



(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 201925144 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：107140678

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C07B61/00 (2006.01)

C07F7/08 (2006.01)

C08G77/38 (2006.01)

C08F30/08 (2006.01)

C08F230/08 (2006.01)

G02C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/29 日本

2017-229204

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：岡村薰 OKAMURA, KAORU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 43 頁

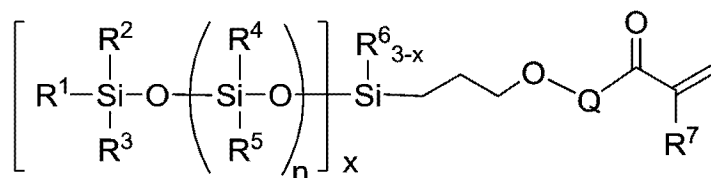
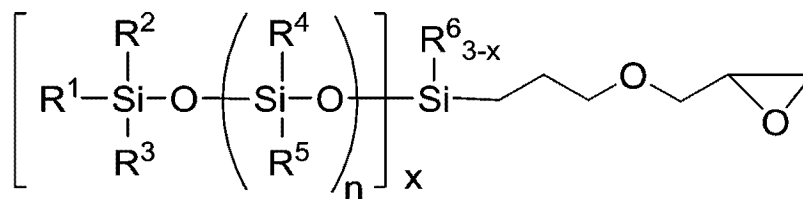
(54)名稱

矽氧烷化合物及其製造方法、聚合體、共聚體及眼科設備

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種矽氧烷化合物及其製造方法、聚合體、共聚體及眼科設備，所述矽氧烷化合物為具有聚矽氧烷結構的聚合性單體，且具有作為眼科用設備而有益的純度與高透氧性以及與其他聚合性單體的充分的相容性。本發明提供一種含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷的製造方法，所述製造方法中包括：使下述式(2)所表示的化合物與(甲基)丙烯酸反應，而獲得下述式(I)所表示的化合物的步驟。

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】矽氧烷化合物及其製造方法

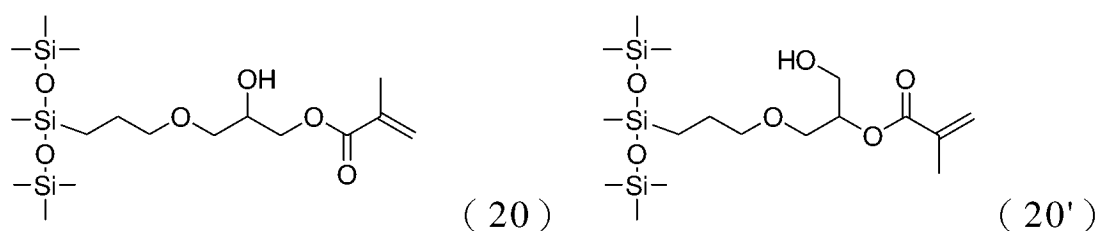
【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種適於醫療用設備（device）製造的、濕潤性優異的聚矽氧烷單體及其製造方法。詳細而言，是有關於一種與(甲基)丙烯酸系單體等其他聚合性單體的相容性優異、且藉由（共）聚合而提供一種透明性優異的、適合應用於包含眼科用設備等在內的醫療用設備的聚合體的化合物、以及以高純度製造該化合物的方法。

【先前技術】

【0002】 作為眼科用設備的製造用單體，已知有各種矽氧烷化合物。例如，專利文獻 1、專利文獻 2 及專利文獻 3 中記載有下述式（20）、式（20'）所表示的具有甘油甲基丙烯酸酯（glycerol methacrylate）的矽氧烷化合物：甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油甲基丙烯酸酯（methyl bis(trimethylsiloxy)silyl propyl glycerol methacrylate，SiGMA）。

[化 1]



該SiGMA被廣泛用作軟性隱形眼鏡（soft contact lens）用單體。SiGMA為藉由甲基丙烯酸與環氧改質矽氧烷化合物的加成反應而形成的單體，且由於分子內具有羥基，因此表現出良好的親水性。因此，具有與作為親水性單體的甲基丙烯酸2-羥基乙酯、N,N-二甲基丙烯醯胺或N-乙基-2-吡咯啉酮的相容性優異的優點。然而，SiGMA雖是藉由羧酸與環氧改質矽氧烷化合物的加成反應而製造，但存在如下問題：無法避免源於所生成的羥基的副反應或者羧酸與矽氧烷部分的副反應，另外，亦副產生分子內具有兩個羥基的化合物，從而目標矽氧烷化合物的純度下降。

【0003】 專利文獻 4 中記載有一種利用矽膠管柱（silica gel column）對具有甘油甲基丙烯酸酯的矽氧烷化合物進行精製的方法。然而，藉由矽膠管柱精製而實現的純度的提高是有限的，另外，難以於工業上獲得。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 54-55455 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 56-22325 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-182724 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2006-169140 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

如所述般，已知具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物適於製造眼科用設備等，且具有高透氧性，以及具有與親水性單體的相容性，但謀求一種以高純度且簡便地製造該具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物的方法。進而，將 **SiGMA** 作為單體而獲得的（共）聚合體由於分子內存在有多個的羥基於分子內形成氫鍵，因此亦存在溶解性或透明性受損的問題，亦要求開發一種提供溶解性優異且透明的聚合體的矽氧烷化合物。

【0006】 本發明的目的在於提供一種以高純度製造具有甘油(甲基)丙烯酸酯的聚矽氧烷化合物的方法。進而，目的在於提供一種具有作為眼科用設備而有益的純度、高透氧性、以及與其他聚合性單體的充分的相容性的矽氧烷化合物。

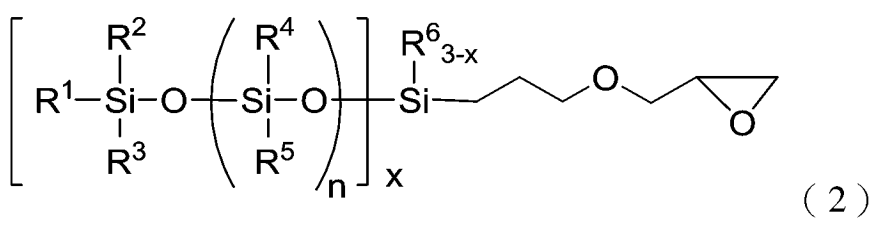
[解決課題之手段]

【0007】 本發明者為了解決所述課題而進行了努力研究，結果發現，於聚矽氧烷的矽原子上具有大體積的取代基的環氧改質矽氧烷化合物與羧酸的加成反應中，源於所生成的羥基的副反應或者羧酸與矽氧烷部分的副反應得到抑制，從而能夠以高純度獲得具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。進而發現，藉由將末端具有大體積的取代基的含甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物用作單體，所獲得的（共）聚合體與將 **SiGMA** 作為單體而獲得的（共）聚合體相比，於丙酮等溶媒中的溶解性優異，從而完成了本發明。

【0008】 即，本發明提供一種製造方法，其為含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷的製造方法，所述製造方法中包括：

使下述式（2）所表示的化合物

[化 2]

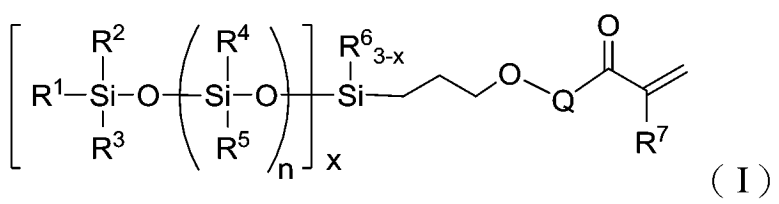


（式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基， x 為 1~3 的整數， n 為 0~20 的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下）

與(甲基)丙烯酸反應，

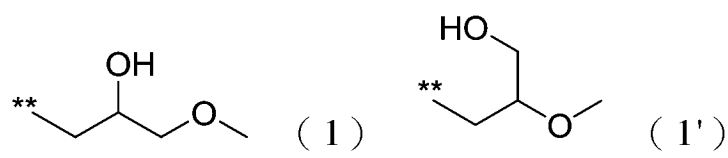
而獲得下述式（I）所表示的化合物的步驟。

[化 3]



(式中，Q 為下述 (1) 或 (1') 所表示的二價基，各式中** 所表示的部位為與所述式 (I) 中的氧原子的鍵結部位，

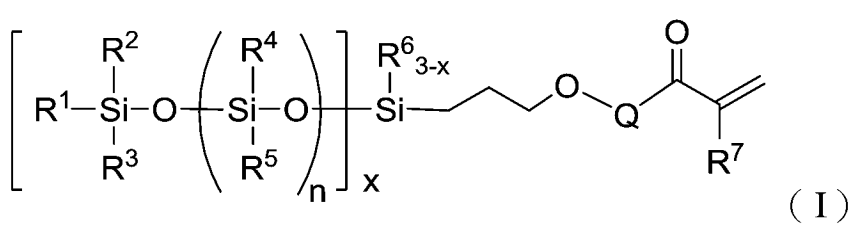
[化 4]



R¹~R⁶、n 及 x 如上所述，R⁷ 為氫原子或甲基)。

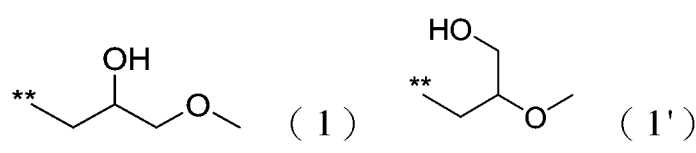
【0009】 進而，本發明提供一種下述式 (I) 所表示的化合物、及由該化合物而得的 (共) 聚合體、以及眼科設備。

[化 5]



(式中，Q 為下述 (1) 或 (1') 所表示的二價基，各式中** 所表示的部位為與所述式 (I) 中的氧原子的鍵結部位，

[化 6]



$R^1 \sim R^3$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $R^4 \sim R^6$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基， R^7 為氫原子或甲基， x 為 1~3 的整數， n 為 0~20 的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下)。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明的製造方法，能夠以高純度製造具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。另外，本發明的化合物提供一種具有對於其他親水性單體而言的充分的相容性、且具有有益的透氧性的聚合體。因而，本發明的化合物及該化合物的製造方法適於眼科設備製造用途。

【圖式簡單說明】 無

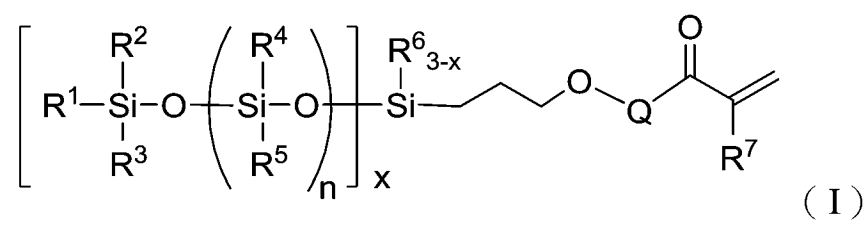
【實施方式】

【0011】 本發明的製造方法的特徵在於，將聚矽氧烷的矽原子上具有大體積的取代基的環氧改質矽氧烷化合物作為原料，並與甲基丙烯酸或丙烯酸進行加成反應。即，特徵在於，於所述式(2)所表示的化合物中，末端三有機矽烷基($R^1R^2R^3Si$ -)具有大體積

的立體結構。藉由末端三有機矽烷基具有大體積的立體結構，可抑制於與(甲基)丙烯酸的反應中副產生的羥基的反應性，並以高純度獲得所述式 (I) 所表示的矽氧烷化合物。進而，由末端具有大體積的立體結構的所述式 (I) 的化合物而得的 (共) 聚合體藉由大體積的基團的影響而抑制羥基的分子內氫鍵結性，且所獲得的 (共) 聚合體可具有對於丙酮等而言的良好的相容性。

【0012】 即，本發明提供一種由下述式 (I) 表示、且特徵在於末端具有大體積的立體結構的化合物。

[化 7]

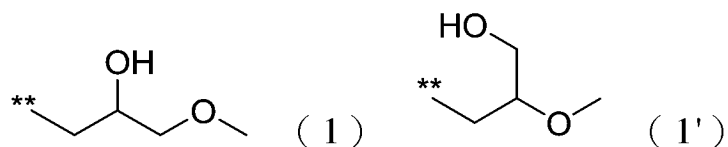


所述式 (I) 中，於 R¹、R² 及 R³ 全部為未經取代的烴基的情況下，R¹R²R³Si-基所具有的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R¹、R² 及 R³ 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將該烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下。

【0013】 所述式 (I) 中，Q 為下述 (1) 或 (1') 所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式 (I) 中的氧原子的鍵結部

位。

[化 8]



具有所述式 (1) 的化合物與具有所述式 (1') 的化合物為結構異構物。藉由本發明的製造方法而獲得的化合物 (I) 可為該些結構異構物的混合。

【0014】 R^1 、 R^2 及 R^3 彼此獨立地為未經取代的碳數 1~10、較佳為碳數 1~7 的一價烴基、或者該些一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團。作為未經取代的一價烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等烷基；環戊基、及環己基等環烷基；苯基、及甲苯基等芳基；乙烯基、及烯丙基等烯基；苄基等芳烷基。該些基團的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部亦可經氯、及氟等鹵素原子取代。較佳為碳數 1~7 的烷基、苯基、及該些基團的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成的基團。 R^1 、 R^2 及 R^3 彼此獨立地選自所述之中，且以 $R^1R^2R^3\text{Si-}$ 基滿足後述立體參數的方式組合即可。特別是 R^1 、 R^2 及 R^3 均較佳為碳數 2~7 的烷基。於碳數多的情況下，立體阻礙性變大，另一方面，由於矽氧烷成分變少，因此有源於矽氧烷的特性下降之虞。

【0015】 以下對 $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的立體參數的值進行更詳細的說明。作為表示烴基（取代基， R ）的立體體積的指標，已知有塔夫特（Taft）的立體性參數。該參數為表示烴基（取代基）的立體體積（三維擴展）的參數。例如，非專利文獻 1：化學快報（Chemistry Letters），1263 頁-1266 頁，1992 年（1992 日本化學會（The Chemical Society of Japan））及非專利文獻 2：化學快報（Chemistry Letters），1807 頁-1810 頁，1993 年（1993 日本化學會（The Chemical Society of Japan））中記載有矽原子上所鍵結的烴基的 Taft 參數。

該參數由下述式（a）表示， $\log k_{rel}$ 為 89 mol% 的 1,4-二噁烷水溶液中的 25°C 下的、有機氯矽烷（ $R^1R^2R^3SiCl$ ）相對於三甲基氯矽烷的水解速度的對數值。下述式中，「A」是指取代基 R 。

$$S(A) = \log k_{rel} \quad (a)$$

另外，已知該立體參數遵循以下的式（b）、式（c）、式（d）、式（e），對於具有各種取代基的矽原子能夠進行估計。

$$S(ACH_2) = 0.20S(A) - 0.57 \quad (b)$$

$$S(A^1A^2A^3C) = S(A^1CH_2) + 1.6S(A^2CH_2) + 4.0S(A^3CH_2) \quad (c)$$

$$S(AO) = 0.39S(A) - 0.34 \quad (d)$$

$$S(A^1A^2A^3Si) = S(A^1) + 1.15S(A^2) + 1.35S(A^3) \quad (e)$$

此處， $|S(A^1CH_2)|$ 大於 $|S(A^2CH_2)|$ ， $|S(A^2CH_2)|$ 大於 $|S(A^3CH_2)|$ 。
另外， $|S(A^1)|$ 大於 $|S(A^2)|$ ， $|S(A^2)|$ 大於 $|S(A^3)|$ 。該立體參數越小，
表示該矽原子上的立體阻礙性越高。

【0016】 另外，非專利文獻 2 中記載有三烷基矽烷基的立體參數。例如，於 RMe_2Si 基中，當 R 為甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基時，各個 RMe_2Si 基所具有的立體參數如下述表 1 所記載般。以下的數值是指，負值越大則體積越大，立體阻礙性越高。

[表 1]

RMe_2Si 基的取代基 R	立體參數
Me	0.00
Et	-0.57
n-Pr	-0.68
n-Bu	-0.71
i-Pr	-1.48
t-Bu	-3.76

【0017】 另外，例如當 $R^1R^2R^3Si$ 基為二(正丁基)甲基矽烷基、三(正丁基)矽烷基、三乙基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三(異丙基)矽烷基、或三(第三丁基)矽烷基時，各個 $R^1R^2R^3Si$ 基所具有的立體參數如下述表 2 所記載般。

[表 2]

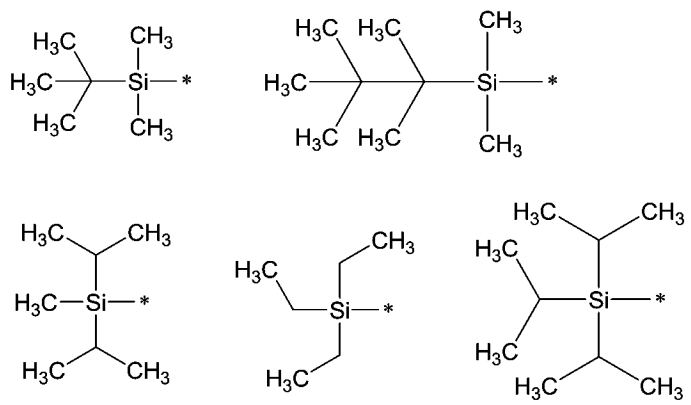
$R^1R^2R^3Si$ 基	立體參數
$(n-Bu)_2MeSi$	-1.53
$(n-Bu)_3Si$	-2.49
Et_3Si	-2.00
Ph_2MeSi	-1.83
$(i-Pr)_3Si$	-5.18
$(t-Bu)_3Si$	-13.16

【0018】 本發明藉由所述立體參數確定了有機矽烷基（ $R^1R^2R^3Si-$ ）的立體結構。本發明中的所述式（2）及式（I）的化合物具有一個～三個 $R^1R^2R^3Si-$ 基，較佳為具有兩個或三個 $R^1R^2R^3Si-$ 基。特徵在於，該 $R^1R^2R^3Si-$ 基所具有的立體參數的值的總計為-5.00 以下，較佳為-7.00 以下。

【0019】 作為滿足所述立體參數的結構，較佳為以 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為選自異丙基、第三丁基、苯基中的基團為宜。另外亦較佳為， R^1 、 R^2 及 R^3 全部為選自乙基、正丙基、異丙基及正丁基中的同一基團的結構。

【0020】 以下示出特佳的結構。下述式中，*標記所表示的部位與氧原子鍵結。

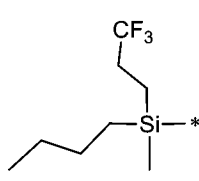
[化 9]



藉由具有 1 個～3 個該些基團，較佳為具有 2 個或 3 個該些基團， $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的立體參數的值的總計為-5.00 以下，較佳為成為-7.00 以下即可。

【0021】 如所述般，於本發明的化合物中，立體參數用於規定末端三有機矽烷基的立體體積。於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經鹵素原子取代的烴基的情況下，將該烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的總計值為-5.00 以下、較佳為-7.00 以下即可。所謂鹵素原子，為氯、氟、溴等。特佳為所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一個以上經取代為氟原子等鹵素原子而成的化合物。例如可列舉下述結構。下述式中，*標記所表示的部位與氧原子鍵結。

[化 10]



該情況下，將氟原子取代為氫原子時的立體參數滿足所述範圍即可。即，末端正丁基-甲基-3,3,3-三氟丙基矽烷基的立體參數與將 3,3,3-三氟丙基取代為丙基而成的正丁基-甲基-丙基矽烷基相同。

【0022】 所述式（2）及式（I）中， $R^4 \sim R^6$ 彼此獨立地為碳數 1～10 的一價烴基，較佳為甲基、乙基、丙基，進而佳為甲基。 R^7 為氫原子或甲基。

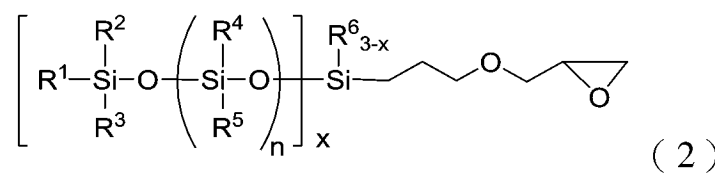
【0023】 所述式（2）及式（I）中， n 為 0～20 的整數。較佳為 0 或 1～10 的整數，進而佳為 0 或 1～5 的整數。當 n 超出所述上限值時，末端三有機矽烷基的立體體積所帶來的影響變小。特別是以 n 為 0 的化合物為宜。

【0024】 所述式（2）及式（I）中， x 為 1～3 的整數。較佳為 2 或 3。

【0025】 以下，對本發明的製造方法進一步進行詳細說明。

所述式（I）所表示的化合物是使下述式（2）所表示的化合物

[化 11]

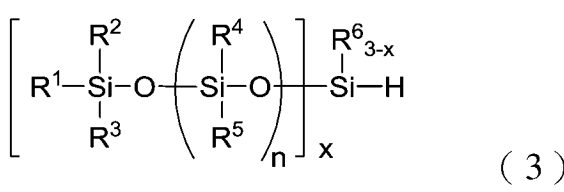


(式中， $R^1 \sim R^6$ 、 n 、及 x 如上所述)

與甲基丙烯酸或丙烯酸進行加成反應而獲得。

【0026】 另外，所述式(2)所表示的化合物可使下述式(3)所表示的化合物

[化 12]

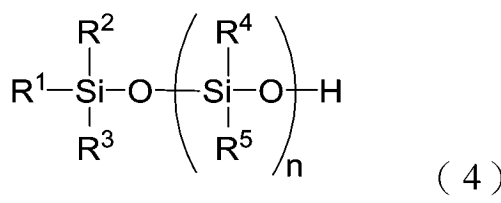


(式中， $R^1 \sim R^6$ 、 n 、及 x 如上所述)

與烯丙基縮水甘油醚進行反應而獲得。

【0027】 另外，所述式(3)所表示的化合物可使下述式(4)所表示的化合物或其金屬鹽

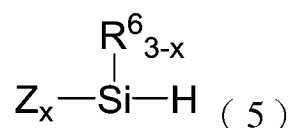
[化 13]



(式中， $R^1 \sim R^5$ 、及 n 如上所述)

與下述式(5)所表示的化合物進行反應而獲得。

[化 14]



(式中， R^6 及 x 如上所述， Z 為水解性基)

【0028】 所述(5)中， Z 為水解性基。作為水解性基，較佳為氟、氯、溴、及碘等鹵素原子、以及甲氧基、乙氧基等烷氧基，特佳為氯、及甲氧基、乙氧基。

【0029】 本發明的製造方法可依據先前公知的方法進行。例如，藉由將所述化合物(5)添加至相對於水解性基 Z 而為 1 莫耳當量以上的化合物(4)中並使其反應，從而獲得所述式(3)所表示的化合物。例如，若使第三丁基二甲基矽醇與二乙氧基甲基矽烷反應，則獲得雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷。另外，此時，亦副產生乙醇。繼而，向所獲得的化合物(3)中添加 1 莫耳當量以上的烯丙基縮水甘油醚，並進行加成反應，藉此獲得所述式(2)所表示的化合物。另外，此時，加成反應宜為於氫化矽烷化觸媒的存在下進行。繼而，向所獲得的化合物(2)中添加 1 莫耳當量以上的甲基丙烯酸或丙烯酸，並進行羧酸加成反應，藉此獲得所述式(1)所表示的化合物。另外，此時，羧酸加成反應亦可使用觸媒。典型而言，於約 0°C 至約 150°C 的溫度下進行該些反應。反應溫度並無特別限定，但較佳為不超過所使用的溶媒的沸點的程度的溫度。

【0030】 所述製造方法中，關於化合物(4)的添加量，典型而

言，以相對於化合物（5）的水解性基 Z 而成為 1 莫耳當量以上的量比進行。若少於下限，則水解性基殘存，故欠佳。另外，所述中雖無上限值，但就產率或經濟性等方面而言，較佳為以成為 1 莫耳當量～3 莫耳當量的量比進行。另外，亦可為化合物（4）的金屬鹽，作為金屬，並無特別限定，可例示鋰或鈉等鹼金屬、鎂或鈣等鹼土類金屬。例如，若為第三丁基二甲基矽醇的鋰鹽，則為第三丁基二甲基矽烷醇鋰（lithium t-butyl dimethyl silanolate）。

【0031】 典型而言，烯丙基縮水甘油醚的添加量為相對於化合物（3）而成為 1 莫耳當量以上的量比即可。若少於所述值，則氫化矽烷基殘存，故欠佳。另外，上限值並無限定，但較佳為成為 1 莫耳當量～3 莫耳當量的量比。若烯丙基縮水甘油醚的添加量多，則就產率或經濟性等方面而言欠佳。

【0032】 氫化矽烷化觸媒為先前公知的觸媒即可。例如適合為貴金屬觸媒、特別是由氯鉑酸衍生的鉑觸媒。特別是宜為利用碳酸氫鈉將氯鉑酸的氯離子完全中和而提高鉑觸媒的穩定性。觸媒的添加量為用以使所述加成反應進行的觸媒量即可。加成反應的溫度亦無特別限制，適當調整即可。特別是以 20℃～150℃、更佳為 50℃～120℃ 為宜。反應時間以例如 1 小時～12 小時、較佳為 3 小時～8 小時為宜。

【0033】 典型而言，甲基丙烯酸或丙烯酸的添加量為相對於化合物（2）而成為 1 莫耳當量以上的量比即可。若少於所述值，則環氧基殘存，故欠佳。另外，上限值雖無限制，但較佳為成為 1 莫

耳當量～5 莫耳當量的量比。若甲基丙烯酸或丙烯酸的添加量多，則就產率或經濟性等方面而言欠佳。

【0034】 羧酸加成反應中的觸媒為先前公知的環氧硬化觸媒即可。例如可列舉酸觸媒、鹼觸媒、有機金屬觸媒或胺觸媒等。作為酸觸媒，並無特別限定，例如可例示：鹽酸、硫酸、三氟化硼、三氯化硼、氯化鎂、溴化鎂、三氯化鋁、溴化鋁、氯化鋅、氯化錫(IV)、氯化鐵(III)、氟化銻(V)、氯化銻(V)、三氯化磷、五氯化磷、氧氯化磷、四氯化鈦、三氯化鈦、氯化鋯、四異丙氧基鈦。作為鹼觸媒，並無特別限定，例如可例示：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣等氫氧化金屬化合物或(甲基)丙烯酸鋰、(甲基)丙烯酸鈉、(甲基)丙烯酸鉀等中和鹽。作為有機金屬觸媒，並無特別限定，例如可例示：二乙酸亞錫 (stannous diacetate)、二辛酸亞錫、二油酸亞錫、二月桂酸亞錫、二丁基氧化錫、二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二丁基二氯化錫、二月桂酸二辛基錫等有機錫觸媒、或乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鐵、乙醯丙酮銅、乙醯丙酮鋅、乙醯丙酮鈹、乙醯丙酮鉻、乙醯丙酮鈷、乙醯丙酮鎳、乙醯丙酮錳、乙醯丙酮鉬、乙醯丙酮鈦、乙醯丙酮鈷、乙醯丙酮鈳、乙醯丙酮鋇等乙醯丙酮金屬鹽。作為胺觸媒，例如可列舉：五甲基二乙三胺、三乙胺、N-甲基嗎啉雙(2-二甲基胺基乙基)醚、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺、N,N,N'-三甲基胺基乙基-乙醇胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、N-甲基-N'N'-二甲基胺基乙基哌嗪、N,N-二甲基環己胺、二氮雜雙環十一烯、三乙二胺、四甲基六亞

甲基二胺、N-甲基咪唑、三甲基胺基乙基哌嗪、三丙胺、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、三苯基銨鹽等。觸媒的添加量為用於使所述加成反應進行的觸媒量即可。加成反應的溫度亦無特別限制，適當調整即可。特別是以 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 為宜。反應時間以例如 1 小時 $\sim$ 30 小時、較佳為 5 小時 $\sim$ 20 小時為宜。

【0035】 所述反應較佳為使用反應溶劑。所使用的溶劑並無特別限制，例如可較佳地使用己烷、庚烷等烴系溶劑、甲苯等芳香族系溶劑、四氫呋喃等醚系溶劑、甲乙酮、N,N-二甲基甲醯胺等酮系溶劑、乙酸乙酯等酯系溶劑等。

【0036】 反應結束後，依據先前公知的方法進行精製即可。例如，利用水對有機層進行清洗後，將溶媒去除，藉此可將生成物分離。另外，亦可使用減壓蒸餾或活性碳處理等。

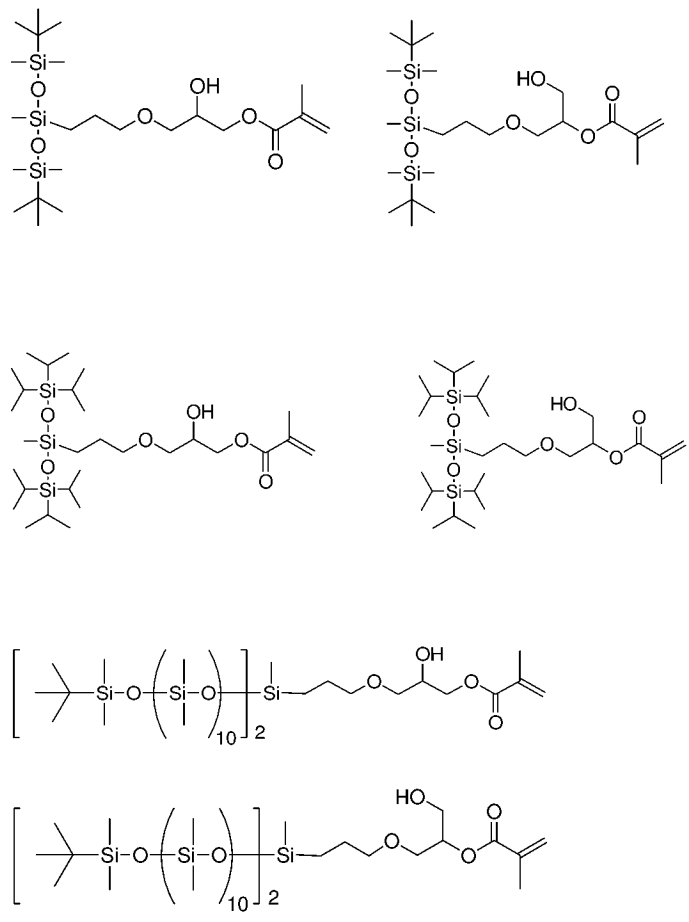
【0037】 作為本發明的製造方法的一例，向相對於水解性基 Z 而為 1.5 莫耳當量的化合物 (4) 中滴加化合物 (5)。此時，以內溫成為 30°C 以下的方式調節滴加速度。滴加後，於室溫下進行反應 1 小時左右，藉此，反應完成。反應完成後，利用水對有機層進行清洗，當清洗液的 pH 成為中性附近 ($\text{pH}=6 \sim 8$) 時，將有機層取出。藉由將存在於有機層中的溶媒及未反應的原料減壓餾去，可獲得所述式 (3) 所表示的矽氧烷化合物。繼而，向矽氧烷化合物 (3) 中添加 1.2 莫耳當量的烯丙基縮水甘油醚，並使其升溫至內溫 80°C 。向其中添加以鉑換算計為 10 ppm 的氯鉑酸碳酸氫鈉中和物·乙基矽氧烷錯合物的甲苯溶液 (鉑含量 0.5 wt%)。於內溫 80

℃以上進行反應 3 小時左右，藉此，反應完成。反應完成後，將溶媒及未反應的原料減壓餾去，藉此可獲得所述式（2）所表示的化合物。繼而，向所獲得的化合物（2）中添加 4 莫耳當量的(甲基)丙烯酸、0.2 當量的(甲基)丙烯酸鈉，並使其升溫至內溫 100℃。於內溫 100℃以上進行反應 12 小時左右，藉此，反應完成。另外，此時，利用氣相層析（gas chromatography，GC）測定等來監視化合物（2），藉此可對反應的進行加以確認。反應完成後，向有機層中加入正己烷 100 質量份，利用 2 莫耳/L 的氫氧化鈉水溶液及水進行清洗，當清洗液的 pH 成為中性附近（pH=6~8）時，將有機層取出。藉由將存在於有機層中的溶媒及未反應的原料減壓餾去，可獲得所述式（I）所表示的矽氧烷化合物。

【0038】 根據本發明的製造方法，能夠以高純度獲得所述式（I）所表示的化合物。特別是較佳為式（I）中具有各特定的一個 n 、 x 、及 $R^1 \sim R^7$ 的一種於化合物的質量整體中構成超過 95 質量%、更佳為 97 質量%以上的化合物。其中，所謂該特定的一種，可以是 Q 由所述（1）或（1'）表示的結構異構物的混合。本發明中，具有特定結構的一種的含量是藉由氣相層析（以下設為「GC」）分析而求出。詳細的條件於後文中敘述。當具有所述特定的一個結構的一種於化合物的質量整體中未滿 95 質量%時，例如當於羥基所引起的副反應中生成的化合物等存在超過 5 質量%時，存在將該化合物與其他聚合性單體混合時產生渾濁且無法獲得透明的共聚體的情況或者彈性係數增大、從而欠佳的情況。

【0039】 作為所述式（I）所表示的化合物，例如可列舉以下的結構。但並不限定於下述結構。

[化 15]



【0040】 所述式（I）所表示的本發明的矽氧烷化合物可提供一種具有由該矽氧烷化合物的(甲基)丙烯酸基的加成聚合導出的重複單元的聚合體。本發明的矽氧烷化合物與具有(甲基)丙烯酸基等與所述矽氧烷化合物的(甲基)丙烯酸基進行聚合的基團的其他化合物（以下，稱作聚合性單體、或親水性單體）的相容性良好。因此，藉由與聚合性單體進行共聚，可提供一種無色透明的共聚

體。另外，亦能夠單獨地進行聚合。如所述般，本發明的化合物提供一種耐水解性優異的聚合體。於包含由本發明的矽氧烷化合物與其他聚合性（親水性）單體的聚合導出的重複單元的共聚體的製造中，關於本發明的矽氧烷化合物的調配比例，以相對於本發明的矽氧烷化合物與聚合性（親水性）單體的合計 100 質量份而本發明的矽氧烷化合物成為較佳為 50 質量份～90 質量份、更佳為 60 質量份～80 質量份的量為宜。

【0041】 作為聚合性單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇單烷基醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、2,3-二羥基(甲基)丙烯酸丙酯等丙烯酸系單體；N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-丙烯醯基嗎啉 (N-acryloyl morpholine)、N-甲基(甲基)丙烯醯胺等丙烯酸衍生物；其他不飽和脂肪族或芳香族化合物、例如巴豆酸、肉桂酸、乙烯基苯甲酸；以及具有(甲基)丙烯酸基等聚合性基的矽氧烷單體。該些聚合性單體可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0042】 本發明的化合物與所述其他聚合性單體的共聚藉由先前公知的方法進行即可。例如，可使用熱聚合起始劑或光聚合起始劑等已知的聚合起始劑來進行。作為該聚合起始劑，可列舉：2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、過氧化苯甲醯、第三丁基氫過氧化物 (tert-butyl

hydroperoxide)、氫過氧化異丙苯(cumene hydroperoxide)等。這些聚合起始劑可單獨使用或者混合兩種以上來使用。聚合起始劑的調配量以相對於聚合成分的合計 100 質量份而為 0.001 質量份～2 質量份、較佳為 0.01 質量份～1 質量份為宜。

【0043】 包含由本發明的化合物導出的重複單元的聚合體藉由具有大體積的基團而對分子內存在的羥基的分子內氫鍵結進行抑制。因而，所述聚合物與溶媒的親和性優異，且溶解性、透明性優異。

【0044】 包含由本發明的化合物導出的重複單元的聚合體的透氧性優異、且透明性優異。因而，適於製造眼科設備，例如隱形眼鏡、眼內透鏡(intraocular lens)、人工角膜。使用該聚合體的眼科設備的製造方法並無特別限制，依據先前公知的眼科設備的製造方法即可。例如，當成形為隱形眼鏡、眼內透鏡等透鏡的形狀時，可使用切削加工法或鑄模(模具)法等。

[實施例]

【0045】 以下，示出實施例及比較例，對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限於下述實施例。

【0046】 下述合成例、實施例、參考例及比較例中進行的分析方法如下。

a. 氣相層析分析(GC)

i. 裝置與參數

裝置：安捷倫(Agilent)製造的 GC 系統(GC system) 7890A

型。檢測器：氫火焰離子化檢測器（Flame Ionization Detector，FID）。管柱：J&W HP-5MS（0.25 mm*30 m*0.25 μ m）。載氣：氮。一定流量：1.0 mL/分鐘。樣品注入量：1.0 μ L。分裂比：50：1。注入口溫度：250 $^{\circ}$ C。檢測器溫度：300 $^{\circ}$ C。

ii.溫度程式

開始溫度：50 $^{\circ}$ C。開始時間：2 分鐘。梯度：10 $^{\circ}$ C/分鐘；結束時溫度：300 $^{\circ}$ C（保持時間：10 分鐘）。

iii.樣品製備

利用丙酮將樣品溶液稀釋為 0.2 質量%，並放入至 GC 用小玻璃瓶（vial bottle）中。

【0047】 [合成例 1]

於安裝有戴式（Dimroth）、溫度計、滴液漏斗的 1 L 的三口茄型燒瓶中添加第三丁基二甲基矽醇 370.0 g，以內溫不超過 30 $^{\circ}$ C 的方式自滴液漏斗滴加二乙氧基甲基矽烷 200.0 g。滴加結束後，將反應液於室溫下攪拌 2 小時，利用氣相層析（GC）確認二乙氧基甲基矽烷的消失，並使反應結束。反應結束後，將有機層移至分液漏斗並利用自來水清洗 3 次。將有機層分離，並將溶媒及未反應的原料於內溫 50 $^{\circ}$ C 下減壓餾去後，進行減壓蒸餾，藉此獲得雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷。產量 381.5 g。

【0048】 [合成例 2]

除了將第三丁基二甲基矽醇變更為二異丙基甲基矽醇以外，重覆進行合成例 1，從而獲得雙(二異丙基甲基矽烷氧基)甲基矽烷。

【0049】 [合成例 3]

除了將第三丁基二甲基矽醇變更為三異丙基矽醇以外，重覆進行合成例 1，從而獲得雙(三異丙基矽烷氧基)甲基矽烷。

【0050】 [合成例 4]

除了將第三丁基二甲基矽醇變更為三乙基矽醇以外，重覆進行合成例 1，從而獲得雙(三乙基矽烷氧基)甲基矽烷。

【0051】 [合成例 5]

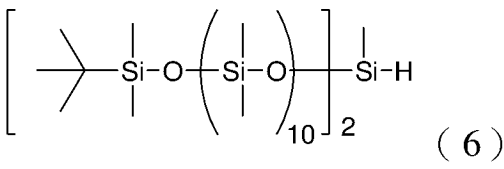
除了將第三丁基二甲基矽醇變更為三乙基矽醇，並將二乙氧基甲基矽烷變更為三乙氧基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得三(三乙基矽烷氧基)矽烷。

【0052】 [合成例 6]

於安裝有戴式、溫度計、滴液漏斗的 2 L 的三口茄型燒瓶中添加第三丁基二甲基矽醇 56.0 g、甲苯 56.0 g，自滴液漏斗滴加正丁基鋰己烷溶液 144.0 g。滴加結束後，將反應液於室溫下攪拌 1 小時，利用氣相層析 (GC) 確認起始物質的消失，並使反應結束。反應結束後添加六甲基環三矽氧烷 245.3 g、THF 537.6 g，於室溫下攪拌 5 小時，利用氣相層析 (GC) 確認六甲基環三矽氧烷的消失，並使反應結束。以內溫不超過 30°C 的方式自滴液漏斗向反應後的溶液中滴加二乙氧基甲基矽烷 30.0 g。滴加結束後，將反應液於室溫下攪拌 2 小時，利用氣相層析 (GC) 確認二乙氧基甲基矽烷的消失，並使反應結束。反應結束後，將有機層移至分液漏斗並利用自來水清洗 3 次。將有機層分離，並將溶媒及未反應的原

料於內溫 50℃ 下減壓餾去，從而獲得以下的式 (6) 所表示的化合物。

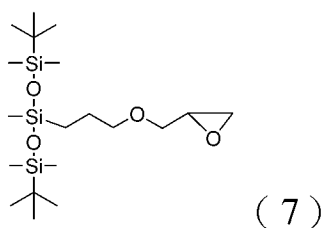
[化 16]



【0053】 [合成例 7]

於安裝有戴式、溫度計、滴液漏斗的 1 L 的三口茄型燒瓶中
添加合成例 1 中所獲得的雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷
140.0 g、烯丙基縮水甘油醚 160.0 g，並將內溫升溫至 90℃。升溫
後，添加氯鉑酸碳酸氫鈉中和物·乙炔基矽氧烷錯合物的甲苯溶液
(鉑含量 0.5 wt%) 1.0 g，將反應液於 100℃ 下攪拌 5 小時，利用
氣相層析 (GC) 確認雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷的消
失，並使反應結束。反應結束後，將未反應的原料於內溫 100℃ 下
減壓餾去，從而獲得式 (7) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(第
三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷。產量 178.5 g。末端矽氧烷所具
有的立體參數的值的總計為-7.52。

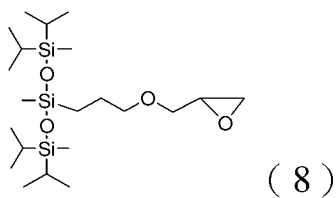
[化 17]



【0054】 [合成例 8]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 2 中所獲得的雙(二異丙基甲基矽烷氧基)甲基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (8) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(二異丙基甲基矽烷氧基)甲基矽烷。末端矽氧烷所具有的立體參數的值的總計為-6.36。

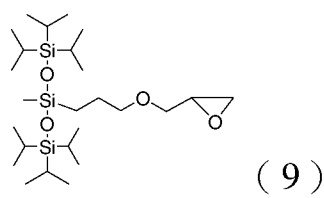
[化 18]



【0055】 [合成例 9]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 3 中所獲得的雙(三異丙基矽烷氧基)甲基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (9) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(三異丙基矽烷氧基)甲基矽烷。末端矽氧烷所具有的立體參數的值的總計為-10.36。

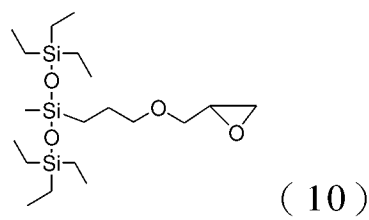
[化 19]



【0056】 [合成例 10]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 4 中所獲得的雙(三乙基矽烷氧基)甲基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (10) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(三乙基矽烷氧基)甲基矽烷。末端矽烷所具有的立體參數的值的總計為 -4.00。

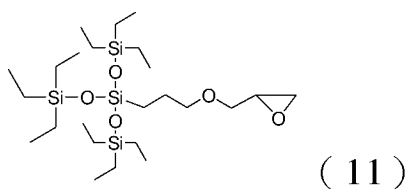
[化 20]



【0057】 [合成例 11]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 5 中所獲得的三(三乙基矽烷氧基)矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (11) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基三(三乙基矽烷氧基)矽烷。末端矽烷所具有的立體參數的值的總計為 -6.00。

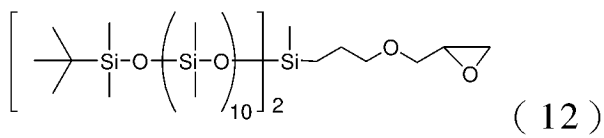
[化 21]



【0058】 [合成例 12]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 6 中所獲得的化合物 (6) 以外，重覆進行合成例 1，從而獲得以下的式 (12) 所表示的化合物。末端矽氧烷所具有的立體參數的值的總計為-7.52。

[化 1]

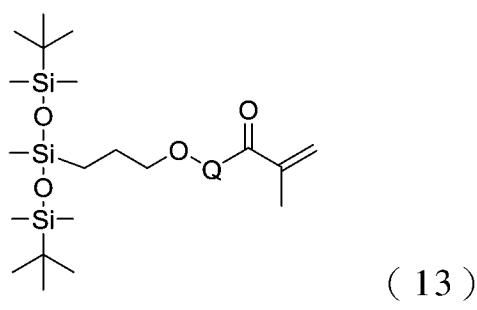


【0059】 [實施例 1]

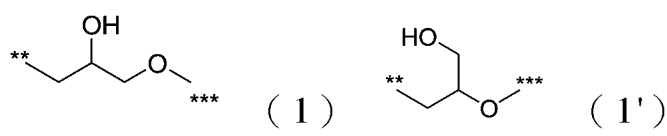
於安裝有戴式、溫度計的 300 mL 的三口茄型燒瓶中添加所述合成例 7 中所獲得的化合物 (7) 50.0 g、甲基丙烯酸 40.0 g、甲基丙烯酸鈉 4.0 g，並升溫至內溫 90℃。升溫後，於 90℃ 下將反應液攪拌 9 小時，利用氣相層析 (GC) 確認化合物 (7) 的消失，並使反應結束。反應結束後，添加正己烷 50.0 g，將有機層移至分液漏斗，利用 2 莫耳/L 氫氧化鈉水溶液 50.0 g 清洗 4 次，並利用水 50.0 g 清洗 2 次。將有機層分離，並將溶媒於內溫 70℃ 下減壓餾去。所獲得的生成物為由下述式 (13) 表示、且 Q 由下述式 (1)

或式（1'）表示的化合物。產量 51.2 g。純度 97.4%。

[化 23]



[化 24]

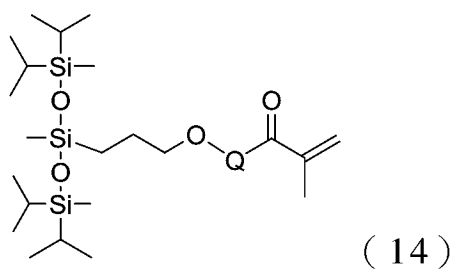


（所述之中，**所表示的部位為與氧原子的鍵結部位，***所表示的部位為與碳原子的鍵結部位）

【0060】 [實施例 2]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 8 中所獲得的環氧化合物（8）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（14）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 97.1%。

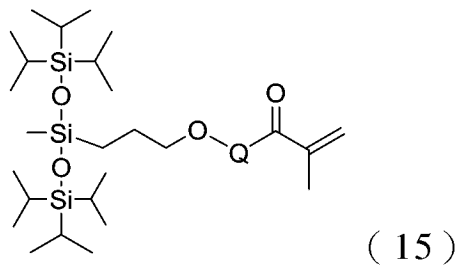
[化 25]



【0061】 [實施例 3]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 9 中所獲得的環氧化合物（9）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（15）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 98.4%。

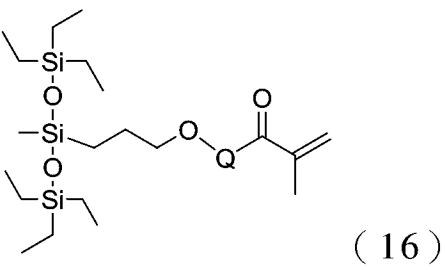
[化 26]



【0062】 [參考例 1]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 10 中所獲得的環氧化合物（10）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（16）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 91.8%。

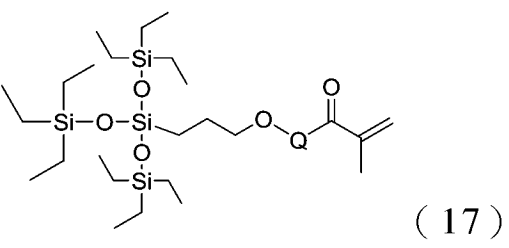
[化 2]



【0063】 [實施例 4]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 11 中所獲得的環氧化合物（11）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（17）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 95.7%。

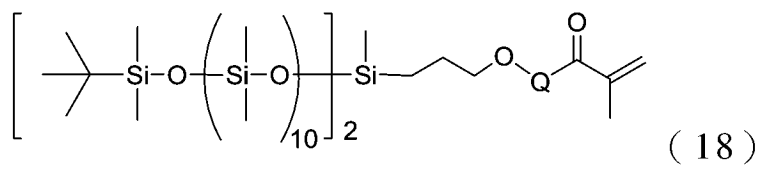
[化 28]



【0064】 [實施例 5]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 12 中所獲得的環氧化合物（12）、並將甲基丙烯酸調配量設為 10.0 g 以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（18）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 96.4%。

[化 29]



【0065】 [實施例 6]

實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸鈉變更為甲基丙烯酸鉀以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.2%。

【0066】 [實施例 7]

實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸鈉變更為四異丙氧基鈦以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.5%。

【0067】 [實施例 8]

實施例 1 中，除了未使用甲基丙烯酸鈉以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.2%。

【0068】 [實施例 9]

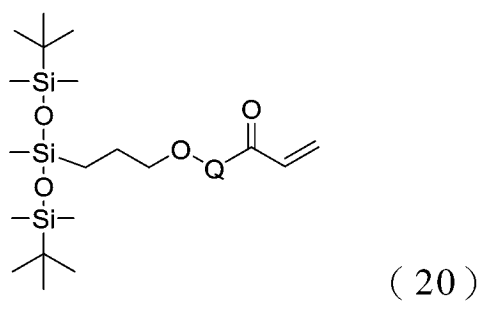
實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸的調配量設為 20.0 g 以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.5%。

【0069】 [實施例 10]

實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸變更為丙烯酸、並將甲基丙烯酸鈉變更為丙烯酸鈉以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲

得由下述式（20）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 97.5%。

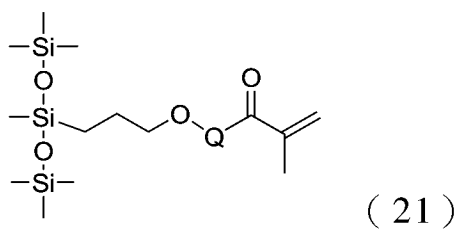
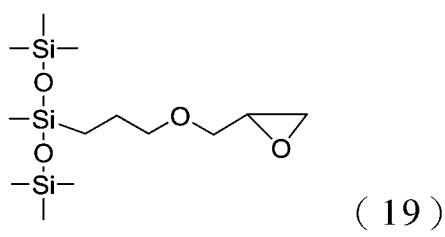
[化 30]



【0070】 [比較例 1]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為下述式（19）所表示的環氧化合物（末端矽氧烷的立體參數的值為 0）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（21）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 82.1%。

[化 31]



【0071】 [表 3]

	矽氧烷化合物	觸媒	立體參數	純度 (%)
實施例 1	(13)	甲基丙烯酸鈉	-7.52	97.4
實施例 2	(14)	甲基丙烯酸鈉	-6.36	97.1
實施例 3	(15)	甲基丙烯酸鈉	-10.36	98.4
實施例 4	(17)	甲基丙烯酸鈉	-6.00	95.7
實施例 5	(18)	甲基丙烯酸鈉	-7.52	96.4
實施例 6	(13)	甲基丙烯酸鉀	-7.52	97.2
實施例 7	(13)	四異丙氧基鈦	-7.52	97.5
實施例 8	(13)	無	-7.52	97.2
實施例 9	(13)	甲基丙烯酸鈉	-7.52	97.3
實施例 10	(20)	丙烯酸鈉	-7.52	97.5
參考例 1	(16)	甲基丙烯酸鈉	-4.00	91.8
比較例 1	(21)	甲基丙烯酸鈉	0	82.1

【0072】 如表 3 所示，比較例 1 的製造方法中，原料環氧化合物中的末端 $R^1R^2R^3Si$ -基的立體參數的總計為 0，無法避免源於所生成的羥基的副反應或者羧酸與矽氧烷部分的副反應，從而所獲得的矽氧烷化合物的純度低。參考例 1 的製造方法中，原料環氧化合物中的末端 $R^1R^2R^3Si$ -基的立體參數的總計為-4.00，與比較例 1 相比，所獲得的矽氧烷化合物具有高純度，但未滿 95%，從而並不充分。相對於此，實施例 1～實施例 10 的製造方法中，原料環氧化合物中的末端 $R^1R^2R^3Si$ -基的立體參數的總計為-5.00 以下，所獲得的矽氧烷化合物具有超過 95%的高純度。另外，根據該本發明的製造方法，即便變更羧酸的種類或觸媒的種類，亦能夠以超過 95%的高純度獲得具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。進

而，本發明的製造方法不需要於工業上不利的精製方法便能夠簡便且以高純度獲得本發明的化合物。

【0073】 [實施例 11～實施例 15、參考例 2、比較例 2]

按照下述，製造所述中所獲得的矽氧烷化合物與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯（2-hydroxy ethyl methacrylate，HEMA）的共聚體，對該共聚體的丙酮溶解性進行評價。

於安裝有戴式、溫度計、氮氣導入管的 100 mL 的三口茄型燒瓶中添加實施例中所獲得的矽氧烷化合物 10.0 g、HEMA 10.0 g、2-丙醇 20.0 g、2,2'-偶氮二異丁腈 0.01 g，進行 5 分鐘氮氣鼓泡後，於氮氣環境下升溫至內溫 60℃。升溫後，於 60℃下將反應液攪拌 10 小時，使反應結束。反應結束後，將溶媒及未反應物於內溫 90℃下減壓餾去。向所獲得的各共聚物 5.0 g 中添加丙酮 5.0 g，並對其溶解性進行評價。將結果示於表 4 中。

【0074】 [表 4]

	矽氧烷化合物	立體參數	丙酮溶解性
實施例 11	(13)	-7.52	○
實施例 12	(14)	-6.36	○
實施例 13	(15)	-10.36	○
實施例 14	(17)	-6.00	○
實施例 15	(18)	-7.52	○
參考例 2	(16)	-4.00	○
比較例 2	(20)	0	×

○：均勻溶解（透明）、×：一部分溶解～不溶解（不透明）

【0075】 如表 4 所示，比較例的包含矽氧烷化合物（SiGMA）與 HEMA 的共聚物未溶解於丙酮中。相對於此，包含本發明的矽氧烷化合物的共聚物溶解於丙酮中，且溶解性優異。進而，由於本發明的化合物具有高純度，因此，藉由與其他聚合性單體進行共聚，可提供一種無色透明、且透氧性優異的硬化物。

[產業上之可利用性]

【0076】 根據本發明的製造方法，能夠以高純度獲得具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。另外，本發明的矽氧烷化合物與(甲基)丙烯酸系單體等其他聚合性單體的相容性優異，且藉由(共)聚合而提供一種適合應用於包含眼科用設備等在內的醫療用設備的聚合體。因而，本發明的矽氧烷化合物及製造方法對於製造隱形眼鏡材料、眼內透鏡材料、及人工角膜材料等眼科設備而言有用。

【符號說明】

【0077】 無



201925144

【發明摘要】

【中文發明名稱】矽氧烷化合物及其製造方法

【中文】

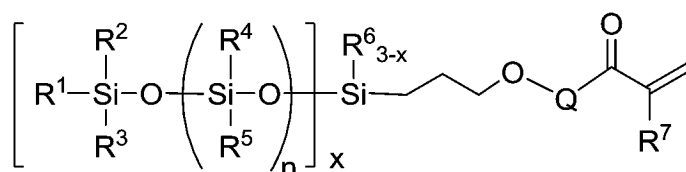
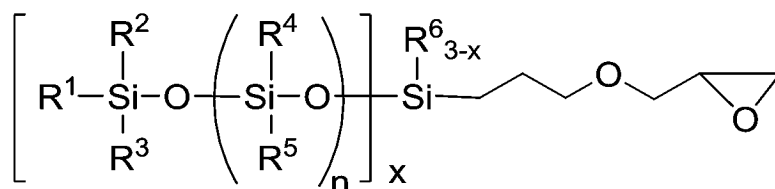
本發明的目的在於提供一種矽氧烷化合物及其製造方法、聚合體、共聚體及眼科設備，所述矽氧烷化合物為具有聚矽氧烷結構的聚合性單體，且具有作為眼科用設備而有益的純度與高透氧性以及與其他聚合性單體的充分的相容性。本發明提供一種含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷的製造方法，所述製造方法中包括：使下述式(2)所表示的化合物與(甲基)丙烯酸反應，而獲得下述式(I)所表示的化合物的步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

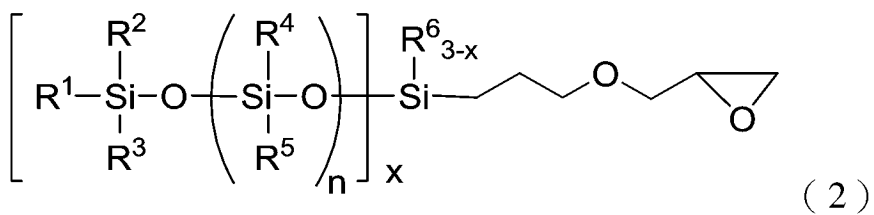
【特徵化學式】



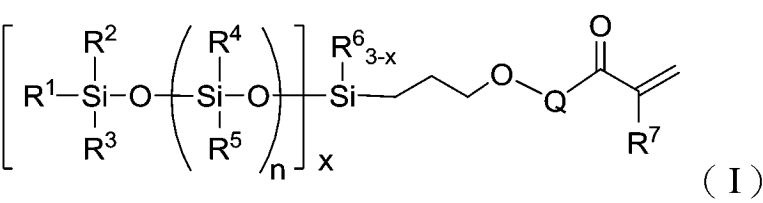
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種製造方法，其為含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷的製造方法，所述製造方法中包括：

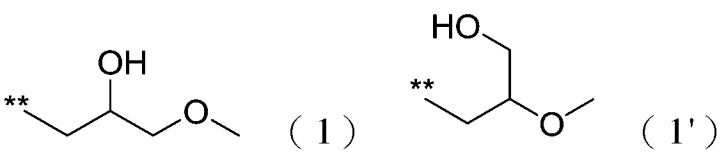
使下述式（2）所表示的化合物與(甲基)丙烯酸反應而獲得下述式（I）所表示的化合物的步驟，



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基， x 為 1~3 的整數， n 為 0~20 的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下；



式中，Q 為下述（1）或（1'）所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式（I）中的氧原子的鍵結部位，



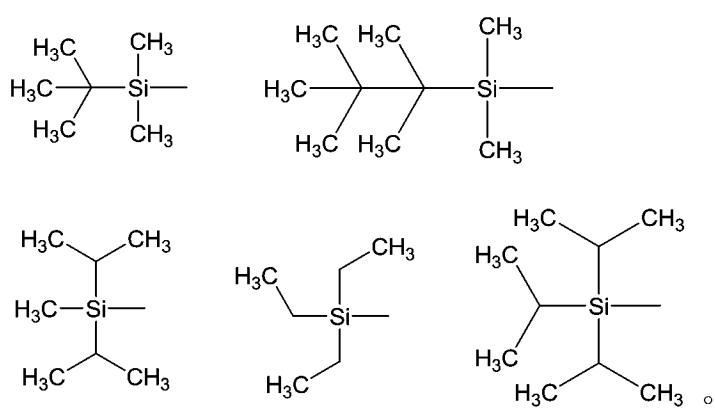
$\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 、n 及 x 如上所述， R^7 為氫原子或甲基。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的製造方法，其中，所述式（2）中， $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基所具有的所述立體參數的值的總計為-7.00 以下。

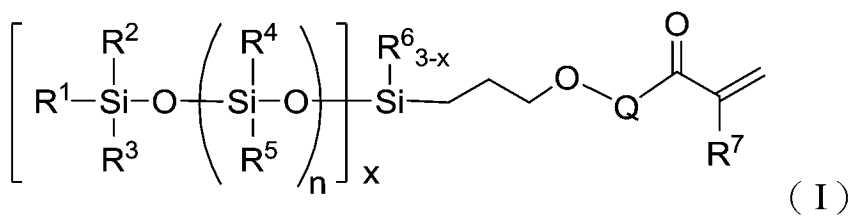
【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的製造方法，其中，於(甲基)丙烯酸鈣金屬鹽的存在下進行所述式（2）的化合物與(甲基)丙烯酸的反應。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的製造方法，其中，所述式（I）及式（2）中， R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為選自異丙基、第三丁基及苯基中的基團。

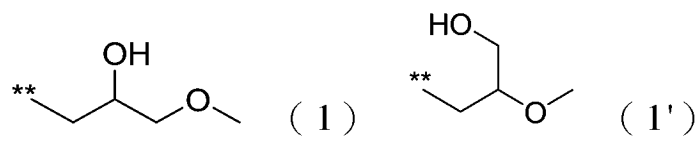
【第5項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的製造方法，其中，所述式（I）及式（2）中，所述 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基為下述中的任一者；



【第6項】 一種化合物，其為下述式（I）所表示的化合物



式中，Q 為下述（1）或（1'）所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式（I）中的氧原子的鍵結部位，



R¹~R³ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團，R⁴~R⁶ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基，R⁷ 為氫原子或甲基，x 為 1~3 的整數，n 為 0~20 的整數，於 R¹、R²

及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $R^1R^2R^3Si$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為 -5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為 -5.00 以下。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述的化合物，其中，式 (I) 中，具有各特定的一個 n 、 x 及 $R^1 \sim R^7$ 的一種於化合物的質量整體中構成超過 95 質量%，其中，可以是 Q 為所述 (1) 或 (1') 所表示的基團的結構異構物的混合。

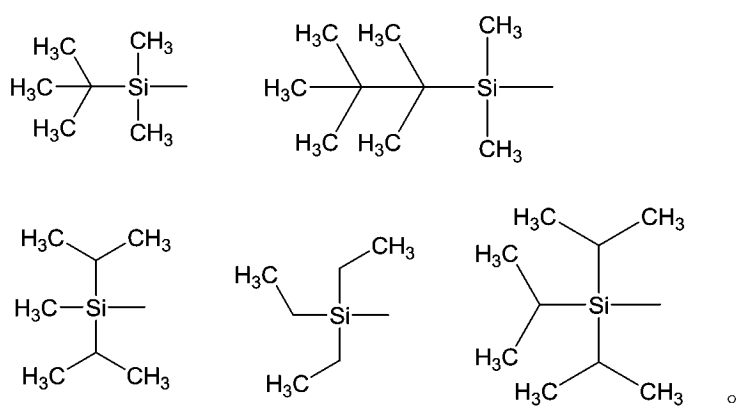
【第8項】 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述的化合物，其中，式 (I) 中， $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的所述立體參數的值的總計為 -7.00 以下。

【第9項】 如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項所述的化合物，其中， x 為 2 或 3， n 為 0~5 的整數。

【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述的化合物，其中， n 為 0。

【第11項】 如申請專利範圍第 6 項至第 10 項中任一項所述的化合物，其中，式 (I) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為選自異丙基、第三丁基及苯基中的基團。

【第12項】 如申請專利範圍第 6 項至第 10 項中任一項所述的化合物，其中，式 (I) 中，所述 $R^1R^2R^3Si$ -基為下述中的任一者；

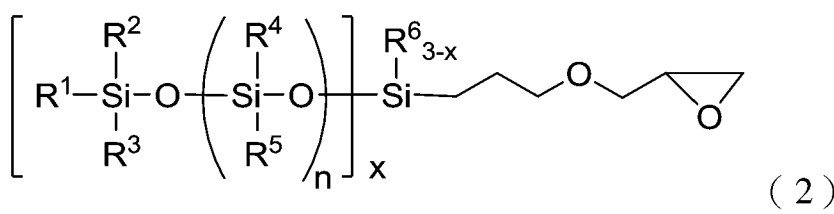


【第13項】 一種聚合體，其包含由如申請專利範圍第 6 項至第 12 項中任一項所述的化合物的(甲基)丙烯酸基的加成聚合導出的重複單元。

【第14項】 一種共聚體，其包含由如申請專利範圍第 6 項至第 12 項中任一項所述的化合物的(甲基)丙烯酸基、及具有與其有聚合性的基團的其他化合物的聚合導出的重複單元。

【第15項】 一種眼科設備，其包含如申請專利範圍第 14 項所述的共聚體。

【第16項】 一種化合物，其為下述式（2）所表示的化合物

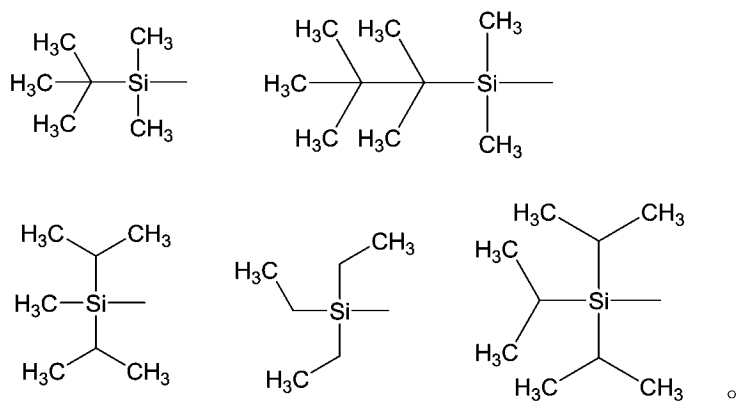


式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基，

x 為 1~3 的整數，n 為 0~20 的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $R^1R^2R^3Si$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下。

【第17項】 如申請專利範圍第 16 項所述的化合物，其中，式（2）中， $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的所述立體參數的值的總計具有-7.00 以下。

【第18項】 如申請專利範圍第 16 項或第 17 項所述的化合物，其中，式（2）中，所述 $R^1R^2R^3Si$ -基為下述中的任一者；



【發明說明書】

【中文發明名稱】矽氧烷化合物及其製造方法、聚合體、共聚體及眼科設備

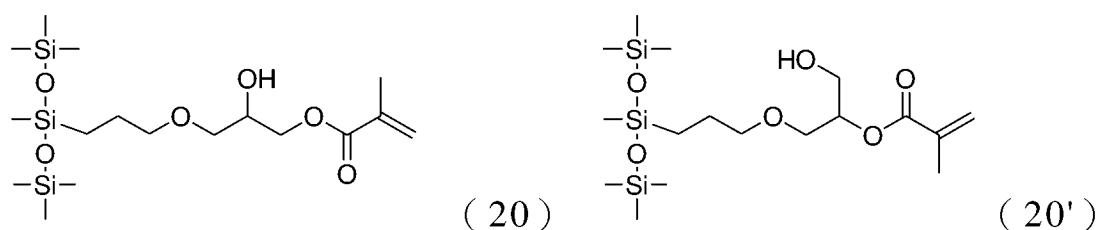
【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種適於醫療用設備（device）製造的、濕潤性優異的聚矽氧烷單體及其製造方法。詳細而言，是有關於一種與(甲基)丙烯酸系單體等其他聚合性單體的相容性優異、且藉由（共）聚合而提供一種透明性優異的、適合應用於包含眼科用設備等在內的醫療用設備的聚合體的化合物、以及以高純度製造該化合物的方法。

【先前技術】

【0002】 作為眼科用設備的製造用單體，已知有各種矽氧烷化合物。例如，專利文獻 1、專利文獻 2 及專利文獻 3 中記載有下述式（20）、式（20'）所表示的具有甘油甲基丙烯酸酯（glycerol methacrylate）的矽氧烷化合物：甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油甲基丙烯酸酯（methyl bis(trimethylsiloxy)silyl propyl glycerol methacrylate，SiGMA）。

[化1]



該SiGMA被廣泛用作軟性隱形眼鏡（soft contact lens）用單體。SiGMA為藉由甲基丙烯酸與環氧改質矽氧烷化合物的加成反應而形成的單體，且由於分子內具有羥基，因此表現出良好的親水性。因此，具有與作為親水性單體的甲基丙烯酸2-羥基乙酯、N,N-二甲基丙烯醯胺或N-乙基-2-吡咯啉酮的相容性優異的優點。然而，SiGMA雖是藉由羧酸與環氧改質矽氧烷化合物的加成反應而製造，但存在如下問題：無法避免源於所生成的羥基的副反應或者羧酸與矽氧烷部分的副反應，另外，亦副產生分子內具有兩個羥基的化合物，從而目標矽氧烷化合物的純度下降。

【0003】 專利文獻 4 中記載有一種利用矽膠管柱（silica gel column）對具有甘油甲基丙烯酸酯的矽氧烷化合物進行精製的方法。然而，藉由矽膠管柱精製而實現的純度的提高是有限的，另外，難以於工業上獲得。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 54-55455 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 56-22325 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-182724 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2006-169140 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

如所述般，已知具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物適於製造眼科用設備等，且具有高透氧性，以及具有與親水性單體的相容性，但謀求一種以高純度且簡便地製造該具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物的方法。進而，將 **SiGMA** 作為單體而獲得的（共）聚合體由於分子內存在有多個的羥基於分子內形成氫鍵，因此亦存在溶解性或透明性受損的問題，亦要求開發一種提供溶解性優異且透明的聚合體的矽氧烷化合物。

【0006】 本發明的目的在於提供一種以高純度製造具有甘油(甲基)丙烯酸酯的聚矽氧烷化合物的方法。進而，目的在於提供一種具有作為眼科用設備而有益的純度、高透氧性、以及與其他聚合性單體的充分的相容性的矽氧烷化合物。

[解決課題之手段]

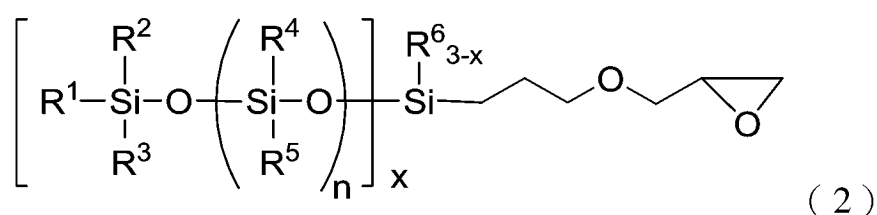
【0007】 本發明者為了解決所述課題而進行了努力研究，結果發現，於聚矽氧烷的矽原子上具有大體積的取代基的環氧改質矽氧烷化合物與羧酸的加成反應中，源於所生成的羥基的副反應或者羧酸與矽氧烷部分的副反應得到抑制，從而能夠以高純度獲得具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。進而發現，藉由將末端具有大體積的取代基的含甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物用作單體，所獲得的（共）聚合體與將 **SiGMA** 作為單體而獲得的（共）

聚合體相比，於丙酮等溶媒中的溶解性優異，從而完成了本發明。

【0008】 即，本發明提供一種製造方法，其為含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷的製造方法，所述製造方法中包括：

使下述式(2)所表示的化合物

[化 2]

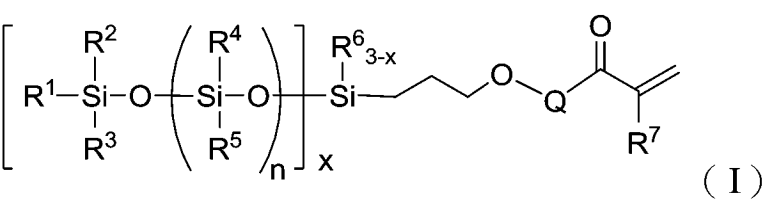


(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基， x 為 1~3 的整數， n 為 0~20 的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下)

與(甲基)丙烯酸反應，

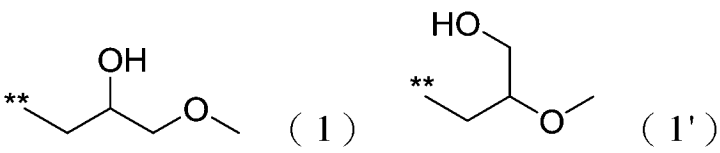
而獲得下述式(1)所表示的化合物的步驟。

[化 3]



（式中，Q 為下述（1）或（1'）所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式（I）中的氧原子的鍵結部位，

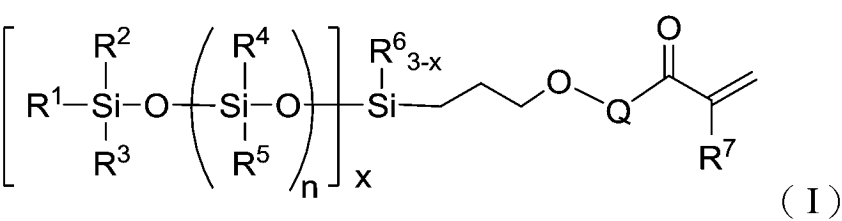
[化 4]



R¹~R⁶、n 及 x 如上所述，R⁷ 為氫原子或甲基）。

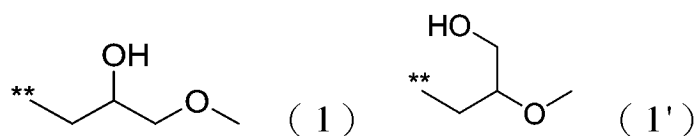
【0009】 進而，本發明提供一種下述式（I）所表示的化合物、及由該化合物而得的（共）聚合體、以及眼科設備。

[化 5]



（式中，Q 為下述（1）或（1'）所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式（I）中的氧原子的鍵結部位，

[化 6]



$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基， R^7 為氫原子或甲基， x 為 1~3 的整數， n 為 0~20 的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基所具有的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下)。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明的製造方法，能夠以高純度製造具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。另外，本發明的化合物提供一種具有對於其他親水性單體而言的充分的相容性、且具有有益的透氧性的聚合體。因而，本發明的化合物及該化合物的製造方法適於眼科設備製造用途。

【圖式簡單說明】 無

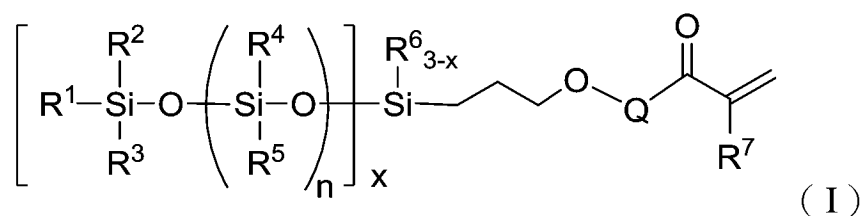
【實施方式】

【0011】 本發明的製造方法的特徵在於，將聚矽氧烷的矽原子上具有大體積的取代基的環氧改質矽氧烷化合物作為原料，並與甲

基丙烯酸或丙烯酸進行加成反應。即，特徵在於，於所述式（2）所表示的化合物中，末端三有機矽烷基（ $R^1R^2R^3Si-$ ）具有大體積的立體結構。藉由末端三有機矽烷基具有大體積的立體結構，可抑制於與(甲基)丙烯酸的反应中副產生的羟基的反应性，並以高純度獲得所述式（I）所表示的矽氧烷化合物。進而，由末端具有大體積的立體結構的所述式（I）的化合物而得的（共）聚合體藉由大體積的基團的影響而抑制羟基的分子內氫鍵結性，且所獲得的（共）聚合體可具有對於丙酮等而言的良好的相容性。

【0012】 即，本發明提供一種由下述式（I）表示、且特徵在於末端具有大體積的立體結構的化合物。

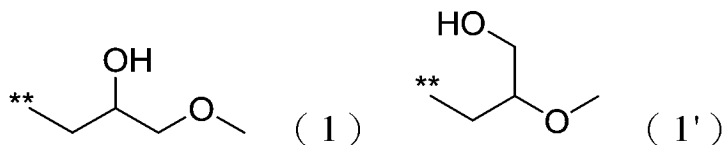
[化 7]



所述式（I）中，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的羟基的情況下， $R^1R^2R^3Si-$ 基所具有的表示矽原子上所鍵結的未經取代的羟基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的羟基的情況下，將該羟基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下。

【0013】 所述式 (I) 中，Q 為下述 (1) 或 (1') 所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式 (I) 中的氧原子的鍵結部位。

[化 8]



具有所述式 (1) 的化合物與具有所述式 (1') 的化合物為結構異構物。藉由本發明的製造方法而獲得的化合物 (I) 可為該些結構異構物的混合。

【0014】 R^1 、 R^2 及 R^3 彼此獨立地為未經取代的碳數 1~10、較佳為碳數 1~7 的一價烴基、或者該些一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團。作為未經取代的一價烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等烷基；環戊基、及環己基等環烷基；苯基、及甲苯基等芳基；乙烯基、及烯丙基等烯基；苺基等芳烷基。該些基團的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部亦可經氯、及氟等鹵素原子取代。較佳為碳數 1~7 的烷基、苯基、及該些基團的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成的基團。 R^1 、 R^2 及 R^3 彼此獨立地選自所述之中，且以 $R^1R^2R^3Si$ -基滿足後述立體參數的方式組合即可。特別是 R^1 、 R^2 及 R^3 均較佳

為碳數 2~7 的烷基。於碳數多的情況下，立體阻礙性變大，另一方面，由於矽氧烷成分變少，因此有源於矽氧烷的特性下降之虞。

【0015】 以下對 $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的立體參數的值進行更詳細的說明。作為表示烴基（取代基， R ）的立體體積的指標，已知有塔夫特（Taft）的立體性參數。該參數為表示烴基（取代基）的立體體積（三維擴展）的參數。例如，非專利文獻 1：化學快報（Chemistry Letters），1263 頁-1266 頁，1992 年（1992 日本化學會（The Chemical Society of Japan））及非專利文獻 2：化學快報（Chemistry Letters），1807 頁-1810 頁，1993 年（1993 日本化學會（The Chemical Society of Japan））中記載有矽原子上所鍵結的烴基的 Taft 參數。

該參數由下述式（a）表示， $\log k_{rel}$ 為 89 mol% 的 1,4-二噁烷水溶液中的 25℃ 下的、有機氯矽烷（ $R^1R^2R^3SiCl$ ）相對於三甲基氯矽烷的水解速度的對數值。下述式中，「A」是指取代基 R 。

$$S(A) = \log k_{rel} \quad (a)$$

另外，已知該立體參數遵循以下的式（b）、式（c）、式（d）、式（e），對於具有各種取代基的矽原子能夠進行估計。

$$S(ACH_2) = 0.20S(A) - 0.57 \quad (b)$$

$$S(A^1A^2A^3C) = S(A^1CH_2) + 1.6S(A^2CH_2) + 4.0S(A^3CH_2) \quad (c)$$

$$S(AO) = 0.39S(A) - 0.34 \qquad (d)$$

$$S(A^1A^2A^3Si) = S(A^1) + 1.15S(A^2) + 1.35S(A^3) \qquad (e)$$

此處， $|S(A^1CH_2)|$ 大於 $|S(A^2CH_2)|$ ， $|S(A^2CH_2)|$ 大於 $|S(A^3CH_2)|$ 。

另外， $|S(A^1)|$ 大於 $|S(A^2)|$ ， $|S(A^2)|$ 大於 $|S(A^3)|$ 。該立體參數越小，表示該矽原子上的立體阻礙性越高。

【0016】 另外，非專利文獻 2 中記載有三烷基矽烷基的立體參數。例如，於 RMe_2Si 基中，當 R 為甲基、乙基、正丙基、正丁基、異丙基、第三丁基時，各個 RMe_2Si 基所具有的立體參數如下述表 1 所記載般。以下的數值是指，負值越大則體積越大，立體阻礙性越高。

[表 1]

RMe_2Si 基的取代基 R	立體參數
Me	0.00
Et	-0.57
n-Pr	-0.68
n-Bu	-0.71
i-Pr	-1.48
t-Bu	-3.76

【0017】 另外，例如當 $R^1R^2R^3Si$ 基為二(正丁基)甲基矽烷基、三(正丁基)矽烷基、三乙基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三(異丙基)矽烷基、或三(第三丁基)矽烷基時，各個 $R^1R^2R^3Si$ 基所具有的立體參數如下述表 2 所記載般。

[表 2]

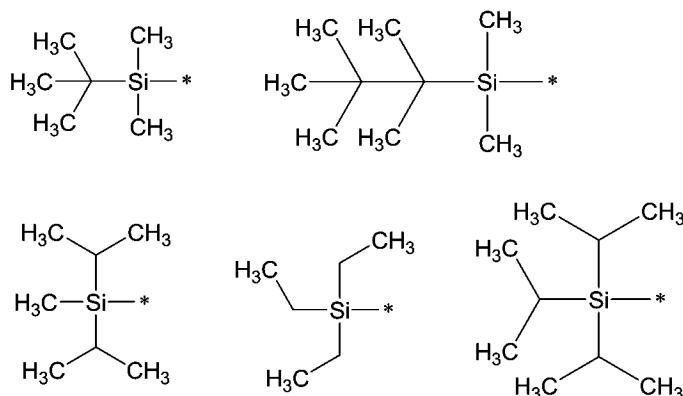
R ¹ R ² R ³ Si 基	立體參數
(n-Bu) ₂ MeSi	-1.53
(n-Bu) ₃ Si	-2.49
Et ₃ Si	-2.00
Ph ₂ MeSi	-1.83
(i-Pr) ₃ Si	-5.18
(t-Bu) ₃ Si	-13.16

【0018】 本發明藉由所述立體參數確定了有機矽烷基（R¹R²R³Si-）的立體結構。本發明中的所述式（2）及式（I）的化合物具有一個～三個 R¹R²R³Si-基，較佳為具有兩個或三個 R¹R²R³Si-基。特徵在於，該 R¹R²R³Si-基所具有的立體參數的值的總計為-5.00 以下，較佳為-7.00 以下。

【0019】 作為滿足所述立體參數的結構，較佳為以 R¹、R² 及 R³ 中的至少一個為選自異丙基、第三丁基、苯基中的基團為宜。另外亦較佳為，R¹、R² 及 R³ 全部為選自乙基、正丙基、異丙基及正丁基中的同一基團的結構。

【0020】 以下示出特佳的結構。下述式中，*標記所表示的部位與氧原子鍵結。

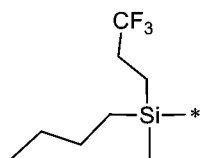
[化 9]



藉由具有 1 個～3 個該些基團，較佳為具有 2 個或 3 個該些基團， $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的立體參數的值的總計為-5.00 以下，較佳為成為-7.00 以下即可。

【0021】 如所述般，於本發明的化合物中，立體參數用於規定末端三有機矽烷基的立體體積。於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經鹵素原子取代的烴基的情況下，將該烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的總計值為-5.00 以下、較佳為-7.00 以下即可。所謂鹵素原子，為氯、氟、溴等。特佳為所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一個以上經取代為氟原子等鹵素原子而成的化合物。例如可列舉下述結構。下述式中，*標記所表示的部位與氧原子鍵結。

[化 10]



該情況下，將氟原子取代為氫原子時的立體參數滿足所述範圍即可。即，末端正丁基-甲基-3,3,3-三氟丙基矽烷基的立體參數與將 3,3,3-三氟丙基取代為丙基而成的正丁基-甲基-丙基矽烷基相同。

【0022】 所述式（2）及式（I）中， $R^4 \sim R^6$ 彼此獨立地為碳數 1～10 的一價烴基，較佳為甲基、乙基、丙基，進而佳為甲基。 R^7 為氫原子或甲基。

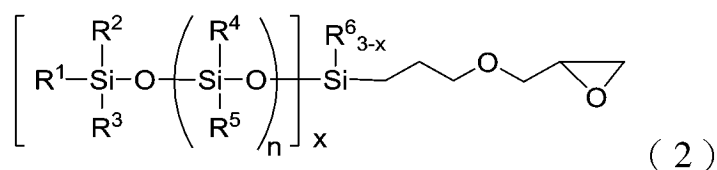
【0023】 所述式（2）及式（I）中， n 為 0～20 的整數。較佳為 0 或 1～10 的整數，進而佳為 0 或 1～5 的整數。當 n 超出所述上限值時，末端三有機矽烷基的立體體積所帶來的影響變小。特別是以 n 為 0 的化合物為宜。

【0024】 所述式（2）及式（I）中， x 為 1～3 的整數。較佳為 2 或 3。

【0025】 以下，對本發明的製造方法進一步進行詳細說明。

所述式（I）所表示的化合物是使下述式（2）所表示的化合物

[化 11]

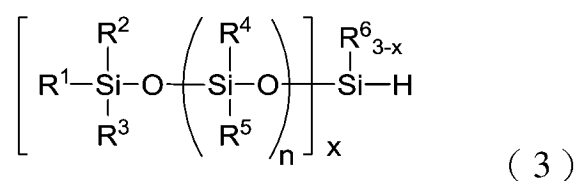


(式中， $R^1 \sim R^6$ 、 n 、及 x 如上所述)

與甲基丙烯酸或丙烯酸進行加成反應而獲得。

【0026】 另外，所述式(2)所表示的化合物可使下述式(3)所表示的化合物

[化 12]

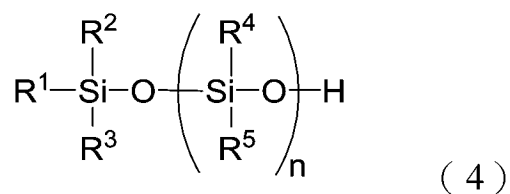


(式中， $R^1 \sim R^6$ 、 n 、及 x 如上所述)

與烯丙基縮水甘油醚進行反應而獲得。

【0027】 另外，所述式(3)所表示的化合物可使下述式(4)所表示的化合物或其金屬鹽

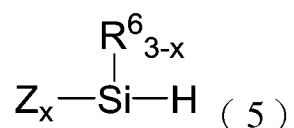
[化 13]



(式中， $R^1 \sim R^5$ 、及 n 如上所述)

與下述式(5)所表示的化合物進行反應而獲得。

[化 14]



(式中， R^6 及 x 如上所述， Z 為水解性基)

【0028】 所述(5)中， Z 為水解性基。作為水解性基，較佳為氟、氯、溴、及碘等鹵素原子、以及甲氧基、乙氧基等烷氧基，特佳為氯、及甲氧基、乙氧基。

【0029】 本發明的製造方法可依據先前公知的方法進行。例如，藉由將所述化合物(5)添加至相對於水解性基 Z 而為 1 莫耳當量以上的化合物(4)中並使其反應，從而獲得所述式(3)所表示的化合物。例如，若使第三丁基二甲基矽醇與二乙氧基甲基矽烷反應，則獲得雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷。另外，此時，亦副產生乙醇。繼而，向所獲得的化合物(3)中添加 1 莫耳當量以上的烯丙基縮水甘油醚，並進行加成反應，藉此獲得所述式(2)所表示的化合物。另外，此時，加成反應宜為於氫化矽烷化觸媒的存在下進行。繼而，向所獲得的化合物(2)中添加 1 莫耳當量以上的甲基丙烯酸或丙烯酸，並進行羧酸加成反應，藉此獲得所述式(1)所表示的化合物。另外，此時，羧酸加成反應亦可使用觸媒。典型而言，於約 0°C 至約 150°C 的溫度下進行該些反應。反應溫度並無特別限定，但較佳為不超過所使用的溶媒的沸點的程度的溫度。

【0030】 所述製造方法中，關於化合物(4)的添加量，典型而

言，以相對於化合物（5）的水解性基 Z 而成為 1 莫耳當量以上的量比進行。若少於下限，則水解性基殘存，故欠佳。另外，所述中雖無上限值，但就產率或經濟性等方面而言，較佳為以成為 1 莫耳當量～3 莫耳當量的量比進行。另外，亦可為化合物（4）的金屬鹽，作為金屬，並無特別限定，可例示鋰或鈉等鹼金屬、鎂或鈣等鹼土類金屬。例如，若為第三丁基二甲基矽醇的鋰鹽，則為第三丁基二甲基矽烷醇鋰（lithium t-butyl dimethyl silanolate）。

【0031】 典型而言，烯丙基縮水甘油醚的添加量為相對於化合物（3）而成為 1 莫耳當量以上的量比即可。若少於所述值，則氫化矽烷基殘存，故欠佳。另外，上限值並無限定，但較佳為成為 1 莫耳當量～3 莫耳當量的量比。若烯丙基縮水甘油醚的添加量多，則就產率或經濟性等方面而言欠佳。

【0032】 氫化矽烷化觸媒為先前公知的觸媒即可。例如適合為貴金屬觸媒、特別是由氯鉑酸衍生的鉑觸媒。特別是宜為利用碳酸氫鈉將氯鉑酸的氯離子完全中和而提高鉑觸媒的穩定性。觸媒的添加量為用以使所述加成反應進行的觸媒量即可。加成反應的溫度亦無特別限制，適當調整即可。特別是以 20℃～150℃、更佳為 50℃～120℃ 為宜。反應時間以例如 1 小時～12 小時、較佳為 3 小時～8 小時為宜。

【0033】 典型而言，甲基丙烯酸或丙烯酸的添加量為相對於化合物（2）而成為 1 莫耳當量以上的量比即可。若少於所述值，則環氧基殘存，故欠佳。另外，上限值雖無限制，但較佳為成為 1 莫

耳當量～5 莫耳當量的量比。若甲基丙烯酸或丙烯酸的添加量多，則就產率或經濟性等方面而言欠佳。

【0034】 羧酸加成反應中的觸媒為先前公知的環氧硬化觸媒即可。例如可列舉酸觸媒、鹼觸媒、有機金屬觸媒或胺觸媒等。作為酸觸媒，並無特別限定，例如可例示：鹽酸、硫酸、三氟化硼、三氯化硼、氯化鎂、溴化鎂、三氯化鋁、溴化鋁、氯化鋅、氯化錫(IV)、氯化鐵(III)、氟化銻(V)、氯化銻(V)、三氯化磷、五氯化磷、氧氯化磷、四氯化鈦、三氯化鈦、氯化鋯、四異丙氧基鈦。作為鹼觸媒，並無特別限定，例如可例示：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣等氫氧化金屬化合物或(甲基)丙烯酸鋰、(甲基)丙烯酸鈉、(甲基)丙烯酸鉀等中和鹽。作為有機金屬觸媒，並無特別限定，例如可例示：二乙酸亞錫 (stannous diacetate)、二辛酸亞錫、二油酸亞錫、二月桂酸亞錫、二丁基氧化錫、二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二丁基二氯化錫、二月桂酸二辛基錫等有機錫觸媒、或乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鐵、乙醯丙酮銅、乙醯丙酮鋅、乙醯丙酮鈹、乙醯丙酮鉻、乙醯丙酮鈷、乙醯丙酮鎳、乙醯丙酮錳、乙醯丙酮鉬、乙醯丙酮鈦、乙醯丙酮鈷、乙醯丙酮鈳、乙醯丙酮鋇等乙醯丙酮金屬鹽。作為胺觸媒，例如可列舉：五甲基二乙三胺、三乙胺、N-甲基嗎啉雙(2-二甲基胺基乙基)醚、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺、N,N,N'-三甲基胺基乙基-乙醇胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、N-甲基-N'N'-二甲基胺基乙基哌嗪、N,N-二甲基環己胺、二氮雜雙環十一烯、三乙二胺、四甲基六亞

甲基二胺、N-甲基咪唑、三甲基胺基乙基哌嗪、三丙胺、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、三苯基銨鹽等。觸媒的添加量為用於使所述加成反應進行的觸媒量即可。加成反應的溫度亦無特別限制，適當調整即可。特別是以 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 為宜。反應時間以例如 1 小時 $\sim$ 30 小時、較佳為 5 小時 $\sim$ 20 小時為宜。

【0035】 所述反應較佳為使用反應溶劑。所使用的溶劑並無特別限制，例如可較佳地使用己烷、庚烷等烴系溶劑、甲苯等芳香族系溶劑、四氫呋喃等醚系溶劑、甲乙酮、N,N-二甲基甲醯胺等酮系溶劑、乙酸乙酯等酯系溶劑等。

【0036】 反應結束後，依據先前公知的方法進行精製即可。例如，利用水對有機層進行清洗後，將溶媒去除，藉此可將生成物分離。另外，亦可使用減壓蒸餾或活性碳處理等。

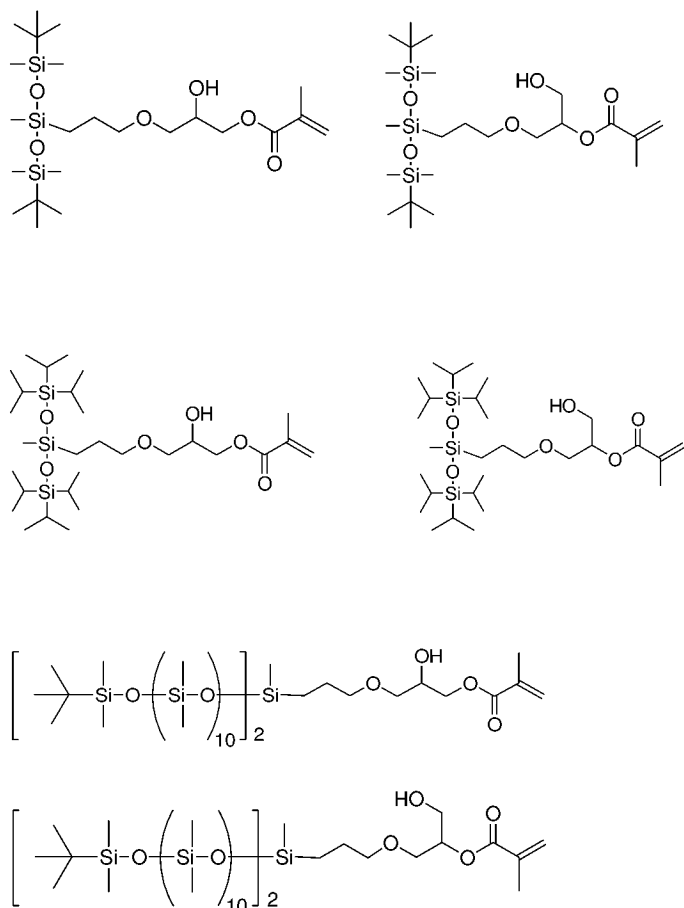
【0037】 作為本發明的製造方法的一例，向相對於水解性基 Z 而為 1.5 莫耳當量的化合物 (4) 中滴加化合物 (5)。此時，以內溫成為 30°C 以下的方式調節滴加速度。滴加後，於室溫下進行反應 1 小時左右，藉此，反應完成。反應完成後，利用水對有機層進行清洗，當清洗液的 pH 成為中性附近 ($\text{pH}=6\sim 8$) 時，將有機層取出。藉由將存在於有機層中的溶媒及未反應的原料減壓餾去，可獲得所述式 (3) 所表示的矽氧烷化合物。繼而，向矽氧烷化合物 (3) 中添加 1.2 莫耳當量的烯丙基縮水甘油醚，並使其升溫至內溫 80°C 。向其中添加以鉑換算計為 10 ppm 的氯鉑酸碳酸氫鈉中和物·乙基矽氧烷錯合物的甲苯溶液 (鉑含量 0.5 wt%)。於內溫 80

℃以上進行反應 3 小時左右，藉此，反應完成。反應完成後，將溶媒及未反應的原料減壓餾去，藉此可獲得所述式（2）所表示的化合物。繼而，向所獲得的化合物（2）中添加 4 莫耳當量的(甲基)丙烯酸、0.2 當量的(甲基)丙烯酸鈉，並使其升溫至內溫 100℃。於內溫 100℃以上進行反應 12 小時左右，藉此，反應完成。另外，此時，利用氣相層析（gas chromatography，GC）測定等來監視化合物（2），藉此可對反應的進行加以確認。反應完成後，向有機層中加入正己烷 100 質量份，利用 2 莫耳/L 的氫氧化鈉水溶液及水進行清洗，當清洗液的 pH 成為中性附近（pH=6~8）時，將有機層取出。藉由將存在於有機層中的溶媒及未反應的原料減壓餾去，可獲得所述式（I）所表示的矽氧烷化合物。

【0038】 根據本發明的製造方法，能夠以高純度獲得所述式（I）所表示的化合物。特別是較佳為式（I）中具有各特定的一個 n 、 x 、及 $R^1 \sim R^7$ 的一種於化合物的質量整體中構成超過 95 質量%、更佳為 97 質量%以上的化合物。其中，所謂該特定的一種，可以是 Q 由所述（1）或（1'）表示的結構異構物的混合。本發明中，具有特定結構的一種的含量是藉由氣相層析（以下設為「GC」）分析而求出。詳細的條件於後文中敘述。當具有所述特定的一個結構的一種於化合物的質量整體中未滿 95 質量%時，例如當於羥基所引起的副反應中生成的化合物等存在超過 5 質量%時，存在將該化合物與其他聚合性單體混合時產生渾濁且無法獲得透明的共聚體的情況或者彈性係數增大、從而欠佳的情況。

【0039】 作為所述式（I）所表示的化合物，例如可列舉以下的結構。但並不限定於下述結構。

[化 15]



【0040】 所述式（I）所表示的本發明的矽氧烷化合物可提供一種具有由該矽氧烷化合物的(甲基)丙烯酸基的加成聚合導出的重複單元的聚合體。本發明的矽氧烷化合物與具有(甲基)丙烯酸基等與所述矽氧烷化合物的(甲基)丙烯酸基進行聚合的基團的其他化合物（以下，稱作聚合性單體、或親水性單體）的相容性良好。因此，藉由與聚合性單體進行共聚，可提供一種無色透明的共聚

體。另外，亦能夠單獨地進行聚合。如所述般，本發明的化合物提供一種耐水解性優異的聚合體。於包含由本發明的矽氧烷化合物與其他聚合性（親水性）單體的聚合導出的重複單元的共聚體的製造中，關於本發明的矽氧烷化合物的調配比例，以相對於本發明的矽氧烷化合物與聚合性（親水性）單體的合計 100 質量份而本發明的矽氧烷化合物成為較佳為 50 質量份～90 質量份、更佳為 60 質量份～80 質量份的量為宜。

【0041】 作為聚合性單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇單烷基醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、2,3-二羥基(甲基)丙烯酸丙酯等丙烯酸系單體；N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-丙烯醯基嗎啉 (N-acryloyl morpholine)、N-甲基(甲基)丙烯醯胺等丙烯酸衍生物；其他不飽和脂肪族或芳香族化合物、例如巴豆酸、肉桂酸、乙烯基苯甲酸；以及具有(甲基)丙烯酸基等聚合性基的矽氧烷單體。該些聚合性單體可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0042】 本發明的化合物與所述其他聚合性單體的共聚藉由先前公知的方法進行即可。例如，可使用熱聚合起始劑或光聚合起始劑等已知的聚合起始劑來進行。作為該聚合起始劑，可列舉：2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、過氧化苯甲醯、第三丁基氫過氧化物 (tert-butyl

hydroperoxide)、氫過氧化異丙苯(cumene hydroperoxide)等。該些聚合起始劑可單獨使用或者混合兩種以上來使用。聚合起始劑的調配量以相對於聚合成分的合計 100 質量份而為 0.001 質量份～2 質量份、較佳為 0.01 質量份～1 質量份為宜。

【0043】 包含由本發明的化合物導出的重複單元的聚合體藉由具有大體積的基團而對分子內存在的羥基的分子內氫鍵結進行抑制。因而，所述聚合物與溶媒的親和性優異，且溶解性、透明性優異。

【0044】 包含由本發明的化合物導出的重複單元的聚合體的透氧性優異、且透明性優異。因而，適於製造眼科設備，例如隱形眼鏡、眼內透鏡(intraocular lens)、人工角膜。使用該聚合體的眼科設備的製造方法並無特別限制，依據先前公知的眼科設備的製造方法即可。例如，當成形為隱形眼鏡、眼內透鏡等透鏡的形狀時，可使用切削加工法或鑄模(模具)法等。

[實施例]

【0045】 以下，示出實施例及比較例，對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限於下述實施例。

【0046】 下述合成例、實施例、參考例及比較例中進行的分析方法如下。

a.氣相層析分析(GC)

i.裝置與參數

裝置：安捷倫(Agilent)製造的 GC 系統(GC system) 7890A

型。檢測器：氫火焰離子化檢測器（Flame Ionization Detector，FID）。管柱：J&W HP-5MS（0.25 mm*30 m*0.25 μ m）。載氣：氮。一定流量：1.0 mL/分鐘。樣品注入量：1.0 μ L。分裂比：50：1。注入口溫度：250°C。檢測器溫度：300°C。

ii.溫度程式

開始溫度：50°C。開始時間：2 分鐘。梯度：10°C/分鐘；結束時溫度：300°C（保持時間：10 分鐘）。

iii.樣品製備

利用丙酮將樣品溶液稀釋為 0.2 質量%，並放入至 GC 用小玻璃瓶（vial bottle）中。

【0047】 [合成例 1]

於安裝有戴氏冷凝器（Dimroth condenser）、溫度計、滴液漏斗的 1 L 的三口茄型燒瓶中添加第三丁基二甲基矽醇 370.0 g，以內溫不超過 30°C 的方式自滴液漏斗滴加二乙氧基甲基矽烷 200.0 g。滴加結束後，將反應液於室溫下攪拌 2 小時，利用氣相層析（GC）確認二乙氧基甲基矽烷的消失，並使反應結束。反應結束後，將有機層移至分液漏斗並利用自來水清洗 3 次。將有機層分離，並將溶媒及未反應的原料於內溫 50°C 下減壓餾去後，進行減壓蒸餾，藉此獲得雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷。產量 381.5 g。

【0048】 [合成例 2]

除了將第三丁基二甲基矽醇變更為二異丙基甲基矽醇以外，

重覆進行合成例 1，從而獲得雙(二異丙基甲基矽烷氧基)甲基矽烷。

【0049】 [合成例 3]

除了將第三丁基二甲基矽醇變更為三異丙基矽醇以外，重覆進行合成例 1，從而獲得雙(三異丙基矽烷氧基)甲基矽烷。

【0050】 [合成例 4]

除了將第三丁基二甲基矽醇變更為三乙基矽醇以外，重覆進行合成例 1，從而獲得雙(三乙基矽烷氧基)甲基矽烷。

【0051】 [合成例 5]

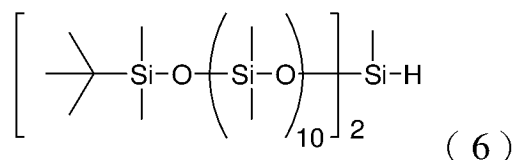
除了將第三丁基二甲基矽醇變更為三乙基矽醇，並將二乙氧基甲基矽烷變更為三乙氧基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得三(三乙基矽烷氧基)矽烷。

【0052】 [合成例 6]

於安裝有戴氏冷凝器、溫度計、滴液漏斗的 2 L 的三口茄型燒瓶中添加第三丁基二甲基矽醇 56.0 g、甲苯 56.0 g，自滴液漏斗滴加正丁基鋰己烷溶液 144.0 g。滴加結束後，將反應液於室溫下攪拌 1 小時，利用氣相層析 (GC) 確認起始物質的消失，並使反應結束。反應結束後添加六甲基環三矽氧烷 245.3 g、THF 537.6 g，於室溫下攪拌 5 小時，利用氣相層析 (GC) 確認六甲基環三矽氧烷的消失，並使反應結束。以內溫不超過 30℃ 的方式自滴液漏斗向反應後的溶液中滴加二乙氧基甲基矽烷 30.0 g。滴加結束後，將反應液於室溫下攪拌 2 小時，利用氣相層析 (GC) 確認二乙氧基甲基矽烷的消失，並使反應結束。反應結束後，將有機層移至分

液漏斗並利用自來水清洗 3 次。將有機層分離，並將溶媒及未反應的原料於內溫 50℃ 下減壓餾去，從而獲得以下的式 (6) 所表示的化合物。

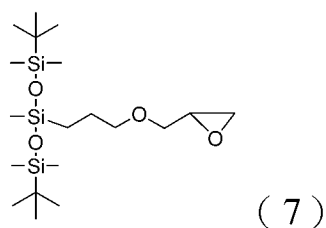
[化 16]



【0053】 [合成例 7]

於安裝有戴氏冷凝器、溫度計、滴液漏斗的 1 L 的三口茄型燒瓶中添加合成例 1 中所獲得的雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷 140.0 g、烯丙基縮水甘油醚 160.0 g，並將內溫升溫至 90℃。升溫後，添加氯鉑酸碳酸氫鈉中和物·乙基矽氧烷錯合物的甲苯溶液（鉑含量 0.5 wt%）1.0 g，將反應液於 100℃ 下攪拌 5 小時，利用氣相層析（GC）確認雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷的消失，並使反應結束。反應結束後，將未反應的原料於內溫 100℃ 下減壓餾去，從而獲得式 (7) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷。產量 178.5 g。末端矽氧烷所具有的立體參數的值的總計為-7.52。

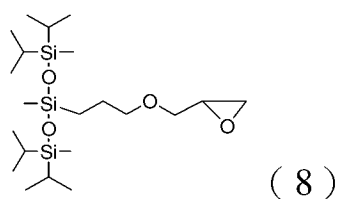
[化 17]



【0054】 [合成例 8]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 2 中所獲得的雙(二異丙基甲基矽烷氧基)甲基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (8) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(二異丙基甲基矽烷氧基)甲基矽烷。末端矽氧烷所具有的立體參數的值的總計為-6.36。

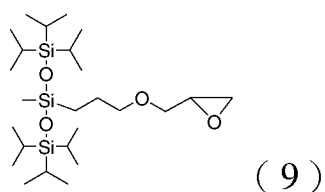
[化 18]



【0055】 [合成例 9]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 3 中所獲得的雙(三異丙基矽烷氧基)甲基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (9) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(三異丙基矽烷氧基)甲基矽烷。末端矽氧烷所具有的立體參數的值的總計為-10.36。

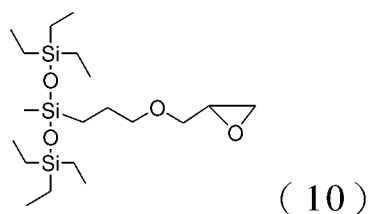
[化 19]



【0056】 [合成例 10]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 4 中所獲得的雙(三乙基矽烷氧基)甲基矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (10) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基雙(三乙基矽烷氧基)甲基矽烷。末端矽烷所具有的立體參數的值的總計為 -4.00。

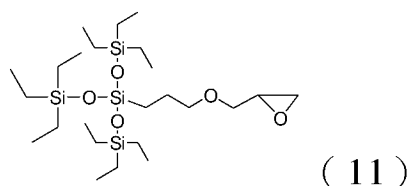
[化 20]



【0057】 [合成例 11]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 5 中所獲得的三(三乙基矽烷氧基)矽烷以外，重覆進行合成例 1，從而獲得式 (11) 所表示的 3-縮水甘油氧基丙基三(三乙基矽烷氧基)矽烷。末端矽烷所具有的立體參數的值的總計為 -6.00。

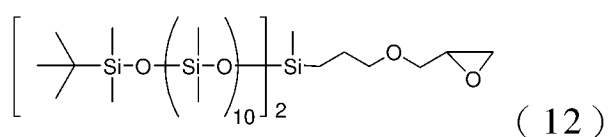
[化 21]



【0058】 [合成例 12]

除了將雙(第三丁基二甲基矽烷氧基)甲基矽烷變更為合成例 6 中所獲得的化合物 (6) 以外，重覆進行合成例 1，從而獲得以下的式 (12) 所表示的化合物。末端矽氧烷所具有的立體參數的值的總計為-7.52。

[化 1]

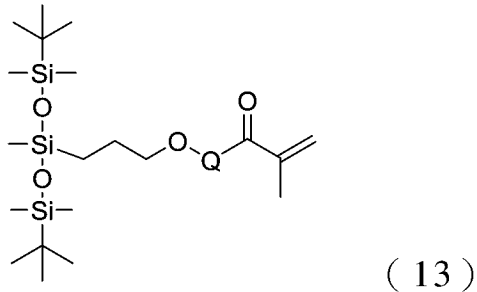


【0059】 [實施例 1]

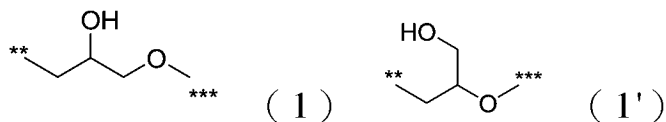
於安裝有戴氏冷凝器、溫度計的 300 mL 的三口茄型燒瓶中添加所述合成例 7 中所獲得的化合物 (7) 50.0 g、甲基丙烯酸 40.0 g、甲基丙烯酸鈉 4.0 g，並升溫至內溫 90℃。升溫後，於 90℃ 下將反應液攪拌 9 小時，利用氣相層析 (GC) 確認化合物 (7) 的消失，並使反應結束。反應結束後，添加正己烷 50.0 g，將有機層移至分液漏斗，利用 2 莫耳/L 氫氧化鈉水溶液 50.0 g 清洗 4 次，並利用水 50.0 g 清洗 2 次。將有機層分離，並將溶媒於內溫 70℃ 下減壓餾去。所獲得的生成物為由下述式 (13) 表示、且 Q 由下述

式（1）或式（1'）表示的化合物。產量 51.2 g。純度 97.4%。

[化 23]



[化 24]

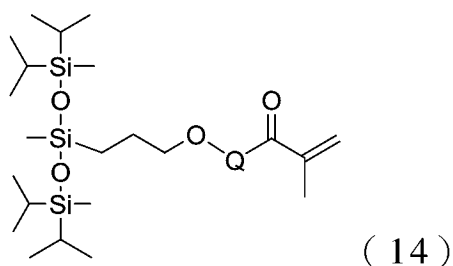


（所述之中，**所表示的部位為與氧原子的鍵結部位，***所表示的部位為與碳原子的鍵結部位）

【0060】 [實施例 2]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 8 中所獲得的環氧化合物（8）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（14）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 97.1%。

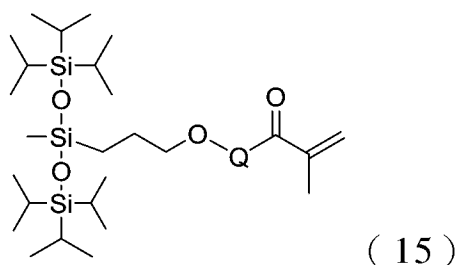
[化 25]



【0061】 [實施例 3]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 9 中所獲得的環氧化合物（9）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（15）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 98.4%。

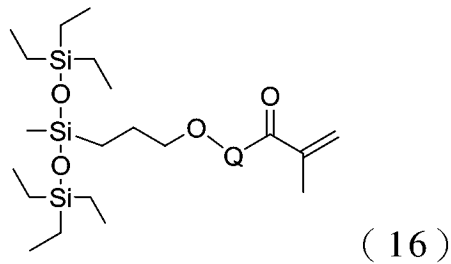
[化 26]



【0062】 [參考例 1]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 10 中所獲得的環氧化合物（10）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（16）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 91.8%。

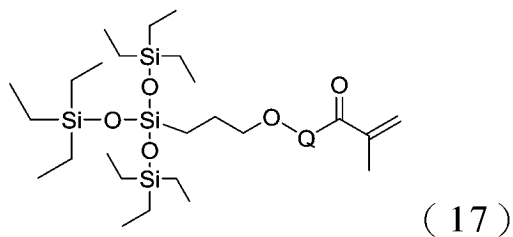
[化 2]



【0063】 [實施例 4]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 11 中所獲得的環氧化合物（11）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（17）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 95.7%。

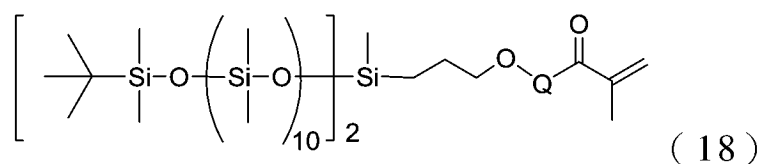
[化 28]



【0064】 [實施例 5]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為合成例 12 中所獲得的環氧化合物（12）、並將甲基丙烯酸調配量設為 10.0 g 以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（18）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 96.4%。

[化 29]

**【0065】 [實施例 6]**

實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸鈉變更為甲基丙烯酸鉀以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.2%。

【0066】 [實施例 7]

實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸鈉變更為四異丙氧基鈦以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.5%。

【0067】 [實施例 8]

實施例 1 中，除了未使用甲基丙烯酸鈉以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.2%。

【0068】 [實施例 9]

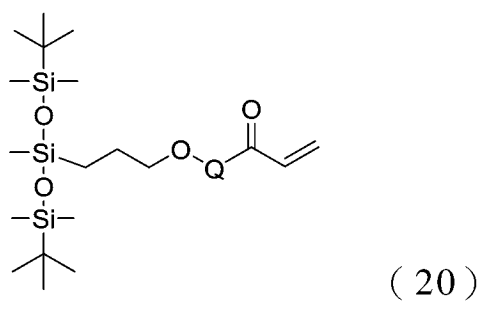
實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸的調配量設為 20.0 g 以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由所述式 (13) 表示、且 Q 由所述式 (1) 或式 (1') 表示的化合物。純度為 97.5%。

【0069】 [實施例 10]

實施例 1 中，除了將甲基丙烯酸變更為丙烯酸、並將甲基丙烯酸鈉變更為丙烯酸鈉以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲

得由下述式（20）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 97.5%。

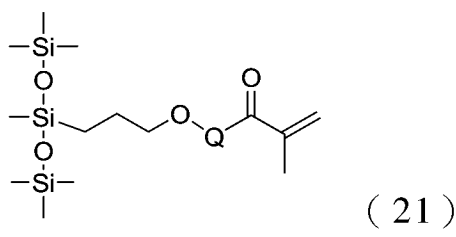
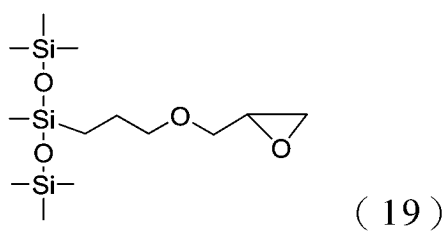
[化 30]



【0070】 [比較例 1]

實施例 1 中，除了將環氧化合物（7）變更為下述式（19）所表示的環氧化合物（末端矽氧烷的立體參數的值為 0）以外，重覆進行實施例 1 的步驟，從而獲得由下述式（21）表示、且 Q 由所述式（1）或式（1'）表示的化合物。純度為 82.1%。

[化 31]



【0071】 [表 3]

	矽氧烷化合物	觸媒	立體參數	純度 (%)
實施例 1	(13)	甲基丙烯酸鈉	-7.52	97.4
實施例 2	(14)	甲基丙烯酸鈉	-6.36	97.1
實施例 3	(15)	甲基丙烯酸鈉	-10.36	98.4
實施例 4	(17)	甲基丙烯酸鈉	-6.00	95.7
實施例 5	(18)	甲基丙烯酸鈉	-7.52	96.4
實施例 6	(13)	甲基丙烯酸鉀	-7.52	97.2
實施例 7	(13)	四異丙氧基鈦	-7.52	97.5
實施例 8	(13)	無	-7.52	97.2
實施例 9	(13)	甲基丙烯酸鈉	-7.52	97.3
實施例 10	(20)	丙烯酸鈉	-7.52	97.5
參考例 1	(16)	甲基丙烯酸鈉	-4.00	91.8
比較例 1	(21)	甲基丙烯酸鈉	0	82.1

【0072】 如表 3 所示，比較例 1 的製造方法中，原料環氧化合物中的末端 $R^1R^2R^3Si$ -基的立體參數的總計為 0，無法避免源於所生成的羥基的副反應或者羧酸與矽氧烷部分的副反應，從而所獲得的矽氧烷化合物的純度低。參考例 1 的製造方法中，原料環氧化合物中的末端 $R^1R^2R^3Si$ -基的立體參數的總計為-4.00，與比較例 1 相比，所獲得的矽氧烷化合物具有高純度，但未滿 95%，從而並不充分。相對於此，實施例 1～實施例 10 的製造方法中，原料環氧化合物中的末端 $R^1R^2R^3Si$ -基的立體參數的總計為-5.00 以下，所獲得的矽氧烷化合物具有超過 95%的高純度。另外，根據該本發明的製造方法，即便變更羧酸的種類或觸媒的種類，亦能夠以超過 95%的高純度獲得具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。進

而，本發明的製造方法不需要於工業上不利的精製方法便能夠簡便且以高純度獲得本發明的化合物。

【0073】 [實施例 11～實施例 15、參考例 2、比較例 2]

按照下述，製造所述中所獲得的矽氧烷化合物與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯（2-hydroxy ethyl methacrylate，HEMA）的共聚體，對該共聚體的丙酮溶解性進行評價。

於安裝有戴氏冷凝器、溫度計、氮氣導入管的 100 mL 的三口茄型燒瓶中添加實施例中所獲得的矽氧烷化合物 10.0 g、HEMA 10.0 g、2-丙醇 20.0 g、2,2'-偶氮二異丁腈 0.01 g，進行 5 分鐘氮氣鼓泡後，於氮氣環境下升溫至內溫 60℃。升溫後，於 60℃ 下將反應液攪拌 10 小時，使反應結束。反應結束後，將溶媒及未反應物於內溫 90℃ 下減壓餾去。向所獲得的各共聚物 5.0 g 中添加丙酮 5.0 g，並對其溶解性進行評價。將結果示於表 4 中。

【0074】 [表 4]

	矽氧烷化合物	立體參數	丙酮溶解性
實施例 11	(13)	-7.52	○
實施例 12	(14)	-6.36	○
實施例 13	(15)	-10.36	○
實施例 14	(17)	-6.00	○
實施例 15	(18)	-7.52	○
參考例 2	(16)	-4.00	○
比較例 2	(20)	0	×

○：均勻溶解（透明）、×：一部分溶解～不溶解（不透明）

【0075】 如表 4 所示，比較例的包含矽氧烷化合物（SiGMA）與 HEMA 的共聚物未溶解於丙酮中。相對於此，包含本發明的矽氧烷化合物的共聚物溶解於丙酮中，且溶解性優異。進而，由於本發明的化合物具有高純度，因此，藉由與其他聚合性單體進行共聚，可提供一種無色透明、且透氧性優異的硬化物。

[產業上之可利用性]

【0076】 根據本發明的製造方法，能夠以高純度獲得具有甘油(甲基)丙烯酸酯的矽氧烷化合物。另外，本發明的矽氧烷化合物與(甲基)丙烯酸系單體等其他聚合性單體的相容性優異，且藉由(共)聚合而提供一種適合應用於包含眼科用設備等在內的醫療用設備的聚合體。因而，本發明的矽氧烷化合物及製造方法對於製造隱形眼鏡材料、眼內透鏡材料、及人工角膜材料等眼科設備而言有用。

【符號說明】

【0077】 無

【發明摘要】

【中文發明名稱】矽氧烷化合物及其製造方法、聚合體、共聚體及眼科設備

【中文】

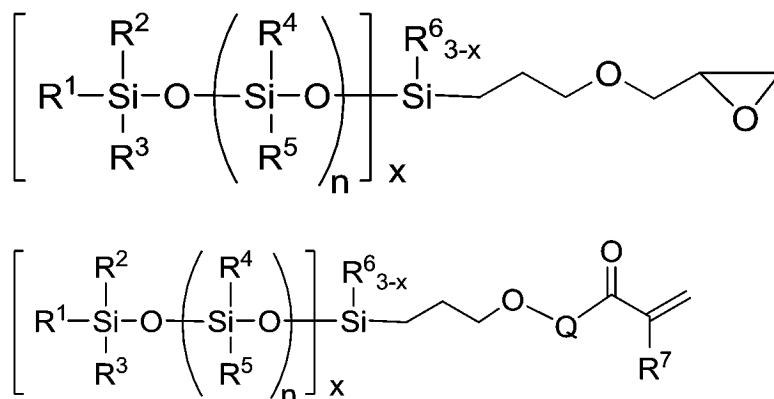
本發明的目的在於提供一種矽氧烷化合物及其製造方法、聚合體、共聚體及眼科設備，所述矽氧烷化合物為具有聚矽氧烷結構的聚合性單體，且具有作為眼科用設備而有益的純度與高透氧性以及與其他聚合性單體的充分的相容性。本發明提供一種含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷的製造方法，所述製造方法中包括：使下述式(2)所表示的化合物與(甲基)丙烯酸反應，而獲得下述式(I)所表示的化合物的步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

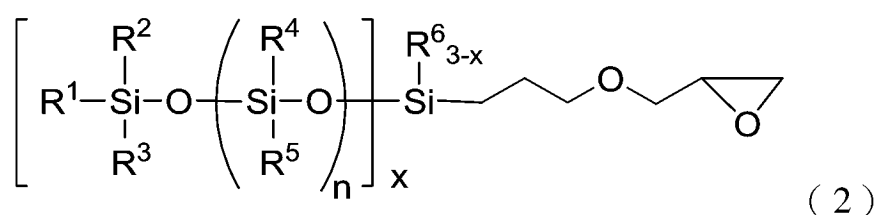
【特徵化學式】



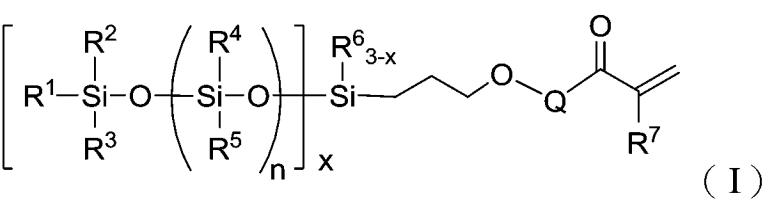
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種矽氧烷化合物的製造方法，其為含(甲基)丙烯酸基的矽氧烷的製造方法，所述製造方法中包括：

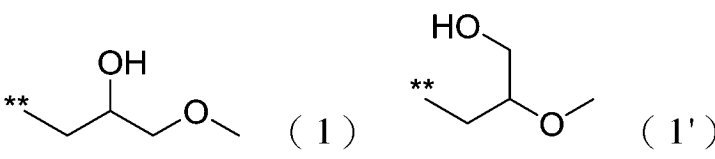
使下述式(2)所表示的化合物與(甲基)丙烯酸反應而獲得下述式(I)所表示的化合物的步驟，



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 彼此獨立地為碳數1~10的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 彼此獨立地為碳數1~10的一價烴基， x 為1~3的整數， n 為0~20的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00以下；



式中，Q 為下述（1）或（1'）所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式（I）中的氧原子的鍵結部位，



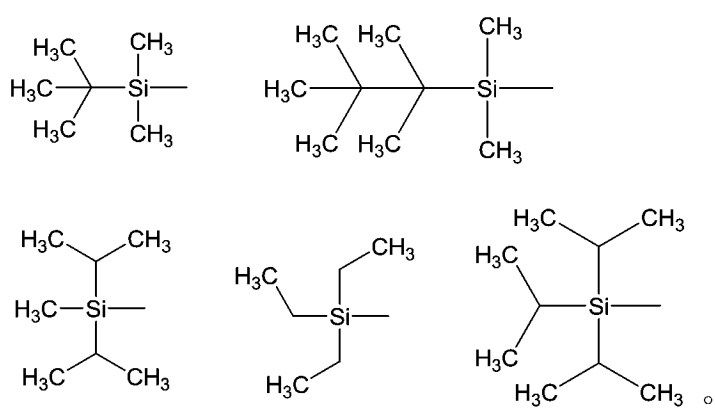
$\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 、 n 及 x 如上所述， R^7 為氫原子或甲基。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的矽氧烷化合物的製造方法，其中，所述式（2）中， $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基所具有的所述立體參數的值的總計為-7.00 以下。

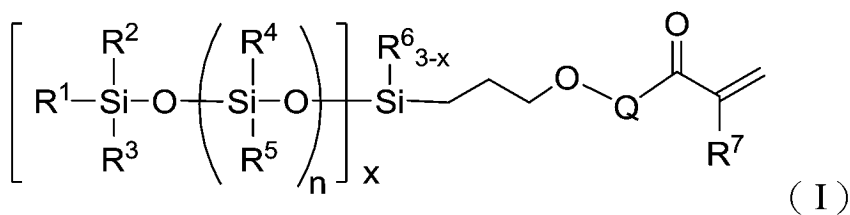
【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的矽氧烷化合物的製造方法，其中，於(甲基)丙烯酸鈣金屬鹽的存在下進行所述式（2）的化合物與(甲基)丙烯酸的反應。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的矽氧烷化合物的製造方法，其中，所述式（I）及式（2）中， R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為選自異丙基、第三丁基及苯基中的基團。

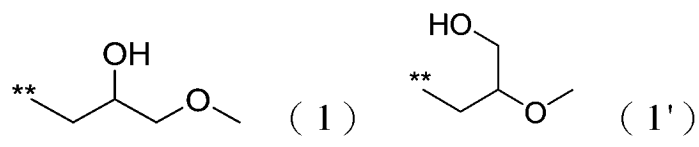
【第5項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的矽氧烷化合物的製造方法，其中，所述式（I）及式（2）中，所述 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}$ -基為下述中的任一者；



【第6項】 一種矽氧烷化合物，其為下述式（I）所表示的化合物



式中，Q 為下述（1）或（1'）所表示的二價基，各式中**所表示的部位為與所述式（I）中的氧原子的鍵結部位，



R¹～R³ 彼此獨立地為碳數 1～10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團，R⁴～R⁶ 彼此獨立地為碳數 1～10 的一價烴基，R⁷ 為氫原子或甲基，x 為 1～3 的整數，n 為 0～20 的整數，於 R¹、R²

及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $R^1R^2R^3Si$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為 -5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為 -5.00 以下。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述的矽氧烷化合物，其中，式 (I) 中，具有各特定的一個 n 、 x 及 $R^1 \sim R^7$ 的一種於化合物的質量整體中構成超過 95 質量%，其中，可以是 Q 為所述 (1) 或 (1') 所表示的基團的結構異構物的混合。

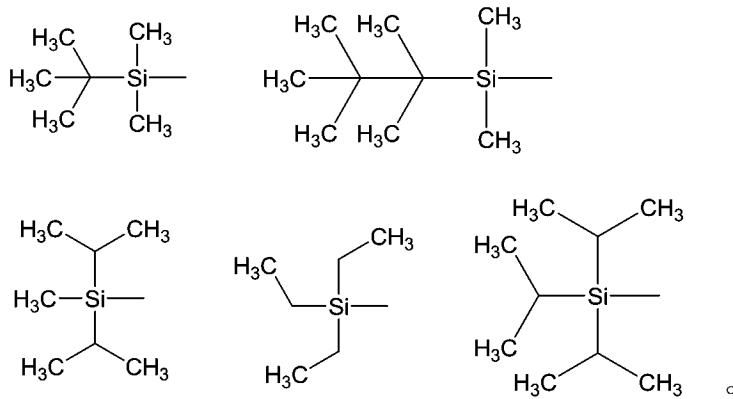
【第8項】 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述的矽氧烷化合物，其中，式 (I) 中， $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的所述立體參數的值的總計為 -7.00 以下。

【第9項】 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述的矽氧烷化合物，其中， x 為 2 或 3， n 為 0~5 的整數。

【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述的矽氧烷化合物，其中， n 為 0。

【第11項】 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述的矽氧烷化合物，其中，式 (I) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為選自異丙基、第三丁基及苯基中的基團。

【第12項】 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述的矽氧烷化合物，其中，式 (I) 中，所述 $R^1R^2R^3Si$ -基為下述中的任一者；

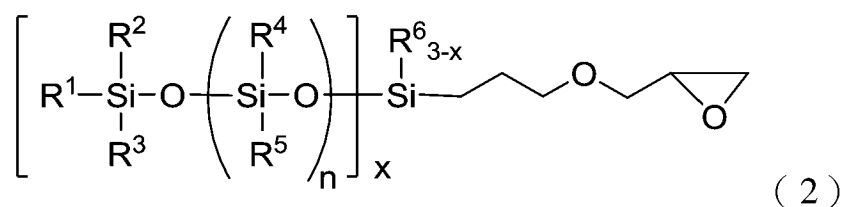


【第13項】 一種聚合體，其包含由如申請專利範圍第 6 項至第 12 項中任一項所述的化合物的(甲基)丙烯酸基的加成聚合導出的重複單元。

【第14項】一種共聚體，其包含由如申請專利範圍第6項至第12項中任一項所述的化合物的(甲基)丙烯酸基、及具有與其有聚合性的基團的其他化合物的聚合導出的重複單元。

【第15項】 一種眼科設備，其包含如申請專利範圍第 14 項所述的共聚體。

【第16項】一種矽氧烷化合物，其為下述式（2）所表示的化合物



式中， $R^1 \sim R^3$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基、或者所述一價烴基的碳原子上所鍵結的氫原子的一部分或全部經鹵素原子取代而成的基團， $R^4 \sim R^6$ 彼此獨立地為碳數 1~10 的一價烴基，

x 為 1~3 的整數，n 為 0~20 的整數，於 R^1 、 R^2 及 R^3 全部為未經取代的烴基的情況下， $R^1R^2R^3Si$ -基的表示矽原子上所鍵結的未經取代的烴基的立體體積的立體參數的值的總計為-5.00 以下，於 R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個為經取代的烴基的情況下，將所述烴基的碳原子上所鍵結的鹵素原子取代為氫原子時的所述立體參數的值的總計為-5.00 以下。

【第17項】 如申請專利範圍第 16 項所述的矽氧烷化合物，其中，式(2)中， $R^1R^2R^3Si$ -基所具有的所述立體參數的值的總計具有-7.00 以下。

【第18項】 如申請專利範圍第 16 項或第 17 項所述的矽氧烷化合物，其中，式(2)中，所述 $R^1R^2R^3Si$ -基為下述中的任一者；

