202503377

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202503377 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：113125119 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 04 日

(51)Int. Cl.： *G02C7/04 (2006.01)* *G02B1/04 (2006.01)*
C08L83/07 (2006.01) *C08F220/18 (2006.01)*

(30)優先權：2023/07/04 日本 2023-110075
2024/03/26 日本 2024-050042

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：三嶋栞緒里 MISHIMA, SHIORI (JP) ；鶴岡大樹 TSURUOKA, TAIKI (JP) ；田畑大樹 TABATA, DAIKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 47 頁

(54)名稱

聚矽氧水凝膠、隱形眼鏡、聚矽氧水凝膠之製造方法、及隱形眼鏡之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種聚矽氧水凝膠、及其製造方法，該聚矽氧水凝膠即便於使用聚丙烯等疏水性之模具之情形時，亦不需要電漿處理等表面處理，具有長時間穩定之優異之表面親水性。作為本發明之一態樣之聚矽氧水凝膠包含水，於自聚矽氧水凝膠中去除水而成之乾燥體中，另外定義之第 1 測量點至第 3 測量點之 O/Si 濃度比之平均值(A')相對於第 14 測量點至第 16 測量點之 O/Si 濃度比之平均值(B')的比(A'/B')為 1.20 以上。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚矽氧水凝膠、隱形眼鏡、聚矽氧水凝膠之製造方法、及隱形眼鏡之製造方法

【中文】

本發明提供一種聚矽氧水凝膠、及其製造方法，該聚矽氧水凝膠即便於使用聚丙烯等疏水性之模具之情形時，亦不需要電漿處理等表面處理，具有長時間穩定之優異之表面親水性。作為本發明之一態樣之聚矽氧水凝膠包含水，於自聚矽氧水凝膠中去除水而成之乾燥體中，另外定義之第1測量點至第3測量點之O/Si濃度比之平均值(A')相對於第14測量點至第16測量點之O/Si濃度比之平均值(B')的比(A'/B')為1.20以上。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚矽氧水凝膠、隱形眼鏡、聚矽氧水凝膠之製造方法、及隱形眼鏡之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚矽氧水凝膠、隱形眼鏡、聚矽氧水凝膠之製造方法、及隱形眼鏡之製造方法。

本案基於2023年7月4日於日本提出申請之特願2023-110075號、及2024年3月26日於日本提出申請之特願2024-050042號而主張優先權，將其內容援引於此。

【先前技術】

【0002】

聚矽氧水凝膠由於其透氧性高，故用作隱形眼鏡、人工水晶體等之材料。

通常，軟性隱形眼鏡藉由鑄模法製造。於該方法中，大多使用聚丙烯製之模具，但由於聚丙烯為疏水性，故聚矽氧單體在配向於模具表面之狀態下聚合，有水晶體表面之親水性降低之傾向。

若水晶體表面之親水性不充分，則脂質或蛋白質容易附著，有引起水晶體之白濁或眼病之顧慮。又，容易引起淚液之破膜，因此有時亦會產生眼睛乾燥或摩擦等不適感、或者如眼瞼炎之類的疾病。

【0003】

作為提昇此種使用聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之表面親水性之技術，

於專利文獻1中，提出有一種如下方法：使親水性單體汽化後產生電漿，於水晶體表面形成親水性聚合物膜。

又，於專利文獻2中，提出有一種方法，即，將成形後之隱形眼鏡浸漬於包含界面活性劑或親水性高分子之保存液中，使界面活性劑附著於隱形眼鏡表面。

【0004】

進而，於專利文獻3中，提出有一種方法，即，藉由添加聚合性之兩親性物質並使其硬化，使親水基露出於表面而提昇親水性。

於專利文獻4中，提出有一種方法，即，藉由使用與一部分界面活性劑強烈相互作用之具有特定結構之單體，於隱形眼鏡形成穩定之親水性表面。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開昭58-216222號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭61-69023號公報

[專利文獻3]日本專利特表平6-503373號公報

[專利文獻4]日本專利特開2014-40598號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

然而，於專利文獻1中所提出之電漿處理需要極大之裝置，又，具有用以形成覆膜之條件設定較複雜等課題。

又，於專利文獻2中所提出之方法中，具有無法使隱形眼鏡之水濡濕性及表面潤滑性長期持續之課題。

又，於專利文獻3中所提出之方法中，具有如下課題：由於兩親性物質與隱形眼鏡之其他原料共聚，故對隱形眼鏡之含水率或機械物性產生影響，無法使隱形眼鏡保持適宜之物性。

又，於專利文獻4中所提出之方法中，具有如下課題：因長時間之保存、或者佩戴於眼睛時之摩擦或淚液置換，而使界面活性劑釋出從而隱形眼鏡之表面親水性降低。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明人等為了解決上述課題而進行了努力研究，結果發現，例如可藉由以下解決上述課題，從而完成了本發明。

【0008】

即，本發明具有以下態樣。

[1]一種聚矽氧水凝膠，其係包含水者，且

於自聚矽氧水凝膠中去除水而成之乾燥體中，第1測量點至第3測量點之O/Si濃度比之平均值(A')相對於第14測量點至第16測量點之O/Si濃度比之平均值(B')的比(A'/B')為1.20以上。

(此處，O/Si濃度比係根據藉由使用X射線光電子光譜法之深度剖析而求出之乾燥體表面中之氧原子之比率(atm%)與矽原子之比率(atm%)計算出的氧原子之比率相對於矽原子之比率的比。O/Si濃度比係藉由照射於離子化能3000 eV之條件下產生之Ar離子束，自最表面沿厚度方向蝕刻乾燥體時，每50秒依序標記第1測量點(蝕刻時間0秒，乾燥體之最表面)、第

2測量點(蝕刻時間50秒)直至第16測量點(蝕刻時間750秒)，合計確認16個測量點，求出各測量點之O/Si濃度比)

[2]如[1]之聚矽氧水凝膠，其中聚矽氧水凝膠進而包含硬化性組合物之硬化物，

上述硬化性組合物包含聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)、及界面活性劑(C)。

[3]如[2]之聚矽氧水凝膠，其中上述親水性單體(B)包含於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、(甲基)丙烯醯基、離子性基、醯胺結構、及氧化伸烷基結構中之1種以上之單體。

[4]如[2]或[3]之聚矽氧水凝膠，其中上述親水性單體(B)包含選擇N-乙烯基-2-吡咯啶酮及N,N-二甲基丙烯醯胺中之至少1種。

[5]如[2]至[4]中任一項之聚矽氧水凝膠，其中上述界面活性劑(C)包含非聚合性之界面活性劑。

[6]如[2]至[4]中任一項之聚矽氧水凝膠，其中上述界面活性劑(C)包含糖系界面活性劑。

[7]如[6]之聚矽氧水凝膠，其中上述糖系界面活性劑包含糖脂肪酸酯。

[8]如[1]至[7]中任一項之聚矽氧水凝膠，其具有單層結構，其中於自第1測量點至第16測量點之間之相鄰之各測量點間，O/Si濃度比之差均為10以下。

[9]一種隱形眼鏡，其具有如[1]至[8]中任一項之聚矽氧水凝膠。

[10]一種製造方法，其係如[1]之聚矽氧水凝膠之製造方法，包括下述(1)、(2)、及(4)，可包括(3)。

(1)：包含聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)、及1種以上之界面活性劑(C)之硬化性組合物之製備。

(2)：用以獲得硬化物之(1)中所製備之硬化性組合物之使用疏水性模具之成形。

(3)：使用水之(2)中所獲得之硬化物之膨潤。

(4)：(3)中所獲得之聚矽氧水凝膠之洗淨。

[11]如[10]之製造方法，其中上述界面活性劑(C)包含非聚合性之界面活性劑。

[12]如[10]之製造方法，其中上述界面活性劑(C)包含糖系界面活性劑。

[13]如[12]之製造方法，其中上述糖系界面活性劑包含糖脂肪酸酯。

[14]如[10]至[13]中任一項之製造方法，其中上述疏水性模具為聚烯烴製之模具。

[15]如[10]至[14]中任一項之製造方法，其中不對聚矽氧水凝膠進行電漿處理。

[16]一種製造方法，其係具有如[1]之聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之製造方法，且

包括利用如[10]至[15]中任一項之製造方法製造聚矽氧水凝膠。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明之聚矽氧水凝膠，由於其具有優異之表面親水性及透明性，故作為隱形眼鏡、人工水晶體、人工角膜等眼用器件特別有用。

根據本發明之聚矽氧水凝膠之製造方法，即使於使用聚丙烯等疏水

性之模具之情形時，亦不需要電漿處理等表面處理，可獲得具有長期穩定之優異之表面親水性之聚矽氧水凝膠。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖1係表示利用X射線光電子光譜法(XPS)之分析方法之模式圖。

圖2係表示使用本發明之聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之一例的立體圖。

圖3係表示使用本發明之聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之一例的剖視圖。

【實施方式】

【0011】

以下，對本發明之實施方式進行說明。以下之實施方式係用以說明本發明之單純例示，並不意圖將本發明僅限定於該實施方式。本發明只要不脫離其主旨，可以各種態樣實施。

【0012】

於本發明中，「(甲基)丙烯酸酯」係丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱。

【0013】

＜聚矽氧水凝膠＞

本發明之聚矽氧水凝膠之一態樣包含水。

關於本態樣之聚矽氧水凝膠，於自聚矽氧水凝膠中去除聚矽氧水凝膠中所含之水而成之乾燥體中，下述第1測量點至第3測量點之O/Si濃度比之平均值(A')相對於第14測量點至第16測量點之O/Si濃度比之平均值(B')的比(A'/B')為1.20以上。

此處，O/Si濃度比係根據藉由使用X射線光電子光譜法之深度剖析而

求出之乾燥體表面中之氧原子之比率(atm%)與矽原子之比率(atm%)計算出的氧原子之比率相對於矽原子之比率的比。O/Si濃度比係藉由照射於離子化能3000 eV之條件下產生之Ar離子束，自最表面沿厚度方向蝕刻乾燥體時，每50秒依序標記第1測量點(蝕刻時間0秒，硬化物之最表面)、第2測量點(蝕刻時間50秒)直至第16測量點(蝕刻時間750秒)，合計確定16個測量點，求出各測量點之O/Si濃度比。

【0014】

於本發明中，「乾燥體」係自聚矽氧水凝膠中去除水而成。聚矽氧水凝膠可為硬化性組合物之硬化物與至少水之混合物，典型性而言，為將硬化性組合物之硬化物以包含水之溶劑、較佳為水膨潤而成者。

關於自聚矽氧水凝膠去除水，以使水分含有率為3質量%以下、較佳為2質量%以下、更佳為1質量%以下、進而較佳為0.1質量%以下之方式依照常法進行即可。例如可使用採用使用乾燥機之乾燥、冷凍乾燥。

【0015】

本發明之聚矽氧水凝膠之另一態樣包含水、及硬化性組合物之硬化物。具體而言，硬化性組合物之硬化物藉由水而膨潤。

關於本態樣之聚矽氧水凝膠，於自聚矽氧水凝膠中去除聚矽氧水凝膠中所含之水而成之乾燥體中，上述第1測量點至第3測量點之O/Si濃度比之平均值(A')相對於第14測量點至第16測量點之O/Si濃度比之平均值(B')的比(A'/B')可為1.20以上。

【0016】

濃度比之比A'/B'較佳為1.40以上，更佳為1.60以上。若上述濃度比A'/B'為上述下限值以上，則聚矽氧於表面之偏析得到抑制，不易成為表

面疏水之聚矽氧水凝膠。較佳為濃度比之比A'/B'較高，但就可降低製造時之界面活性劑之量之觀點而言，可為3.00以下，亦可為2.80以下，亦可為2.60以下。

【0017】

濃度比之比A'/B'例如可藉由下述界面活性劑(C)之種類、界面活性劑(C)於硬化物組合物中之濃度來調節。

【0018】

使用X射線光電子光譜法之聚矽氧水凝膠之深度剖析可藉由如下之順序進行。

圖1係表示利用X射線光電子光譜法(XPS)之分析方法之模式圖。

於圖1中，符號10表示X射線光電子光譜裝置，符號20表示氣體離子束裝置，符號30表示試樣台，符號100表示試樣(聚矽氧水凝膠)。

使用將聚矽氧水凝膠之表面之水分充分擦拭，例如藉由冷凍乾燥而充分乾燥之試樣。

如圖1所示，利用X射線光電子光譜法(XPS)之分析係藉由自X射線光電子光譜裝置10對配置於試樣台30之上表面30a之試樣100照射X射線來進行。藉由對利用光電效應激發之光電子之運動能進行解析，可取得試樣100之表面附近之原子濃度及原子之鍵結狀態等資訊。又，藉由一面蝕刻一面進行XPS測定，可獲得試樣之深度方向之原子濃度之資訊。於本發明中，蝕刻藉由自氬氣離子束(Ar-IB)照射Ar離子束進行。照射方向以相對於試樣面之法線方向傾斜θ°(0°＜θ＜90°)之方向進行(參照圖1)。又，各原子之濃度分佈表示對硬化物中所含之元素即碳、氧、氮、矽、氟、及源自磷酸緩衝液之鈉、氯、磷測定原子之個數，將其總數設為100 atm%時之

比率。

【0019】

本發明之聚矽氧水凝膠較佳為利用90℃之水洗淨5次後之接觸角為90°以下。聚矽氧水凝膠之接觸角越低越佳，可為0°。

此處，聚矽氧水凝膠之接觸角係指聚矽氧水凝膠與水滴之接觸角。

【0020】

聚矽氧水凝膠之全光線透過率較佳為90%以上，更佳為92%以上，進而較佳為93%以上。全光線透過率越高越佳，可為100%。

【0021】

本發明之聚矽氧水凝膠之依據JIS K7136：2000「塑膠-透明材料之霧度之求法」測得之霧度較佳為0.1以上20以下，更佳為0.2以上15以下，進而較佳為0.3以上10以下。若霧度為上述下限值以上，則處理性優異，若霧度為上述上限值以下，則透明性優異。

【0022】

本發明之聚矽氧水凝膠亦可以積層構成成分不同之複數個相之複層結構獲得。又，亦可以單層結構之形式藉由連續地改變O/Si濃度比而獲得。

就製造容易性、製造成本之觀點而言，較佳為藉由連續地改變O/Si濃度比而以單層結構之形式獲得。

單層結構與多層結構不同，並無層間之邊界。因此，作為結構，並無由於層間之邊界而構成成分發生較大變化之部位。即，關於單層結構，於自聚矽氧水凝膠中去除水而成之乾燥體中，於自第1測量點至第16測量點之間之相鄰之各測量點間，O/Si濃度比之差於任一測量點間均為10以

下，較佳為5以下，更佳為3以下。

【0023】

＜硬化性組合物＞

本發明之硬化性組合物之一態樣包含聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)、及界面活性劑(C)。

以下，對構成硬化性組合物之各成分進行說明。

【0024】

＜聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)＞

本發明中所使用之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)例如有助於聚矽氧水凝膠之透氧性、透明性、機械強度、親水性。

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)較佳為於分子內具有矽氧烷基。

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)可為單體、巨單體、預聚物中之任一種。

【0025】

作為聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)，例如可例舉：(甲基)丙烯酸三甲基矽烷氧基二甲基矽烷基甲酯、(甲基)丙烯酸三甲基矽烷氧基二甲基矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸三(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸單[甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷氧基]雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸三[甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷氧基]矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸三(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸單[甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷氧基]雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸三甲基矽烷基乙基四甲基二矽

烷氧基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸三甲基矽烷氧基二甲基矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基乙基四甲基二矽烷氧基甲酯、(甲基)丙烯酸四甲基三異丙基環四矽氧烷基丙酯、(甲基)丙烯酸四甲基三異丙基環四矽烷氧基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯。

【0026】

作為聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)，進而可例舉下述化合物(A1)、化合物(A2)。

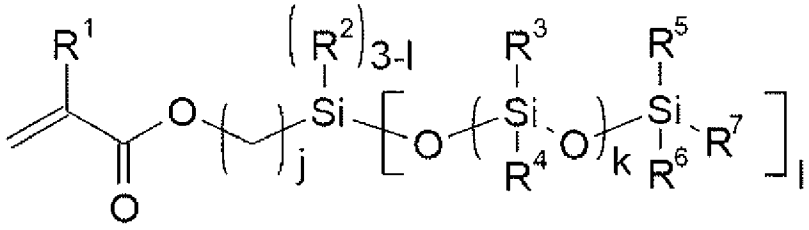
【0027】

[化合物(A1)]

化合物(A1)係下述式(1)所表示之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯。

【0028】

[化1]



(1)

【0029】

式(1)中，R^1表示氫原子或甲基。R^2～R^7分別獨立地表示可具有取代基之烷基、烷氧基、或烷氧基烷基。j為1～10之自然數，k為1～30之自然數，l為1～3之自然數。l為1時，複數個R^2可相同亦可不同，l為2以上時，複數個[]內所表示之矽氧烷基可相同亦可不同。又，k為2以上時，複數個(-Si(R^3)(R^4)-O-)所表示之基可相同亦可不同。

【0030】

就容易獲取之方面而言，R^1較佳為甲基。

【0031】

作為R^2～R^7中之烷基，可例舉碳數1～22之支鏈或直鏈烷基，具體而言，例如可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、正戊基(戊基(amyl))、異戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、異辛基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一烷基、十二烷基(月桂基)、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基(硬脂基)、異十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十二烷基。

【0032】

作為R^2～R^7之烷氧基，可例舉碳數1～22之支鏈或直鏈烷氧基，具體而言，例如可例舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。

【0033】

作為R^2～R^7之烷氧基烷基，可例舉碳數1～22之支鏈或直鏈烷氧基烷基，具體而言，例如可例舉：甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、甲氧基丁基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、乙氧基丁基、丙氧基甲基、丙氧基乙基、丙氧基丙基、丙氧基丁基、丁氧基甲基、丁氧基乙基、丁氧基丙基、丁氧基丁基。

【0034】

R^2～R^7中之烷基、烷氧基、烷氧基烷基可分別經1個以上之鹵素取代。作為鹵素，例如可例舉：氟、氯、溴、碘。

【0035】

R^2較佳為未經取代或具有取代基之烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基，進而較佳為甲基。

R^3～R^7分別獨立地較佳為烷基或鹵化烷基，更佳為甲基、乙基、正

丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、1,1-二氟乙基、1，2-二氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、1-三氟甲基乙基。

【0036】

就聚矽氧水凝膠之透氧性提昇之方面而言，較佳為R^3～R^7中之至少1個為鹵化烷基，更佳為氟化烷基。

【0037】

j為1～10之自然數，較佳為1～5。

k為1～30之自然數，較佳為1～20。化合物(A1)可為k不同之複數種化合物之混合物。

l為1～3之自然數，較佳為1或2。

【0038】

作為化合物(A1)，較佳為下述化合物中之至少1種。

【0039】

·式(1)之R^1～R^6為甲基、R^7為正丁基、j為3、l為1之化合物(JNC公司製造之「Silaplane(註冊商標)FM-0711」、「Silaplane(註冊商標)FM-0721」及「Silaplane(註冊商標)FM-0725」，Gelest公司製造之「MCR-M07」及「MCR-M11」)

【0040】

·式(1)之R^1、R^2、R^4及R^6為甲基、R^3及R^5為3,3,3-三氟丙基、R^7為正丁基、j為3、l為1之化合物(Gelest公司製造之「MFR-M15」)

【0041】

·式(1)之R^1～R^6為甲基、R^7為正丁基、j為3、l為2之化合物(Gelest

公司製造之「MCS-M11」)

【0042】

·式(1)之R^1～R^6為甲基、R^7為甲氧基丙基、j為3、l為2之化合物(Gelest公司製造之「MCS-MX11」)

【0043】

·式(1)之R^1、R^2、R^4及R^6為甲基、R^3及R^5為3,3,3-三氟丙基、R^7為正丁基、j為3、l為2之化合物(Gelest公司製造之「MFS-M15」)

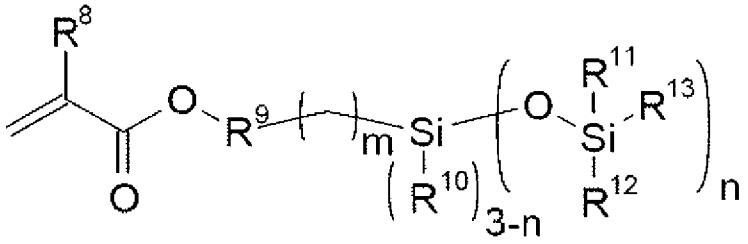
【0044】

[化合物(A2)]

化合物(A2)係下述式(2)所表示之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯。

【0045】

[化2]



(2)

【0046】

式(2)中，R^8表示氫原子或甲基。R^9表示單鍵或可具有取代基之伸烷基、環氧烷基、聚環氧烷基、伸烷基-氧基-伸烷基。

R^{10}～R^{13}分別獨立地表示可具有取代基之烷基、烷氧基或烷氧基烷基。m為1～10之自然數，n為1～3之自然數。n為1時，複數個R^{10}可相同亦可不同。n為2以上時，複數個-O-Si(R^{11})(R^{12})(R^{13})可相同亦可不同。

【0047】

就容易獲取之方面而言，R^8較佳為甲基。

【0048】

R^9中之伸烷基、環氧烷基、聚環氧烷基、伸烷基-氧基-伸烷基係將與上述式(1)中之R^2～R^7中所說明之烷基、烷氧基、烷氧基烷基相同者作為二價取代基者。

就聚矽氧水凝膠之表面親水性及透明性提昇之方面而言，R^9較佳為單鍵或未經取代或者具有取代基之環氧烷基或伸烷基-氧基-伸烷基，更佳為單鍵或未經取代或者具有取代基之環氧烷基。

【0049】

R^{10}～R^{13}中之烷基、烷氧基及烷氧基烷基與上述式(1)中之R^2～R^7中所說明者相同。又，R^{10}～R^{13}中之烷基、烷氧基、烷氧基烷基可分別經1個以上之鹵素取代。

【0050】

R^{10}～R^{13}較佳為未經取代或具有取代基之烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基，進而較佳為甲基。

【0051】

m為1～10之自然數，較佳為1～5。

n為1～3之自然數，就聚矽氧水凝膠之表面親水性及透明性提昇之方面而言，較佳為2或3。

【0052】

作為化合物(A2)，較佳為下述化合物中之至少1種。

【0053】

·式(2)之R^8為甲基、R^9為單鍵、R^{11}～R^{13}為甲基、m為3、n為3之化合物(TRIS，Gelest公司製造之「SIM6487.6」)

【0054】

·式(2)之R^8為甲基、R^9為$CH_2CH(OH)CH_2O$、R^{10}～R^{13}為甲基、m為3、n為2之化合物(SIMMA，Gelest公司製造之「SIM6481.15」，Bimax公司製造之「BX-SiGMMA」)

【0055】

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

該等中，就聚矽氧水凝膠之表面親水性、透明性及柔軟性提昇之方面而言，較佳為併用化合物(A1)及(A2)。

【0056】

於聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)包含化合物(A1)及化合物(A2)中之一者或兩者之情形時，聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)中之化合物(A1)及化合物(A2)之合計含有率可為50質量%以上，亦可為80質量%以上，亦可為90質量%以上，亦可為100質量%。

【0057】

＜親水性單體(B)＞

本發明中使用之親水性單體(B)例如有助於聚矽氧水凝膠之親水性。

親水性單體(B)較佳為包含於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、(甲基)丙烯醯基、離子性基、醯胺結構、及氧化伸烷基結構中之1種以上之單體。

親水性單體(B)可為單體、巨單體、預聚物。

【0058】

作為親水性單體(B)，例如可例舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2,3-二羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥

基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等具有羥基之單體；

(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯等具有胺基之單體；

(甲基)丙烯醯氧基乙基琥珀酸等具有羧基之單體；

(3-(甲基)丙烯醯胺丙基)三甲基氯化銨、(甲基)丙烯醯氧基乙基二甲基苄基氯化銨、3-((甲基)丙烯醯胺)丙基二甲基苄基氯化銨、氯化(甲基)丙烯醯基膽鹼、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼等具有離子性基之單體；

N-乙烯基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥乙基)(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、4-(甲基)丙烯醯味啉、(甲基)丙烯醯胺等具有醯胺結構之單體；

聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有氧化伸烷基結構之單體。

【0059】

親水性單體(B)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

就親水性提昇、及容易獲取之方面而言，作為親水性單體(B)，較佳為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯。

又，作為另一態樣，就可賦予柔軟性、機械強度之方面而言，作為親水性單體(B)，較佳為N-乙烯基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基丙烯醯胺，亦可為其等之混合物。

【0060】

於親水性單體(B)包含於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、(甲基)

丙烯醯基、離子性基、醯胺結構、及氧化伸烷基結構中之1種以上之單體之情形時，親水性單體(B)中之於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、(甲基)丙烯醯基、離子性基、醯胺結構、及氧化伸烷基結構中之1種以上之單體之合計含有率可為50質量%以上，亦可為80質量%以上，亦可為90質量%以上，亦可為100質量%。

【0061】

於親水性單體(B)包含N,N-二甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸羥基乙酯、及N-乙烯基-2-吡咯啶酮之1種、2種、或3種之情形時，親水性單體(B)中之N,N-二甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸羥基乙酯、及N-乙烯基-2-吡咯啶酮之合計含有率可為50質量%以上，亦可為80質量%以上，亦可為90質量%以上，亦可為100質量%。

【0062】

＜界面活性劑(C)＞

本發明中所使用之界面活性劑(C)具有藉由使硬化性組合物之硬化時所使用之疏水性模具擬親水化，抑制具有疏水性之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)於硬化物表面偏析，而提高聚矽氧水凝膠表面之親水性之效果。

雖然詳細情況不明確，但推測如下之作用。即，添加至硬化性組合物中之界面活性劑(C)吸附於模具之表面，模具之疏水性表面由界面活性劑覆蓋。由於界面活性劑將疏水性部分朝向模具表面吸附，故模具之表面成為擬親水性。結果，硬化性組合物中之親水性單體之濃度於擬親水化之模具表面附近相對提高。若於該狀態下聚合，則獲得親水性單體單元之濃度於表面附近相對高於內部之硬化物(三維交聯聚合物)。包含藉由該方法製造之硬化物之聚矽氧水凝膠有顯示穩定之表面親水性之傾向。

【0063】

界面活性劑(C)可為非離子性，亦可為離子性。就表面親水化性能之方面而言，又，就於下述聚矽氧水凝膠之洗淨時溶出之方面而言，界面活性劑(C)之HLB值較佳為3～19，更佳為5～18，進而較佳為10～17。

【0064】

作為界面活性劑(C)，較佳為具有聚氧乙烯基之界面活性劑、糖系界面活性劑、由源自生物之材料衍生之界面活性劑。

界面活性劑(C)較佳為至少包含於其結構中不具有聚合結構之非聚合性之界面活性劑。於專利文獻3中，由於兩親性物質與隱形眼鏡之其他原料共聚，故具有對隱形眼鏡之含水率或機械物性產生影響，無法使隱形眼鏡保持適宜之物性之課題。與此相對，由於界面活性劑(C)包含非聚合性之界面活性劑，可利用下述洗淨將界面活性劑排出至隱形眼鏡外部，因此可降低對其他成分之影響。

【0065】

作為非聚合性界面活性劑，較佳為糖系界面活性劑、由源自生物之材料衍生之界面活性劑(除聚合性之界面活性劑以外)，更佳為糖系界面活性劑。

作為某態樣，界面活性劑(C)可包含非聚合性之界面活性劑，亦可包含非聚合性之界面活性劑及聚合性之界面活性劑。作為另一態樣，界面活性劑(C)可包含糖系界面活性劑，亦可包含糖系界面活性劑及具有聚氧乙烯基之界面活性劑。

【0066】

作為具有聚氧乙烯基之界面活性劑，例如可例舉：聚氧乙烯氫化蓖

麻油類、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯月桂醚等聚氧乙烯烷基醚；聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物、聚氧乙烯聚矽氧烷醚嵌段共聚物、聚氧乙烯聚氧丙烯乙二胺、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯山梨醇酐單油酸酯(例如聚山梨醇酯80)等聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯類(聚山梨醇酯)、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯醚、泰洛沙泊等聚氧乙烯烷基苯醚甲醛縮合物、聚氧乙烯固醇、聚氧乙烯氫化固醇、單硬脂酸聚乙二醇等聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯羊毛醇、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醯胺、聚氧乙烯烷基醚磷酸。

【0067】

糖系界面活性劑係以糖為親水基之非離子性界面活性劑。

作為糖系界面活性劑，例如可例舉：糖與脂肪酸進行酯鍵結而成之糖脂肪酸酯、糖與高級醇進行糖苷鍵結而成之烷基糖苷，較佳為糖脂肪酸酯。

糖脂肪酸酯之脂肪酸較佳為飽和脂肪酸。

【0068】

作為糖脂肪酸酯，例如可例舉：蔗糖脂肪酸酯、蔗糖苯甲酸酯、蔗糖乙酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、葡萄糖酯，較佳為蔗糖脂肪酸酯。

【0069】

糖脂肪酸酯之構成脂肪酸之碳數並無特別限定，較佳為12～22，更佳為12～18。

作為碳數12～22之飽和脂肪酸，例如可例舉：月桂酸(12)、肉豆蔻酸(14)、十五烷酸(15)、棕櫚酸(16)、珠光子酸(17)、硬脂酸(18)。

此處()內所記載之數值為各飽和脂肪酸之碳數。

【0070】

關於糖脂肪酸酯之脂肪酸酯基數，其範圍根據作為親水基之糖之分子結構內存在之能夠酯鍵結之羥基之數量而變化，例如於蔗糖脂肪酸酯中為1～8個，於山梨醇酐脂肪酸酯中為2～4個。

糖脂肪酸酯可根據脂肪酸酯基數來調整HLB值。

【0071】

由源自生物之材料衍生之界面活性劑係將玻尿酸或維生素等源自生物之材料用作原料之界面活性劑。

作為由源自生物之材料衍生之界面活性劑，例如可例舉：水解玻尿酸烷基(碳數12-13)甘油酯等經由甘油骨架對將高分子玻尿酸水解而成之低分子玻尿酸之親水基之一部分賦予疏水基之玻尿酸衍生物；L-抗壞血酸棕櫚酸酯、L-抗壞血酸硬脂酸酯、L-抗壞血酸2,6-二丁酸酯、2-O-α-D-吡喃葡萄糖基-L-抗壞血酸等維生素C之衍生物；DL-α-生育酚醋酸酯、DL-α-生育酚磷酸鈉、D-α-生育酚丁二酸酯等維生素E之衍生物。

【0072】

界面活性劑(C)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0073】

就提高濃度比之比A'/B'之觀點而言，界面活性劑(C)較佳為糖系界面活性劑，更佳為糖脂肪酸酯，進而較佳為蔗糖脂肪酸酯。

【0074】

於界面活性劑(C)包含非聚合性之界面活性劑之情形時，界面活性劑(C)中之非聚合性之界面活性劑之合計含有率可為30質量%以上，亦可為50質量%以上，亦可為60質量%以上，亦可為80質量%以上，亦可為100

質量%。

於界面活性劑(C)包含糖系界面活性劑之情形時，界面活性劑(C)中之糖系界面活性劑之合計含有率可為30質量%以上，亦可為50質量%以上，亦可為60質量%以上，亦可為80質量%以上，亦可為100質量%。

於界面活性劑(C)包含糖脂肪酸酯之情形時，界面活性劑(C)中之糖脂肪酸酯之合計含有率可為30質量%以上，亦可為50質量%以上，亦可為60質量%以上，亦可為80質量%以上，亦可為100質量%。

於界面活性劑(C)包含聚合性之界面活性劑之情形時，界面活性劑(C)中之聚合性之界面活性劑之合計含有率可為70質量%以下，亦可為50質量%以下，亦可為40質量%以下，亦可為20質量%以下，亦可為0質量%。

【0075】

本發明之硬化性組合物可除聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)及界面活性劑(C)以外，還進而包含任意成分。

作為任意成分，可例舉：交聯劑(D)、聚合起始劑(E)、其他成分。

【0076】

＜交聯劑(D)＞

本發明之硬化性組合物可以所獲得之聚矽氧水凝膠之耐溶劑性之提昇及彈性模數或含水率等之調整為目的而包含交聯劑(D)。

交聯劑(D)較佳為具有2個以上聚合性不飽和基。

【0077】

作為交聯劑(D)，例如可例舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯

酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸(2-烯丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯等(甲基)丙烯酸酯系交聯劑；乙二醇二乙烯醚、二乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚等乙烯醚系交聯劑；三乙二醇二烯丙基醚、四乙二醇二烯丙基醚等烯丙醚系交聯劑；亞甲基雙丙烯醯胺。

作為交聯劑(D)，較佳為(甲基)丙烯酸酯系交聯劑，更佳為乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【0078】

交聯劑(D)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

硬化性組合物中之交聯劑(D)之含有率較佳為0.1～10質量%，更佳為0.5～5質量%。若處於上述範圍內，則聚矽氧水凝膠之成形性及耐溶劑性變得良好。

【0079】

＜聚合起始劑(E)＞

為了有效地進行聚合反應，本發明之硬化性組合物可包含聚合起始劑(E)。

作為聚合起始劑，可例舉公知之光聚合起始劑及熱聚合起始劑。

【0080】

作為光聚合起始劑，例如可例舉：苯偶醯、二苯甲酮或其衍生物、9-氧硫噁類、苯偶醯二甲基縮酮類、α-羥基烷基苯酮類、α-羥基苯乙酮類、羥基酮類、胺烷基苯酮類、醯基氧化膦類、肟酯化合物。

由於在硬化時不易引起黃變，可獲得透明之硬化物，故較佳為α-羥基烷基苯酮類。

【0081】

作為熱聚合起始劑，可例舉公知之有機過氧化物及偶氮化合物。

【0082】

聚合起始劑(E)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

硬化性組合物中之聚合起始劑(E)之含量於將硬化性組合物中之單體成分之合計設為100質量份時，較佳為0.1～3質量份，更佳為0.1～2質量份，進而較佳為0.2～1質量份。若為上述範圍內，則聚合率變高，源自聚合起始劑(E)之分解物難以殘留。

【0083】

＜其他成分＞

本發明之硬化性組合物於不阻礙本發明之目的之範圍內，例如可包含其他單體(除聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)以外，且除親水性單體(B)以外之單體)、聚合性紫外線吸收劑、聚合性色素(著色劑)。

【0084】

＜硬化性組合物之比率＞

硬化組合物中之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)之含有率較佳為4～50質量%，更佳為10～40質量%。若處於上述範圍內，則聚矽氧水凝膠之表面親水性、透明性及透氧性變得良好。

【0085】

硬化組合物中之親水性單體(B)之含有率較佳為5～95質量%，更佳為20～90質量%。若處於上述範圍內，則聚矽氧水凝膠之表面親水性及透明性變得良好。

【0086】

硬化組合物中之界面活性劑(C)之含有率較佳為1質量%以上，更佳為1～12質量%，進而較佳為1～10質量%。

若含有率為1質量%以上，則容易獲得所成形之聚矽氧水凝膠之充分之親水性，若含有率為12質量%以下，則聚矽氧水凝膠不易產生白濁。

【0087】

＜聚矽氧水凝膠之製造方法＞

本發明之聚矽氧水凝膠之製造方法包括下述步驟(1)～(4)。

【0088】

＜步驟(1)＞

製備包含聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)、及1種以上之界面活性劑(C)之硬化性組合物之步驟

【0089】

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)、界面活性劑(C)之各成分如上所述。

本發明之硬化性組合物例如可藉由將各成分以任意順序、或一起投入至攪拌(混合)裝置中，於10～50℃之溫度下，攪拌(混合)至均勻而製備。

【0090】

＜步驟(2)＞

使用疏水性模具使步驟(1)中所製備之硬化性組合物成形而獲得硬化物之步驟

【0091】

疏水性模具係於填充硬化性組合物進行聚合反應時使用之模具，係

具有疏水性之表面之模具。

疏水性模具較佳為聚烯烴製之模具，更佳為聚丙烯製之模具。

【0092】

若將硬化性組合物填充至疏水性模具中進行聚合反應，則獲得硬化物。聚合反應可藉由對硬化性組合物照射活性能量線、或加熱硬化性組合物而進行。

【0093】

於照射活性能量線進行聚合反應之情形時，作為活性能量線，例如可例舉：紫外線、電子束。作為紫外線源，例如可例舉高壓水銀燈。紫外線能量較佳為0.1～10 J/cm^{2}左右。

於藉由加熱進行聚合反應之情形時，溫度及加熱時間並無特別限定，可設為於60～140℃之溫度下加熱0.1～12小時。

【0094】

聚合反應可於大氣中進行，出於提昇單體之聚合率之目的，亦可於氮或氬等惰性氣體環境中進行。

【0095】

聚合反應後，藉由使疏水性模具變形，可將硬化物於乾燥狀態下取出。

又，亦可將硬化物與疏水性模具一起浸漬於溶劑(例如水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、其等之混合物)中，使硬化物膨潤，而自疏水性模具中脫離。於該情形時，若於溶劑中包含水，則所取出者為聚矽氧水凝膠。

較佳為不使用溶劑，將聚合反應後之硬化物於乾燥狀態下取出。

【0096】

＜步驟(3)＞

藉由水使步驟(2)中所獲得之硬化物膨潤之步驟

【0097】

於步驟(2)中將硬化物於乾燥狀態下取出之情形時，藉由將所獲得之硬化物浸漬於包含水之溶劑(水、或水與醇類(甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇)之混合物)中使其膨潤，而獲得聚矽氧水凝膠。再者，可省略該步驟(3)，進行步驟(4)。

於步驟(2)中將硬化物浸漬於溶劑中，使硬化物膨潤而取出時，可省略該步驟(3)。

【0098】

＜步驟(4)＞

將步驟(3)中所獲得之聚矽氧水凝膠或硬化物洗淨之步驟

【0099】

所獲得之聚矽氧水凝膠或硬化物有時為與2種以上之界面活性劑(C)、未反應之單體成分(未反應物)、各成分之殘渣、副產物等之混合物。因此，例如於溶劑合後，藉由利用新溶劑反覆置換之操作進行洗淨。

作為洗淨中使用之溶劑，例如可例舉：水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、其等之混合物，作為水，可使用磷酸緩衝液等緩衝液。洗淨較佳為進行複數次，可分別使用種類或濃度不同之溶劑。較佳為使用包含水之溶劑。

【0100】

洗淨操作並無特別限定。

例如可將聚矽氧水凝膠投入至如下溶液中浸漬任意時間後，浸漬於預先加溫至60℃之磷酸緩衝液中任意時間，該溶液係將以1：1調配2-丙醇與磷酸緩衝液而成之溶液加溫至60℃而成者。藉由此種洗淨操作，可將聚矽氧水凝膠中所含之未反應物或界面活性劑等殘渣、副產物等排出至外部。具體而言，可使用實施例中記載之方法。

【0101】

步驟(3)中所獲得之聚矽氧水凝膠或硬化物可進一步水合。

水合較佳為於10～90℃之溫度下，將硬化物浸漬於水或生理鹽水中10分鐘以上而實施。

所獲得之聚矽氧水凝膠可於高溫高壓下殺菌。雖然亦取決於聚矽氧水凝膠之形狀或大小，但例如可藉由高壓釜，於121℃、2個大氣壓之條件下處理20分鐘。

【0102】

＜作用機制＞

根據本發明之聚矽氧水凝膠之製造方法，藉由硬化性組合物中所含之1種以上之界面活性劑(C)使疏水性模具之表面(內壁面)擬親水化，使親水性單體(B)偏集存在於聚矽氧水凝膠之表面，而可製造於洗淨步驟中排出界面活性劑(C)後，表面親水性亦較高之聚矽氧水凝膠。

【0103】

這意味著於聚矽氧水凝膠之實際使用之情形時，不易因摩擦或洗淨引起表面親水性之降低。

根據以上主旨，本發明之聚矽氧水凝膠之特徵在於不需要實施如先前技術中之電漿處理等用以親水化之表面處理。

【0104】

＜隱形眼鏡＞

本發明之聚矽氧水凝膠具有優異之表面親水性及透明性。

因此，本發明之聚矽氧水凝膠例如作為隱形眼鏡、人工水晶體、人工角膜等眼用器件尤其有用。

【0105】

圖2係表示使用本發明之聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之一例的立體圖。圖3係表示使用本發明之聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之一例的剖視圖。圖3中，101為凸部，102為凹部，103為周緣部。

【0106】

於用作隱形眼鏡之情形時，聚矽氧水凝膠之膜厚較佳為0.01～4 mm，更佳為0.01～3 mm，進而較佳為0.02～2 mm，特佳為0.03～1 mm。

【0107】

本發明之隱形眼鏡可使用本發明之聚矽氧水凝膠之製造方法製造。

[實施例]

【0108】

繼而，藉由實施例對本發明進一步詳細地進行說明。然而，本發明並不限定於以下說明之實施例。

再者，於以下記載中，「份」及「%」分別表示「質量份」及「質量%」。

【0109】

[評價方法]

(1)膜厚

藉由1/1000 mm之針盤量規，於聚矽氧水凝膠之面內不特定地測定3個部位。將其平均值設為聚矽氧水凝膠之膜厚。

【0110】

(2)接觸角

使用接觸角計(協和界面科學股份有限公司製造，「DropMaster 500」)，對充分擦拭了表面之水分之聚矽氧水凝膠滴加純水2 μL，測定10秒後之接觸角。

測定係於室溫(25℃)下進行，聚矽氧水凝膠之測定面係測定硬化時與聚丙烯製之模具之凸面接觸之面。

【0111】

(3)透明性

使用測霧計NDH-7000II(日本電色工業公司製造)，基於JIS K7136(2000年)，對聚矽氧水凝膠之全光線透過率進行測定。

對膜厚0.8 mm之聚矽氧水凝膠樣品之全光線透過率進行測定，如下所述地評價透明性。

A：全光線透過率為93%以上

B：全光線透過率未達93%

【0112】

(4)各原子之原子濃度

藉由使用XPS(X射線光電子光譜法)之深度剖面圖，測定自聚矽氧水凝膠中去除水而成之乾燥體於厚度方向上之矽原子之濃度比。具體而言，自作為聚矽氧水凝膠(水晶體)之被接觸面(水晶體與眼睛接觸之側(水晶體

之凹面)之表面)之乾燥體中之面，於乾燥體之厚度方向上依序編號為第1測量點(蝕刻時間0，乾燥體之最表面)、第2測量點(蝕刻時間：50秒)，求出至第16測量點(蝕刻時間750秒)為止之各測量點之矽原子濃度。再者，矽濃度分佈係表示對乾燥體中所含之元素即碳、氧、氮、矽、氟及源自磷酸緩衝液之鈉、氯、磷測定原子之個數，將其總數設為100 Atom%時之比率。以相同之方式求出各原子之原子濃度。

測定條件如下。

測定裝置：K-Alpha(Thermo Fisher Scientific，Inc)

X射線　單色化Al·Kα

光點尺寸：400 μm

起飛角(試樣表面與檢測器所成之角)90度

蝕刻條件：離子化能3000 eV×50 s pitch

離子槍：Ar單原子離子

【0113】

(5)含水率測定

將所獲得之聚矽氧水凝膠浸漬於磷酸緩衝液中3小時以以上，對於充分膨潤之凝膠，藉由Kimwipe等擦拭表面之水分，於室溫下對重量(W1)進行測定。其後，將聚矽氧水凝膠於設定為90℃之乾燥機中乾燥24小時，再次對重量(W2)進行測定。依據以下式，求出含水率。

含水率(%)＝(W1－W2)/W1×100

【0114】

[界面活性劑]

(C1)：蔗糖脂肪酸酯(Mitsubishi Chemical公司製造之「Ryoto Sugar

Ester P-1670」，HLB值16，棕櫚酸)

(C2)：蔗糖脂肪酸酯(Mitsubishi Chemical公司製造之「Ryoto Sugar Ester S-1570」，HLB值15，硬脂酸)

(C3)：聚氧乙烯油醚(日油公司製造之「NONION(註冊商標)E-215」，HLB值14.4)

【0115】

[單體混合物]

作為聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)，單獨或併用使用化合物(A1)、化合物(A2-1)、化合物(A2-2)。

作為化合物(A1)，使用聚矽氧巨單體(Gelest公司製造之「MFR-M15」)，作為化合物(A2-1)，使用丙烯酸矽氧烷基酯(Bimax公司製造之「BX-SiGMMA」(甲基丙烯酸甲基二(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯))，作為化合物(A2-2)，使用甲基丙烯酸3-[三(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙酯(TRIS，Gelest公司製造之「SIM6487.6」)。

【0116】

作為親水性單體(B)，單獨或併用使用化合物(B1)、化合物(B2)、化合物(B3)。

作為化合物(B1)，使用N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA，東京化成工業公司製造)，作為化合物(B2)，使用甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA，東京化成工業公司製造)，作為化合物(B3)，使用N-乙烯基-2-吡咯啶酮(NVP，東京化成工業公司製造)。

【0117】

作為交聯劑(D)，使用聚乙二醇(PEG200)二甲基丙烯酸酯，作為聚合

起始劑(E)，使用2,2'-偶氮二(異丁腈)(AIBN)。

聚合起始劑(E)相對於成分(A)、(B)、(D)之合計100份，使用1份。

【0118】

[實施例1]

使用界面活性劑(C1)作為界面活性劑(C)，相對於上述單體混合物之成分(A)、(B)、(D)之合計100份，以表1之組成進行添加，進而添加聚合起始劑(E)，於室溫下進行攪拌，獲得具有表1之組成之硬化性組合物。

界面活性劑(C1)均勻地混合，獲得無色透明之液體狀之硬化性組合物。

【0119】

作為硬化性組合物之硬化中使用之疏水性模具，使用通用聚丙烯製之模具。

將所獲得之硬化性組合物流入至通用聚丙烯製之模具中，放入至預先加溫至90℃之烘箱中，硬化一夜。

【0120】

繼而，將所獲得之硬化物自疏水性模具中取出。自疏水性模具取出時不使用溶劑，於乾燥狀態下取出。

將取出之硬化物浸漬於水中使其充分膨潤，獲得聚矽氧水凝膠。

【0121】

為了將聚矽氧水凝膠中所含之界面活性劑(C)等排出至外部，而於如下溶液中於60℃下浸漬1小時，繼而於磷酸緩衝液中於60℃下浸漬1小時並進行洗淨，上述溶液係相對於聚矽氧水凝膠之乾燥重量以1：1調配至少1000倍量之2-丙醇與磷酸緩衝液而成者。

【0122】

使用所獲得之聚矽氧水凝膠，對膜厚、接觸角、透明性進行評價。

膜厚為0.13 mm。將接觸角、透明性及含水率之評價結果示於表1。

又，將所獲得之聚矽氧水凝膠浸漬於純水中24小時後，自水中取出，藉由冷凍乾燥而去除水分，使用XPS，對乾燥體之深度方向之各元素分佈進行測定。將結果示於表3。

又，將氧原子分佈/矽原子分佈之計算結果示於表2。

【0123】

[實施例2～4、比較例1～2]

除了設為表1所載之上述單體混合物之成分(A)、(B)、(D)，並變更界面活性劑之種類及量以外，以與實施例1相同之方式獲得聚矽氧水凝膠。膜厚為0.13 mm。將接觸角及透明性之評價結果示於表1。

又，使用XPS，對乾燥體之深度方向之各元素分佈進行測定。將實施例2之結果示於表4，將實施例3之結果示於表5，將實施例4之結果示於表6，將比較例1之結果示於表7，將比較例2之結果示於表8。

又，將氧原子分佈/矽原子分佈之計算結果示於表2。

【0124】

[表1]

		實施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
單體混合物(份)	化合物(A1)	10	10	10			10
	化合物(A2-1)	20	20	20			20
	化合物(A2-2)				40	40	
	親水單體(B1)	68	68	68			68
	親水單體(B2)				38	38	
	親水單體(B3)				20	20	
	交聯劑(D)	2	2	2	2	2	2
界面活性劑(份)	(C1)	5	5				
	(C2)			5	5		
	(C3)		3				5
第1測量點至第3測量點之平均值(A') 氧原子濃度/矽原子濃度		1.94	2.11	2.04	2.92	1.40	1.00
第14測量點至第16測量點之平均值(B') 氧原子濃度/矽原子濃度		0.64	0.62	0.81	1.74	1.18	1.11
A'/B'(-)		3.03	3.40	2.54	1.68	1.19	0.90
(有界面活性劑A'/B')/(無界面活性劑A'/B')		1.64	1.84	1.37	1.42	1.00	0.76
水滴接觸角	(度)	41.0	40.0	71.6	51.1	85.3	89.2
透明性	(-)	A	A	A	A	A	A
含水率	(%)	59.7	61.7	58.6	44.3	45.7	59.3

【0125】

[表2]

	實施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
第1測量點	3.31	3.36	3.29	4.16	1.77	1.04
第2測量點	1.50	1.71	1.55	2.37	1.16	1.00
第3測量點	1.01	1.26	1.29	2.24	1.26	0.95
第4測量點	0.79	0.85	1.07	2.21	1.29	0.93
第5測量點	0.70	0.72	0.95	2.15	1.28	0.95
第6測量點	0.72	0.70	0.88	2.09	1.27	0.96
第7測量點	0.71	0.66	0.83	2.00	1.26	0.97
第8測量點	0.67	0.66	0.84	2.02	1.24	1.00
第9測量點	0.68	0.66	0.83	1.98	1.23	1.00
第10測量點	0.67	0.64	0.79	1.88	1.22	1.03
第11測量點	0.67	0.65	0.81	1.87	1.19	1.06
第12測量點	0.67	0.64	0.80	1.82	1.21	1.07
第13測量點	0.66	0.62	0.78	1.75	1.18	1.09
第14測量點	0.64	0.65	0.81	1.79	1.16	1.10
第15測量點	0.63	0.63	0.81	1.73	1.23	1.10
第16測量點	0.65	0.59	0.79	1.70	1.14	1.12

【0126】

[表3]

Atomic%	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1測量點	66.0	2.9	18.1	6.4	5.5	0.0	3.3
第2測量點	47.0	3.5	26.5	4.4	17.6	0.0	1.5
第3測量點	60.0	3.4	14.6	6.7	14.5	0.0	1.0
第4測量點	67.3	2.9	9.8	7.2	12.4	0.0	0.8
第5測量點	69.7	3.2	8.1	7.1	11.7	0.0	0.7
第6測量點	69.7	3.2	8.1	7.4	11.2	0.0	0.7
第7測量點	70.6	3.4	7.8	7.1	11.0	0.0	0.7
第8測量點	70.7	3.4	7.4	7.1	11.1	0.1	0.7
第9測量點	71.2	3.3	7.3	7.2	10.7	0.0	0.7
第10測量點	71.3	3.2	7.4	6.7	11.1	0.0	0.7
第11測量點	71.3	3.3	7.4	6.9	11.1	0.0	0.7
第12測量點	71.6	3.4	7.3	6.5	11.0	0.0	0.7
第13測量點	71.8	3.3	7.3	6.6	11.0	0.0	0.7
第14測量點	71.9	3.1	7.2	6.4	11.3	0.0	0.6
第15測量點	71.9	3.0	7.2	6.4	11.3	0.0	0.6
第16測量點	72.3	2.9	7.3	6.0	11.3	0.0	0.6

【0127】

[表4]

Atomic%	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1測量點	66.1	2.7	18.5	6.2	5.5	0.0	3.4
第2測量點	39.4	3.2	33.0	3.3	19.3	0.0	1.7
第3測量點	52.7	3.3	20.9	5.9	16.6	0.0	1.3
第4測量點	66.8	2.8	10.8	6.5	12.7	0.0	0.9
第5測量點	71.2	2.6	8.0	6.7	11.2	0.0	0.7
第6測量點	73.0	2.6	7.4	6.3	10.6	0.0	0.7
第7測量點	73.8	2.7	6.8	6.3	10.3	0.0	0.7
第8測量點	73.6	2.7	6.9	6.2	10.5	0.0	0.7
第9測量點	74.2	2.8	6.7	6.1	10.2	0.0	0.7
第10測量點	74.5	2.8	6.6	5.7	10.3	0.0	0.6
第11測量點	74.7	2.8	6.6	5.7	10.2	0.0	0.6
第12測量點	74.8	2.7	6.5	5.7	10.1	0.0	0.6
第13測量點	74.4	2.7	6.5	5.7	10.5	0.0	0.6
第14測量點	74.7	2.7	6.6	5.7	10.3	0.0	0.6
第15測量點	74.7	2.7	6.5	5.6	10.4	0.0	0.6
第16測量點	75.1	2.6	6.2	5.5	10.5	0.0	0.6

【0128】

[表5]

Atomic%	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1測量點	65.7	2.2	18.4	7.0	5.6	0.4	3.3
第2測量點	59.3	2.1	17.8	5.9	11.4	1.0	1.6
第3測量點	64.1	2.0	13.7	6.6	10.6	0.7	1.3
第4測量點	67.4	2.2	11.2	6.8	10.5	0.3	1.1
第5測量點	69.4	2.3	10.0	6.8	10.5	0.2	0.9
第6測量點	70.9	2.0	9.4	6.5	10.6	0.0	0.9
第7測量點	71.7	2.0	8.8	6.4	10.6	0.1	0.8
第8測量點	72.1	2.1	8.7	6.2	10.4	0.0	0.8
第9測量點	71.8	2.1	8.7	6.5	10.6	0.0	0.8
第10測量點	72.3	2.1	8.4	6.3	10.6	0.0	0.8
第11測量點	72.4	2.0	8.5	6.2	10.5	0.1	0.8
第12測量點	72.7	1.9	8.3	6.4	10.4	0.1	0.8
第13測量點	72.9	1.9	8.1	6.3	10.4	0.0	0.8
第14測量點	72.8	1.9	8.3	6.5	10.3	0.0	0.8
第15測量點	72.9	2.0	8.3	6.3	10.2	0.0	0.8
第16測量點	73.1	1.8	8.3	6.3	10.4	0.0	0.8

【0129】

[表6]

Atomic%	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1測量點	68.3	0.0	23.7	1.9	5.7	0.0	4.2
第2測量點	74.3	0.0	16.5	1.7	7.0	0.0	2.4
第3測量點	74.7	0.0	16.1	1.6	7.2	0.0	2.2
第4測量點	75.1	0.0	15.6	1.7	7.1	0.0	2.2
第5測量點	75.3	0.0	15.4	1.8	7.1	0.0	2.1
第6測量點	75.7	0.0	14.9	1.6	7.1	0.0	2.1
第7測量點	76.1	0.0	14.1	2.0	7.1	0.0	2.0
第8測量點	76.7	0.0	13.9	2.1	6.9	0.0	2.0
第9測量點	76.8	0.0	13.7	2.2	6.9	0.0	2.0
第10測量點	77.5	0.0	13.2	1.9	7.0	0.0	1.9
第11測量點	77.7	0.0	12.9	1.9	6.9	0.0	1.9
第12測量點	77.8	0.0	12.5	2.3	6.9	0.0	1.8
第13測量點	78.0	0.0	12.2	2.3	7.0	0.0	1.8
第14測量點	78.7	0.0	12.1	2.3	6.7	0.0	1.8
第15測量點	78.5	0.1	11.8	2.5	6.8	0.0	1.7
第16測量點	78.7	0.0	11.6	2.4	6.8	0.0	1.7

【0130】

[表7]

Atomic%	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1測量點	63.3	1.1	21.7	1.7	12.2	0.0	1.8
第2測量點	76.2	0.2	11.6	1.8	10.0	0.0	1.2
第3測量點	78.1	0.1	10.9	2.0	8.7	0.0	1.3
第4測量點	78.3	0.1	10.8	2.1	8.4	0.0	1.3
第5測量點	78.7	0.2	10.5	2.0	8.3	0.1	1.3
第6測量點	78.7	0.2	10.7	1.8	8.4	0.0	1.3
第7測量點	78.8	0.2	10.3	2.2	8.2	0.0	1.3
第8測量點	79.6	0.1	10.0	2.0	8.1	0.0	1.2
第9測量點	79.6	0.1	9.9	2.1	8.1	0.0	1.2
第10測量點	79.8	0.0	9.7	2.3	7.9	0.0	1.2
第11測量點	80.2	0.0	9.3	2.2	7.8	0.0	1.2
第12測量點	80.8	0.0	9.3	2.0	7.6	0.0	1.2
第13測量點	80.8	0.0	9.0	2.2	7.6	0.0	1.2
第14測量點	80.5	0.1	9.0	2.5	7.7	0.0	1.2
第15測量點	81.0	0.1	9.0	2.4	7.3	0.0	1.2
第16測量點	81.1	0.0	8.7	2.4	7.6	0.0	1.1

【0131】

[表8]

Atomic%	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1測量點	48.3	26.5	11.6	0.6	11.1	0.0	1.0
第2測量點	47.0	23.4	13.3	0.4	13.4	0.0	1.0
第3測量點	47.3	21.0	13.7	1.1	14.4	0.0	1.0
第4測量點	47.7	19.5	14.0	1.3	15.0	0.0	0.9
第5測量點	48.0	18.5	14.3	1.6	15.2	0.0	0.9
第6測量點	48.8	17.2	14.6	1.6	15.3	0.0	1.0
第7測量點	48.9	16.7	14.7	1.7	15.2	0.0	1.0
第8測量點	48.6	16.2	15.2	1.8	15.3	0.0	1.0
第9測量點	48.7	15.3	15.3	2.5	15.2	0.1	1.0
第10測量點	48.9	14.8	15.8	2.5	15.3	0.0	1.0
第11測量點	48.8	14.7	16.2	2.4	15.3	0.0	1.1
第12測量點	48.7	14.1	16.5	2.6	15.4	0.0	1.1
第13測量點	49.0	13.8	16.5	2.8	15.1	0.0	1.1
第14測量點	48.8	13.4	16.8	3.2	15.3	0.0	1.1
第15測量點	49.0	13.4	17.0	2.6	15.4	0.0	1.1
第16測量點	48.7	13.0	17.3	2.9	15.4	0.0	1.1

【0132】

如表1所示，實施例1～4之聚矽氧水凝膠於洗淨後之接觸角滿足作為良好之接觸角之基準之75°以下，其中，關於實施例1、2、4，洗淨後之接觸角滿足作為更良好之接觸角之基準之60°以下，確認即便藉由2-丙醇或磷酸緩衝液充分地洗淨後，表面親水性亦維持得較高。

實施例1～4之聚矽氧水凝膠之全光線透過率較高，透明性亦良好。

【0133】

與此相對，比較例1及比較例2之聚矽氧水凝膠雖透明性良好，但確認藉由2-丙醇或磷酸緩衝液充分地洗淨後之表面親水性不足。

【0134】

當著眼於藉由XPS測得之乾燥體之最表面之氧原子濃度與矽原子濃度之比時，可確認與比較例1及比較例2相比，實施例1～4之氧原子濃度

與矽原子濃度之比均較大，可確認能夠抑制聚矽氧向最表面偏析。

又，當著眼於表1之A'/B'、(有界面活性劑之A'/B')/(無界面活性劑之A'/B')時，與比較例1相比，實施例1～4之值變大，由此亦可知藉由添加特定之1種以上之界面活性劑(C)，能夠抑制聚矽氧向最表面偏析。

進而，當著眼於含水率時，可確認相對於比較例1，實施例4之變化在±2%以內。根據該結果，可確認即便添加界面活性劑，藉由進行洗淨步驟，亦幾乎不使凝膠之物性產生變化。

根據以上，藉由使用特定之1種以上之界面活性劑(C)，能夠抑制聚矽氧之表面偏析，降低表面之接觸角，可確認於硬化前添加界面活性劑較有用。

【符號說明】

【0135】

10:X射線光電子光譜裝置

20:氣體離子束裝置

30:試樣台

30a:上表面

100:試樣

200:隱形眼鏡

201:凸部

202:凹部

203:周緣部

θ:角度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚矽氧水凝膠，其係包含水者，且

於自聚矽氧水凝膠中去除水而成之乾燥體中，第1測量點至第3測量點之O/Si濃度比之平均值(A')相對於第14測量點至第16測量點之O/Si濃度比之平均值(B')的比(A'/B')為1.20以上；

(此處，O/Si濃度比係根據藉由使用X射線光電子光譜法之深度剖析而求出之乾燥體之表面中之氧原子之比率(atm%)及矽原子之比率(atm%)計算出的氧原子之比率相對於矽原子之比率的比；O/Si濃度比係藉由照射於離子化能3000 eV之條件下產生之Ar離子束，自最表面沿厚度方向蝕刻乾燥體時，每50秒依序標記第1測量點(蝕刻時間0秒，乾燥體之最表面)、第2測量點(蝕刻時間50秒)，直至第16測量點(蝕刻時間750秒)為止合計確認16個測量點，求出各測量點之O/Si濃度比)。

【請求項2】

如請求項1之聚矽氧水凝膠，其中聚矽氧水凝膠進而包含硬化性組合物之硬化物，

上述硬化性組合物包含聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)、及界面活性劑(C)。

【請求項3】

如請求項2之聚矽氧水凝膠，其中上述親水性單體(B)包含於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、(甲基)丙烯醯基、離子性基、醯胺結構、及氧化伸烷基結構中之1種以上之單體。

【請求項4】

如請求項3之聚矽氧水凝膠，其中上述親水性單體(B)包含選自N-乙烯基-2-吡咯啶酮及N,N-二甲基丙烯醯胺中之至少1種。

【請求項5】

如請求項2之聚矽氧水凝膠，其中上述界面活性劑(C)包含非聚合性之界面活性劑。

【請求項6】

如請求項2之聚矽氧水凝膠，其中上述界面活性劑(C)包含糖系界面活性劑。

【請求項7】

如請求項6之聚矽氧水凝膠，其中上述糖系界面活性劑包含糖脂肪酸酯。

【請求項8】

如請求項1之聚矽氧水凝膠，其具有單層結構，其中於第1測量點至第16測量點之間之相鄰之各測量點間，O/Si濃度比之差均為10以下。

【請求項9】

一種隱形眼鏡，其具有如請求項1至8中任一項之聚矽氧水凝膠。

【請求項10】

一種製造方法，其係如請求項1之聚矽氧水凝膠之製造方法，包括下述(1)、(2)、及(4)，可包括(3)；

(1)：包含聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)、親水性單體(B)、及1種以上之界面活性劑(C)之硬化性組合物之製備；

(2)：用以獲得硬化物之(1)中製備之硬化性組合物之使用疏水性模具之成形；

(3)：使用水之(2)中所獲得之硬化物之膨潤；

(4)：(3)中所獲得之聚矽氧水凝膠之洗淨。

【請求項11】

如請求項10之製造方法，其中上述界面活性劑(C)包含非聚合性之界面活性劑。

【請求項12】

如請求項10之製造方法，其中上述界面活性劑(C)包含糖系界面活性劑。

【請求項13】

如請求項12之製造方法，其中上述糖系界面活性劑包含糖脂肪酸酯。

【請求項14】

如請求項10之製造方法，其中上述疏水性模具為聚烯烴製之模具。

【請求項15】

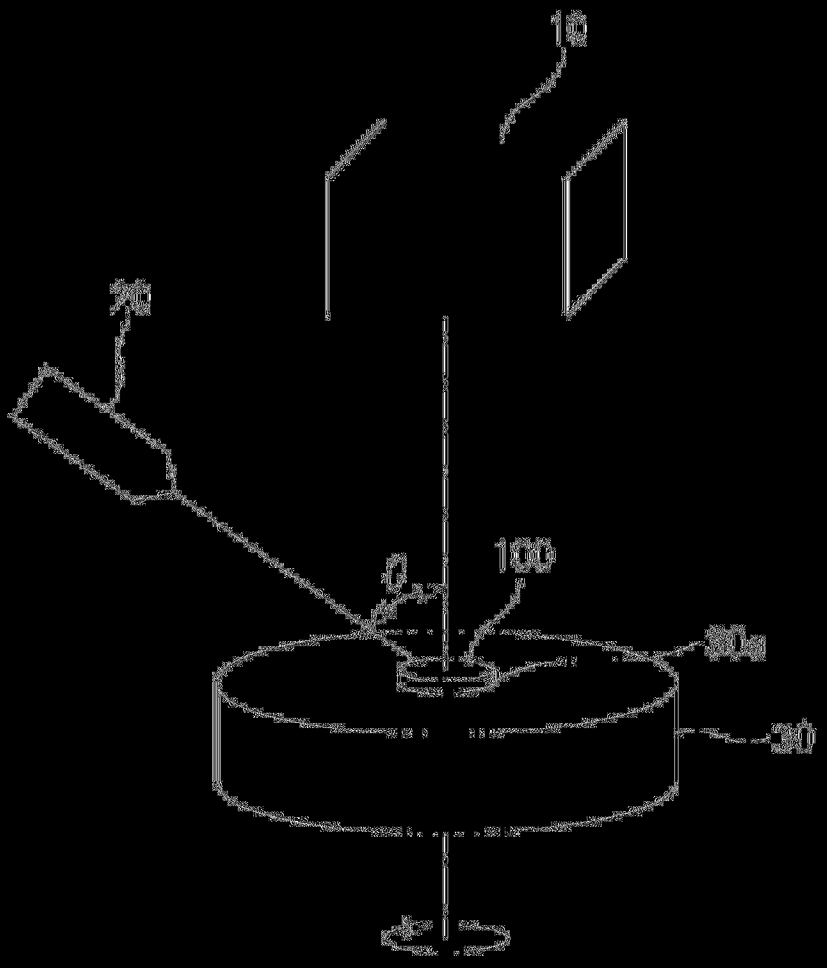
如請求項10之製造方法，其中不對聚矽氧水凝膠進行電漿處理。

【請求項16】

一種製造方法，其係具有如請求項1之聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之製造方法，且

包括利用如請求項10至15中任一項之製造方法製造聚矽氧水凝膠。

(發明圖式)



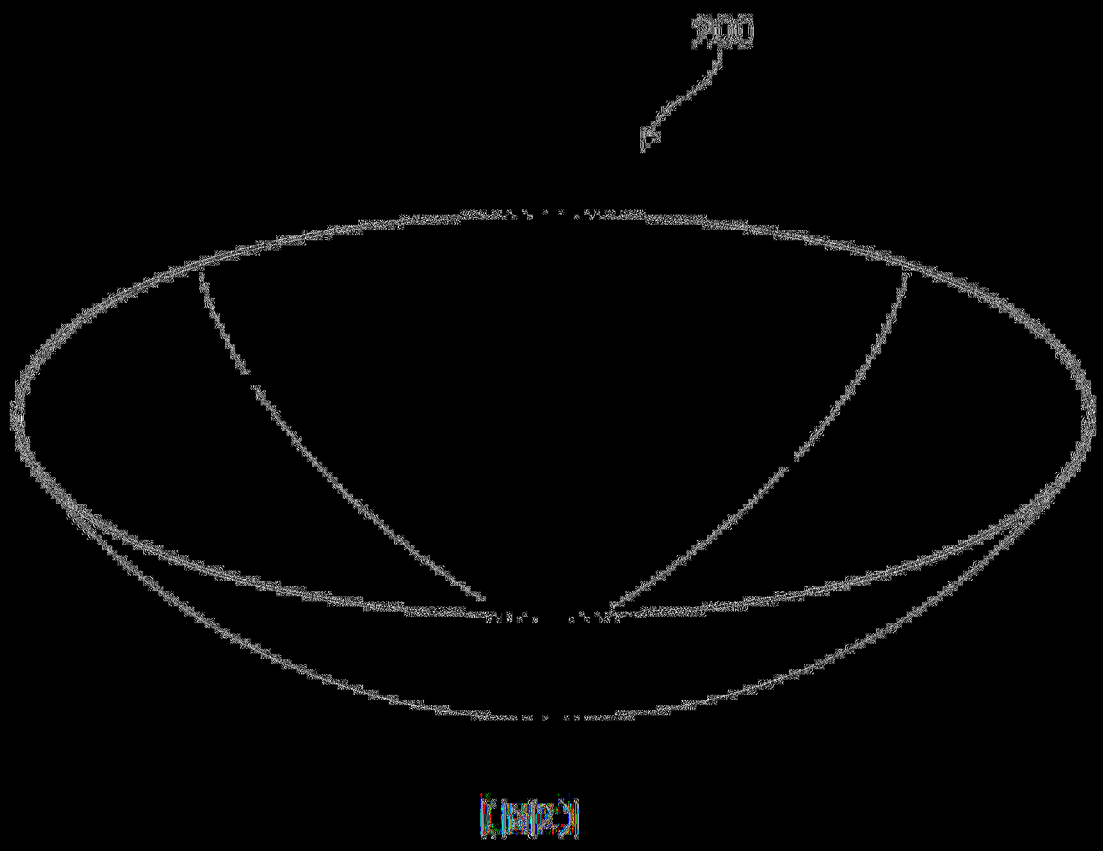
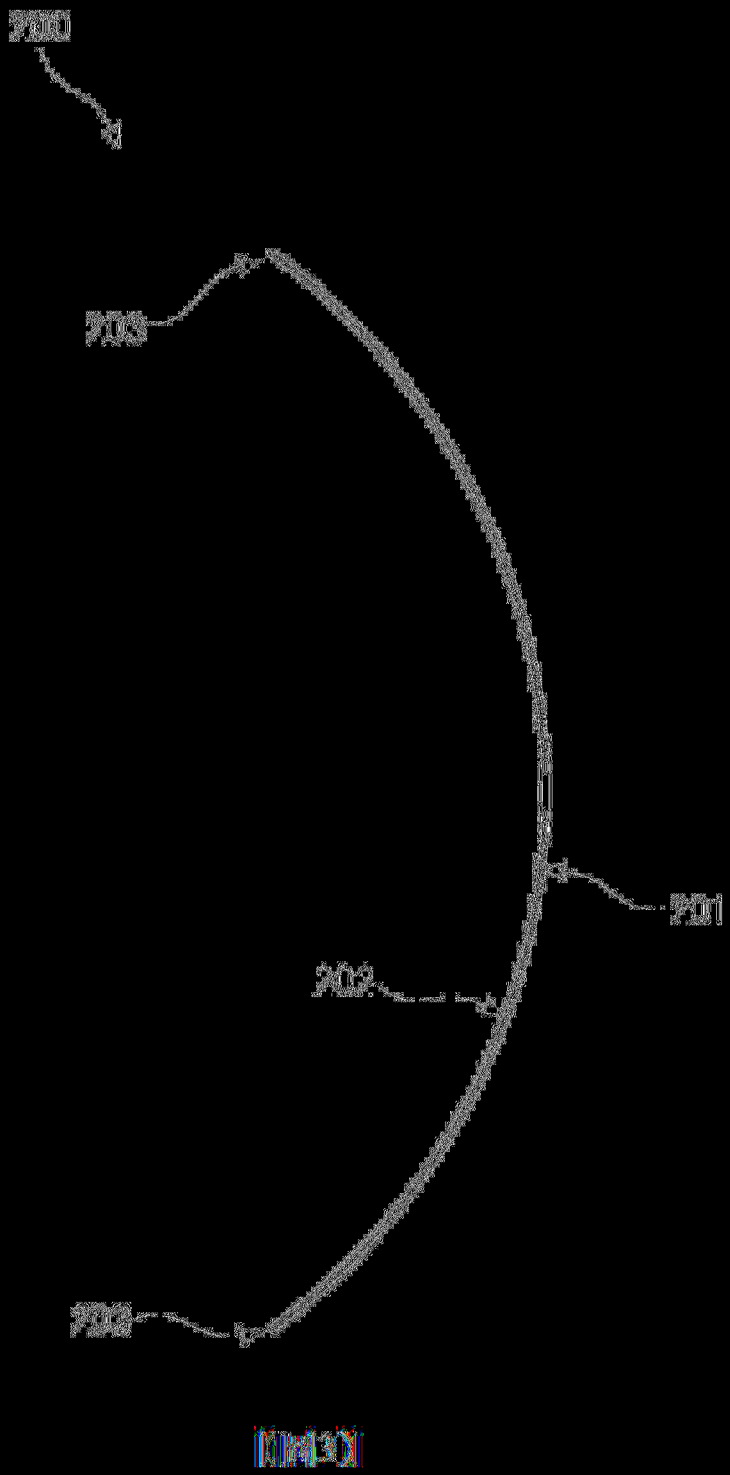


圖2


200
1
203
201
202
202
100