

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96 1 36 4 8 9

※ 申請日期： 96. 9. 28

※IPC 分類：C 7 F 7/08 (2006.01)

G 0 2 C 7/04 (2006.01)

C 0 8 F 8/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備抗水解聚矽氧化合物之方法

PROCESS FOR PRODUCING HYDROLYSIS-RESISTANT SILICONE
COMPOUNDS

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 美商嬌生護眼產品公司
JOHNSON & JOHNSON VISION CARE, INC.
2. 日商東麗股份有限公司
TORAY INDUSTRIES, INC.

代表人：(中文/英文)

1. 凱倫 A 哈汀
HARDING, KAREN A.
2. 田中 千秋
TANAKA, CHIAKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國佛羅里達州傑克森維爾市山特里恩公園大道 7500 號 100 室
7500 CENTURION PARKWAY, SUITE 100, JACKSONVILLE,
FLORIDA 32256, U.S.A.
2. 日本國東京都中央區日本橋室町 2 丁目 1 番 1 號
1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME, CHUO-KU, TOKYO
103-8666, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 藤澤 和彦
FUJISAWA, KAZUHIKO
2. 中村 正孝
NAKAMURA, MASATAKA
3. 橫田 滿
YOKOTA, MITSURU

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年09月29日；60/848,192

2. 美國；2006年11月20日；11/561,525

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

在一態樣中，本發明係關於抗水解聚矽氧化合物。詳言之，本發明揭示位阻抗水解聚矽氧化合物及純度改良之抗水解聚矽氧化合物。亦揭示製備抗水解聚矽氧化合物之方法；所揭示之方法之產物；包含所揭示之化合物及所揭示之方法之產物的組合物及聚合物；及包含所揭示之組合物、所揭示之聚合物、所揭示之化合物及所揭示之方法之產物的眼用鏡片，例如隱形眼鏡、人工晶狀體、人工角膜及眼鏡片。本摘要係意欲作為用於在特定技術中搜尋的掃描工具，而非意欲限制本發明。

六、英文發明摘要：

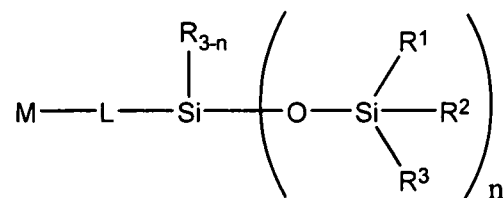
In one aspect, the invention relates to hydrolysis-resistant silicone compounds. In particular, disclosed are sterically hindered hydrolysis-resistant silicone compounds and improved purity hydrolysis-resistant silicone compounds. Also disclosed are processes for making hydrolysis-resistant silicone compounds; the products of the disclosed processes; compositions and polymers comprising the disclosed compounds and products of the disclosed processes; and ophthalmic lenses, for example contact lenses, intraocular lenses, artificial cornea, and spectacle lenses, comprising the disclosed compositions, disclosed polymers, disclosed compounds, and products of the disclosed processes. This abstract is intended as a scanning tool for purposes of searching in the particular art and is not intended to be limiting of the present invention.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【先前技術】

具有含矽基團之單體作為用於製備眼用鏡片之單體係已知的。舉例而言，甲基丙烯酸3-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙酯被廣泛地用作用於製備眼用鏡片之單體。藉由使甲基丙烯酸3-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙酯與為親水性單體之N,N-二甲基丙烯醯胺共聚合而獲得之聚合物具有有利特徵，其為透明的且具有高透氧性。然而，若將諸如甲基丙烯酸之羧酸用作共聚合組份以獲得較高水分含量，則聚矽氧組份會逐漸水解，為此當隱形眼鏡長期保存時隱形眼鏡之物理特性可能退化。

為解決此問題以抑制水解，藉由使三乙基氯矽烷與甲基丙烯酸3-三甲氧基矽烷基丙酯反應製備美國專利第3,377,371號中所描述之甲基丙烯酸3-[參(三乙基矽烷氧基)矽烷基]丙酯。結果，產生大量副產物六乙基二矽氧烷，且獲得具有低至百分之幾之產率的所需聚矽氧化合物，其可為有問題的。

因此，製備含矽材料之習知方法通常未能提供令人滿意之產率及純度同時保持有利之透明度及透氧性。因此，仍需要能克服該等缺陷且有效地提供抗水解含矽材料之方法及組合物。

【發明內容】

如本文中所體現及廣泛描述，本發明在一態樣中係關於抗水解聚矽氧化合物。

揭示位阻抗水解聚矽氧化合物。舉例而言，該等化合物可具有位阻末端矽基團。

亦揭示純度改良之抗水解聚矽氧化合物。舉例而言，可提供具有較少二矽氧烷副產物之化合物。

亦揭示製備抗水解聚矽氧化合物之方法。在另一態樣中，本發明係關於使烷氧矽烷基化合物與一或多種矽烷基鹵化物化合物反應。在另一態樣中，本發明係關於使矽烷基鹵化物與矽烷醇反應。

亦揭示所揭示之方法之產物。

亦揭示包含所揭示之化合物及所揭示之方法之產物的組合物及聚合物。

亦揭示包含所揭示之組合物、所揭示之聚合物、所揭示之化合物及所揭示之方法之產物的眼用鏡片，例如隱形眼鏡、人工晶狀體、人工角膜及眼鏡片。

本發明之其他優點將在某種程度上於隨後描述中加以闡述，且根據該描述在某種程度上將為顯而易見的，或可藉由實施本發明而瞭解。本發明之優點將藉助於隨附申請專利範圍中所特別指出之要素及組合來實現且達成。應瞭解前面概述及以下[實施方式]僅為例示性及說明性的，而並非限制如所主張之本發明。

【實施方式】

參考以下本發明之態樣之[實施方式]及其中所包括之實例可更容易地理解本發明。

在揭示且描述本發明之化合物、組合物、物品、設備

及/或方法之前，應瞭解除非另作說明，否則其並不限於特定合成方法，或除非另作說明，否則其並不限於特定試劑，因而當然可發生變化。亦應瞭解本文中使用的術語僅為描述特定實施例之目的而並非意欲具有限制性。儘管任何類似或等效於彼等本文中所述之方法及材料的方法及材料可用於本發明之實施或測試，但現描述實施例方法及材料。

本文中所提及之所有公開案係以引用的方式併入本文中，以揭示且描述該等方法及/或材料，就此而言該等公開案被引用。僅僅提供本文中所討論之公開案在本申請案申請日期之前的揭示內容。本文在任何方面皆不應理解為承認本發明無權早於根據先前發明之該公開案之日期。此外，本文中所提供之公開案日期可能不同於實際公開日期，其可能需要獨立地證實。

A. 定義

除非上下文中另外明確規定，否則如本說明書及隨附申請專利範圍中所使用之單數形式"一"及"該"包括複數指示物。因此，例如提及"組份"、"聚合物"或"殘基"包括兩種或兩種以上該等組份、聚合物或殘基及其類似物之混合物。

範圍在本文中可被表述為自"約"一特定值且/或至"約"另一特定值。當表述該範圍時，另一實施例包括自該一特定值且/或至該另一特定值。類似地，當值藉由使用先前之"約"被表示為近似值時，應瞭解該特定值形成另一實施

例。此外應瞭解該等範圍中之每一者之端點既與另一端點顯著相關，又顯著獨立於另一端點。亦應瞭解存在大量本文中所揭示之值，且每一值亦在本文中揭示為除該特定值本身之外之"約"該值。舉例而言，若揭示值"10"，則亦揭示"約10"。亦應瞭解亦揭示介於兩個特定單元之間的每一單元。舉例而言，若揭示10與15，則亦揭示11、12、13及14。

如本說明書及結尾申請專利範圍中所用的化學物質之殘基係指為化學物質在特定反應流程中所得產物或後續調配物或化學產物之部分，而不管該部分是否實際上由該化學物質獲得。因此，聚酯中之乙二醇殘基係指該聚酯中之一或多個 $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ 單元，而不管乙二醇是否係用以製備該聚酯。類似地，聚酯中之癸二酸殘基係指該聚酯中之一或多個 $\text{-CO(CH}_2)_8\text{CO-}$ 部分，而不管該殘基是否係藉由使癸二酸或其酯反應獲得該聚酯來獲得。

如本文中所用之術語"視情況"或"視情況地"意謂隨後所述之事件或情形可能發生或可能不發生，且該描述包括該事件或情形發生之情況及該事件或情形不發生之情況。

如本文中所用之術語"共聚物"係指由兩個或兩個以上不同重複單元(單體殘基)形成之聚合物。舉例而言(但不限於)，共聚物可為交替共聚物、無規共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物。

預期如本文中所用之術語"經取代"包括有機化合物之所有可允許的取代基。在一廣泛態樣中，可允許取代基包括

有機化合物之非環狀及環狀、支鏈及無支鏈、碳環及雜環以及芳族及非芳族取代基。例示性取代基包括(例如)如下所述之彼等取代基。對於適當有機化合物而言可允許取代基可為一或多個且可為相同或不同的取代基。為本揭示案之目的起見，諸如氮之雜原子可具有氮取代基及/或本文中所描述之有機化合物之任何可允許取代基，該等取代基滿足雜原子之價數。本揭示案並不意欲以任何方式受限於有機化合物之可允許取代基。又，術語"取代"或"經取代"包括隱含限制條件：該取代係與經取代之原子及取代基之允許價數相符，且該取代產生穩定化合物，例如並不自發地經歷諸如藉由重排、環化、消去等轉化之化合物。

在定義各種術語時，" A^1 "、" A^2 "、" A^3 "及" A^4 "在本文中係作為通用符號用於表示各種特定取代基。該等符號可為任何取代基，不限於本文中所揭示之彼等取代基，且當其在一情況下被定義為特定取代基時，其可在另一情況下被定義為某些其他取代基。

如本文中所用之術語"烷基"為具有1至24個碳原子(例如1至12個碳原子或1至6個碳原子)之支鏈或無支鏈飽和烴基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十六基、二十基、二十四基及其類似基團。烷基亦可經取代或未經取代。烷基可經一或多個包括(但不限於)以下基團之基團取代：如本文所述之經取代或未經取代之烷

基、環烷基、烷氧基、胺基、醚、鹵素、羥基、硝基、矽烷基、磺基-側氧基或硫醇。"低碳烷基"為含有一至六個碳原子之烷基。

在整個說明書中，"烷基"一般係用以指未經取代之烷基與經取代之烷基；然而，經取代之烷基在本文中亦藉由指出烷基上之特定取代基而明確地提及。舉例而言，術語"鹵化烷基"明確係指經一或多個例如氟、氯、溴或碘之鹵素取代之烷基。術語"烷氧基烷基"明確係指經一或多個如下所述之烷氧基取代之烷基。術語"烷基胺基"明確係指經一或多個如下所述及其類似基團之胺基取代之烷基。當在一情況下使用"烷基"且在另一情況下使用諸如"烷基醇"之特定術語時，此並非意謂暗示術語"烷基"亦就不指諸如"烷基醇"及其類似物之特定術語。

該慣例亦用於本文中所述之其他基團。亦即，當諸如"環烷基"之術語係指未經取代與經取代之環烷基部分時，經取代之部分可另外在本文中明確地指出；例如，特定經取代之環烷基可被稱為(例如)"烷基環烷基"。類似地，經取代之烷氧基可被明確地稱為(例如)"鹵化烷氧基"，特定經取代之烯基可為例如"烯基醇"，及其類似情況。此外，使用諸如"環烷基"之通用術語及諸如"烷基環烷基"之特定術語之慣例並非意謂暗示該通用術語亦就不包括該特定術語。

如本文中所用之術語"環烷基"為由至少三個碳原子組成之基於非芳族碳之環。環烷基之實例包括(但不限於)環丙

基、環丁基、環戊基、環己基、降苈基及其類似基團。術語"雜環烷基"為一類如以上所定義之環烷基且包括於術語"環烷基"之含義之內，其中環之碳原子中的至少一個係經諸如(但不限於)氮、氧、硫或磷之雜原子置換。環烷基及雜環烷基可經取代或未經取代。環烷基及雜環烷基可經一或多個包括(但不限於)以下基團之基團取代：如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、胺基、醚、鹵素、羥基、硝基、矽烷基、磺基-側氧基或硫醇。

如本文中所用之術語"聚伸烷基"為具有兩個或兩個以上 CH_2 基團鍵聯至彼此之基團。聚伸烷基可由式 $-(\text{CH}_2)_a-$ 表示，其中"a"為2至500之整數。

如本文中所用之術語"烷氧基"及"環烷氧基"係指經由醚鍵鍵結之烷基或環烷基；亦即"烷氧基"可定義為 $-\text{OA}^1$ ，其中 A^1 為如以上所定義之烷基或環烷基。"烷氧基"亦包括如剛剛所述之烷氧基之聚合物；亦即，烷氧基可為諸如 $-\text{OA}^1-\text{OA}^2$ 或 $-\text{OA}^1-(\text{OA}^2)_a-\text{OA}^3$ 之聚醚，其中"a"為1至200之整數且 A^1 、 A^2 及 A^3 為烷基及/或環烷基。

如本文中所用之術語"烯基"為具有含有至少一個碳-碳雙鍵之結構式的2至24個碳原子之烴基。諸如 $(\text{A}^1\text{A}^2)\text{C}=\text{C}(\text{A}^3\text{A}^4)$ 之不對稱結構意欲包括E異構體及Z異構體。於本文中不存在不對稱烯烴或不對稱烯烴可明確地藉由鍵符號 $\text{C}=\text{C}$ 指示之結構式中可假定如此。烯基可經一或多個包括(但不限於)以下基團之基團取代：如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔

基、環炔基、芳基、雜芳基、醛、胺基、羧酸、酯、醚、鹵素、羥基、酮、疊氮化物、硝基、矽烷基、磺基-側氧基或硫醇。

如本文中所用之術語"環烯基"為由至少三個碳原子組成且含有至少一個碳-碳雙鍵(亦即 $C=C$)之基於非芳族碳之環。環烯基之實例包括(但不限於)環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環戊二烯基、環己烯基、環己二烯基、降萜烯基及其類似基團。術語"雜環烯基"為一類如以上所定義之環烯基且包括於術語"環烯基"之含義之內，其中環之碳原子中的至少一個係經諸如(但不限於)氮、氧、硫或磷之雜原子置換。環烯基及雜環烯基可經取代或未經取代。環烯基及雜環烯基可經一或多個包括(但不限於)以下基團之基團取代：如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基、雜芳基、醛、胺基、羧酸、酯、醚、鹵素、羥基、酮、疊氮化物、硝基、矽烷基、磺基-側氧基或硫醇。

如本文中所用之術語"炔基"為具有含有至少一個碳-碳參鍵之結構式的2至24個碳原子之烴基。炔基可未經取代或經一或多個包括(但不限於)以下基團之基團取代：如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基、雜芳基、醛、胺基、羧酸、酯、醚、鹵素、羥基、酮、疊氮化物、硝基、矽烷基、磺基-側氧基或硫醇。

如本文中所用之術語"環炔基"為由至少7個碳原子組成

且含有至少一個碳-碳參鍵之基於非芳族碳之環。環炔基之實例包括(但不限於)環庚炔基、環辛炔基、環壬炔基及其類似基團。術語"雜環炔基"為一類如以上所定義之環炔基且包括於術語"環炔基"之含義之內，其中環之碳原子中的至少一個係經諸如(但不限於)氮、氧、硫或磷之雜原子置換。環炔基及雜環炔基可經取代或未經取代。環炔基及雜環炔基可經一或多個包括(但不限於)以下基團之基團取代：如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基、雜芳基、醛、胺基、羧酸、酯、醚、鹵素、羥基、酮、疊氮化物、硝基、矽烷基、磺基-側氧基或硫醇。

如本文中所用之術語"芳基"為含有任何基於碳之芳基的基團，其包括(但不限於)苯、萘、苯基、聯苯基、苯氧基、苯及其類似基團。術語"芳基"亦包括"雜芳基"，其係定義為含有具有至少一個併入芳基環內之雜原子之芳基的基團。雜原子之實例包括(但不限於)氮、氧、硫及磷。同樣，亦包括於術語"芳基"內之術語"非雜芳基"定義含有不含雜原子之芳基的基團。芳基可經取代或未經取代。芳基可經一或多個包括(但不限於)以下基團之基團取代：如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基、雜芳基、醛、胺基、羧酸、酯、醚、鹵素、羥基、酮、疊氮化物、硝基、矽烷基、磺基-側氧基或硫醇。術語"聯芳基"為一特定類型之芳基且包括於"芳基"定義中。聯芳基係指經稠環結構鍵結在

一起之兩個芳基，如在萘中，或係經一或多個碳-碳鍵連接，如在聯苯基中。

如本文中所用之術語"醛"係由式 $-C(O)H$ 表示。在整個本說明書中，" $C(O)$ "為羰基(亦即 $C=O$)之速記符號。

如本文中所用之術語"胺"或"胺基"係由式 $NA^1A^2A^3$ 表示，其中 A^1 、 A^2 及 A^3 可獨立地為氫或如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。

如本文中所用之術語"羧酸"係由式 $-C(O)OH$ 表示。

如本文中所用之術語"酯"係由式 $-OC(O)A^1$ 或 $-C(O)OA^1$ 表示，其中 A^1 可為如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。

如本文中所用之術語"聚酯"係由式 $-(A^1O(O)C-A^2-C(O)O)_a-$ 或 $-(A^1O(O)C-A^2-OC(O))_a-$ 表示，其中 A^1 及 A^2 可獨立地為本文中所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基且 " a " 為 1 至 500 之整數。"聚酯"係作為用以描述藉由介於具有至少兩個羧酸基團之化合物與具有至少兩個羥基之化合物之間的反應產生之基團的術語。

如本文中所用之術語"醚"係由式 A^1OA^2 表示，其中 A^1 及 A^2 可獨立地為本文中所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。如本文中所用之術語"聚醚"係由式 $-(A^1O-A^2O)_a-$ 表示，其中 A^1 及 A^2 可獨立地為本文中所述之經取代或未經取代之烷

基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基，且 "a" 為 1 至 500 之整數。聚醚之實例包括聚氧化伸乙基、聚氧化伸丙基及聚氧化伸丁基。

如本文中所用之術語 "鹵素" 係指鹵族氟、氯、溴及碘。

如本文中所用之術語 "羥基" 係由式 $-OH$ 表示。

如本文中所用之術語 "酮" 係由式 $A^1C(O)A^2$ 表示，其中 A^1 及 A^2 可獨立地為如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。

如本文中所用之術語 "疊氮化物" 係由式 $-N_3$ 表示。

如本文中所用之術語 "硝基" 係由式 $-NO_2$ 表示。

如本文中所用之術語 "腈" 係由式 $-CN$ 表示。

如本文中所用之術語 "矽烷基" 係由式 $-SiA^1A^2A^3$ 表示，其中 A^1 、 A^2 及 A^3 可獨立地為氫或如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。

如本文中所用之術語 "磺基-側氧基" 係由式 $-S(O)A^1$ 、 $-S(O)_2A^1$ 、 $-OS(O)_2A^1$ 或 $-OS(O)_2OA^1$ 表示，其中 A^1 可為氫或如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。在整個本說明書中，" $S(O)$ " 為 $S=O$ 之速記符號。術語 "磺醯基" 在本文中係用以指由式 $-S(O)_2A^1$ 表示之磺基-側氧基，其中 A^1 可為氫或如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。如本文中所用之術語 "磺" 係由式 $A^1S(O)_2A^2$ 表示，其中 A^1 及 A^2 可獨立地為

如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。如本文中所用之術語"亞碲"係由式 $A^1S(O)A^2$ 表示，其中 A^1 及 A^2 可獨立地為如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。

如本文中所用之術語"硫醇"係由式-SH表示。

如本文中所用之術語"矽氧烷基"係指具有至少一個Si-O-Si鍵之結構。因此，例如，矽氧烷基基團意謂具有至少一個Si-O-Si部分之基團，且矽氧烷基化合物意謂具有至少一個Si-O-Si基團之化合物。

如本文中所用之術語"烷氧矽烷基"係指具有至少一個Si-O- A^1 鍵之結構。因此，例如，烷氧矽烷基意謂具有至少一個Si-O- A^1 部分之基團，且烷氧矽烷基化合物意謂具有至少一個Si-O- A^1 基團之化合物。在另一態樣中，烷氧矽烷基可具有一個Si-O- A^1 基團。在各種態樣中，烷氧矽烷基部分之 A^1 可為如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。亦預期術語"烷氧矽烷基"可在另一態樣中包括經取代之烷氧矽烷基及烷氧矽烷基衍生物，包括經水解之烷氧矽烷基(亦即矽烷醇基團)。

如本文中所用之術語"矽烷基鹵化物"係指由式 $X^1SiA^1A^2A^3$ 或 $X^1X^2SiA^1A^2$ 或 $X^1X^2X^3SiA^1$ 或 $X^1X^2X^3X^4Si$ 表示之結構，其中 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 獨立地為氟、氯、溴或碘，且其中 A^1 、 A^2 及 A^3 獨立地為氫或如本文所述之經取代或未

經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。在另一態樣中，矽烷基鹵化物可具有結構 $X^1SiA^1A^2A^3$ 。

如本文中所用之術語"矽烷醇"係指具有由式 $-SiA^1A^2A^3A^4$ 表示之結構的矽烷基部分，其中 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 可獨立地為氫或如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基，其限制條件為 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 中之至少一者為羥基。在另一態樣中， A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 中之一者為羥基。

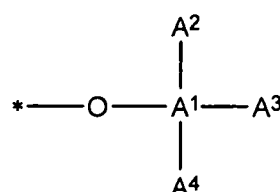
如本文中所用之術語"矽烷氧基"係指具有由式 $-OSiA^1A^2A^3$ 表示之結構的矽烷基部分，其中 A^1 、 A^2 及 A^3 可獨立地為氫或如本文所述之經取代或未經取代之烷基、環烷基、烷氧基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基或雜芳基。

如本文中所用之術語"烷基丙烯酸"係指丙烯酸、經烷基取代之丙烯酸、其鹽及其衍生物。在一態樣中，烷基丙烯酸可經另外取代。在另一態樣中，烷基丙烯酸為甲基丙烯酸。

如本文中所用之術語"可水解基團"係指藉由水解作用或溶劑分解作用可轉化成氫的基團或部分。在一態樣中，可水解基團可藉由在環境溫度下或接近環境溫度之溫度下及在大氣壓下或接近大氣壓之壓力下暴露於水或質子溶劑而得以水解(亦即轉化為氫基團)。在其他態樣中，可水解基團可藉由在高溫或高壓下暴露於水或質子溶劑而得以水解。在其他態樣中，可水解基團可藉由暴露於酸性或鹼性

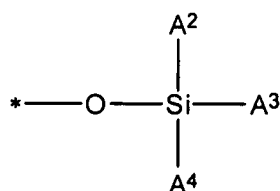
水或酸性或鹼性質子溶劑而得以水解。

如本文中所用之術語"位阻"係指第三或第四經取代部分，其中取代基中之至少一者具有至少兩個碳原子。舉例而言，位阻部分可具有以下結構：



其中A¹為碳原子或矽原子，且其中A²、A³及A⁴中之至少一者為具有至少兩個碳原子之有機基團。在另一態樣中，A²、A³及A⁴中之至少一者為甲基，且A²、A³及A⁴中之至少一者為具有至少兩個碳原子之有機基團。

位阻基團之一實例為位阻末端矽基團，其可具有以下結構：



其中A²、A³及A⁴中之至少一者為具有至少兩個碳原子之有機基團。在另一態樣中，A²、A³及A⁴中之至少一者為甲基，且A²、A³及A⁴中之至少一者為具有至少兩個碳原子之有機基團。

如本文中所用之術語"自由基可聚合基團"係指當暴露於例如自由基引發劑之自由基源時可經歷加成聚合之部分。自由基可聚合基團包括烯烴及丙烯酸酯，例如丙烯酸及其衍生物(例如丙烯酸烷基酯)及甲基丙烯酸及其衍生物(例如

甲基丙烯酸烷基酯)。此種聚合反應通常經由鏈增長機制進行且展現鏈增長動力學。

如本文中所用之術語"水解抗性"係指化合物或組合物耐水解條件之能力。在一態樣中，涵蓋酸水解。如本文中所用之術語"抗水解"係指耐水解條件之特徵。在一態樣中，若組合物當包含化合物之殘基時與無該化合物之殘基之類似組合物相比展現較大水解抗性，則該化合物之殘基可被稱為抗水解的。

除非相反陳述，否則具有僅展示為實線而非為楔形或虛線之化學鍵之式涵蓋各可能異構體，例如各對映異構體及非對映異構體，及異構體之混合物，諸如外消旋或非對掌性(scalemic)混合物。

揭示待用於製備本發明之組合物之組份以及待用於本文中所揭示之方法中之該等組合物本身。該等及其他材料於本文中加以揭示，且應瞭解當揭示該等材料之組合、子集、相互作用、群等時，雖然可能未明確地揭示對該等化合物之各不同個別及共同的組合與變換之特定提及，但各自皆明確地涵蓋於本文中且得以描述。舉例而言，除非明確相反地指出，否則若揭示且討論特定化合物且討論可對包括該等化合物之大量分子進行的大量修改，則特定言之涵蓋該化合物之每一組合與變換及可能的修改。因此，若揭示一類分子A、B及C以及一類分子D、E及F且揭示組合分子A-D之實例，則即使並未個別地列出各者，亦個別地及共同地涵蓋各者，有意義之組合A-E、A-F、B-D、B-

E、B-F、C-D、C-E及C-F係視為經揭示的。同樣，亦揭示該等者之任何子集或組合。因此，例如，A-E、B-F及C-E之子群應視為經揭示的。此概念適用於本申請案之全部態樣，包括(但不限於)製備及使用本發明之組合物之方法中的步驟。因此，若存在各種可執行之其他步驟，則應瞭解該等其他步驟中之每一者可藉由本發明之方法之任何特定實施例或實施例組合來執行。

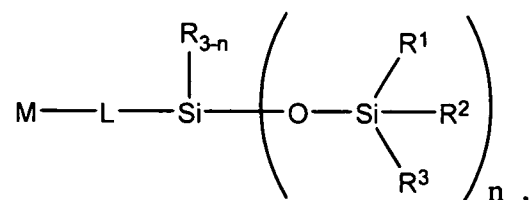
應瞭解本文中所揭示之組合物具有特定功能。本文中揭示發揮所揭示之功能之特定結構要求，且應瞭解存在各種可發揮相同功能之結構，該等結構係與所揭示之結構有關，且該等結構通常將達成相同結果。

B. 抗水解聚矽氧化合物

在一態樣中，本發明係關於純度改良之抗水解聚矽氧化合物。亦即，聚矽氧化合物之二矽氧烷副產物可減少，且因此產率及純度得以改良。

1. 純度改良之抗水解聚矽氧化合物

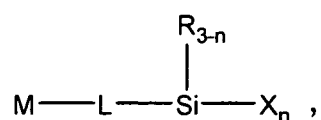
在一態樣中，本發明係關於純度改良之抗水解聚矽氧化合物，其具有以下結構：



其中M表示自由基可聚合基團；其中L表示視情況經取代之二價C₁-C₂₀有機基團；其中R、R¹、R²及R³獨立地表示

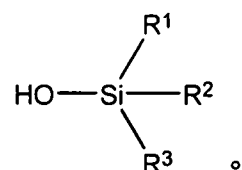
視情況經取代之 C_1 - C_{20} 烷基或視情況經取代之 C_6 - C_{20} 芳基，其限制條件為： R^1 、 R^2 及 R^3 中之至少一者為具有至少2個碳原子之基團；且其中n表示1至3之整數。在某些態樣中，n為1，n為2且n為3。

該等純度改良之抗水解聚矽氧化合物可例如藉由以下步驟製備：使具有以下結構之矽烷基鹵化物：



其中X表示選自由氯、溴及碘組成之群之鹵素，

與具有以下結構之矽烷醇反應：



在另一態樣中，該化合物可以藉由氣相層析法分析得知之至少約10%之產率製備。舉例而言，藉由氣相層析法分析得知，產率可為至少約15%、至少約20%、至少約25%、至少約30%、至少約35%、至少約40%、至少約45%或至少約50%。

在另一態樣中，k為0，且m為1至3。在另一態樣中，k為1，且m為1至7。在另一態樣中， R^1 、 R^2 及 R^3 中之一者為甲基，且 R^1 、 R^2 及 R^3 中之至少一者為乙基、丙基或丁基。在另一態樣中， R^1 、 R^2 及 R^3 中之兩者為甲基，且 R^1 、 R^2 及 R^3 中之一者為乙基、丙基或丁基。

在一態樣中，大體上不存在水。

a. 自由基可聚合基團

在一態樣中，本發明之純度改良之抗水解聚矽氧化合物帶有至少一個如本文所揭示之自由基可聚合基團M。亦應瞭解一自由基可聚合基團可經歷與本發明之其他化合物之其他自由基可聚合基團或與共聚單體之自由基可聚合基團的聚合反應，藉此製備包含本發明之化合物之殘基的聚合物。

b. 鍵聯基團

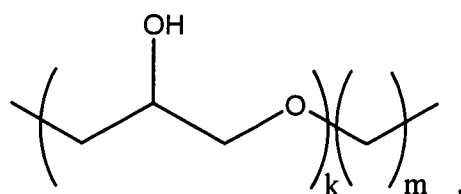
在一態樣中，本發明之純度改良之抗水解聚矽氧化合物視情況帶有至少一個鍵聯基團L。在一態樣中，L可為視情況經取代之二價C₁-C₂₀有機基團，例如經取代或未經取代之C₁-C₁₆有機基團、C₁-C₁₂有機基團、C₁-C₈有機基團或C₁-C₄有機基團。在另一態樣中，鍵聯基團L可為經取代或未經取代之聚伸烷基。亦即，L可為具有兩個或兩個以上CH₂基團鍵聯至彼此之基團，其由式-(CH₂)_a-表示，其中"a"為1至20之整數。實例包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基及伸己基。該有機基團可為支鏈或直鏈。

在另一態樣中，鍵聯基團L可經一或多個官能化基團取代。舉例而言，L可經以下基團取代：羥基、羥烷基、胺基、胺基烷基、醯胺基、烷基醯胺基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰基烷基或彼等官能化基團之組合。在另一態樣中，L可經羥基或羥烷基取代。特定地，在一態樣中，L可經羥基取代。

在另一態樣中，鍵聯基團L之一或多個CH₂基團可經一

或多個雜原子置換。舉例而言，L之一或多個CH₂基團可經O、S、N-R^L、P-R^L或彼等雜原子之組合置換，其中R^L為經取代或未經取代之C₁-C₂₀烷基或經取代或未經取代之C₆-C₂₀芳基，且R^L可經一或多個官能化基團取代，且R^L之CH₂基團可經一或多個雜原子置換。在另一態樣中，L之一或多個CH₂基團可經O或N-R^L置換。

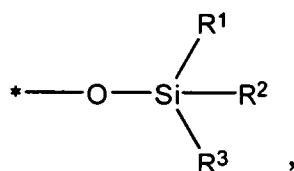
在另一態樣中，L具有以下結構：



其中k表示0至6之整數；且其中m當k為0時表示1至3之整數，且當k不為0時表示1至20之整數，其限制條件為 $1 \leq 3k + m \leq 20$ 。在另一態樣中，k為1，且其中m為1至7。在另一態樣中，L為本發明之化合物及/或組合物所沒有的。

c. 矽烷氧基

在一態樣中，本發明之化合物可帶有一個、兩個或三個具有以下通用結構之矽烷氧基：



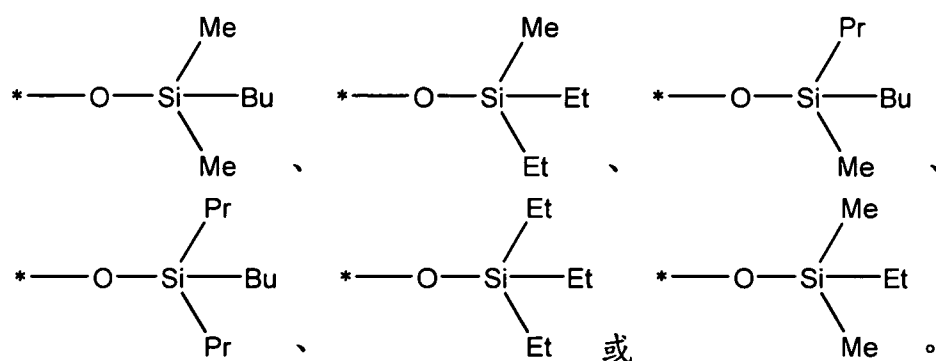
其中R、R¹、R²及R³獨立地表示經取代或未經取代之C₁-C₂₀烷基或經取代或未經取代之C₆-C₂₀芳基。

該等C₁-C₂₀烷基可為(例如)C₁-C₁₆烷基、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₈烷基、C₁-C₆烷基或C₁-C₄烷基。實例包括甲基、乙基、

正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、癸基及十二基。該等烷基可為支鏈或直鏈。

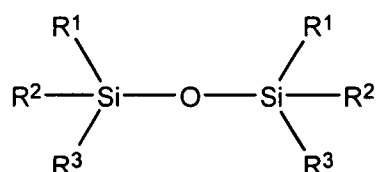
該等 C₆-C₂₀ 芳基可為(例如)C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₁₂ 芳基或 C₆-C₁₀ 芳基。實例包括苯基、甲苯基、吡啶基及萘基。

在另一態樣中，R¹、R²及 R³中之至少一者為具有至少 2 個碳原子之基團。舉例而言，每一矽烷氧基可獨立地具有由下式表示之結構：



d. 二矽氧烷副產物

在一態樣中，具有以下結構之二矽氧烷化合物：



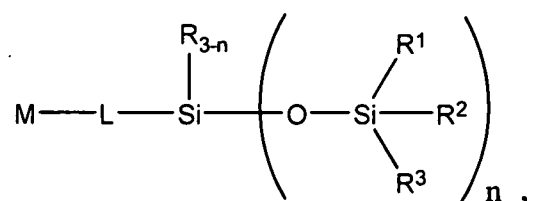
係以藉由氣相層析法分析得知之約 0% 至約 20% 之量存在。舉例而言，二矽氧烷可以藉由氣相層析法分析得知之以下量存在：約 0% 至約 15%、約 0% 至約 10%、約 0% 至約 5%、約 0% 至約 3%、約 0% 至約 1% 或約 0%。在一態樣中，大體上不存在二矽氧烷化合物。

C. 製備抗水解聚矽氧化合物之方法

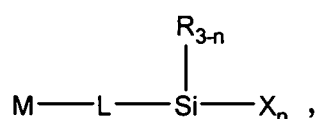
在一態樣中，本發明係關於製備純度改良之抗水解聚矽氧化合物之方法。亦即，該等方法可製備二矽氧烷副產物減少且因此產率及純度得以改良的聚矽氧化合物。

1. 矽烷基鹵化物與矽烷醇之反應

在一態樣中，本發明係關於一種製備具有以下結構之聚矽氧化合物之方法：

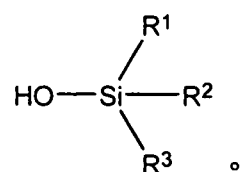


其中M表示自由基可聚合基團；其中L表示視情況經取代之二價C₁-C₂₀有機基團；其中R、R¹、R²及R³獨立地表示視情況經取代之C₁-C₂₀烷基或視情況經取代之C₆-C₂₀芳基，其限制條件為：R¹、R²及R³中之至少一者為具有至少2個碳原子之基團；且其中n表示1至3之整數，該方法包含以下步驟：使具有以下結構之矽烷基鹵化物：



其中X表示選自由氯、溴及碘組成之群之鹵素，

與具有以下結構之矽烷醇反應：



在另一態樣中，大體上不存在水。

a. 自由基可聚合基團

在一態樣中，本發明之方法製得帶有至少一個自由基可聚合基團M之化合物。在一態樣中，M為熟習此項技術者已知當暴露於例如自由基引發劑之自由基源時可經歷加成聚合之任何部分。在另一態樣中，M可為烯烴。舉例而言，M可為包括伸乙基、1,3-丁二烯部分或苯乙烯基部分之烯烴基團。在另一態樣中，M可為丙烯酸酯。舉例而言，M可為丙烯酸或其衍生物(例如丙烯酸烷基酯)之殘基或甲基丙烯酸或其衍生物(例如甲基丙烯酸烷基酯)之殘基。特定地，在一態樣中，M可為丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。

應瞭解一自由基可聚合基團可經歷與本發明之其他化合物之其他自由基可聚合基團或與共聚單體之自由基可聚合基團的聚合反應，藉此產生包含本發明之化合物之殘基的聚合物。

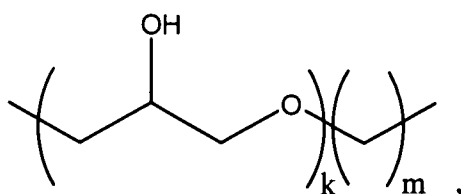
b. 鍵聯基團

在一態樣中，本發明之方法製得帶有至少一個鍵聯基團L之化合物。在一態樣中，L可為視情況經取代之二價C₁-C₂₀有機基團，例如經取代或未經取代之C₁-C₁₆有機基團、C₁-C₁₂有機基團、C₁-C₈有機基團或C₁-C₄有機基團。在另一態樣中，鍵聯基團L可為經取代或未經取代之聚伸烷基。亦即，L可為具有兩個或兩個以上CH₂基團鍵聯至彼此之基團，其由式-(CH₂)_a-表示，其中"a"為1至20之整數。實例包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基及伸己基。該有機基團可為支鏈或直鏈。

在另一態樣中，鍵聯基團L可經一或多個官能化基團取代。舉例而言，L可經以下基團取代：羥基、羥烷基、胺基、胺基烷基、醯胺基、烷基醯胺基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰基烷基或彼等官能化基團之組合。在另一態樣中，L可經羥基或羥烷基取代。特定地，在一態樣中，L可經羥基取代。

在另一態樣中，鍵聯基團L之一或多個CH₂基團可經一或多個雜原子置換。舉例而言，L之一或多個CH₂基團可經O、S、N-R^L、P-R^L或彼等雜原子之組合置換，其中R^L為經取代或未經取代之C₁-C₂₀烷基或經取代或未經取代之C₆-C₂₀芳基，且R^L可經一或多個官能化基團取代，且R^L之CH₂基團可經一或多個雜原子置換。在另一態樣中，L之一或多個CH₂基團可經O或N-R^L置換。

在另一態樣中，L具有以下結構：

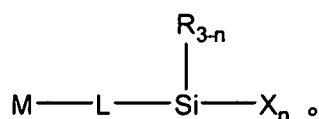


其中k表示0至6之整數；且其中m當k為0時表示1至3之整數，且當k不為0時表示1至20之整數，其限制條件為： $1 \leq 3k + m \leq 20$ 。

在另一態樣中，k為1，且其中m為1至7。在另一態樣中，k為0，且m為1至3。在另一態樣中，L為本發明之方法所沒有的。

c. 矽烷基鹵化物化合物

在一態樣中，本發明之方法係關於具有以下結構之矽烷基鹵化物：



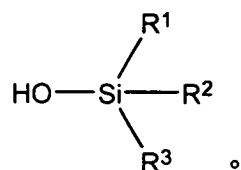
在一態樣中，X表示選自由氯、溴及碘組成之群之鹵素。

在另一態樣中，3-n為0至2之整數。亦即，n表示1至3之整數。舉例而言，n可為1、2或3，而3-n可為2、1或0。

在另一態樣中，R表示視情況經取代之C₁-C₂₀烷基或視情況經取代之C₆-C₂₀芳基。該C₁-C₂₀烷基可為(例如)C₁-C₁₆烷基、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₈烷基、C₁-C₆烷基或C₁-C₄烷基。實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、癸基及十二基。該烷基可為支鏈或直鏈。該C₆-C₂₀芳基可為(例如)C₆-C₂₀芳基、C₆-C₁₂芳基或C₆-C₁₀芳基。實例包括苯基、甲苯基、吡啶基及萘基。

d. 矽烷醇

在一態樣中，本發明之方法係關於具有以下結構之矽烷醇：



在另一態樣中，n表示1至3之整數。舉例而言，n可為

1、2或3。

在另一態樣中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地表示視情況經取代之 C_1 - C_{20} 烷基或視情況經取代之 C_6 - C_{20} 芳基。該等 C_1 - C_{20} 烷基可為(例如) C_1 - C_{16} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_4 烷基。實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、癸基及十二基。該等烷基可為支鏈或直鏈。該等 C_6 - C_{20} 芳基可為(例如) C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{12} 芳基或 C_6 - C_{10} 芳基。實例包括苯基、甲苯基、吡啶基及萘基。

在另一態樣中，矽烷醇帶有位阻末端矽基團。亦即在一態樣中， R^1 、 R^2 及 R^3 中之至少一者為具有至少2個碳原子之基團。亦即， R^1 、 R^2 及 R^3 之一者或兩者或三者可為具有至少2個碳原子之基團，例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二基、苯基、甲苯基、吡啶基或萘基。在另一態樣中， R^1 、 R^2 及 R^3 中之一者為甲基，且 R^1 、 R^2 及 R^3 中之至少一者為乙基、丙基或丁基。在另一態樣中， R^1 、 R^2 及 R^3 中之兩者為甲基，且 R^1 、 R^2 及 R^3 中之一者為乙基、丙基或丁基。

e. 反應條件

通常，將矽烷基鹵化物(例如三鹵矽烷)及至少一莫耳當量矽烷醇(例如三烷基矽烷基醇)添加至有機溶劑及胺溶劑之混合物中。通常獨立地添加三烷氧基矽烷基烷基丙烯酸酯及三烷基矽烷基鹵化物，且通常藉由滴液漏斗添加。該

添加通常在藉由例如攪拌、震盪或超音波處理攪動混合物時執行。

i. 試劑

在一態樣中，如本文所揭示之矽烷基鹵化物(例如三鹵矽烷)可與所揭示之方法結合使用。通常使用一莫耳當量之該試劑。

在一態樣中，如本文所揭示之矽烷醇(例如三烷基矽烷基醇)可與所揭示之方法結合使用。儘管一般熟習有機合成技術者可容易地確定待用於反應中之矽烷醇之相對量，但通常當矽烷基鹵化物為單鹵化物時使用相對於矽烷基鹵化物而言為至少1莫耳當量之矽烷醇。通常，當矽烷基鹵化物為二鹵化物時使用相對於矽烷基鹵化物而言為至少2莫耳當量之矽烷醇。通常，當矽烷基鹵化物為三鹵化物時使用相對於矽烷基鹵化物而言為至少3莫耳當量之矽烷醇。在另一態樣中，當需要過量時，可使用4、5、6或更高莫耳當量。

在一態樣中，有機溶劑可與所揭示之方法結合使用。在各種態樣中，有機溶劑可為芳族溶劑，包括苯、甲苯、萘、乙苯、吡啶及二甲苯胺；烴，包括戊烷、環戊烷、己烷、環己烷、庚烷、辛烷、壬烷或癸烷；醚，包括乙醚；或醃胺，包括二甲基甲醃胺、二乙基甲醃胺、二甲基乙醃胺及二乙基乙醃胺。通常，每1 mmol矽烷基鹵化物使用約3.2 mL有機溶劑；然而，每1 mmol矽烷基鹵化物可使用約2.0 mL至約10.0 mL有機溶劑。

在一態樣中，胺溶劑可與所揭示之方法結合使用。通常，胺溶劑為非質子性胺，例如芳族胺或第三胺。合適胺溶劑包括吡啶、N-甲基哌啶、N-甲基吡咯啶、三甲胺、三乙胺及二甲苯胺。通常，每1 mmol矽烷醇使用約1 mmol胺溶劑；然而，每1 mmol矽烷醇可使用約1 mmol至約3.0 mmol胺溶劑。

ii. 溫度及壓力

可在室溫(亦即約25°C)下便利地進行添加。可在大氣壓(亦即約760托)下便利地進行添加。在另一態樣中，在添加之前及/或期間將反應物加熱至例如約25°C至約100°C之溫度，例如約25°C至約50°C、約50°C至約75°C或約75°C至約100°C。在另一態樣中，在添加之前及/或期間將反應物冷卻至例如約0°C至約25°C之溫度，例如約0°C至約5°C、約5°C至約10°C、約15°C至約20°C或約20°C至約25°C。

iii. 時間

在一態樣中，允許將反應物攪拌約30分鐘至約6小時之時段，例如約1小時至約4小時，或約3小時。一般熟習此項技術者可容易地藉由以層析法(例如薄層層析法(TLC)、高效液相層析法(HPLC)或氣相層析法(GC))監控起始材料(例如矽烷基鹵化物)之消耗而判定反應之完成。

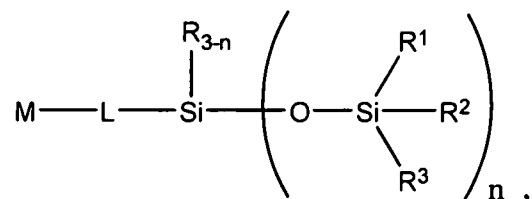
iv. 純化

一旦反應完成，則通常以水洗滌產物溶液一或多次，且隨後經無水硫酸鈉乾燥。可隨後將粗產物過濾、濃縮，且藉由管柱層析法(矽膠；己烷/乙酸乙酯)純化。可隨後藉由

例如 GC 分析產物以確定所關注之聚矽氧化合物之峰面積與任何副產物二矽氧烷之峰面積之比率。

f. 藉此製備之抗水解聚矽氧化合物

亦揭示藉由本發明之方法製備之產物。在一態樣中，藉由該方法製備之抗水解聚矽氧化合物可具有以下結構：



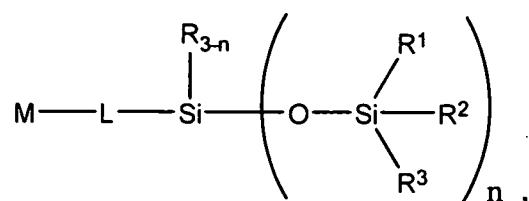
其中 M 表示自由基可聚合基團；其中 L 表示視情況經取代之二價 C₁-C₂₀ 有機基團；其中 R、R¹、R² 及 R³ 獨立地表示視情況經取代之 C₁-C₂₀ 烷基或視情況經取代之 C₆-C₂₀ 芳基，其限制條件為：R¹、R² 及 R³ 中之至少一者為具有至少 2 個碳原子之基團；且其中 n 表示 1 至 3 之整數，此如本文所揭示。

2. 產率及純度

在另一態樣中，本發明之方法與習知方法相比可製備具有改良產率及/或純度之化合物。

a. 改良之產率

本發明之方法通常展現高於習知方法之產率。舉例而言，在一態樣中，本發明係關於一種製備具有以下結構之聚矽氧化合物之方法：

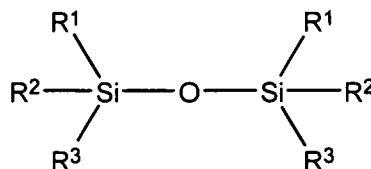


其如本文所揭示，其中該聚矽氧化合物係以藉由氣相層析法分析得知之至少約10%之產率製備。舉例而言，該聚矽氧化合物可以藉由氣相層析法分析得知之以下產率製備：至少約15%、至少約20%、至少約25%、至少約30%、至少約35%、至少約40%、至少約45%或至少約50%。在一態樣中，大體上不存在水。

方法之產率可藉由例如如下文實例5-1及比較實例5-1中所述之氣相層析法(GC)分析所獲得之粗產物來量測。比較可歸於本發明之化合物或本發明之方法之產物的峰面積與可歸於副產物之峰面積或與層析圖中所有峰之總面積，可提供產率之量度。

b. 改良之純度

在一態樣中，具有以下結構之二矽氧烷化合物：



係以藉由氣相層析法分析得知之約0%至約20%之量存在。舉例而言，二矽氧烷可以藉由氣相層析法分析得知之以下量存在：約0%至約15%、約0%至約10%、約0%至約5%、約0%至約3%、約0%至約1%或約0%。在一態樣中，大體上不存在二矽氧烷化合物。

在不希望受限於理論的情況下，咸信矽烷醇(或矽烷醇前驅物)與位阻矽烷基鹵化物之反應可產生不令人滿意之量的非所需二矽氧烷副產物。相比之下，又在不希望受限

於理論的情況下，咸信位阻矽烷醇與矽烷基鹵化物之反應可有助於產生所需之抗水解聚矽氧化合物，同時使非所需二矽氧烷副產物之產生最小化。

D. 抗水解聚合物

在一態樣中，本發明係關於一種包含本發明之化合物之至少一個殘基或藉由本發明方法製備之產物之至少一個殘基的聚合物。亦即，抗水解聚合物之一或多個亞單元包含抗水解化合物之殘基。

1. 共聚合

在另一態樣中，可以共聚物形式提供本發明之聚合物組合物。亦即，聚合物包含抗水解化合物之殘基及一或多種其他單體之殘基。舉例而言，本發明之化合物可與至少一種例如親水性共聚單體之共聚單體共聚合。合適親水性共聚單體包括甲基丙烯酸2-羥乙酯。

作為可用於共聚合之可聚合材料，可採用諸如(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、烯丙基或乙烯基之具有可聚合碳-碳不飽和鍵之單體。

該等單體之較佳實例包括(甲基)丙烯酸烷基酯，諸如，(甲基)丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、肉桂酸、乙烯苯甲酸、(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸乙酯；多官能(甲基)丙烯酸酯，諸如聚伸烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚伸烷二醇單烷基醚(甲基)丙烯酸酯、聚伸烷二醇雙(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷參(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇肆(甲基)丙烯酸酯、兩末端具有(甲基)丙烯醯氧基丙基之聚二甲基矽氧

烷、一末端具有(甲基)丙烯醯氧基丙基之聚二甲基矽氧烷
 及側鏈具有複數個(甲基)丙烯醯基之聚二甲基矽氧烷；鹵
 化烷基(甲基)丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸三氟乙基酯及
 (甲基)丙烯酸六氟異丙基酯；具有羥基之(甲基)丙烯酸羥
 烷基酯，諸如(甲基)丙烯酸2-羥乙基酯及(甲基)丙烯酸2,3-
 二羥基丙基酯；諸如N,N-二甲基丙烯醯胺之(甲基)丙烯醯
 胺類、N,N-二乙基丙烯醯胺、N,N-二-正丙基丙烯醯胺、
 N,N-二異丙基丙烯醯胺、N,N-二-正丁基丙烯醯胺、N-丙
 烯醯嗎啉、N-丙烯醯哌啶、N-丙烯醯吡咯啶及N-甲基(甲
 基)丙烯醯胺；N-乙基-N-甲基乙醯胺、N-乙基-N-乙
 基乙醯胺、N-乙基-N-乙基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、
 諸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙基吡啶之芳族乙基單
 體；順丁烯二醯亞胺；雜環狀乙基單體，諸如N-乙基吡
 咯啶酮；(甲基)丙烯酸3-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙
 酯、(甲基)丙烯酸3-[雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基]丙
 酯、(甲基)丙烯酸3-[(三甲基矽烷氧基)二甲基矽烷基]丙
 酯、3-[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙基(甲基)丙烯醯胺、
 3-[雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷基]丙基(甲基)丙烯醯胺、
 3-[(三甲基矽烷氧基)二甲基矽烷基]丙基(甲基)丙烯醯胺、
 (甲基)丙烯酸[參(三甲基矽烷氧基)矽烷基]甲酯、(甲基)丙
 烯酸[雙(三甲基矽烷氧基)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]甲酯、[參(三甲基矽烷氧
 基)矽烷基]甲基(甲基)丙烯醯胺、[雙(三甲基矽烷氧基)甲
 基矽烷基]甲基(甲基)丙烯醯胺、[(三甲基矽烷氧基)二甲基

矽烷基]甲基(甲基)丙烯醯胺、[參(三甲基矽烷基)矽烷基]苯乙烯、[雙(三甲基矽烷基)甲基矽烷基]苯乙烯、[(三甲基矽烷基)二甲基矽烷基]苯乙烯及一末端具有(甲基)丙烯醯氧基丙基之聚二甲基矽氧烷。

該等單體之其他較佳實例包括2-丙烯酸，2-甲基-2-羥基-3-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基矽烷基)氧基]二矽氧烷基]丙氧基]丙酯(SiGMA)；單甲基丙烯醯氧基丙基封端單-正丁基封端聚二甲基矽氧烷(mPDMS；MW 800-1000 (M_n))；雙-3-丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基丙基聚二甲基矽氧烷(acPDMS)(MW 1000及2000，分別來自Gelest及Degussa之丙烯酸化聚二甲基矽氧烷)；來自Gelest之甲基丙烯醯氧基丙基封端聚二甲基矽氧烷(maPDMS)(MW 550-700)；及單-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥丙基氧基)丙基封端單-丁基封端聚二甲基矽氧烷(mPDMS-OH)。

其他適用於本發明之含聚矽氧組份包括彼等描述於WO 96/31792中之組份，諸如含聚矽氧烷、聚伸烷基醚、二異氰酸酯、多氟化烴、多氟化醚及多糖基團之大分子單體。美國專利第5,321,108號、第5,387,662號及第5,539,016號描述極性氟化接枝或側基具有連接於末端經二氟取代之碳原子之氫原子的聚矽氧烷。US 2002/0016383描述含有醚及矽氧烷基鍵之親水性矽氧烷基甲基丙烯酸酯及含有聚醚及聚矽氧烷基基團之可交聯單體。

2. 聚合物組成

在一態樣中，聚合物為均聚物。亦即，大體上所有單體

殘基包含抗水解化合物之殘基。

在另一態樣中，少於所有之單體殘基包含抗水解化合物之殘基。另一態樣中，至少5%聚合物包含本發明之化合物之殘基或藉由本發明方法製備之產物之殘基。舉例而言，至少10%、至少15%、至少20%、至少25%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%或至少50%聚合物可包含本發明之化合物之殘基或藉由本發明方法製備之產物之殘基。

在另一態樣中，少於全部質量之聚合物係由抗水解化合物之殘基構成。在另一態樣中，至少5%質量之聚合物係由本發明之化合物之殘基或藉由本發明方法製備之產物之殘基構成。舉例而言，至少10%質量、至少15%質量、至少20%質量、至少25%質量、至少30%質量、至少35%質量、至少40%質量、至少45%質量或至少50%質量之聚合物可包含本發明之化合物之殘基或藉由本發明方法製備之產物之殘基。

E. 抗水解組合物

應瞭解本發明之化合物及藉由本發明方法製備之產物可用於熟習此項技術者已知之適合於抗水解化合物及/或組合物之任何應用，同時本發明之化合物、組合物及方法產物可用作製造例如隱形眼鏡之眼用鏡片之材料。

在一態樣中，本發明係關於一種包含聚合物之眼用鏡片，其中該聚合物包含本發明之化合物之至少一個殘基或本發明之方法之產物的殘基。在另一態樣中，本發明係關

於一種包含聚合物之隱形眼鏡，其中該聚合物包含本發明之化合物之至少一個殘基或本發明之方法之產物的殘基。

F. 對水解之抗性

在不希望受限於理論的情況下，咸信帶有位阻末端矽基團之化合物相較於缺乏位阻末端矽基團之化合物而言具有較大之對水解條件(例如酸水解)的抗性。

在一態樣中，本發明之化合物、本發明之組合物及本發明之方法之產物具抗水解性。亦即，本發明之化合物展現比習知化合物(亦即缺乏位阻末端矽基團之化合物)大的水解抗性。又，本發明之組合物當包含本發明之化合物之殘基或本發明之方法產物的殘基時與無該化合物之殘基或該方法之產物的類似組合物相比展現較大的水解抗性。

化合物或方法之產物的水解抗性可藉由例如在醇、水、酸(例如諸如乙酸之羧酸)及視情況之聚合抑制劑(例如2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚)存在下加熱來量測。可將混合物在水解溫度(例如80°C或90°C)下加熱一段水解時間(例如136小時或168小時)，且可藉由粗產物氣相層析(GC)測定分解度。藉由比較經受水解條件之前經測試可歸於化合物或產物之峰面積與經受水解條件之後經測試可歸於化合物或產物之峰面積，可求出經測試可耐受水解條件之化合物或產物之比例(百分比)。

在各種態樣中，本發明之化合物、本發明之方法之產物及由此之本發明之組合物展現至少約90%、至少約92%、至少約94%、至少約95%、至少約96%、至少約97%或至少

約98%之水解抗性(約5重量%於H₂O/2-丙醇中之乙酸；80℃；136小時)。相比之下，習知非抗水解化合物之比較實例可展現低至約46%之水解抗性(約5重量%於H₂O/2-丙醇中之乙酸；80℃；136小時)。

在各種其他態樣中，本發明之化合物、本發明之方法之產物及由此之本發明之組合物展現至少約90%、至少約92%或至少約94%之水解抗性(約5重量%於H₂O/正丁醇中之乙酸；90℃；136小時)。相比之下，習知非抗水解化合物之比較實例通常展現約78%、約61%或甚至低至約35%之水解抗性(約5重量%於H₂O/正丁醇中之乙酸；90℃；136小時)。

在各種態樣中，藉由使本發明之組合物聚合而獲得之聚合物可展現伸長率降低率不超過50%、伸長率降低率不超過45%或伸長率降低率不超過40%之水解抗性(約1.6重量%共聚合(甲基)丙烯酸，55℃歷時8週或95℃歷時1週)。相比之下，習知非抗水解化合物之比較實例通常展現約55%或甚至高達約66%之水解抗性(約1.6重量%共聚合(甲基)丙烯酸，55℃歷時8週或95℃歷時1週)。

G. 具有類似功能之組合物

應瞭解本文中所揭示之組合物具有特定功能。本文中揭示發揮所揭示之功能之特定結構要求，且應瞭解存在各種可發揮相同功能之結構，該等結構係與所揭示之結構有關，且該等結構最終將達成相同結果。

H. 製備模製塑膠

模製塑膠可藉由使根據本發明用於產生模製塑膠之材料單獨地聚合或與一或多種其他材料一起聚合而由本發明之材料製備。

為製備模製塑膠，尤其眼用鏡片，較佳可使用一或多種在分子中具有兩個或兩個以上可聚合碳-碳不飽和鍵之可共聚合材料，其原因在於可獲得良好機械特性及對防腐溶液及洗滌液之良好抗性。在分子中具有兩個或兩個以上可共聚合碳-碳不飽和鍵之待共聚合可聚合材料之百分比，按待共聚合單體總量計，較佳為不少於約0.01重量%，更佳為不少於約0.05重量%，更佳為不少於約0.1重量%。

1. 引發劑

在製備模製塑膠之(共)聚合時，為易於達成聚合反應，較佳添加以過氧化物及偶氮化合物為典型之熱聚合引發劑或光聚合引發劑。在進行熱聚合之情況下，選擇在滿意之反應溫度下具有最佳分解特性之一種引發劑。通常，具有約40°C至約120°C之10小時半衰期溫度之偶氮引發劑及過氧化物引發劑係較佳的。光引發劑之實例包括羰基化合物、過氧化物、偶氮化合物、硫化合物、鹵化化合物及金屬鹽。該等聚合引發劑可單獨使用或組合使用。聚合引發劑之量按聚合反應混合物計可達約1重量%。

2. 溶劑

在使根據本發明用於產生模製塑膠之材料(共)聚合時，可使用聚合溶劑。作為該溶劑，可採用各種有機溶劑及無機溶劑。該等溶劑之實例包括水；醇類溶劑，諸如甲醇、

乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇及聚乙二醇；二醇醚溶劑，諸如甲基賽路蘇(cellosolve)、乙基賽路蘇、異丙基賽路蘇、丁基賽路蘇、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚及聚乙二醇二甲醚；酯溶劑，諸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯及苯甲酸甲酯；脂族烴溶劑，諸如正己烷、正庚烷及正辛烷；脂環族烴溶劑，諸如環己烷及乙基環己烷；酮溶劑，諸如丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮；芳烴溶劑，諸如苯、甲苯及二甲苯；及石油溶劑。該等溶劑可單獨使用或兩種或兩種以上該等溶劑可組合使用。

3. 添加劑

該等模製塑膠可含有其他組份，包括(但不限於)UV吸收劑、著色劑、染色劑、濕潤劑、滑爽劑、醫藥及營養組份、增容組份、抗微生物化合物、脫模劑、其組合及其類似物。上述中之任一者可以非反應性、可聚合及/或共聚合形式併入。

4. 聚合

作為使根據本發明用於產生模製塑膠之材料聚合之方法且作為塑膠模製之方法，可採用已知方法。舉例而言，可採用使材料一次聚合且模製成為圓條或板狀且隨後將所得圓條或板藉由切割或其類似方法加工成為滿意之形狀的方法、模製聚合方法及旋轉澆鑄聚合方法。

舉例而言，現將描述藉由經由模製聚合方法使含有根據本發明用於產生模製塑膠之材料的材料組合物聚合來製造眼用鏡片之方法。

首先，以材料組合物填充在兩個模具零件之間具有指定形狀之間隙，且進行光聚合或熱聚合以使該組合物成型為模具間之間隙之形狀。該等模具係由樹脂、玻璃、陶瓷、金屬或其類似物製成。在光聚合之情況下，使用光學透明材料，且通常使用樹脂或玻璃。在製造眼用鏡片之情況下，兩個互相面對之模具零件之間形成間隙，且以材料組合物填充該間隙。視間隙之形狀及材料組合物之特性而定，可使用墊圈以便得到眼用鏡片指定厚度且防止填充於間隙中之材料組合物漏出。隨後以諸如紫外光、可見光或其組合之光化輻射照射含有經材料組合物填充之間隙之模具，或將其置於烘箱或浴槽中以加熱該材料組合物，藉此進行聚合。可將兩種聚合方法組合使用，亦即可在光聚合之後進行熱聚合，或可在熱聚合之後進行光聚合。在光聚合實施例中，使諸如來自汞燈或昆蟲燈之光的含紫外光之光照射歷時較短時間(通常不長於1小時)。在進行熱聚合之情況下，鑒於眼用鏡片之光學均勻性、高品質及高再現性，較佳採用經數小時至數十小時之時間將組合物自室溫緩慢加熱至約60°C至約200°C之溫度的條件。

由本發明之材料製造之模製塑膠可較佳具有不超過約130°、更佳不超過約120°、更佳不超過約100°之動態接觸角(在前向運動期間，浸沒速率：約0.1 mm/sec)。其水分

含量較佳為約3%至約0%，更佳為約5%至約50%，更佳為約7%至約50%。自減小佩戴者之負擔之觀點而言，當眼用鏡片用作隱形眼鏡時，透氧性越高越好。透氧性係數 $[\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})\text{mLO}_2/(\text{mL}\cdot\text{hPa})]$ 較佳為不小於約50，更佳為不小於約60，更佳為不小於約65。拉伸彈性模數較佳為約0.01 MPa至約30 MPa，更佳為約0.1 MPa至約7 MPa。拉伸伸長率較佳為不小於約50%，更佳為不小於約100%。因為較高拉伸伸長率賦予較高抗斷裂性，所以模製塑膠較佳具有高拉伸伸長率。

5. 例示性用途

在一態樣中，本發明之化合物、本發明之組合物及本發明之方法之產物提供可製得具有增強之水解抗性之模製塑膠所用的材料。模製塑膠可適用作用於藥物輸送之藥物吸附體及諸如隱形眼鏡、人工晶狀體、人工角膜及眼鏡片之眼用鏡片。其中，其尤其適合用於隱形眼鏡。

在一態樣中，本發明之化合物及組合物可用於提供一種包含本發明之組合物中的至少一種之模製物品。在另一態樣中，本發明之化合物及組合物可用於提供一種包含本發明之組合物中的至少一種之眼用鏡片。在另一態樣中，本發明之化合物及組合物可用於提供一種包含本發明之組合物中的至少一種之隱形眼鏡。

I. 實驗

闡述以下實例以便向一般熟習此項技術者提供對本文中主張之化合物、組合物、物品、設備及/或方法如何製

備且評估的完整揭示及描述，且該等實例意欲純粹為本發明之例示性說明，而並非意欲限制本發明者所認為之本發明之範疇。對於數字(例如量、溫度等)已儘量保證其準確度，但應考慮某些誤差及偏差。除非另外指明，否則份數為重量份，溫度係以 $^{\circ}\text{C}$ 為單位或係在環境溫度下，且壓力為大氣壓或接近大氣壓之壓力下。

1. 分析方法

a. 氣相層析法

在氣相層析法(GC)分析中，由式(A1)(其中n為0至12)表示之矽氧烷基化合物之峰的鑑別係藉由分離氣相層析質譜法(GC-MS)進行。

i. 裝置及參數

裝置：由HEWLETT-PACKARD製造之GC6890型或其等效物。偵測器：氫火焰離子化偵測器(FID)。管柱：Restek DB-1HT(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 μm ，或等效物)。載氣：氮。恆定流速：1.0 mL/min。上樣量：2.0 μL 。分流比：30:1。入口溫度：300 $^{\circ}\text{C}$ 。偵測器溫度：350 $^{\circ}\text{C}$ 。用於洗滌自動取樣器之溶劑：2-丙醇。入口隔膜：Alltech 7/16" HT-X-11或其等效物。

ii. 溫度程式

初始溫度：100 $^{\circ}\text{C}$ 。初始時間：2 min。升溫速率(ramp)：15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；最終溫度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；保持0 min。升溫速率：5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；最終溫度：350 $^{\circ}\text{C}$ ；保持0 min。升溫速率：15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；最終溫度：400 $^{\circ}\text{C}$ ；保持15 min。

iii. 數據分析條件

斜率靈敏度：50。峰寬：0.04。最小峰面積：1。最低峰高：1。積分停止(Integration Off)：0至4分鐘。

iv. 樣品製備

將約50 μ L樣品溶解於1.0 mL 2-丙醇中。將樣品及2-丙醇直接置於用於GC之小瓶中且在其中加以混合。

b. 氣相層析-質譜法

氣相層析-質譜(GC-MS)分析係藉由於上文在<GC分析條件>部分中所述之條件下進行GC分析且藉由使用由JEOL製造之質譜儀JMS-DX303來進行。

c. 凝膠滲透層析法

在以下條件下執行GPC：管柱：由SHOKO CO., LTD.製造之Shodex GPC K-801及Shodex GPC K-802(其各自具有8.0 mm內徑及30 cm長度)。兩根管柱以串聯方式連接。溶劑：氯仿。柱溫：40℃。流速：1.0 mL/min。裝置：由TOSOH CORPORATION製造之HLC-8022GPC，其為組合UV偵測器與示差折射器之一體式裝置。

d. 基質輔助雷射解吸/電離飛行時間質譜法

對於基質輔助雷射解吸/電離飛行時間質譜法(MALDI-TOF MS)而言，使用由SHIMADZU CORPORATION製造之AXIMA-CFR plus。

e. 透氧性係數測試

藉由使用由RIKA SEIKI KOGYO CO., LTD.製造之Seikaken-shiki薄膜透氧儀測定樣品之透氧性係數。在35℃

下在水中量測呈薄膜形式之樣品之透氧性係數。製備四個具有不同厚度之薄膜樣品(0.1 mm、0.2 mm、0.3 mm及0.4 mm；直徑16 mm)。量測該等四個具有不同厚度之樣品以測定每一實例之 P_m (參見圖1)。將該等樣品中之一者固定於一電極。將0.5 N KCl(水溶液)倒入電極中作為電解溶液(參見圖2-4)。將電極置於蒸餾水(pH=7，容積=800 ml)中。首先，量測氮氣鼓泡(流速=100 mL/min；電流*i*係在平衡後加以量測)下之電流以便調零。隨後量測氧氣鼓泡下之電流。由下式計算*R*： $R = (P_s \times N \times F \times A) / i$ [$\text{cm}^2 \text{ sec mmHg/mL (STP)}$] (其中 $P_s = 760 \text{ mmHg}$ (大氣壓)， $N = 4$ (與電極處之反應有關之電子數)， $F = 96500$ 庫侖/莫耳(法拉第常數)， $A = \text{電極面積}(\text{cm}^2)$ ， $i = \text{所量測電流}(\mu\text{A})$)。因為*R*與常數(不成比例)部分有關，所以測定 P_m 必需多次量測及繪圖(參見圖1)。繪製*R*與樣品厚度之關係圖。斜率之倒數為透氧性係數(P_m)。

f. 水分含量

使用呈薄膜形式之樣品，尺寸為約10 mm×10 mm×0.2 mm。將樣品在40℃下於真空乾燥器中乾燥16小時，且量測樣品之重量(W_d)。此後，將所得樣品浸入恆溫浴中40℃之純水中隔夜或更久，且將表面上之水分以Kimwipe擦去，繼而量測其重量(W_w)。根據以下方程式計算水分含量：

$$\text{水分含量}(\%) = 100 \times (W_w - W_d) / W_w$$

g. 拉伸彈性模數

拉伸測試：使用呈薄膜形式之樣品，尺寸為約19.5 mm×15 mm×0.2 mm。使用由ORIENTEC製造之Tensilon RTM-100型來量測拉伸彈性模數。拉速為100 mm/min且夾頭間距為5 mm。

h. 光學非均勻性

藉由攝影膠片用投影儀以光照射經模製為隱形眼鏡形式之樣品以將樣品影像投影於屏幕上，且視覺觀測屏幕上所投影之影像以評估光學非均勻性程度。藉由分為以下三個等級執行評估：

A：完全觀測不到畸變或混濁。

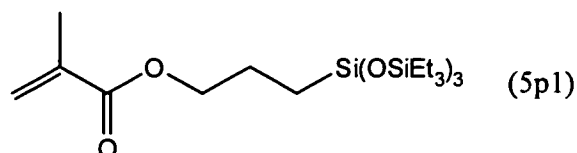
B：觀測到極輕微之畸變或混濁。

C：觀測到畸變或混濁。

2. 實例5-1

將80 mL甲苯及11.85 g(75 mmol)吡啶添加至兩個滴液漏斗所連接之500 mL三頸燒瓶中。在室溫下攪拌所得混合物過程中，自一滴液漏斗滴加6.55 g(25 mmol)甲基丙烯酸3-三氯矽烷基丙酯於50 mL甲苯中之溶液，同時自另一滴液漏斗滴加9.90 g(75 mmol)三乙基矽烷醇。在滴加之後，將反應溶液在室溫下攪拌3小時，且藉由氣相層析法(GC)確認起始材料之消失，將其視為反應完成。將反應溶液以水洗滌，經無水硫酸鈉乾燥，且以蒸發器蒸發有機溶劑，藉此獲得粗產物之液體。GC分析所獲得之液體顯示所關注之聚矽氧化合物之峰面積與副產物二矽氧烷之峰面積之比率如表2中所示。

將所獲得之粗產物液體藉由使用 80 mL 20/1、15/1、10/1、7/1、4/1 及 4/1 己烷/乙酸乙酯之混合物中之各混合物作為溶離劑以每 10 g 所獲得之液體 40 g 之量於矽膠上進行管柱層析來純化，以獲得由下式 (5p1) 表示之聚矽氧化合物：



3. 比較實例 5-1

向 50 mL 茄型燒瓶中添加 5 mL 水、2.5 mL 甲醇及 2.5 mL 己烷，且將所得混合物藉由在冰上攪拌冷卻至 2°C 至 3°C，繼而自滴液漏斗滴加 2.48 g (10 mmol) 甲基丙烯酸 3-三甲氧基矽烷基丙酯及 7.36 g (60 mmol) 三乙基氯矽烷之混合物。添加完成後，將反應溶液在室溫下攪拌 3 小時，且藉由氣相層析法 (GC) 確認起始材料之消失，將其視為反應完成。完成反應後，停止攪拌，且丟棄水層。將有機層轉移至分離漏斗中，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌一次且以飽和鹽水洗滌兩次，且經無水硫酸鈉乾燥。將所得物過濾，且以蒸發器蒸發溶劑。GC 分析所獲得之粗產物顯示聚矽氧化合物 (5p1) 之峰面積與副產物六乙基二矽氧烷之峰面積之比率如表 1 中所示。

表 1

	聚矽氧化合物(p1)	二矽氧烷	其他
實例5-1	67.2	2.7	30.1
比較實例5-1	1.9	76.3	21.8

4. 比較實例 5-2

除了使用三甲基氯矽烷代替三乙基氯矽烷以外，重複與比較實例 5-1 中相同之反應程序。GC 分析所獲得之粗產物顯示甲基丙烯酸 3-參(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯按 GC 面積 % 計以 69.8% 之比率作為主要產物而獲得。

5. 製備鏡片

a. 實例 6-1

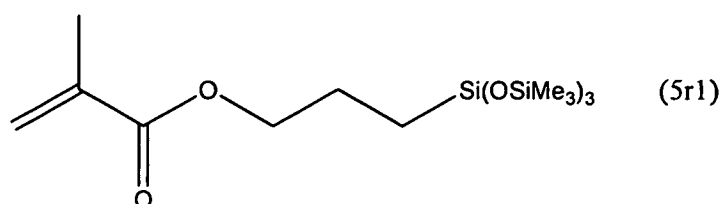
將於實例 5-1 中所獲得之由式(5p1)表示之聚矽氧化合物(17.5 重量份)、N,N-二甲基丙烯醯胺(15 重量份)、甲基丙烯酸羥乙酯(12.58 重量份)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(1.5 重量份)、甲基丙烯酸(0.8 重量份)、Irgacure 819(CIBA Specialty Chemicals, 0.13 重量份)、PVP-K90(2.5 重量份)及 3,7-二甲基-3-辛醇(50 重量份)混合且攪拌以獲得均勻透明之單體混合物。使單體混合物在氬氣氛下脫氣。將該單體混合物於手套箱中在氬氣氛下倒入由透明樹脂(聚(4-甲基戊-1-烯))製成之隱形眼鏡模具中，且藉由螢光燈(20 瓦特)以光(1.6 mW/cm^2 , 30 分鐘)照射該模具以使單體在 55°C 下聚合，藉此獲得隱形眼鏡狀樣品。

將樣品浸於小瓶容器中之硼酸鹽緩衝液(7.1 至 7.3 之 pH 值)中。密封後，將小瓶容器在 120°C 下高壓滅菌 30 分鐘。使小瓶容器冷卻後，自小瓶容器中取出鏡片狀樣品，且浸於硼酸鹽緩衝液(7.1 至 7.3 之 pH 值)中。

b. 比較實例 6-1

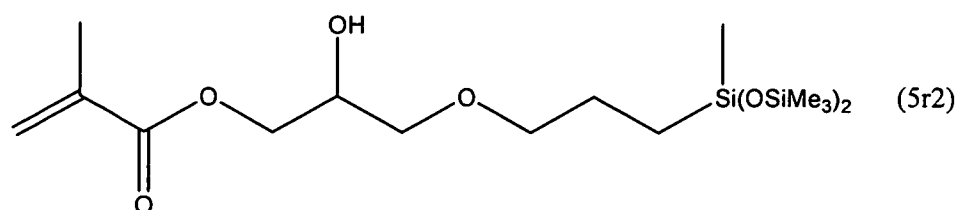
除了使用由下式(5r1)表示之可市面上購得之聚矽氧化合

物代替由式(5p1)表示之聚矽氧化合物以外，重複與實例6-1中相同之聚合：



c. 比較實例6-2

除了使用藉由於日本專利特許公開申請案(Kokai)第56-22325號中所述之方法合成且藉由矽膠管柱層析純化之由下式(5r2)表示的聚矽氧化合物代替由式(5p1)表示之聚矽氧化合物以外，重複與實例6-1中相同之聚合：



樣品之物理特性展示於表2中。

表 2

	聚矽氧單體	水分含量 (%)	模數 (psi)	伸長率 (%)
實例6-1	(5p1)	47.7	143.0	190.8
比較實例6-1	(5r1)	47.3	103.8	195.9
比較實例6-2	(5r2)	51.4	100.3	222.0

6. 在 55°C 下之鏡片水解抗性測試

將樣品於 55°C 下置於烘箱中，歷時 8 週。將樣品取出且在量測前置於 23°C 下至少 16 小時。伸長率量測之結果展示於表 3 中。

表 3

	聚矽氧單體	初始伸長率 (%)	8週後之伸長率 (%)	伸長率降低率 (%)
實例6-1	(5p1)	190.8	128.4	32.7
比較實例6-1	(5r1)	195.9	66.5	55.0
比較實例6-2	(5r2)	222.0	100.0	66.0

熟習此項技術者應明瞭，在不背離本發明之範疇或精神之情況下，可對本發明作出各種修改及變更。自本文中所揭示之本發明之詳述及實施考慮，本發明之其他實施例對於熟習此項技術者而言將為顯而易見的。預期本說明書及實例僅被視為例示性的，同時本發明之真實範疇及精神係由以下申請專利範圍指示。

【圖式簡單說明】

圖 1 展示 $R(1/Q)$ 與厚度 (lm) 之關係圖。

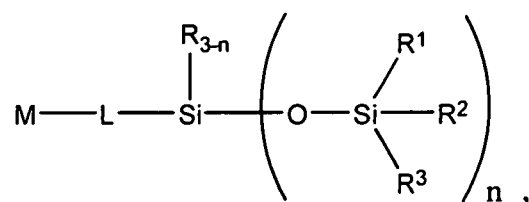
圖 2 展示用於透氧性量測之裝置。

圖 3 展示用以量測透氧性之電極單元之結構。

圖 4 展示透氧性量測配置示意性圖。

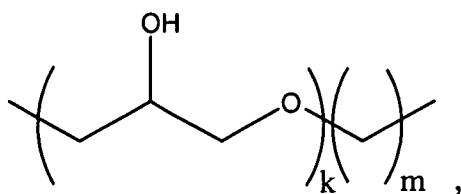
十、申請專利範圍：

1. 一種製備具有以下結構之聚矽氧化合物之方法：



其中M為包含丙烯醯基或甲基丙烯醯基之基團；

其中L具有以下結構：

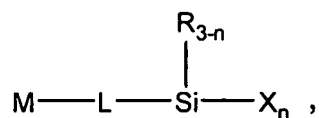


其中k為1，且其中m為1至7；

其中R、R¹、R²及R³獨立地表示C₂-C₂₀烷基或C₆-C₂₀芳基，其限制條件為：R¹、R²及R³中之至少一者為具有至少2個碳原子之基團；且

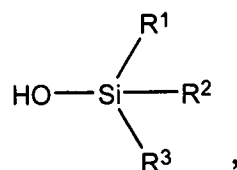
其中n表示2或3之整數，

該方法包含以下步驟：使具有以下結構之矽烷基鹵化物：

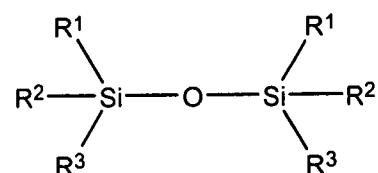


其中X表示選自由氯、溴及碘組成之群之鹵素，

與具有以下結構之矽烷醇反應：



其中具有以下結構之二矽氧烷化合物：



係藉由氣相層析法分析，以0%至5%之量存在。

2. 如請求項1之方法，其中大體上不存在水。
3. 如請求項1之方法，其中該聚矽氧化合物係藉由氣相層析法分析，以至少約10%之產率製得。
4. 如請求項3之方法，其中該聚矽氧化合物係藉由氣相層析法分析，以至少25%之產率製得。
5. 如請求項3之方法，其中該聚矽氧化合物係藉由氣相層析法分析，以至少50%之產率製得。
6. 如請求項3之方法，其中實質上水不存在。
7. 一種眼用鏡片，其包含由請求項1之方法製得之聚合物。
8. 一種隱形眼鏡，其包含由請求項1之方法製得之聚合物。

十一、圖式：

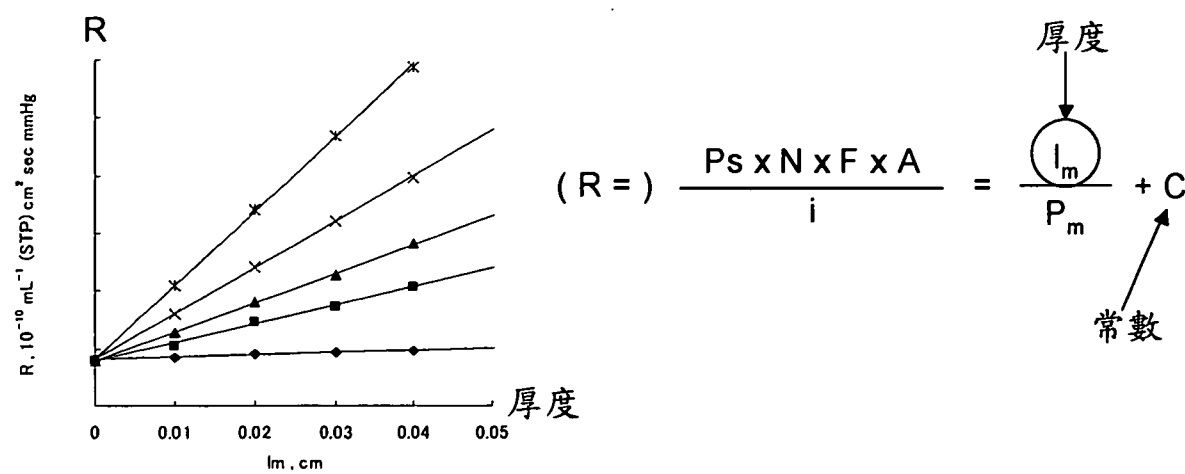


圖1

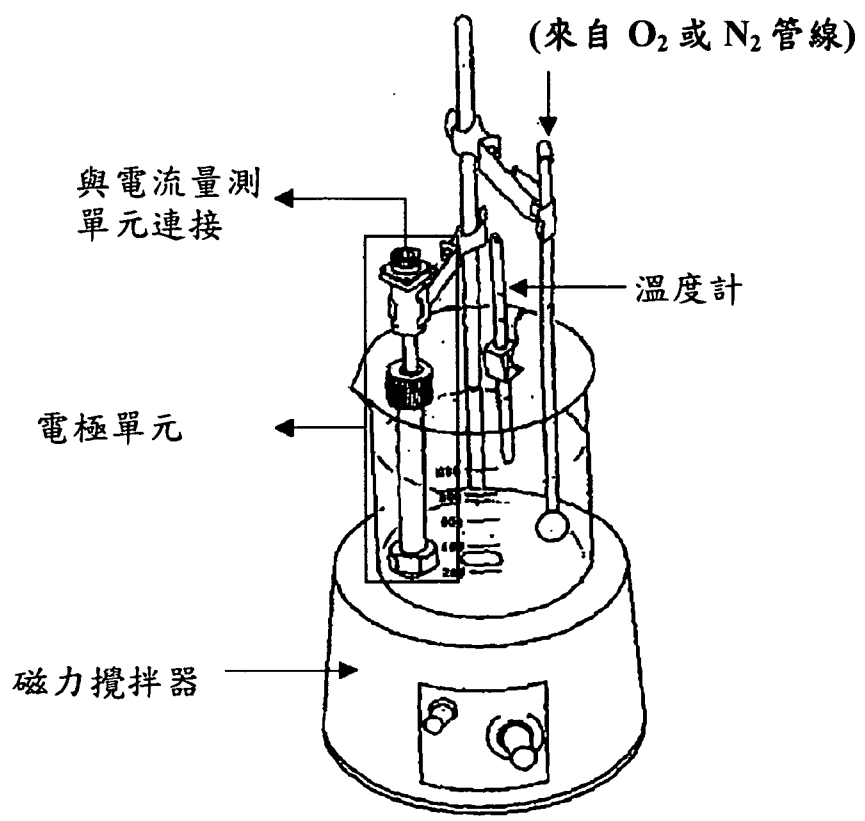


圖2

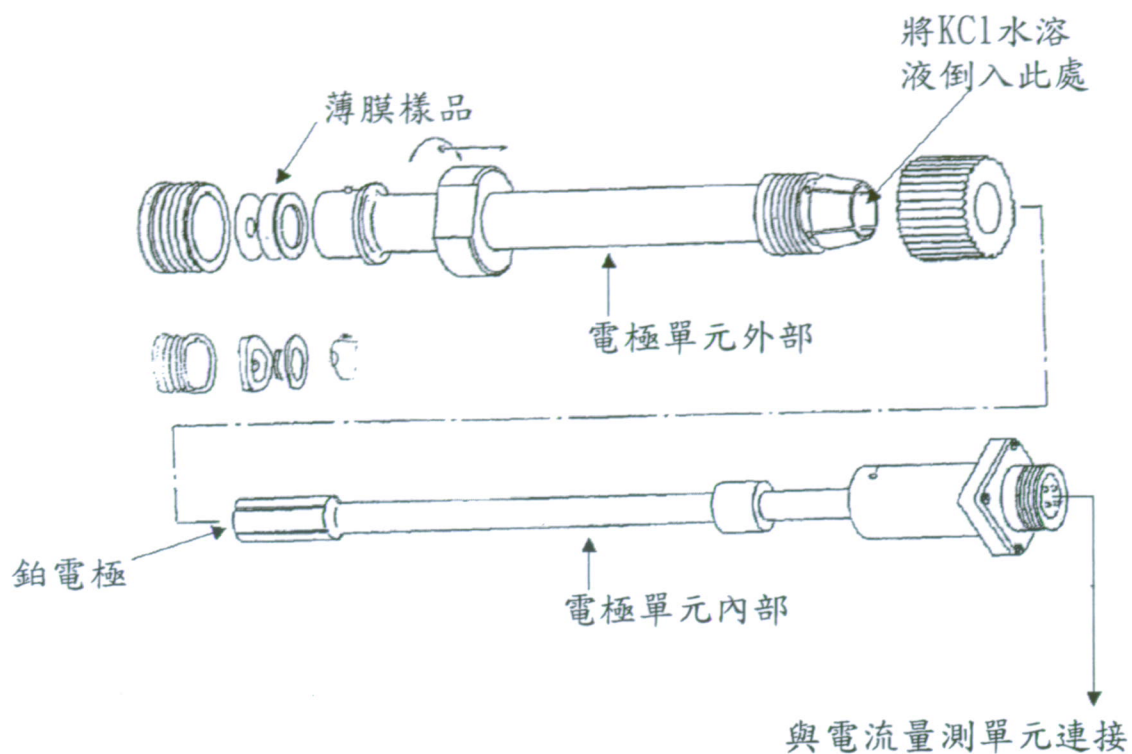


圖3

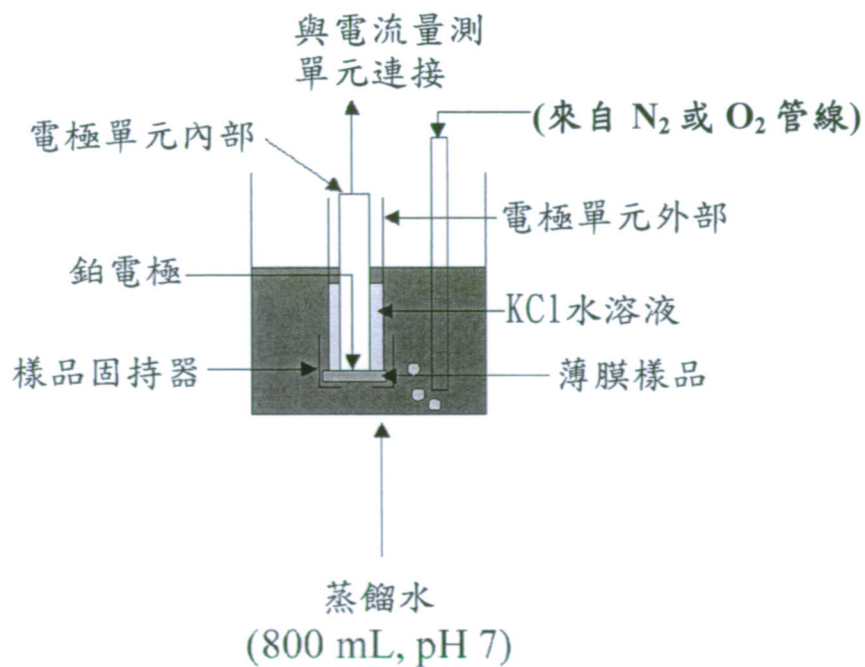


圖4