名	松尾博人

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 1997年10月 9日特願平9-293299號(主張優先權)

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)

發明之背景

1. 發明範圍

本發明係關於具有一個親水性表面之聚合物模製品，其製法及為了它所使用之模子。較詳言之，本發明係關於具有一個親水性聚合物層在其表面上之聚合物模製品，在對於所模製之主體的黏合性及在耐久性等方面，它是優良，其製法及為了它所使用之模子。

利用上述特性，可能有效使用本發明的聚合物模製品供各種最終用途用，包括醫學製品例如，隱形眼鏡，在親水性性質和生物相容性方面，它應是優良或需要優良。

根據本發明之方法，可極為順利地製造具有親水性表面之上述聚合物模製品，提供以各種優良性質。

2. 先前技藝之敘述

廣泛實施將聚合物模製品的表面變更而產生具有新功能之物件，構成模製品主體之聚合物原來不具有此種新功能。尤其，在醫學製品之領域中，曾試圖利用各種表面變更技術來改良所使用之聚合物與人體的生物相容性。在此等醫學製品中，供人類眼睛使用之透鏡，例如隱形眼鏡和眼內透鏡主要係由含有矽及／或氟原子之矽酮樹脂和丙烯酸系樹脂所造成。此等物料極具疏水性且易於造成困擾例如，透鏡黏至角膜上，透鏡模糊及佩戴期間不舒服。關於自此等物料所獲得之隱形眼鏡和相似項目，因此，曾盡力試圖處理其表面而提供親水性性質予它，藉以消除透鏡黏至角膜上和透鏡模糊等缺點，及改

五、發明說明(2)

良佩戴期間之舒適感。

致使隱形眼鏡或眼內透鏡的表面具有親水性之方法大略可分成：(A)一種方法，包括首先製成透鏡，然後處理其表面而提供親水性性質；(B)一種方法，包括將先前所製成之聚合物固化及成形為透鏡，並在同時，致使其表面呈親水性；及(C)一種方法，包括模製一種可聚合之單體成為透鏡，並在同時，致使所產生之物件的表面呈親水性。

上述方法(A)，即：製成透鏡，然後致使其表面呈親水性，包括：(1)一種方法，其包含使用一種含水之鹼性溶液或熱鹽水處理透鏡；(2)一種方法，其包含使隱形眼鏡在一種稀疏氣體中歷經放電處理(參閱：日本專利公告案第49288/1980)；(3)一種方法，其包含將具有磷酸鹽基團之特定親水性單體或具有特定之磷脂狀結構之乙烯基單體接枝聚合在隱形眼鏡的表面上(參閱：日本特許公開專利申請案第12779/1994和72430/1995)；及(4)一種方法，其包含放置隱形眼鏡在含有具有親水性基團之單體的大氣下，並經由無電極式輝光放電來聚合該單體而形成親水性聚合物之薄膜並連合所產生之親水性聚合物薄膜至隱形眼鏡之表面上(參閱：日本特許公開專利申請案第83642/1978)。

然而，上述方法(1)和(2)具有缺點即：經形成在透鏡表面上之親水性表面的親水性性質不能持續歷長久時間而在短時間內失去。關於上述方法(3)，構成隱形眼鏡本體

五、發明說明 (3)

之聚合物與經由接枝聚合所形成之親水性聚合物間之不充分的黏合力使後者之耐久性削弱，以致，在此實例亦然，親水性性質在短時間內失去。相同，關於上述方法(4)，經形成在隱形眼鏡表面上之親水性聚合物膜不充分黏附至透鏡主體上，且易於與它分離，以致表面的親水性性質不能持久歷長時間且當將外力，例如摩擦力施加至該表面上時，易於失去。

上述所熟知之方法(B) (其包括將先前所製成之聚合物固化和成形為透鏡且與此同時，致使表面呈親水性) 包括：(5) 一種方法，其包括使用能產生親水性聚合物之自由基可聚合之單體塗覆先前所製備之聚矽氧烷表面，然後用致電離輻射照射該單體和聚矽氧烷而交聯聚矽氧烷並形成為透鏡，在同時，接枝聚合該單體在聚矽氧烷表面上，藉以產生經塗覆以親水性聚合物之隱形眼鏡 (參閱：日本特許公開專利申請案第775/1973；美國專利案4,099,859)。

然而，此方法(5)，於接枝聚合自由基可聚合之單體至聚矽氧烷時，產生不充分之黏附，因此自該單體所形成之親水性聚合物變得不能耐久且易於與聚矽氧烷分離。因此，為了實用目的，此方法不可使用。

上述所熟知之方法(C) (其包括模製一種可聚合之單體成為透鏡，且與此同時，致使表面呈親水性) 包括：
(6) 一種方法，其包括使用具有可共聚之官能團之親水性聚合物薄膜塗覆模子的表面，將形成疏水性聚合物所需

五、發明說明 (4)

要之單體或其混合物注射入模子中，並使單體或其混合物與存在於薄膜中之官能團共聚，藉以化學鍵合親水性聚合物膜至該疏水性聚合物上而獲得具有一片親水性聚合物膜在其表面上之隱形眼鏡（參閱：日本特許公開專利申請案第124523/1990）及(7)一種方法，其包括在一具透鏡模子中，共聚主要包含(甲基)丙烯酸酯和一種可交聯之單體的單體混合物（模子的模塑表面已用具有脫模性質和親水性性質之聚合物所塗覆）而產生具有隱形眼鏡形狀之共聚物，然後等離子體處理透鏡之表面（參閱：日本特許公開專利申請案第266443/1995）。

然而，關於上述方法(6)，難以形成均勻層的親水性聚合物在經模製之疏水性聚合物的表面上。此外，所形成之親水性聚合物僅不充分地連合至經模製之疏水性聚合物上。其結果是，產物具有不良之耐久性且經由例如用手之輕微摩擦而聽任其潤濕性（親水性性質）降低。

關於上述上述方法(7)，其包括：使用不具有可共聚之官能團的親水性聚合物塗覆模子的模塑表面，實際上，於聚合時，無化學鍵形成在親水性聚合物層與透鏡基質間之黏附界面上，而在後繼之電漿處理時，經產生在親水性聚合物層表面上之活性點幾乎不能起反應而與下面之透鏡基質連合。因此之故，經由此方法(7)所獲得之產物，在親水性聚合物層與透鏡基質間具有不良之黏附性，藉以易於聽任親水性聚合物層與透鏡基質分離，而因此，具有不良之耐久性且實際上，不可能使用。

五、發明說明 (5)

業經建議方法 (8)，其係於與上述各方法有區別之一類，此方法包括：使用 α, β -烯烴型不飽和單睛和能加強熔化狀態之加工性能的至少一種共聚單體的共聚物所製成之模子，於經由共聚含有至少一個矽酮鏈段之單體和至少一種親水性單體在模中製造模製品時，而提供所獲得之具有親水性性質之模製品（參閱：日本專利 Tokuhyouhei 6-503276）。關於此方法 (8)，雖然並不非常清楚，但經認為：存在接近模表面之親水性單體經由擴散而遷徙，至遲經由聚合的起始階段，被吸附在存在於模子表面上之睛基團上，以便使親水性單體縮合在模子表面上，藉以形成所產生之隱形眼鏡的親水性表面。

然而，在經由此方法 (8) 所獲得之產物中，例如隱形眼鏡中，來自所使用之親水性單體之單位存在在產物內部，藉以損害經由基質矽酮樹脂原來所具有之性能。其結果是，特別，隱形眼鏡和相似項目的氧氣滲透率降低。此外，此方法 (8) 具有缺點即：可使用於製造模製品之親水性單體受限為一種單體，其與具有至少一個矽酮鏈段之相對單體可相容者。

本發明之概述

因此之故，本發明的一個目的在提供具有親水之表面的高品質聚合物模製品，並維持構成主體之聚合物原來的性能而不受損，該物件具有一個親水性聚合物層在模製之主體的表面上，此親水性聚合物層具有優良均勻性，對於主體之黏附性及持久性且穩定維持高親水性性質

五、發明說明(6)

歷長久時間，甚至當放置在外力（例如摩擦力）下，或與化學劑接觸。

本發明的另外目的在確實和順利提供製造具有親水性表面和優良特性之上述聚合物模製品之方法。

本發明的更另外目的在提供一種模子，可將它有效使用於上述方法中。

由於廣泛研究而獲得上述目的之結果，本發明發明人發現：下列方法可製造具有一親水性聚合物層在其表面上之聚合物模製品，此親水性聚合物層具有優良均勻性，對於經模製之主體的黏附性和耐久性。即：該方法包括：使用具有親水性基團之單體塗覆模子的表面（它是親水性），填充該模子以主要由單體及／或低聚物所組成之可聚合之組合物及實施同時模塑並聚合可聚合之組合物和具有親水性基團之單體。因此，此方法遠優於各種所知之方法（A）至（C），即：上述（1）至（4），其包括製備透鏡形狀之物件，然後處理其表面而致使它呈親水性；上述（5），其包括將先前所製成之聚矽氧烷固化並成形為透鏡及與此同時，經由接枝聚合，形成一個親水性聚合物層在其表面上；上述（6）和（7），其包括使用一種親水性聚合物塗覆模子之表面，然後填充模子以一種可聚合之組合物；及上述（8），其包括使用由 α ， β -烯烴型不飽和之單體的共聚物（所形成之）模子。

本發明發明人亦發現：於製造上述聚合物模製品時，需要使用具有親水性表面之模子，尤其經由模塑聚乙炔

五、發明說明 (7)

醇所獲得者。本發明係基於上述結論予以完成。

本發明提供聚合物模製品，其包含具有一固親水性聚合物層在其表面上之模製主體，該物件係經由聚合具有一個親水性基團之單體（並經塗覆在親水性模子的表面上）及經放置在該模子中之可聚合之組合物而獲得，該可聚合之組合物主要係由與具有親水性基團之單體可共聚之具有一種官能團之單體及／或低聚物所組成。

本發明亦提供聚合物模製品，其包含具有一個親水性聚合物層在其表面上之模製主體，存在在聚合物模製品表面上之親水性聚合物層上之水的接觸角 (θ) 係小於 60° 而該親水性聚合物層符合下列條件 (I)：

$$\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25 \quad (I)$$

其中 θ_1 代表存在在聚合物模製品表面上之親水性聚合物層上之水的接觸角，該表面層已歷經在 1.3 g/cm^2 壓力下之磨蝕試驗（包含接觸角），將該表面層黏附至固定牛皮革上，其具有關於中線， $0.5 \mu\text{m}$ 的平均表面粗度並以 500 rpm （在 26 cm/sec 的接觸點之線型速度）旋轉該聚合物模製品至總計 5000 轉；而 θ_0 係代表在上述磨蝕試驗前，存在在聚合物模製品表面上之親水性聚合物層上之水的接觸角。

本發明另外提供用以製造聚合物模製品之方法，此方法包括下列步驟：(i) 形成具有一個親水性基團之單體的塗覆層在具有親水性表面之模子表面上；(ii) 填充該模子（已將具有親水性基團之單體的塗覆層形成在其表

五、發明說明(8)

面上) 以一種可聚合之組合物，此可聚合之組合物主要係由與具有親水性基團之單體可共聚之具有一種官能團之單體及／或低聚物所組成；及(iii) 聚合具有親水性基團之單體與可聚合之組合物兩者。

本發明更另外提供用以製造聚合物模製品之模子，該模子具有一親水性表面且係經由模塑聚乙炔醇而獲得。較佳具體實施例之詳述

下文中，將詳細敘述本發明。

本發明的聚合物模製品包括任何所模製之物件，包含具有一個親水性聚合物層在其表面上之模製之主體，且係經由聚合具有一個親水性基團之單體（並經塗覆在具有親水性表面之模子表面上）與經放置在該模子中之可聚合之組合物而獲得，該可聚合之組合物主要係由與具有親水性基團之單體可共聚之具有一種官能團之單體及／或低聚物所組成。

本發明的聚合物模製品具有優良持久性之高親水性性質，維持良好親水性性質歷長久時且不會失去或降低親水性性質，甚至當放置在外力下，例如摩擦力下，或與化學劑接觸。

本發明的聚合物模製品宜具有小於 60° 的存在在其表面上之親水性聚合物層上之水的接觸角(θ)。

關於本發明的聚合物模製品，更佳者是：其親水性聚合物層符合下列條件(I)

$$\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25 \quad (I)$$

五、發明說明(9)

其中 θ_1 和 θ_0 均如上文中所界定。

本發明的聚合物模製品包括任何所模製之物件，不管它係如何製造，其中包含具有一親水性聚合物層在其表面上之模製主體，存在在該模製主體表面上之親水性聚合物層上之水的接觸角 (θ) 係小於 60° 且該親水性聚合物層符合上述條件 (I)。

具有小於 60° 之存在在模製主體表面上親水性聚合物層上之水的接觸角 (θ) 實現充分之親水性性質及聚合物模製品的潤濕性，因此，可更為有效使用該物件於需要親水性性質和潤濕性之各種最終用途。

不超過 1.25 之上述 θ_1 / θ_0 數值給予存在在聚合物模製品表面上之親水性聚合物層更佳之耐久性。在此情況下，維持親水性性質在高等級，且不會減少或降低甚至當暴露於外力下，例如磨擦力下。

關於本發明之聚合物模製品，更需要者：存在在模製主體表面上之親水性聚合物層上之水的接觸角 (θ) 係不超過 40° ，其提供更佳之親水性性質；及上述 θ_1 / θ_0 數值應儘可能低，它提供具有更佳耐久性之親水性聚合物層。

在另一方面，經由上述各已知方法所獲得之具有親水性表面之隱形眼鏡和相似之模製物件大多具有水的接觸角 (θ) 在其本身之表面上，或，如有的話，具有至少 60° 的在其表面上親水性聚合物層上，因此具有不充分之親水性性質。在某些實例中，此等模製之物件可能在

五、發明說明 (10)

恰在其製備後之起始階段具有小於 60° 的此接觸角數值，但是通常，彼等具有超過1.25之 θ_1 / θ_0 數值，此意指：不良之耐久性，以致原來之親水性性質易於經由外力之作用，例如摩擦力而失去。關於此點，本發明的聚合物模製品與所熟知之聚合物模製品（例如具有親水性表面之習見隱形眼鏡）顯然不同。

關於本發明之聚合物模製品，鑒於親水性聚合物層的均勻性，容易形成該層在模製主體上，防止該層自主體上剝離或分離及耐久性，需要存在在其表面上之親水性聚合物層具有 0.005 至 10μ 的厚度。該厚度更宜在 0.01 至 $1 \mu m$ 的範圍內。

本發明的聚合物模製品可具有親水性聚合物層在其表面的整個表面上或部份表面上。經建議：根據聚合物模製品的型式，形狀，用途等而聽任親水性聚合物層存在於聚合物模製品的表面上（於此情況，需要親水性性質）。於本發明的聚合物模製品是隱形眼鏡，眼內透鏡及其類似者時，其較佳者為：彼等具有親水性聚合物層在其整個表面上。

本發明的聚合物模製品可具有任何形狀或結構，並無特定限定，形狀或結構可根據最終用途等予以適當選擇。可將本發明的聚合物模製品應用至任何最終用途，亦無特定限制。可應用之最終用途的實例通常是工業項目，生活必需品，醫學製品及供農業與海事使用之物件。在此等用途中，聚合物模製品適合作為醫學製品例如，

五、發明說明 (11)

人造器官，導管，眼內透鏡，隱形眼鏡和牙醫材料，尤其作為隱形眼鏡和眼內透鏡。

於本發明的聚合物模製品，舉例而言，是由矽酮樹脂所造成之隱形眼鏡之情況，該眼鏡具有矽酮樹脂的透鏡主體，其係疏水性但具有上述之親水性聚合物層在其表面上，此親水性聚合物層具有對於主體之優良黏附性和耐久性。其結果是，隱形眼鏡可防止其本身黏附至角膜上，並促成銳利之目視銳度，同時在佩戴期間顯示優良舒適和氧氣滲透性。此等眼鏡不易被髒污且具有優良之耐久性。

本發明的聚合物模製品可經由本發明的方法順暢製成，此方法包括下列步驟：(i) 形成一塗層的具有親水性基團之單體在具有親水性表面之模子表面上；(ii) 填充該模子（業已形成具有親水性基團之單體的塗覆層在其表面上）以一種可聚合之組合物，此組合物主要係由與具有親水性基團之單體可共聚之具有一種官能團之單體及／或低聚物所組成；及(iii) 聚合具有親水性基團之單體和該可聚合之組合物。

作為本文中“具有親水性表面之模子”，宜使用具有小於 60° 的水接觸角在至少一部份之模子表面上的模子，如經由停滴法所測得者。如果模子表面上之水接觸角不小於 60° ，則模子表面會顯示疏水性質，以致本發明中所使用之具有親水性基團之單體不良潤濕模子表面且不能均勻施加至模子表面上。另外，在此情況下，弱吸附

五、發明說明 (12)

具有親水性基團之單體至模子表面上，在後繼步驟中，造成該單體擴散入在模子中所鑄塑之主要由單體及／或低聚物所組成之可聚合之組合物中。其結果是，所獲得之聚合物模製品時常不具有或極減少數量的親水性塗層留在其表面上。

本發明中所使用之模子可具有"一個親水性表面"在其整個表面上或其部份表面上，且可根據所意欲之聚合物模製品的用途等予以適當選擇。在本發明，關於所使用之模子的形狀，型式等，沒有特定限制，但是意欲使用由許多部件所組成之模子，其容許容易取出所獲得之模製物件。如上所述，在此實例中，每一個部件可能是完全呈親水性，或僅每一部件之與模製物件接觸之部份可能是親水性。

本發明中所使用之模子可能由任何材料所形成，只要它可實現具有小於 60° 的水接觸角之模子表面且所產生之模子可容許順暢模塑和聚合具有親水性基團之單體和所使用之可聚合之組合物。

可實現具有小於 60° 水接觸角之模子表面而因此宜可使用於本發明中之物料的實例是各種聚合物，例如聚乙炔醇（水接觸角： 38° ），聚丙炔腈（ 44° ），聚丙炔酸甲酯（ 52° ），纖維素醋酸酯（ 53° ），氯乙炔／酸酯乙炔酯共聚物（ 55° ）；具有小於 60° 水接觸角之金屬例如，鐵，銅，鋅，錫，鎳，鈷，鉻，鈦，金，鉑，銀及前述金屬之合金；及具有小於 60° 水接觸角之陶瓷例如，鈾玻

五、發明說明 (13)

璃，硼矽酸鹽玻璃，熔凝石英，礬土和氧化鋯

除去自上述原料所造成之模子外，具有親水性表面之任何模子可使用於本發明中。舉例而言，主要由疏水性材料所造成但經由後處理而變更其表面呈親水性之模子亦屬適合。具體實例是自疏水性聚合物所造成之模子，例如聚乙烯，聚丙烯和聚對苯二甲酸乙二酯所造成之模子，其表面經由用酸或鹼，電漿處理，化學鍍敷等之化學處理而致使呈親水性；及自疏水性陶瓷所造成之模子，例如碳化矽和氮化矽，其表面經由等離子體 CVD 處理，形成氧化塗層而致使呈親水性。

在上述中，宜使用由聚乙烯醇所造成之模子在本發明中。如上所述，具有 38° 上下之水接觸角在模子表面上之此等模子極具親水性（可潤濕）以致具有親水性基團之單體可容易潤濕模子表面。此外，包含水溶性聚乙烯醇之模子（其本身可溶於水中）可使用作為聚乙烯醇模子。在此情況下，於在模子中完成製備（聚合和模塑）聚合物模製品時，可將該模子（當它正含有聚合物模製品時）置入水中而回收已緊密黏附至模子內部之聚合物模製品，不會受損，因為該模子溶解，然後消失不見。

聚乙烯醇通常其熔點時開始分解，藉以甚難歷經熔體模塑例如，射出成型和擠壓模塑。然而，具有相當低聚合度和相當低皂化度之聚乙烯醇（典型，聚合度：200至1000；皂化度：50至90%）係熔體可模塑，即：注射可模塑和擠壓可模塑。經實施此等特別聚乙烯醇的熔體

五、發明說明 (14)

模塑，例如，射出成型或擠壓模塑，可有效製成具有親水性模子表面之模子。

在本發明的方法中，將具有親水性性質之上述模子表面塗覆以具有親水性基團之單體。經使用於本發明中之具有親水性基團之單體實例是具有一個或數個質子給予基團之單體，例如，羥基基團，羧基基團，磺酸基團和磷酸基團；具有質子接受之基團例如，胺基基團和亞胺基基團者；具有離子性親水性基團例如，第四級基團，羧酸鹽陰離子基團和磺酸鹽陰離子基團者；或具有其他親水性基團例如，醯胺基團和聚氧乙烯基團者；及在同時，具有至少一個可聚合之碳-碳雙鍵。

具有一個親水性基團而宜使用於本發明中之單體實例是(甲基)丙烯酸2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸12-羥十二烷酯，甘油單(甲基)丙烯酸酯，甘油二(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸，琥珀酸單{2-(甲基)丙烯醯氧基乙}酯，馬來酸單{2-(甲基)丙烯醯氧基乙}酯，鄰苯二酸單{2-(甲基)丙烯醯氧基乙}酯，磷酸二氫2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯，二氫磷酸10-(甲基)丙烯醯氧基癸酯，磷酸氫·雙{2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯}，(甲基)丙烯醯胺，N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺，N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺，2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及其鹼金屬鹽，(甲基)丙烯酸2-胺乙酯，(甲基)丙烯酸N,N-二甲胺基乙酯，4-(甲基)丙烯醯氧基丁基三甲銨化氫，2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲銨化氫，

五、發明說明 (15)

2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基磷醯膽鹼，6--(甲基)丙烯酸醯氧基己基磷醯膽鹼，10-(甲基)丙烯酸醯氧基癸基磷醯膽鹼，聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基己內醯胺，N-乙烯基嗎啉烷酮，N-乙烯基琥珀醯亞胺，2-羥乙基乙烯醚，烯丙基·2-羥乙基醚，烯丙基磷醯膽鹼，癸烯基磷醯膽鹼，苯乙烯磺酸鈉，肉桂酸及對-乙烯基苯甲酸。

可將具有親水性基團之此等單體單獨或2種或多種聯合使用於本發明中。

在上述單體中，舉例而言，使用具有磷醯基團之單體導致產生具有優良生物相容性之聚合物模製品而具有離子基團者則導致產生具有更佳親水性表面之聚合物模製品。

另外，在本發明中，視須要，與具有親水性基團之上述單體聯合而與此等單體可共聚之其他單體及／或低聚物可在不使本發明的目的和效果受損害之限制內使用。在此情況下，模子表面上之塗覆通常係由使用包含具有親水性基團之單體和其他單體及／或低聚物之單體組合物而進行。

可聯合具有親水性基團之單體而使用之其他單體實例是各種單官能之單體例如，(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸苄酯，(甲基)丙烯酸縮水甘油酯，(甲基)丙烯酸四氫糠基酯，3-甲基丙烯酸醯氧基丙基-三(三甲基矽氧基)矽烷，特戊酸乙烯酯，辛酸乙烯

五、發明說明 (16)

酯和苯甲酸乙烯酯；和各種多官能之單體例如，二(甲基)丙烯酸乙二醇酯，三甘醇二(甲基)丙烯酸酯，甘油三(甲基)丙烯酸酯，異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯，和己二酸二乙烯基酯。與具有親水性基團之單體聯合而可使用之低聚物實例是那些以丙烯酸系為基之低聚物，以乙烯酯為基之低聚物及具有至少一個可聚合之基團之矽基低聚物。

於模子的塗覆係使用包含具有親水性基團之單體和其他單體及／或低聚物之單體組合物予以進行之情況，需要：其他單體及／或低聚物（當使用兩者時，兩者之總數）：單體組合物中所有單體和低聚物總數的比率係不超過90莫耳%，更宜不超過80莫耳%而最宜不超過60莫耳%。如果其他單體及／或低聚物的比率超過90莫耳%，則所獲得之聚合物模製品的表面將具有不充分之親水性性質。

尤其於該聚合物模製品是隱形眼鏡之情況，鑒於濕潤性和相似性質，需要在表面上之水接觸角係小於60°，而不小於60°之水接觸角易於造成各種困擾例如，眼鏡之模糊和佩戴期間不舒服。因此，變成必須選擇單體組合物的單體或組合物型式來塗覆模子表面，因此，使所產生之眼鏡表面具有小於60°之接觸角。

具有親水性基團之單體或包含它之單體組合物（下文簡稱為“具有親水性基團之單體”（包括此單體）可含有少量的聚合引發劑，以便在後繼之步驟中，與經置入

五、發明說明 (17)

模子中之可聚合組合物聚合 (共聚) 。

為了此目的可使用之聚合引發劑實例是各種熱聚合引發劑，例如，偶氮雙二異丁腈，偶氮雙·二甲基戊腈和過氧化苯醌；及光聚合引發劑例如，苯偶姻甲醚，二苯甲酮，2,3-戊二酮，樟腦醌，2-甲硫基蒽醌和2,4,6-三甲基-苯甲醌二苯基膦化氧。

此等聚合引發劑宜以基於100重量份數的具有親水性基團之單體，通常，0.01至10重量份數的數量而使用。

於使用具有親水性基團之單體塗覆模子表面時，可採用能均勻施加具有親水性基團之單體在模子表面上之任何方法，而無特定限制。關於具有親水性基團及具有固體或極黏滯液體形式之單體 (它是難以處理) ，需要用溶劑稀釋該單體。為了此目的可使用之溶劑的實例是水，醇類，酮類，羧酸酯，醚，二甲亞砷和二甲基甲醌胺。此等溶劑可單獨使用或二種或多種聯合而使用。

使用具有親水性基團之單體塗覆模子表面的方法實例是：包含將模子浸沒入具有親水性基團之單體中或其稀釋溶液中的方法；及包含噴射單體或其稀釋溶液至模子表面上或使用單體或其稀釋溶液實施旋轉塗覆。於使用經由稀釋具有親水性基團之單體在稀溶劑中所獲得之液體來塗覆模子表面之情況，在塗覆後，將溶劑乾燥。

於需要形成單分子層的具有親水性基團之單體在模子表面上之情況，較佳之程序包括：塗覆模子表面，然後，使用一種適當選擇之溶劑洗掉未經直接吸附在模子表

五、發明說明 (18)

面上之具有親水性基團之過量單體。

需要：在乾燥後（在移除溶劑後），模子表面上之塗層厚度通常係在 0.005 至 $10\mu\text{m}$ 的範圍內，更宜在 0.01 至 $1\mu\text{m}$ 範圍內，且均勻遍及該經塗覆之表面。浸沒方法或噴射方法適合為了獲得上述狀況之目的而使用。該層之厚度可經由控制使用溶劑稀釋具有親水性基團之單體的比率或經由控制所施加之數量予以調整。

使用具有親水性基團之單體塗覆模子表面可在將模子組合前（當構成模子之零件係分開存在時）或在組合後予以進行。在任一情況下，必須施加具有親水性基團之單體至該部份的模子表面上（其相當於該部份的所產生之聚合物模製品的表面，需要形成親水性聚合物層在其上。

在使用具有親水性基團之單體塗覆模子表面的上述步驟後，將該模子填充以與具有親水性基團（且已被施加至模子表面上）之單體可共聚之具有一種官能基團之可聚合之組合物（在下文中有時，簡稱為“可聚合之組合物”）。

填充模子之可聚合之組合物，其將形成所產生之聚合物模製品的主體）可根據模製物件的最終用途等予以適當選擇。其重要者是：構成可聚合之組合物的單體及／或低聚物與具有親水性基團之單體共聚並塗覆模子表面。因此，為了此目的，宜使用具有乙烯基團之單體及／或低聚物。

五、發明說明 (19)

可用作為可聚合組合物之單體的實例是各種(甲基)丙烯酸酯例如，(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸，月桂酸；各種(甲基)丙烯酸矽氧烷基酯例如，(甲基)丙烯酸三甲基甲矽烷基甲酯，(甲基)丙烯酸三甲基甲矽烷基丙酯，(甲基)丙烯酸甲基雙(三甲基矽氧基)甲矽烷基丙酯，(甲基)丙烯酸三(三甲基矽氧基)甲矽烷基丙酯，及(甲基)丙烯酸單[甲基雙(三甲基矽氧基)矽氧基]-雙(三甲基矽氧基)甲矽烷基丙酯；各種矽氧烷基(甲基)丙烯酸醯胺例如，N-[三個(三甲基矽氧基)甲矽烷基]丙基·(甲基)丙烯酸醯胺和N-甲基-N-[三(三甲基矽氧基)-甲矽烷基]丙基·(甲基)丙烯酸醯胺；各種(甲基)丙烯酸氟烷酯例如，(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯，(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙酯，(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯和(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酯；乙烯基酯例如，醋酸乙烯酯，特戊酸乙烯酯，己酸乙烯酯，癸酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯；富馬酸二酯和馬來酸二酯。

可用作為可聚合之組合物之低聚物實例是那些矽酮低聚物，胺基甲酸乙酯低聚物，矽酮/胺基甲酸乙酯低聚物，丁二烯低聚物及具有至少一個可聚合基團之(甲基)丙烯酸酯低聚物。

視需要，該可聚合之組合物可含有適當數量的多官能單體作為交聯劑，例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯，三甘

五、發明說明(20)

醇二(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及己二酸二乙烯基酯。

視需要，該可聚合之組合物可另外含有各種添加劑(在不致損及本發明目的與效果之限度以內)例如，抗氧化劑，着色劑，紫外光吸收劑，耐氣候性改良劑，潤滑劑和阻燃劑。

在本發明中，可聚合之組合物可經由根據所產生之聚合物模製品的最終用途等，使用一種或至少兩種的上述單體和低聚物予以製備，而當偶然要求時，使用一種或多種上述交聯劑。

於聚合物模製品，舉例而言，是醫學製品之情況，尤其是隱形眼鏡，則可聚合之組合物係自一種或數種的矽化合物予以適當製備，例如自(甲基)丙烯酸矽氧基酯，矽氧基(甲基)丙烯酸醯胺和矽酮低聚物製備而獲得具有高氧氣滲透率之隱形眼鏡。

所使用之可聚合之組合物意欲含有適當數量的聚合引發劑，它保證在模子中順暢聚合。為了此目的可使用之聚合引發劑實例是熱聚合引發劑例如，偶氮雙異丁腈，偶氮雙二甲基戊腈和過氧化苯醯；及光聚合引發劑例如，苯偶姻甲醚，樟腦醯，2-甲硫基蒽醌和2,4,6-三甲基-二苯基苯甲醯膦化氧。

此等聚合引發劑宜以基於100重量份數之可聚合之組合物，0.01至10重量份數之數量而使用。

為了提供所產生之具有高形態精確性(模塑精確性)

五、發明說明(21)

，所需要的聚合物模製品，需要製備該種可聚合之組合物因此使其聚合收縮變得不超過10%。為了此項目的，建議：選擇所使用之單體或低聚物的型式或調整可聚合之組合物的組成，因此使：經包含在整個可聚合組合物中之每乙炔基基團，平均分子量將變成200或更大。

在將模子已填充入一種可聚合之組合物後，將具有親水性基團之單體（且已予施加在模子表面上）及經放置在模子中之可聚合之組合物兩者聚合並在同時予以模塑。如果所使用之可聚合之組合物能單獨聚合，則不須接收來自外部之能量，例如熱或光，簡單填充模子以可聚合之組合物便可實施聚合和模塑。然而，就大體而論，將可聚合之組合物置入模子中，然後，連同具有親水性基團之單體（且已施加至模子表面上）歷經暴露於能量下而開始聚合（共聚）而形成本發明的具有親水性聚合物層之聚合物模製品。

茲建議以如下方式，自外部給予能量來聚合（共聚）具有親水性基團之單體（且已施加至模子表面上）及經放置入模子中之可聚合之組合物。關於所使用之含有一種熱聚合引發劑之具有一種官能團之單體及／或可聚合之組合物，將彼等使用溫空氣，熱空氣，溫水，熱水，輻射熱，微波等加熱。關於所使用之含有一種光聚合引發劑之具有一種官能團之單體及／或可聚合之組合物，將彼等使用紫外光，可見光等照射。關於所使用之含有熱聚合引發劑和光聚合引發劑兩者之具有一種官能團之

五、發明說明 (22)

單體及 / 或可聚合之組合物，使彼等歷經暴露於上述加熱及照射兩種情況下。

於經由光照射而聚合時，為了容許所照射之光到達模子內部，必須使用透明或半透明模子。

於聚合係經由加熱予以實施之情況，通常溫度係在 50 至 120°C 的範圍內，唯溫度可基於下列各種因素而變更：聚合引發劑之型式，具有親水性基團之單體和構成可聚合之組合物的單體或低聚物，所使用之模子的材料，所意欲之聚合物模製品的形狀和尺寸以及其他因素。

於經由光照射而實施聚合時，舉例而言，可使用高壓水銀燈，低壓水銀燈，氙弧光燈，鹵素燈和金屬鹵化物燈。

然後，聚合在模子中進行，在一段時間後，模子中之聚合物模製品將具有如此之形穩性以致它經由施加外力而不會歷經永久變形。其後，將聚合物模製品自模子中取出。如果聚合物模製品緊密黏附在模子上而不能立即與它分離，則可使用分離方法例如，經由超音波振動，熱震盪或暴露於水蒸汽中。如上所述，於使用自水溶性聚乙炔醇所製備之模子的情況，則聚合物模製品經由將具有聚合物物件之模子浸沒入水中而溶掉模子可獲得。

在本發明中，差不多發生同時聚合存在在模子表面上之具有親水性基團之單體的塗層及可形成所產生之聚合物模製品主體之可聚合之組合物。其結果是，由於經由其共聚在界面上緊貼所形成之共價鍵，兩個部件牢固連

五、發明說明(23)

合在一起，以致將親水性聚合物層形成在聚合物模製品主體的表面上。此層係耐久性，經由外力（例如摩擦力或化學劑）的作用，不能使它自主體上剝離或分離。於形成親水性聚合物層時，該層厚度可根據聚合物模製品的用途和型式予以適當調整但是，如前述，該厚度宜在 0.005 至 $10\mu\text{m}$ 的範圍內，更宜在 0.01 至 $1\mu\text{m}$ 範圍內。親水性聚合物層的存在及厚度可經由在電子透射顯微鏡中之截面觀察或經由表面分析例如，X射線光電子能譜學或次級離子質譜測定予以核對。

在另一方面，上述熟知之方法(A)及上述熟知之方法(B)兩者均導致接枝具有親水性基團之單體至模製物件的表面上之低比率；方法(A)包含經由放電處理或類似方法活性化先前所獲得之聚合物模製品的表面，然後接枝-聚合具有親水性基團之單體在該表面上而方法(B)包含固化一種聚合物並將該聚合物成形為隱形眼鏡並在同時，接枝-聚合具有親水性基團之單體在該聚合物表面上，以致該親水層極薄且弱。同樣地，關於上述熟知方法(C)，其包含使用一種親水性聚合物覆蓋模子之表面，填充該模子以一種可聚合之單體，然後實施模塑，並與它同時，形成一層的親水性聚合物在聚合物模製品表面上，當與本發明的聚合物模製品相比較時，該聚合物模製品的親水性聚合物層與聚合物模製品之主體間之粘合強度較低。

本發明的聚合物模製品，具有一層均勻親水性聚合物

五、發明說明(24)

在其表面上(其具有對於主體之優良黏附性和耐久性)可穩定維持原來之高親水性性質在良好級位歷長久時間且甚至常暴露於外力下,例如摩擦力或與化學劑接觸。

本發明的聚合物模製品可有效使用於各種最終用途其需要:至少一部份的所使用之物件表面係親水性。此等用途的實例是通常工業項目,生活必需品,醫學製品及供農業和海事用途之物件。在此等用途中,本發明的聚合物模製品適合作為醫學製品,例如人工器官,導管,眼內透鏡,隱形眼鏡和牙醫材料,尤其作為隱形眼鏡和眼內透鏡。

於根據本發明之聚合物模製品,舉例而言,是由矽酮樹脂所造成之隱形眼鏡之情況,該隱形眼鏡具有矽酮樹脂的透鏡主體但有具有對於該主體優良黏附性和耐久性之上述親水性聚合物層在其表面上。其結果是,該眼透鏡可防止其本身黏附至角膜上及促成銳利之目視銳度,同時在佩戴期間顯示優良舒適和氧氣滲透率。該隱形眼鏡不易污穢並具有優良耐久性。

本發明的方法可極為順暢且確實製造具有親水性表面和優良特性之上述聚合物模製品。

宜使用於用以製造聚合物模製品之本發明方法中之聚乙烯醇模子具有高親水性性質之表面而因此,可容許具有親水性基團之單體的塗層以良好狀況形成在其表面上,且,此外,可經由熔體模塑,例如射出成型或擠壓模塑予以有效製造。尤其,於使用水溶性聚乙烯醇來製造

五、發明說明 (25)

聚乙炔醇模子之情況，在模子中已完成聚合和模塑後，事實上將具有聚合物物件包含在中之模子浸沒入水中，而容許以良好狀況，回收聚合物模製品而無損壞，因為模子已溶解而消失在水中。

實例

本發明的其他特徵在例示之具體實施例的下列詳述過程中將變得顯然可見；示出例示之具體實施例係為了舉例說明本發明並無意欲限制本發明。在下列之實例及比較性實例中，模子表面及聚合物模製品表面的親水性性質（水之接觸角試驗）之鑑定及聚合物模製品的親水層（親水性聚合物層）耐久性之鑑定係根據下列各方法而進行：

- (1) 鑑定模子表面和聚合物模製品表面的親水性性質（水之接觸角試驗）

將模子或聚合物模製品的表面用水及／或有機溶劑洗滌。將該表面設定在接觸角儀上（CA-P型，由Kyowa **Kaimen Kagaku**公司所造）。將純淨之水滴液通過微注射器落在該表面上並測量經由氣體／液體界面與該表面所形成之角度。採取5次測量的平均值作為接觸角(θ)。

- (2) 鑑定聚合物模製品表面的耐久性（磨蝕試驗）

將一試驗標本（聚合物模製品本身或自其中所取之標本）固定一個碟子的中央（此碟子可環繞其中央軸而旋轉）。將由具有5mm寬度之牛皮革所造成之環圈形式的磨蝕物（環圈直徑：9.6mm；平均粗糙度（關於接觸

五、發明說明(26)

標本表面之表面的中央線)：0.5 μm) 固定在上方一個位置，距碟子中央5mm 間隔。將試驗標本連同碟子在 1.3g/cm² 之負載下，自它下面，壓向該磨蝕物以便標本的表面在壓力下接觸該磨蝕物。將碟子以500rpm旋轉5000次(在26cm/sec的在接觸點上之線型速度)歷10分鐘而造成標本表面與磨蝕物間之滑動摩擦。在磨蝕試驗前(θ_1)及後(θ_0)，測量標本表面上之水接觸角。進行鑑定為： θ_1 / θ_0 之數值愈大(在磨蝕後，接觸角(θ_1)愈大)，標本表面的耐久性愈壞。

實例 1

- (1) 將硼矽酸鹽玻璃片(長×寬×厚度=50mm×50mm×3mm)用一種鹼性溶液(異丙醇中，飽和之KOH溶液)洗滌，它構成一片模板並具有0°之水接觸角)浸沒入異丙醇中，30% 2-甲基丙烯醯氧基乙基·磷醯膽鹼中(下文中，稱為MPC)。將該板以5mm/sec之速率垂直上拉，然後風乾而形成MPC的一塗層在玻璃板上。
- (2) 將上文(1)中獲得之覆蓋以MPC之玻璃板水平放置，使MPC蓋覆表面面對上方，並將由將氟龍(聚四氟乙烯)所造成之方形模框架(內尺寸：長×寬×深=25mm×25mm×3mm)放置在該板上而形成一個敞開模。
- (3) 分開，將12克之甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，3克之0.5N氫氟酸及5克之乙醇混合並在25℃下起反應歷3天。其後，添加0.2克之 α, α' -偶氮雙異丁睛，將乙醇和水在減壓下移去而產生矽酮低聚物組合

五、發明說明 (27)

物 (可聚合之組合物) 。

- (4) 將上文 (3) 中所獲得之矽酮低聚物組合物倒入上文 (2) 中所製成之模子中直至將模槽完全填滿及在 60°C 和在氬氣流下加熱歷 20 小時而產生無色，透明，經固化之聚合物。
- (5) 將上文 (4) 中所獲得之聚合物 (當它被包含在模中時) 浸沒入水中歷一天，然後自模子中取出而產生聚合物模製品。
- (6) 試驗上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角而顯示：未與玻璃板接觸之表面 (相當於模子的開敞部份的表面) 具有 82° 之接觸角而與玻璃板接觸之表面具有 38° 之接觸角。
- (7) 將接觸玻璃板 (模子) 之上述 (5) 中所獲得之聚合物模製品的表面且已顯示 38° 之接觸角使用浸漬以異丙醇之紗布擦拭一次，然後再次試驗水接觸角。結果是 38° ，即：無改變。
- (8) 將上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品在 25°C 溫度下，浸沒入異丙醇中並歷經超音波處理歷 10 分鐘，並取出。其後，再試驗與玻璃板 (模子) 接觸之表面的水接觸角，顯示 38° ，因此未顯示改變。
- (9) 容許將上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品靜置在空氣中歷 2 個月，然後再試驗與玻璃板 (模子) 接觸之表面的水接觸角，顯示 38° ，因此未顯示改變。
- (10) 使上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法

五、發明說明(28)

之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示 38° 之水接觸角($\theta_1 / \theta_0 = 1.0$)。此結果顯示：在磨蝕試驗後，未發生親水性性質(濕潤性)之降低以及經形成在聚合物模製品表面上之親水性聚合物層對於聚合物模製品的主體具有極高之黏附性且具有極高耐久性。

(11)實例1的各種結果顯示下列事實：使用經由本方法所獲得之本發明的聚合物模製品，(此方法包含：形成具有親水性基團之單體的塗層在親水性模子的表面(玻璃板之表面)上，填充該模子以一種可聚合之組合物，然後聚合(共聚)具有親水性基團之單體與該可聚合之組合物)，將具有極小水接觸角之親水性聚合物層，即：極高親水性性質(濕潤性)形成在該聚合物模製品上，而且，該親水性聚合物層具有優良耐久性及對於聚合物模製品主體之黏附性，藉以不會造成剝離或分離並維持聚合物模製品的表面在高級位的親水性性質歷長久時間。

實例2

(1)將由水溶性聚乙炔醇所造成之正方形板(POVAL CP-1000，係由Kuraray有限公司所造)(下文中，稱為"方形PVA板"(長×寬×厚度=50mm×50mm×3mm)(它構成一模板並具有 38° 之水接觸角)浸沒入異丙醇中之30% MPC 溶液中。將該板以5mm/sec之速率垂直上拉，然後風乾而形成MPC之塗層在方形PVA板上。

五、發明說明(29)

- (2) 將上文(1)中獲得之經覆蓋以MPC之方形PVA板水平放置，使MPC塗覆表面面對上方並將與實例1中所使用者相同特氟龍模子框架放置在板上而形成一個敞開模。將該模子使用一種可聚合之組合物填充至頂，此可聚合之組合物係經由摻合以重量計0.1%的苯偶姻甲醚入一低聚物中予以製備，此低聚物包含具有58的聚合度之聚二甲基矽氧烷及具有甲基丙烯醯氧基丙基二甲基矽烷基基團結合至其兩末端(下文中，稱此低聚物為"MPPS-60")。
- (3) 將已填充可聚合之組合物的模子置入一只密封之石英容器中。在將容器內部之空氣完全以氫氣取代後，使用高壓水銀燈(120W)自開敞端上方10cm處(與方形PVA板相對)，照射紫外光歷20分鐘而實施光聚合，獲得一種聚合物。
- (4) 將上文(3)中所獲得之聚合物(當它被包含在模子中時)浸沒入水中歷一天，然後自模子中取出而產生聚合物模製品。
- (5) 試驗上文(4)中所獲得之聚合物模製品的水接觸角，顯示：與玻璃板接觸之表面具有40°之接觸角。未與方形PVA板(模子)接觸之表面，即：相當於模子的敞開部份之表面具有96°之接觸角。
- (6) 使上文(4)中所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示39°的水接觸角($\theta_1 / \theta_0 = 0.98$)。

實例3

五、發明說明 (30)

- (1) 除去將方形 PVA 板改變成不銹鋼板 (長 × 寬 × 厚度 = 50 mm × 50 mm × 3 mm; 水接觸角: 49°) 外, 重複實例 2 而獲得一種聚合物模製品。
- (2) 試驗上文 (1) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角, 顯示: 與不銹鋼板接觸之表面具有 51° 之接觸角。未與不銹鋼板接觸之表面 (敞開部份) 具有 96° 之接觸角, 此數值與實例 2 中相同。
- (3) 使上文 (1) 中所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後, 聚合物模製品的表面顯示 46° 的水接觸角 ($\theta_1 / \theta_0 = 0.90$)。

比較性實例 1

- (1) 除去未將方形 PVA 板使用 MPC 覆蓋而製成敞開模子外, 重複實例 2, 獲得聚合物模製品。
- (2) 試驗上文 (1) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角, 顯示: 與方形 PVA 板接觸之表面具有 98° 之接觸角。此結果顯示: 該物件幾乎全然不具有親水性性質 (濕潤性)。

比較性實例 2

- (1) 除去將方形 PVA 板改變成為方形聚對苯二甲酸乙二酯板 (長 × 寬 × 厚度 = 50 mm × 50 mm × 3 mm; 水接觸角: 64°) 以外, 重複實例 2 而獲得聚合物模製品。
- (2) 試驗上文 (1) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角, 顯示: 與方形聚對苯二甲酸乙二酯板接觸之表面具有 63° 接觸角。自此比較性實例 2 的結果, 應了解者: 即使當使用以具有親水性基團之單體覆蓋在其表面上之模

五、發明說明 (31)

子，並填充以可聚合之組合物，並在同時進行聚合具有親水性基團之單體（並塗覆模子表面）和可聚合之組合物，經塗覆以具有親水性基團之單體的模子表面的非親水性特徵不容許將親水性聚合物層順暢形成在所產生之聚合物模製品表面上，藉以不能提供高親水性表面在聚合物模製品上。

比較性實例 3

- (1) 除去將方形 PVA 板改變為方形特氟龍（聚四氟乙烯）板（長×寬×厚度=50mm×50mm×3mm；水之接觸角：104°）以外，重複實例 2 而獲得聚合物模製品。
- (2) 試驗上文 (1) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：與方形特氟龍板接觸之表面具有 63° 之接觸角。自此比較性實例 3 的結果，亦應了解者：即使當使用以具有親水性基團之單體覆蓋在其表面上之模子，將該模子填充以一種可聚合之組合物及在同時，進行聚合具有親水性基團之單體（並塗覆模子表面）與可聚合之組合物，經塗覆以具有親水性基團之單體的模子表面之非親水性特徵不容許將親水性聚合物層順暢形成在所產生之聚合物模製品表面上，藉以不能提供具有高親水性表面之聚合物模製品。

實例 4

- (1) 除去使用甲基丙烯酸 2,3-二羥丙酯代替 MPC 外，遵循實例 2(1) 之程序，形成甲基丙烯酸 2,3-二羥丙酯的塗層在方形 PVA 板的表面上。

五、發明說明 (32)

- (2) 以與實例 2 中相同之方式，使用經塗覆以甲基丙烯酸 2,3-二羥丙酯之方形 PVA 板而獲得聚合物模製品。
- (3) 試驗上文 (2) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：與方形 PVA 板接觸之表面具有 43° 的接觸角。
- (4) 使上文 (2) 中所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示 44° 之水接觸角 ($\theta_1 / \theta_0 = 1.02$)。

實例 5

- (1) 除去將異丙醇中之 30% MPC 溶液使用甲基丙烯酸 2-羥丙酯 (未予稀釋) 代替以外；遵循實例 2(1) 之程序而形成甲基丙烯酸 2-羥丙酯之塗層在方形 PVC 板表面上。
- (2) 以與實例 2 中相同之方式，使用經塗覆以甲基丙烯酸 2-羥丙酯之方形 PVA 板而獲得聚合物模製品。
- (3) 試驗上文 (2) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：與方形 PVA 板接觸之表面具有 50° 之接觸角。
- (4) 使上文 (2) 中所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示 50° 的水接觸角 ($\theta_1 / \theta_0 = 1.0$)。

實例 6

- (1) 除去使用實例 1 中所使用之硼矽酸鹽玻璃板代替方形 PVA 板及使用甲醇中，2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸鈉的 10% 溶液代替異丙醇中之 30% MPC 溶液外，遵循實例 2(1) 之程序而形成 2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸鈉的塗層在硼矽酸鹽玻璃板的表面上。

五、發明說明 (33)

- (2) 以與實例 2 中相同之方式，使用具有 2-丙 烯 醯 胺 -2-甲 基 丙 烷 磺 酸 鈉 的 塗 層 之 硼 矽 酸 鹽 玻 璃 板 而 獲 得 聚 合 物 模 製 品 。
- (3) 試 驗 上 文 (2) 中 所 獲 得 之 聚 合 物 模 製 品 之 水 接 觸 角 ， 顯 示 ： 與 硼 矽 酸 鹽 玻 璃 板 接 觸 之 表 面 具 有 38° 的 接 觸 角 。
- (4) 使 上 文 (2) 中 所 獲 得 之 聚 合 物 模 製 品 歷 經 根 據 上 述 方 法 之 磨 蝕 試 驗 。 在 磨 蝕 試 驗 後 ， 聚 合 物 模 製 品 的 表 面 顯 示 36° 的 水 接 觸 角 ($\theta_1 / \theta_0 = 0.95$) 。

實例 7

- (1) 將 適 合 熔 體 模 塑 之 水 溶 性 PVA (係 由 Kuraray 有 限 公 司 所 造 ， POVAL CP-1000) 注 射 模 塑 入 供 鑄 塑 聚 合 用 之 模 子 中 。 該 模 子 係 由 予 以 設 計 之 凸 模 和 凹 模 所 組 成 因 此 使 ： 相 互 嚙 合 可 形 成 一 密 閉 之 模 槽 (相 當 於 具 有 15mm 半 徑 和 0.5mm 厚 度 之 圓 碟) 。
- (2) 將 上 文 (1) 中 所 獲 得 之 凸 模 和 凹 模 每 一 者 浸 沒 入 異 丙 醇 中 之 30% MPC 溶 液 中 ， 然 後 逐 漸 上 拉 並 在 乾 氮 氣 大 氣 中 予 以 乾 燥 ， 以 便 以 MPC 覆 蓋 在 其 表 面 上 。
- (3) 分 開 ， 將 20 克 的 MPPS-60 ， 5 克 的 甲 基 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 及 0.05 克 ， 2,4,6-三 甲 基 甲 醯 苯 基 膦 化 氧 混 合 而 產 生 一 種 光 可 聚 合 之 組 合 物 。
- (4) 將 上 文 (3) 中 所 製 備 之 光 可 聚 合 之 組 合 物 排 氣 並 傾 倒 入 上 文 (2) 中 之 經 塗 覆 以 MPC 的 凹 型 模 子 中 。 在 氬 大 氣 下 將 此 模 子 與 凸 模 嚙 合 並 閉 合 。 將 此 模 子 放 置 恰 在 高 壓 水 銀 燈 (120W) 下 10cm 處 並 照 射 紫 外 光 歷 1 小 時 而 產 生

五、發明說明 (34)

聚合。

- (5) 將上文 (4) 中所獲得之聚合物 (當它被包含在模子中時) 浸沒入水中歷一天。然後，溶掉 PVC 模子，而回收透明，圓碟形狀之聚合物模製品 (具有 14.5 mm 半徑和 0.5 mm 厚度) 。
- (6) 將上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品的表面使用水流充分洗滌以便完全移除經黏附至表面上之 PVA 。
- (7) 試驗上文 (6) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：該表面具有 38° 之接觸角。
- (8) 使上文 (6) 所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示 38° 之水接觸角 ($\theta_1 / \theta_0 = 1.0$)。此結果顯示：在磨蝕試驗後，未發生降低親水性性質 (濕潤性) 以及：經形成在聚合物模製品表面上之親水性聚合物層對於聚合物模製品的主體具有極高之黏附性且具有極大之耐久性。

實例 8

- (1) 遵循實例 7 (1) 至 (6) 中之相同程序而獲得聚合物模製品。
- (2) 將上文 (1) 中所獲得之聚合物模製品經由浸沒入 0.5 M 含水之 NiCl_2 溶液中歷 1 天予以著色。將經著色之物件埋置入環氧樹脂中並使用液氮冷凍。將經冷凍之物質使用顯微切片機切片成切割標本。將標本在電子透鏡顯微鏡中，放大 100,000 倍觀察，而顯示：具有 0.05 至 0.1 μm 厚度之著色層存在在聚合物模製品的表面上。

五、發明說明 (35)

- (3) 使上文 (1) 中所獲得之聚合物模製品的表面歷經利用 X 射線光電子能譜學之元素分析，顯示一個 **P2p** 峰（雖然微小）存在接近 135ev。
- (4) 因此之故，自上文 (2) 與 (3) 的結果，證實含有磷原子之親水性聚合物層的存在，即：MPC。

比較性實例 4

- (1) 為了比較本發明與日本特許公開專利申請案第 124523 /1990 中所揭示之前述所熟知方法，遵循此特許公開的實例 11 的 11a 中所述之程序而獲得甲基丙烯酸酯官能之羥乙基纖維素（具有可共聚之官能團之親水性聚合物）。
- (2) 將經由注射模塑所獲得之，如實例 7 中所使用之相同 PVA 凹模和凸模浸沒入甲基乙基酮中之甲基丙烯酸酯官能之羥乙基纖維素的 0.5% 溶液中，然後逐漸上拉，並在乾氮大氣下，於 50℃ 下加熱予以乾燥而形成甲基丙烯酸酯官能之羥乙基纖維素的塗層在每一個凸模和凹模的表面上。
- (3) 使用具有一塗層的甲基丙烯酸酯官能之羥乙基纖維素在其表面上之凸模和凹模且遵循實例 7 (3) 至 (6) 的程序來聚合模子中之可聚合之組合物，溶解 PVA 模子於水中，回收聚合物模製品並洗滌該聚合物模製品的表面。
- (4) 試驗上文 (3) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：該表面具有 46° 之接觸角。
- (5) 使上文 (3) 所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之

五、發明說明 (36)

磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示 62° 的水接觸角 ($\theta_1 / \theta_0 = 1.35$)。

- ⑥ 自比較性實例 4 的各種結果，應了解者：使用所熟知之方法（它包括：不施加具有親水性基團之單體，然後聚合它，而是簡單塗覆在親水性模子表面以具有親水性基團之聚合物），存在所產生之聚合物模製品表面上之親水性聚合物層對於聚合物模製品的主體具有不良之黏附性及不良之耐久性，以致當暴露於外力（例如磨擦力）下時，該層將被層離或掉落，藉以於短時間內失去其親水性性質（濕潤性）而不能維持親水性性質歷長久時間。

比較性實例 5

為了比較本發明與日本特許公開專利申請案第 72430/1995 中所揭示之前述熟知之方法，參照此特許公開的實例 1 中所述之程序，以如下操作，獲得經由接枝聚合而致使其表面呈親水性之聚合物模製品：

- (1) 即，照原樣使用如實例 7 中所使用之包含水溶性 PVA，適合鑄塑模塑之相同凸模和凹模但不塗覆具有親水性基團之單體在其表面上。將與實例 7 中所使用者相同可聚合之組合物傾倒入凹模中，然後閉合並在閉合之模子中實施聚合。
- (2) 將上文 (1) 中所獲得之聚合物（當它被包含在模子中時）浸沒入水中，並以與實例 7 中之相同方式，將模子溶解入水中而回收聚合物模製品。將該聚合物模製品的

五、發明說明 (37)

表面用水充分洗滌而移除經黏附至表面上之 PVA。

- (3) 將上文 (2) 中所獲得之聚合物模製品置入一只放電裝置中 (電極間之距離：6cm，電壓：270V；頻率：60Hz) 及使它在 0.04 Torr 之氫大氣中歷經輝光放電處理歷 5 秒。
- (4) 將上文 (3) 中經輝光放電之聚合物模製品暴露於空氣中，然後置入具有 4cm 直徑之防壓玻璃管中。添加 10% 含水之 MPC 溶液來完全浸沒聚合物模製品，及在將管內部之空氣已用氫所取代後，將管在減壓下封閉。
- (5) 將上文 (4) 中所封閉之防壓玻璃管置入 80°C 下之恆溫浴中歷 1 小時，來進行接枝聚合 MPC 在聚合物模製品表面上。其後，將該模製品自含水之 MPC 溶液中取出及將表面用水充分洗滌。
- (6) 試驗上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：該表面具有 34° 的接觸角。
- (7) 使上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示 77° 的水接觸角 ($\theta_1 / \theta_0 = 2.26$)。
- (8) 自此比較性實例 5 的結果，應了解者：使用所熟知方法 (其包含：接枝聚合具有親水性基團之單體在先前所模塑之聚合物物件表面上)，所產生之親水性層不能順暢連合至聚合物模製品表面上，以致當將聚合物模製品的表面暴露於外力 (例如摩擦力) 下時，親水性性質會在短時間內失去且不能維持歷長久時間。

五、發明說明 (38)

(9) 為了核對：是否親水性聚合物存在在上文(5)中所獲得之聚合物模製品表面上，以與實例8中之相同方式，將物件在電子透鏡顯微鏡中觀察並經由X射線光電子能譜學，試驗磷之存在。經洩示：未證實著色之層的存在及未探測出P2p峰接近135ev即：沒有證據支持形成MPC聚合物層在聚合物模製品上。自此結果，經估計：在磨蝕試驗前，該聚合物模製品的水之低接觸角是34°，不是因為形成親水性聚合物層在聚合物模製品上，而是由於某些化學變化發生在其表面上。

比較性實例6

為了比較本發明與日本特許公開專利申請案第7755/1973中所揭示之前述所熟知方法，參照此特許公開的實例1中所述程序，以如下方式獲得一種聚合物模製品，其包含交聯之聚矽氧烷並將一種親水性聚合物接枝聚合物在其表面上。

(1) 即：將2片，硼矽酸鹽玻璃板，其表面已使用一種鹼性溶液（異丙醇中，飽和之KOH溶液）洗滌（長×寬×厚度=50mm×50mm×2mm）（模子；水的接觸角：0°）浸沒入異丙醇中，甲基丙烯酸2-羥乙酯（HEMA）的50%溶液中，然後，以5mm/sec之速率垂直上拉，然後在空氣中乾燥而形成HEMA的塗層在每一片玻璃板的表面上。

(2) 水平維持經塗覆以HEMA的玻璃板之一的HEMA塗覆表面，將一個方形石英模子（內尺寸：長×寬×厚度=25mm

五、發明說明 (39)

× 25mm × 3mm) 放置在其上。

(3) 將聚二甲基矽氧烷 (Stauffer-Wacker 矽酮 No.06093)

傾倒入上文(2)中所製備之模子中及自上方，在壓力下，放置經塗覆以 HEMA 之另片硼矽酸鹽玻璃板。

(4) 容許將具有內含物之模子在室溫下靜置歷 30 分鐘，而容許單體在界面上達到平衡，然後，將模子暴露於來自上方之 5Mrad 的致電離輻射下及來自下方之 5Mrad 致電離輻射下 (即：總計：10Mrad)。

(5) 將上文(4)中所獲得之聚合物，(當它被包含在模子中時) 浸沒入水中歷 1 天並自模子中取出而產生聚合物模製品。

(6) 試驗上文(5)中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：與玻璃板(模子)接觸之表面具有 48° 的接觸角。

(7) 使上文(5)中所獲得之聚合物模製品歷經根據上述方法之磨蝕試驗。在磨蝕試驗後，聚合物模製品的表面顯示 79° 的水接觸角 ($\theta_x / \theta_0 = 1.65$)。

(8) 自此比較性實例 6 的結果，應了解者：使用所熟知之方法 (其包含形成具有親水性基團之單體的塗層在親水性模子表面上，傾倒聚二甲基矽氧烷入模子中並照射致電離輻射而誘發塗層單體之聚合及聚二甲基矽氧烷的交聯反應，且與此同時，使它成形)，所產生之存在聚合物模製品上之親水性聚合物，對於聚合物模製品主體具有不良黏附性和不良之耐久性，以致當暴露於外力 (例如摩擦力) 下時，該層將會被剝離或

五、發明說明 (40)

掉落，藉以在短時間內失去其親水性性質（濕潤性）且不能維持親水性性質歷長久時間。

實例 9

- (1) 將適合熔體模塑之水溶性 PVA（係由 Kuraray 有限公司所造，POVAL CP-1000）注射模塑入供鑄塑聚合用之模子中。該模子係由予以設計之凸模和凹模所組成因此使：相互嚙合可形成一密閉之模槽（相當於具有 14.0mm 半徑，8.6 之 BC，0 的和 0.2mm 中央厚度之隱形眼鏡的外尺寸）。
- (2) 將上文 (1) 中所獲得之凸模和凹模每一者浸沒入異丙醇中之 3% MPC 溶液中，然後逐漸上拉並在乾氮大氣中乾燥，使用 MPC 覆蓋在其表面上。
- (3) 使用上文 (2) 中所獲得之以 MPC 所塗覆之凸模和凹模，其後，遵循實例 7 的程序，注射經過排氣之光可聚合之組合物入模子中並經由使用高壓水銀燈，照射 UV 光歷 1 小時而實施聚合。
- (4) 將上文 (3) 中所獲得之聚合物，（當它被包含在模子中時）浸沒入水中歷 1 天。然後，將 PVA 模子溶掉而回收透明隱形眼鏡其具有 13.8mm 直徑，8.6 之 BC 和 0.2mm 之中央厚度。
- (5) 將上文 (4) 中所獲得之隱形眼鏡表面用水流充分洗滌，完全移除經黏附至表面上之 PVA。
- (6) 試驗上文 (5) 中所獲得之聚合物模製品之水接觸角，顯示：該表面具有 38° 之接觸角，因此證明其具有優良

五、發明說明 (41)

親水性性質 (濕潤性) 。

顯然，鑒於上述教旨，本發明的甚多變型和變更係可能。因此，應了解者：在附隨之申請專利範圍的限度以內，在如本文中所特別敘述者以外，可應用本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

具有親水性表面之聚合物模製品及其製法

本發明係關於聚合物模製品，其包括具有一親水性聚合物層在其表面上之主要模製本體，該模製品係經由聚合具有一個親水性基團之單體（並經塗覆在親水性模子的表面上）和主要由一種單體及／或低聚物所組成之可聚合之組合物（並置入模子中）兩者而獲得。該親水性聚合物層，對於經模製之聚合物製品之主體具有優良之黏合性和優良耐久性，以便可以維持高親水性性質，甚至當將該製品暴露於外力下（例如摩擦力）歷長久時間。因此，此等模製品可特別使用作為隱形眼鏡。

英文發明摘要(發明之名稱：MOLDED POLYMER ARTICLE HAVING A HYDROPHILIC SURFACE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

A molded polymer article comprises a main molded body having on the surface thereof a hydrophilic polymer layer, the article being obtained by polymerizing both a monomer having a hydrophilic group and coated on the surface of a hydrophilic mold, and a polymerizable composition consisting essentially of a monomer and/or oligomer and placed in the mold. The hydrophilic polymer layer has excellent adhesiveness to the main body of the molded polymer article and excellent durability, so that the high hydrophilic property can be maintained, even when the article is exposed to external forces such as friction, over a long period of time. The molded articles are therefore useful as, in particular, contact lenses.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 87116261 號「具有親水性表面之聚合物模製品及其製法」
專利案

(90 年 12 月 25 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種聚合物模製品，其包含具有一親水性聚合物層在其表面上之模製主體，該物件係經由聚合具有親水性基團之單體（且經塗覆在親水性模子之表面上）與經放置在該模子中之可聚合之組合物予以獲得，該可聚合之組合物主要係由與具有親水性基團之單體可共聚之具有一種官能團之單體及／或低聚物所組成，其中存在於該聚合物模製品表面上之親水性聚合物層上，水之接觸角(θ)係小於 60° ，且親水性聚合物層符合下列條件(I)：

$$\theta_1 / \theta_n \leq 1.25$$

其中 θ_1 代表存在於聚合物模製品表面之親水性聚合物層上的水之接觸角，該表面層已歷經磨蝕試驗，包括在 1.3g/cm^2 壓力下，使該表面層接觸至一固定之牛皮革（其具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 的平均表面粗糙度（關於中央線））及以 500rpm 旋轉該聚合物模製品（ 26cm/sec 的在接觸點上之線型速度）至總計 5000 轉；而 θ_n 代表在上述磨蝕試驗前，存在於該聚合物模製品表面之親水性聚合物層上的水之接觸角。

2. 一種聚合物模製品，其包含具有一親水性聚合物層在

六、申請專利範圍

其表面上之模製主體，存在於聚合物模製品表面的親水性聚合物層上之水接觸角(θ)係小於 60° ，且該親水性聚合物層符合下列條件(I)：

$$\theta_r / \theta_n \leq 1.25$$

其中 θ_r 代表存在於聚合物模製品表面之親水性聚合物層上的水之接觸角，該表面層已歷經磨蝕試驗，包括在 1.3g/cm^2 壓力下，使該表面層接觸至一固定之牛皮革（其具有 $0.5\mu\text{m}$ 的平均表面粗糙度（關於中央線））及以 500rpm 旋轉該聚合物模製品（ 26cm/sec 的在接觸點上之線型速度）至總計 5000 轉；而 θ_n 代表在上述磨蝕試驗前，存在於該聚合物模製品表面之親水性聚合物層上的水之接觸角。

3. 如申請專利範圍第1或第2項之聚合物模製品，其中該親水性聚合物層具有 0.005 至 $10\mu\text{m}$ 的厚度。
4. 如申請專利範圍第1或第2項之聚合物模製品，其係一種醫學製品。
5. 如申請專利範圍第1或第2項之聚合物模製品，其係隱形眼鏡。
6. 一種製造聚合物模製品之方法，此方法包括下列步驟：
 - (i) 形成具有親水性基團之單體的塗層在具有親水性表面之模子的表面上；
 - (ii) 填充該模子（已形成具有親水性基團之單體的塗