

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B29D 11/00 G02C 7/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98120911.4

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1096352C

[22] 申请日 1998. 10. 9 [21] 申请号 98120911. 4
[30] 优先权
[32] 1997. 10. 9 [33] JP [31] 293299/97
[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司
地址 日本冈山县
[72] 发明人 安田德元 佐藤正洋 井上均
杨 武 北岛五月 小村育男
[56] 参考文献
EP362137 1990. 4. 4 B29C33/02
EP472303 1992. 2. 26 B29C33/38
EP797110 1997. 9. 24 G02B1/04
JP7 - 266443 1995. 10. 17 B29D11/02
审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 具有亲水表面的模塑的聚合物制品及其生产方法

[57] 摘要

一种模塑的聚合物制品包括在其表面上具有一亲水聚合物层的主模制体,该制品是通过将含有亲水基团并被涂覆在亲水模具表面上的单体与被放置在模具中的基本上是由具有可与含亲水基团的单体共聚合的官能基团的单体和/或低聚物组成的。亲水聚合物层与模塑的聚合物制品主体间具有良好的粘结性以及优异的耐用性,以致于当制品被暴露于外力例如摩擦力下时,仍可长时间保持高的亲水性能。因此该模制品是很有用的,特别是作为隐形眼镜。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种模塑的聚合物制品，包括一个在其整个表面上具有亲水聚合物层的主模制体，该制品是通过将含有亲水基团并被涂覆在亲水模具表面上的单体与放置在模具中的可聚合的组合物进行聚合而得到的，所说的可聚合的组合物基本上是由具有可与含亲水基团的单体共聚合的官能基团的单体和/或低聚物组成的，其中在所说的模塑的聚合物制品的表面的亲水聚合物层上的水接触角（ θ ）为小于 40° ，并且其中所说的亲水聚合物层要满足下面的条件（I）：

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

其中 θ_1 表示存在于模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层上的水接触角，该表面层已受到包括在 1.3g/cm^2 的压力下，使表面层与具有表面平均粗糙度相对中心线为 $0.5\mu\text{m}$ 的静止的牛皮相接触并在接触点的线速度为 26cm/sec 时以 500 rpm 使模制的聚合物制品旋转总共 5000 转的磨耗试验； θ_0 表示在上述的磨耗试验前，存在于模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层上的水接触角。

2. 根据权利要求 1 的模塑的聚合物制品，其中所说的亲水聚合物层的厚度为 $0.005 \sim 10\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任何一项权利要求的模塑的聚合物制品作为医疗产品的用途。

4. 根据权利要求 1 或 2 中任何一项要求要求的模塑的聚合物制品作为隐形眼镜的用途。

5. 一种用于生产权利要求 1 的模塑的聚合物制品的方法，该方法包括如下步骤：（i）在具有亲水表面的模具表面上用含有亲水基团的单体形成涂层；（ii）用可聚合的组合物充注模具，在该模具的表面上已形成含有亲水基团的单体涂层，该可聚合的组合物基本上是由具有可与含亲水基团的单体共聚合的官能基团的单体和/或低聚物组成的；和（iii）使含有亲水基团的单体和可聚合的组合物聚合，其中所说的模具的所说的亲水表面具有小于 40° 的水接触角，并且其中所说的亲水聚合物层要满足下面的条件（I）：

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

其中 θ_1 表示存在于模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层上的水接触角，该表面层已受到包括在 $1.3\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力下，使表面层与具有表面平均粗糙度相对中心线为 $0.5\mu\text{m}$ 的静止的牛皮相接触并在接触点的线速度为 $26\text{cm}/\text{sec}$ 时以 500 rpm 使模制的聚合物制品旋转总共
5 5000 转的磨耗试验； θ_0 表示在上述的磨耗试验前，存在于模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层上的水接触角。

6. 根据权利要求 5 的用于生产模塑的聚合物制品的方法，其中所说的模具是通过模塑聚乙烯醇而制得的。

具有亲水表面的模塑的聚合物制品及其生产方法

5 本发明涉及具有亲水表面的模塑的聚合物制品、其生产方法以及为此而使用的模具。更具体地说，本发明涉及在其表面上具有对主模制体具有优异的粘着性以及耐用性的亲水聚合物层的模塑的聚合物制品、其生产方法以及为此而使用的模具。

10 利用上述特性，本发明的模塑的聚合物制品可被有效地用于各种各样的最终用途，它们包括医疗产品例如隐形眼镜，隐形眼镜应该并且被要求具有优异的亲水性和生物适应性。

本发明的方法能很顺利地生产上述具有亲水表面的模塑的聚合物制品，该制品具有优异的性能。

15 模塑的聚合物制品表面的改性已得到广泛的实施以提供具有新的功能的制品，这种新功能是构成制品主体的聚合物原来并不具有的。特别是在医疗产品领域中，各种表面改性技术已被用来改进用于人体的聚合物的生物适应性。在这些医疗制品中，用于人眼的镜片，例如隐形眼镜和眼内镜片基本上是由硅酮树脂和含有硅和/或氟原子的丙烯酸树脂制成的。这些材料具有高的疏水性并会带来诸如镜片粘在角膜上、镜片混浊以及佩戴时舒适感差等问题。对于隐形眼镜以及由这些材料得到的类似产品已对其表面进行各种处理使得它具有亲水性并从而消除镜片粘在角膜上、镜片混浊的缺陷并提高在佩戴期间舒适性的尝试。

20 赋予隐形眼镜或眼内镜片表面以亲水性的方法大致分成：（A）一种方法包括：首先制备镜片，然后对其表面进行处理以形成亲水性；（B）一种方法包括：将预先制造的聚合物进行固化和成形成镜片并且与此同时赋予表面亲水性；（C）一种方法包括：将可聚合的单体模制成镜片，与此同时赋予所得制品的表面以亲水性。

30 上面的方法（A）为生产出镜片和然后通过下述的一种方法赋予其表面以亲水性，这此方法包括：（1）用含水的碱溶液或热盐水处理镜片的方法；（2）在稀薄的气体中对隐形眼镜进行放电处理的方法（参见日本专利公开号№49288/1980）；（3）将具有磷酸盐基团的特殊的

亲水单体或具有特殊的磷脂状结构的乙烯基单体接枝聚合到隐形眼镜的表面的方法（参见日本专利申请公开№122779/1994和72430/1995）；（4）将隐形眼镜放置在含具有亲水基团的单体的环境中，通过无极辉光放电使单体聚合从而形成亲水性聚合物膜并将其粘5 结在隐形眼镜的表面的方法（参见日本专利申请公开号为83642/1978）。

可是，上述的方法（1）和（2）的不足之处在于镜片表面上形成的亲水表面的亲水性不能持续很长时间，并在短时期内就会失去。就上述方法（3）而言，在构成隐形眼镜主体的聚合物和通过接枝聚合形成的10 亲水聚合物之间的不充分的粘接力会使后者的耐用性变差，以致在这种情况下，在短时间内还可能丧失亲水性。同样，就上述的方法（4）而言，在隐形眼镜表面上形成的亲水性聚合物膜不能充分地粘附在镜片主体上，并且有从其上脱离的趋势，因此表面的亲水性不能持续很长的时间而且当诸如摩擦力等外力施加在表面上时易于丧失亲水性。

15 包括将预先生产出的聚合物固化并形成镜片，同时立即对表面进行亲水处理的上述已知的方法（B）包括：（5）在预先制出的聚硅氧烷表面上覆盖能产生亲水聚合物的可自由基聚合的单体，然后用离子化射线辐照单体和聚硅氧烷以使得聚硅氧烷交联并同时在聚硅氧烷的表面上接枝聚合单体从而形成镜片，于是生产出覆盖有亲水聚合物的隐形眼20 镜的方法（参见日本专利申请公开№775/1973，USP 4,099,859）。

可是，该方法（5）在将可自由基聚合的单体接枝聚合到聚硅氧烷上时会产生不充分的粘着，因此由单体形成的亲水性聚合物就不会耐久并有与聚硅氧烷分离的趋势。因此该方法没有实用性。

包括将可聚合的单体模制成镜片，同时立刻赋予表面以亲水的上述25 已知的方法（C）包括：（6）一种在模具表面上覆盖上一层具有可共聚的官能团的亲水聚合物薄膜，向模具中注入被要求用来形成疏水聚合物的单体或其混合物，并使单体或其混合物与薄膜中的官能团进行共聚合，由此使亲水的聚合物薄膜与疏水的聚合物进行化学键合而得到在其表面上具有亲水聚合物薄膜的隐形眼镜的方法（参见日本专利申请公开30 №124523/1990）以及，（7）一种在其模制表面上已覆盖有具有脱模性和亲水性的聚合物的镜片模具中，共聚合主要包括（甲基）丙烯酸酯的单体混合物与可交联的单体以生产具有隐形眼镜形状的共聚物，然后对

镜片表面进行等离子体处理的方法（参见日本专利申请公开 No 266443/1995）。

可是，就上述的方法（6）而言，要在模制的疏水聚合物的表面上形成均匀的亲水聚合物层是很困难的。而且，所形成的亲水聚合物与模制的疏水聚合物的键合强度是不足的。其结果是，产品的耐用性差并且在诸如用手等轻微的摩擦下，其湿润度（亲水性能）就可能会降低。

就上述的方法（7）而言，在模具的模制表面上覆盖上没有可共聚合的官能团的亲水聚合物，实际上在聚合时在亲水聚合物层与镜片基体之间的粘接界面处没有形成化学键，并且在随后的等离子体处理时，在亲水聚合物层的表面上产生的活化点几乎不能与下面的镜片基体发生反应并与其键合。结果，由方法（7）得到的制品在亲水聚合物层与镜片基体之间的粘结性较差，于是使得亲水聚合物层有从镜片基体脱开的趋势，因此其耐久性差，在实际当中无法使用。

已被提出的方法（8）是属于一种不同于上述类型的方法，它包括当在模具中通过使一种含有至少一种硅酮链段的单体与至少一种亲水单体的共聚合来生产模制物件时，使用由 α , β -烯烃型不饱和单腈与至少一种能增大熔融状态加工性能的可共聚合单体的共聚物制成的模具，以使所得到的模制物件具有亲水性（参见日本专利 Tokuhyouhei 6-503276）。就此方法（8）而言，尽管，还不十分清楚，但是可以认为，存在于模具表面附近的亲水性单体至迟在聚合的开始阶段就会通过扩散而发生迁移，进而被吸附在存在于模具表面的腈基上从而使亲水性单体被凝聚在模具的表面上，由此为所制得的隐形眼镜形成亲水表面。

然而，在通过方法（8）所得到的产品例如隐形眼镜中，在制品的内部存在所使用的亲水单体的单元，从而削弱了基体硅酮树脂固有的性能。结果，特别是隐形眼镜的氧透过性等项性能降低。而且，该方法（8）具有不足的地方：用于生产模制品的亲水单体限于与具有至少一种硅酮链段的配对单体相容的单体。

因此，本发明的一个目的是提供一种高质量的模塑的聚合物制品，该制品具有一亲水表面并能照原样保持构成主体的聚合物的性能而不会被削弱，该制品在其主模塑体的表面上具有一亲水聚合物层，该聚合物层甚至在施加外力例如摩擦力或与化学制品接触的情况下，仍具有良好的均匀性、与主体的粘着性、耐用性以及能长时间保持稳定的高亲水

性能。

本发明的另一目的是提供一个用于稳定而顺利地生产上述具有亲水性表面以及优异性能的模塑的聚合物制品的方法。

5 本发明还有一个目的是提供一种可有效地用在上述方法中的模具。

作为实现上述目的而进行的深入研究的结果,本发明人们现已发现下面的方法可生产出在其表面上具有亲水聚合物层的模塑的聚合物制品,该聚合物层具有良好的均匀性、与主模塑体的粘着性以及耐久性。即,该方法包括用具有亲水基团的单体涂覆模具的亲水性的表面,用主
10 要是由单体和/或低聚物组成的可聚合组合物充注模具,同时进行可聚合组合物与具有亲水基团的单体的模塑与聚合。因此该方法远远优于已知的方法(A)~(C),即,上面的(1)~(4)包括制备镜片形状的制品,然后对表面进行处理以使赋予它以亲水性;上面的(5)包括将预先生产出的聚硅氧烷固化和成形为镜片,同时通过接枝聚合在其表面
15 上形成亲水聚合物层;上面的(6)和(7)包括在模具的表面上覆盖亲水聚合物,然后用可聚合的组合物充注模具;上面的(8)包括使用包括 α , β -烯烃型不饱和一腈共聚物的模具。

本发明人们还发现,在生产上述模塑的聚合物制品时,希望使用具有亲水性表面的模具,特别是由聚乙烯醇模制而得到的模具。本发明是
20 基于上述发现而实现的。

本发明提供包括在其表面上具有一亲水聚合物层的主模制体的模塑的聚合物制品,该制品是通过使含有亲水基团并被涂覆在亲水性模具表面上的单体和被放置在模具中的可聚合的复合物的聚合而得到的,所说的可聚合的组合物基本上是由具有可与含有亲水基团的单体共聚合
25 的官能基的单体和/或低聚物组成的。

本发明还提供一种模塑的聚合物制品,该制品包括在其表面上具有亲水聚合物层的主模制体,存在于模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层上的水接触角(θ)小于 60° 并且亲水聚合物层要满足下面的条件(I):

30
$$\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25 \quad (I)$$

其中 θ_1 表示存在于模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层上的水接触角,该表面层已受到包括在 1.3g/cm^2 的压力下,使表面层与具有表

面平均粗糙度相对中心线为 $0.5\mu\text{m}$ 的静止的牛皮相接触并以 500 rpm (接触点的线速度为 26cm/sec) 使模制的聚合物制品旋转总共 5000 转的磨耗试验; θ_0 表示在上述的磨耗试验前, 存在于模塑的聚合物制品表面的亲水聚合物层上的水接触角。

- 5 本发明还提供一生产模塑的聚合物制品的方法, 该方法包括如下步骤: (i) 在具有亲水表面的模具表面上形成含有亲水基团的单体的涂层; (ii) 用可聚合的组合物充注模具, 在该模具的表面上已形成具有亲水基团的单体涂层, 该可聚合的组合物基本上是由具有可与含有亲水基团的单体共聚合的官能基的单体和/或低聚物组成的; (iii) 使含有
10 亲水基团的单体和可聚合的组合物聚合。

本发明还提供用于生产模塑的聚合物制品的模具, 所说的模具具有亲水性表面并且是通过聚乙烯醇模塑而得到的。

下面将详细描述本发明。

- 本发明的模塑的聚合物制品包括任何的模制物件, 所说的模制物件
15 包含在其表面上具有亲水聚合物层的主模制体并且是通过使具有亲水基团并被涂覆在具有亲水表面的模具表面上的单体与被放置在模具中的可聚合的组合物进行聚合而得到的, 所说的可聚合的组合物基本上是由具有可与含有亲水基团的单体共聚合的官能基的单体和/或低聚物组成的。

- 20 本发明的模塑的聚合物制品具有良好耐用性的高的亲水性能并且可长时间保持这种良好的亲水性, 甚至当施加外力例如摩擦力或与化学试剂相接触的情况下也不会失去或降低其亲水性能。

本发明的模塑的聚合物制品优选在其表面上的亲水性聚合物层上具有小于 60° 的水接触角 (θ)。

- 25 对于本发明的模塑的聚合物制品来说, 更为优选的是要使它们的亲水聚合物层满足下面的条件 (I):

$$\theta_1 / \theta_0 \leq 1.25 \quad (\text{I})$$

其中 θ_1 和 θ_0 已如上面所定义。

- 本发明的模塑的聚合物制品包括任何模制品, 不管它是怎么生产的, 该模制品包括在其表面上具有一亲水聚合物层的主模制体, 在主模制体表面的亲水性聚合物层上具有一小于 60° 的水接触角 (θ), 并且亲水聚合物层要满足上面的条件 (I)。
30

在主模制体表面的亲水性聚合物层上小于 60° 的水接触角 θ 达到了足够的亲水性能和模塑的聚合物制品的可湿润性,因此,制品能更加有效地使用于各种要求亲水性和可湿润性的最终用途。

5 上面的 θ_1 / θ_0 的值不大于 1.25 会在模塑的聚合物制品表面的亲水性聚合物层上带来更好的耐用性。在这种情况下亲水性能保持在高的水平上,甚至当暴露在外力例如摩擦力的情况下,也不会减弱或降低。

就本发明的模塑的聚合物制品来说,更希望在主模制体表面的亲水性聚合物层上的水接触角 θ 为不大于 40° ,这将提供更好的亲水性能;上面的 θ_1 / θ_0 的值要尽可能的低,这样会使亲水聚合物层具有更好的耐用性。

另一方面,由上述已知方法所得到的具有亲水表面的隐形眼镜和类似的模制品大部分在它们自身的表面上或者在其表面的亲水聚合物层(如果存在的话)上具有至少为 60° 的水接触角 θ ,因此其亲水性能是不足的。在某些情况下,这些模制品仅仅在制备之后在开始阶段可能具有小于 60° 的接触角值,但它们一般具有的 θ_1 / θ_0 的值为大于 1.25,这就意味着其耐用性较差,于是通过诸如摩擦力等外力的作用最初的亲水性能就会有失去的趋势。由此可见,本发明的模塑的聚合物制品明显不同于已知的模塑的聚合物制品,例如具有亲水表面的传统的隐形眼镜。

20 就本发明的模塑的聚合物制品而言,从层的均匀性、在主模制体上的易成层性、防止脱层或层从主体分离以及耐用性考虑,希望在制品的表面上的亲水聚合物层的厚度为 $0.005 \sim 10\mu\text{m}$ 、更加优选的厚度范围是 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 。

25 本发明的模塑的聚合物制品在其整个表面上或在其部分表面上均可具有亲水聚合物层。根据模塑的聚合物制品的类型、形状、使用等,建议亲水聚合物层存在于需要亲水性能的模塑的聚合物制品的表面上。本发明的模塑的聚合物制品是隐形眼镜、眼内镜片等。优选在其整个表面上具有亲水的聚合物层。

30 本发明的模塑的聚合物制品可以具有任何的形状或结构,对此没有特殊的限制。要根据最终用途等来选择合适的形状或结构。本发明的模塑的聚合物制品可用于各种用途,对此也没有什么特殊的限制。可适用的最终用途的例子是一般的工业产品、生活必需品、医疗产品以及农业和航海用制品。在这些用途中,模塑的聚合物制品适合于作为医疗产

品, 例如人造器官、导管、眼内镜片、隐形眼镜、补齿材料, 特别是作为隐形眼镜和眼内镜片。

在本发明的模塑的聚合物制品例如隐形眼镜是由硅酮树脂制成的情况, 镜片具有一硅酮树脂的主镜片体, 该硅酮树脂是疏水性的, 并且在5 在其表面上具有上述与主体间具有良好的粘结性和耐用性的亲水聚合物层。其结果是, 镜片可防止其自身被粘到角膜上, 并可保证准确的视觉敏锐度, 同时在佩戴时显示出良好的舒适性和透氧性。镜片不易弄脏并且具有良好的耐用性。

本发明的模塑的聚合物制品可通过本发明的方法顺利地生产, 该方法包括如下步骤: (i) 在具有亲水表面的模具表面上用含有亲水基团的10 单体形成涂层; (ii) 用可聚合的组合物充注模具, 在该模具的表面上已形成具有亲水基团的单体涂层, 而可聚合的组合物基本上是由具有可与含亲水基团的单体共聚合的单体和/或低聚物组成的; (iii) 使含有亲水基团的单体与可聚合的组合物聚合。

15 此处所用的“具有亲水表面的模具”是指通过固定滴法 (Sessile drop method) 测量在其至少部份的表面上优选具有水接触角为小于 60° 的模具。如果在模具表面上的水接触角不小于 60° 的话, 那么模具表面将会显示出某些疏水性能, 以致于在本发明中使用的具有亲水基团的单体时不能很好地润湿模具的表面并且不能均匀地涂覆在模具的表面上。20 在这种情况下, 含有亲水基团的单体被模具表面吸收也很差, 而在随后的步骤中, 这会引起单体扩散到可聚合的组合物中, 该可聚合的组合物基本上是由被浇铸在模具中的单体和/或低聚物组成。结果, 所得的模塑的聚合物制品经常没有或只有很少量的亲水涂层残留在其表面上。

本发明中所使用的模具可以在其整个表面上或部分表面上具有“亲25 水表面”, 并可根椐模塑的聚合物制品的用途等进行合适的选择。在本发明中对所使用的模具的形状、类型等没有特殊的限制, 但希望使用由许多部件组成的模具, 从而能很容易地取出所得的模制品。在这种情况下, 如上所述, 每一部件可以是完全亲水的或者可以是其与模制品接触部分是亲水性的。

30 在只要模具表面具有小于 60° 的水接触角以及所得的模具能顺利地模制和使含有亲水基团的单体和所使用的可聚合的组合物发生聚合的前提下, 本发明中所使用的模具可以由任何材料形成。

可使模具表面具有小于 60° 的水接触角并因此被优选用于本发明的材料例子是聚合物例如聚乙烯醇(水接触角: 38°),聚丙烯腈(44°),聚丙烯酸酯(52°),醋酸纤维素酯(53°)以及氯乙烯-醋酸乙烯共聚物(55°)等聚合物;具有小于 60° 的水接触角的金属例如铁,铜,锌,锡,镍,钴,铬,钛,金,铂,银和上述金属的合金;具有小于 60° 的水接触角的陶瓷材料例如钠玻璃,硼硅酸盐玻璃,熔凝石英,矾土和氧化锆。

除了由上述原材料制成的模具外,具有亲水表面的任何模具均可使用在本发明中。例如,那些主要由疏水材料制成但通过后处理而改进了表面亲水性的模具也可以被使用。由疏水性聚合物例如聚乙烯、聚丙烯以及聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的模具的具体例子是,它们的表面通过用酸、碱、等离子体处理、化学电镀等化学处理而被赋予亲水性;由疏水陶瓷材料例如碳化硅和氮化硅制成的模具其表面是通过等离子体CVD处理形成氧化涂层而被赋予亲水性的。

在上述模具中,由聚乙烯醇制成的模具被优选在本发明中使用。如上所述,在模具表面上具有大约 38° 的水接触角,这些模具有高的亲水性(可润湿性)以便使含有亲水基团的单体能很容易地润湿模具表面。此外,包含水溶性聚乙烯醇的模具本身可溶解在水中,它可作为聚乙烯醇模具使用。在此情况下,当在模具中完成模塑的聚合物制品的制备(聚合和模塑)时,可将本身含有模塑的聚合物制品的模具放置在水中以回收已牢固地粘在模具内部的模塑的聚合物制品而不会造成损坏,因为模具被溶解并随后消失。

聚乙烯醇一般在它们的熔点处开始分解,因此它难于经受熔融成型例如注射成型和挤出成型。然而,具有较低聚合度和较低皂化度(一般聚合度:200~1000;皂化度:50~90%)的聚乙烯醇是可熔融模塑的,即,是可注射成型的和挤出成型的。通过对这些特殊的聚乙烯醇进行熔融模塑成型,例如注射成型或挤出成型,就能有效地生产出具有亲水模具表面的模具。

在本发明的方法中,上述具有亲水性能的模具表面是一种含有亲水性基团的单体涂敷的。在本发明中所使用的含有亲水性基团单体的实例是那些具有一或多个给质子基团的单体,例如羟基、羧基、磺酸基以及磷酸基;受质子基团例如氨基和亚氨基;离子亲水基团例如季铵基、羧

酸盐阴离子基团和磺酸盐阴离子基团;或其它亲水基团例如酰胺基和聚氧乙烯基团;并且,同时具有至少一个可聚合的碳-碳双键。

具有亲水基团并被优选用于本发明的单体的例子是(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸12-羟十二烷基酯、一(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸、一{2-(甲基)丙烯酰基氧乙基}琥珀酸酯、一{2-(甲基)丙烯酰基氧乙基}马来酸酯、一{2-(甲基)丙烯酰基氧乙基}邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰基氧乙基磷酸二氢酯、10-(甲基)丙烯酰基氧癸基磷酸二氢酯、双{2-(甲基)丙烯酰基氧乙基}磷酸一氢酯、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸及其碱金属盐、(甲基)丙烯酸2-氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、4-(甲基)丙烯酰基氧丁基三甲基氯化铵、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰基氧丙基三甲基氯化铵、2-(甲基)丙烯酰基氧乙基磷酸胆碱、6-(甲基)丙烯酰基氧己基磷酸胆碱、10-(甲基)丙烯酰基氧癸基磷酸胆碱、聚一(甲基)丙烯酸乙二醇酯、聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基噁唑烷酮、N-乙烯基琥珀酰亚胺、2-羟乙基乙烯基醚、烯丙基2-羟乙基醚、烯丙基磷酸胆碱、癸烯基磷酸胆碱、苯乙烯磺酸钠、肉桂酸和对-乙烯基苯甲酸。

这些具有亲水基团的单体在本发明中可单独地或两种或多种结合在一起地使用。

在上述单体中,例如使用具有磷酰基的单体可使得生产的模塑的聚合物制品具有良好的生物适应性,而那些具有离子基团的单体使得所生产的模塑的聚合物制品具有更好的亲水表面。

此外,在本发明中,当需要时在不减弱本发明目的和效果的前提下,可以与含有亲水基团的上述单体一起使用可与这些单体共聚合的其他单体和/或低聚物。在这种情况下,在模具表面上的涂覆一般是通过使用包括含具有亲水基团的单体和其它单体和/或低聚物的单体组合物来进行的。

与具有亲水基团的单体结合使用的其它单体的例子是单官能单体,例如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氢糠醇酯、3-

甲基丙烯酰基氧丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、新戊酸乙烯酯、辛酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯;多官能单体,例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯和己二酸二乙烯酯。与具有亲水基团的单体结合使用的低聚物的例子是那些丙烯酸基的低聚物、乙烯酯基的低聚物和硅酮基的具有至少一个可聚合基团的低聚物。

此处模具的涂敷是用包括含有亲水基团的单体和其它单体和/或低聚物的单体组合物来进行的,希望的是其它单体和/或低聚物(当两者被使用时,以两者的总和)占单体组合物中的所有单体和低聚物总量的比例不超过 90 摩尔%、更优选为不超过 80 摩尔%、最优选为不超过 60 摩尔%。如果其它单体和/或低聚物的比例超过 90 摩尔%的话,那么所得到的模塑的聚合物制品的表面就会有不充分的亲水性能。

特别是在模塑的聚合物制品是隐形眼镜的情况时,考虑到可湿润性等性能,希望表面上的水接触角小于 60° , 水接触角不小于 60° 会带来诸如镜片混浊、佩戴舒适性差的问题。因此需要选择涂覆模具表面的单体的类型或单体组合物的组成,以便使所得镜片的表面具有小于 60° 的水接触角。

含有亲水基团的单体或包含含有亲水基团单体的单体组合物(在下文中单一地被称为“具有亲水基团的单体”)可以含有少量聚合引发剂以便在随后的步骤中与放置在模具中的可聚合的组合物进行聚合(共聚合)。

为此目的而使用的聚合引发剂的例子是热聚合引发剂,例如偶氮二异丁腈,偶氮双二甲基戊腈和过氧化苯甲酰;光聚合引发剂例如安息香甲醚,二苯酮,2,3-戊二酮,樟脑醌,2-甲基噻吨酮和 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物。

这些聚合引发剂优选使用量,以 100 重量份的含有亲水基团的单体计,一般为 0.01~10 重量份。

在用含有亲水基团的单体涂覆模具表面时,可以使用任何能在模具的表面上均匀地涂覆含有亲水基团的单体的方法而没有什么特别的限制。对于含有亲水基团和具有固体或高粘度液体形式的单体来说,处理起来是很困难的,因此希望用溶剂稀释该单体。为此目的而使用的溶剂的例子是水,醇,酮,羧酸酯,醚,二甲基亚砷和二甲基甲酰胺。这些

溶剂可单独或以两种或多种结合在一起使用。

用含有亲水基团的单体涂覆模具表面的方法的实例有：将模具浸渍在具有亲水基团的单体或其稀释的溶液中；将单体或其稀释溶液喷涂在模具表面上或用单体或其稀释的溶液进行旋涂。通过在稀释溶剂中稀释含有亲水基团的单体而得到的液体可用于模具表面的涂覆，在涂覆后溶剂会干掉。

要想在模具的表面上形成含有亲水基团单体的单分子层的情况下，一种优选的方法包括涂覆模具表面，然后用合适选择出的溶剂洗掉多余的未被直接吸收在模具的表面的含有亲水基团的单体。

希望干燥后（溶剂去掉后）在模具表面上的涂层厚度一般为在 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围内，更优选为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 并且在整个涂覆表面上要均匀。浸渍法或喷涂法可适合用于实现上述条件的目的。层的厚度可通过控制含有亲水基团的单体与溶剂的稀释比或通过控制涂施量来调整。

用含有亲水基团的单体涂覆模具表面可在模具组装之前（当构成模具的部件分开存在的情况时）或者在组装之后进行。在每种情况下，都必须将含有亲水基团的单体涂覆到与所得的模塑的聚合物制品的部分表面相应的模具的部分表面上，在模制品的该部分表面上形成所想要的亲水聚合物层。

在用上述含有亲水基团的单体涂覆模具表面的步骤之后，用含有可与含有亲水基团并已涂覆在模具表面上的单体共聚合的官能基团的可聚合的组合物（在下文中有时简称为“可聚合组合物”）充注模具。

充注模具的可聚合组合物将形成为所得模塑的聚合物制品的主体，并且它可根据模制品的产品用途等进行合适的选择。构成可聚合组合物的单体和/或低聚物必须是能与含有亲水基团并被涂覆在模具表面的单体共聚合的。因此，为此目的优选使用具有乙烯基的单体和/或低聚物。

用于可聚合组合物的单体的例子是（甲基）丙烯酸烷基酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸丁酯，（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯和（甲基）丙烯酸月桂酯；（甲基）丙烯酸硅氧烷基酯，例如（甲基）丙烯酸三甲基甲硅烷基甲酯，（甲基）丙烯酸三甲基甲硅烷基丙酯，（甲基）丙烯酸甲基双（三甲基甲硅烷氧基）甲硅烷基丙酯，（甲基）丙烯酸三（三甲基甲硅烷氧基）甲硅烷基丙酯和（甲基）丙烯酸一[甲基双

(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷氧基]双(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙酯;硅氧烷基(甲基)丙烯酸酰胺,例如N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基(甲基)丙烯酸酰胺和N-甲基-N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基(甲基)丙烯酸酰胺;(甲基)丙烯酸氟烷酯,例如2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯,2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙基(甲基)丙烯酸酯,2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基(甲基)丙烯酸酯和2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基(甲基)丙烯酸酯;乙烯酯,例如醋酸乙烯酯,新戊酸乙烯酯,己酸乙烯酯,癸酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯;富马酸二酯和马来酸二酯。

10 用于可聚合组合物的低聚物的例子是硅酮低聚物、聚氨酯低聚物、硅酮-聚氨酯低聚物、丁二烯低聚物和具有至少一个可聚合的基团的(甲基)丙烯酸酯低聚物。

当需要时可聚合的组合物可含有合适量的作为交联剂的多官能单体,例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、15 聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯和己二酸二乙烷基酯。

此外当需要时和在不减弱本发明目的和效果的前提下内,可聚合的组合物可含有各种添加剂诸如,抗氧剂、着色剂、紫外线吸收剂、耐候性改进剂、润滑剂和阻燃剂。

20 在本发明中,可聚合的组合物可根据所得的模塑的聚合物制品的最终用途等通过使用上述单体和低聚物中的一种或至少两种以及当需要时还使用一种或多种的上述交联剂来制备。

在模塑的聚合物制品例如是医疗产品、特别是隐形眼镜的情况下,可聚合的组合物可由一种或多种的硅化合物来适当地制备以得到具有25 高透氧性的隐形眼镜,所说的硅化合物的例子为(甲基)丙烯酸硅氧烷基酯、硅氧烷基(甲基)丙烯酸酰胺和硅酮低聚物。

想望使用的可聚合的组合物含有合适量的聚合引发剂,该引发剂确保在模具中顺利地聚合。用于此目的的聚合引发剂的例子是热聚合引发剂例如,偶氮二异丁腈,偶氮双二甲基戊腈和过氧化苯甲酰;光聚合引发剂例如安息香甲醚,樟脑醌,2-甲基噻吨酮和2,4,6-三甲基二苯基30 苯甲酰基氧化膦。

这些聚合引发剂,以100重量份的可聚合的组合物的重量计,优选

使用量为 0.01~10 重量份。

5 为了提供所得的想望的具有高的尺寸精确度(模制精确度)的模塑的聚合物制品,希望制得这样的可聚合的组合物以使其聚合收缩率不超过 10%。为此,建议选择所使用的单体或低聚物的类型或调整可聚合的组合物的组成,以便使含在整个可聚合的组合物中的每个乙烯基的平均分子量为 200 或更大。

10 在模具被可聚合的组合物充注后,含有亲水基团并已涂覆在模具表面上的单体与放置在模具中的可聚合的组合物进行聚合并同时被模塑。如果所使用的可聚合的组合物能自身聚合而不需要接受来自外部的能量例如热或光的话,那么仅用可聚合的组合物充注模具就能实现聚合和模塑。可是,一般来说,可聚合的组合物放置在模具中,然后用能量辐照与具有亲水基团并涂覆在模具表面上的单体一起聚合(共聚)从而形成本发明的具有亲水聚合物层的模塑的聚合物制品。

15 推荐从外部供给能量来聚合(共聚)含有亲水基团并被涂覆在模具表面上的单体和放置在模具内的可聚合的组合物。对于使用含有热聚合引发剂的含有官能团的单体和/或可聚合的组合物而言,它们是用暖空气、热空气、温水、热水、射线热、微波等进行加热的。对于使用含有光聚合引发剂的具有官能团的单体和/或可聚合的组合物而言,它们是用紫外线、可见光等进行辐照的。对于使用含有热聚合引发剂和光聚合引发剂的具有官能团的单体和/或可聚合的组合物而言,对它们同时
20 进行上述的加热和辐照。

当通过光辐照聚合时,必须使用透明或半透明的模具以便让辐照的光能到达模具的内部。

25 在通过加热实现聚合的情况,虽然温度的变化取决于聚合引发剂的类型、含有亲水基团的单体和构成可聚合的组合物单体或低聚物、所使用的模具材料、想要的模塑的聚合物制品的形状和大小以及其它因素,但一般温度是在 50~120℃ 的范围内。

在通过光辐照进行聚合中,可以使用例如高压汞灯、低压汞灯、氙灯、卤灯和金属卤化物灯。

30 然后在模具中进行聚合,在一段时间后,在模具中的模塑的聚合物制品将具有稳定的尺寸,以致在外力的作用下不会产生永久性变形。此后,从模具中取出模塑的聚合物制品。如果模塑的聚合物制品牢固地粘

在模具上而不能容易地与其分离的话,那么可使用分离手段例如通过超声波振动、热冲击或暴露于水蒸汽中。如上所述,在使用由水溶性聚乙烯醇制成的模具时,模塑的聚合物制品可通过把模具和聚合物制品浸渍在水中并溶解掉模具而得到。

5 在本发明中,几乎同时发生含有亲水基团的单体的涂层(该涂层存在在模具的表面上)和可聚合的组合物(它形成所得的模塑的聚合物制品的主体)的聚合。结果,由于在界面处通过共聚合而牢固形成的共价键将两部分紧紧地结合在一起,从而在模塑的聚合物制品的主体表面上形成亲水聚合物层。该层是耐久的并且不会脱层或在外力的作用下例如
10 摩擦力或在化学制品的作用下与主体不发生分离。在形成亲水聚合物层时,层的厚度可根据模塑的聚合物制品的用途和类型进行适当的调整,但是,如前面所描述,厚度优选在 $0.005 \sim 10\mu\text{m}$ 的范围内、更优选为 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 。亲水聚合物层的存在和厚度可通过在透射电子显微镜中进行断面观察或通过诸如 X-射线光电子光谱测量或次级离子质谱测定法的
15 表面分析来检测。

另一方面,上述的已知方法(A)和(B)使得含有亲水基团的单体接枝到模制品表面的比例较低以致于亲水层很薄并且很差,其中方法(A)包括通过放电处理等手段激活预先得到的模塑的聚合物制品的表面,然后在该表面上接枝聚合具有亲水基团的单体;方法(B)包括把
20 聚合物固化成型成隐形眼镜并同时在聚合物表面上接枝聚合含有亲水基团的单体。同样,就上述已知的方法(C)而言,它包括用亲水聚合物覆盖模具的表面,用聚合单体充注模具,然后进行模制成型并同时在模塑的聚合物制品的表面上形成一层亲水聚合物,在亲水聚合物层和模塑的聚合物制品的主体间的结合强度与本发明的模塑的聚合物制品相比是
25 比较低的。

本发明的模制的聚合物制品在其表面上具有一均匀的亲水聚合物层,该层与主体之间具有良好的粘结性和耐久性,甚至当暴露于外力例如摩擦力或与化学试剂相接触时,该模塑的聚合物制品还可以在良好的水平上稳定地长时间保持其原始的高亲水性。

30 本发明的模塑的聚合物制品能有效地用于各种最终用途,该用途要求所用制品的至少部分表面是亲水性的。这些用途的实例一般是工业产品、生活必需品、医疗产品以及农业和航海用制品。在这些应用中,本

发明的模塑的聚合物制品适合作为医疗产品，例如人造器官、导管、眼内镜片、隐形眼镜、补齿材料，特别是作为隐形眼镜和眼内镜片。

5 本发明的模塑的聚合物制品，例如隐形眼镜，是由硅酮树脂制成的，镜片具有硅酮树脂的主镜片体，和在其表面上的与主体间具有良好的粘结性和耐久性的上述的亲水聚合物层。结果，镜片自身可防止被粘到角膜上，并可保证准确的视觉敏锐度，同时在佩戴时显示出良好的舒适性和透氧性。镜片不易弄脏并且具有良好的耐用性。

本发明的方法能顺利而稳定地生产出上述具有亲水表面和优异性能的模塑的聚合物制品。

10 聚乙烯醇模具优选用在本发明的方法中以生产模塑的聚合物制品，该模具有一具有高亲水性能的表面并因此能使含有亲水基团的单体涂层在良好的条件下形成在其表面上，此外，还能通过熔融模塑例如注射成型或挤出成型有效地进行生产。特别是用水溶性聚乙烯醇制备的聚乙烯醇模具，在模具中完成聚合和模塑后，将模具与其中所含的聚合物
15 制品浸渍在水中以便在良好的条件下回收模塑的聚合物制品而不会损坏制品，因为模具溶解并消失在水中。

实施例

本发明的其它特征将在下面的典型的实施方案的详细描述过程中会变得十分清楚，所给出的实施方案是用于说明本发明的而并不意味着
20 对本发明进行限制。在下面的实施例和比较例中，模具表面和模塑的聚合物制品表面的亲水性能（水接触角的试验）评估和模塑的聚合物制品亲水层（亲水聚合物层）耐用性的评估是根据下面的方法进行。

（1）模具表面和模塑的聚合物制品表面的亲水性能（水接触角的试验）评估

25 模具表面或模塑的聚合物制品的表面用水和/或有机溶剂冲洗。将表面放置在接触角测量仪上（CA-P 型，由 Kyowa Kaimen Kagaku KK 制造）。净化的水通过一微型注射器被滴到表面上，测量由气体/液体界面与表面所形成的角度。采用 5 次测量的平均值作为接触角（ θ ）。

（2）模塑的聚合物制品表面耐用性的评估（磨耗试验）

30 将试验样品（模塑的聚合物制品本身或从其中取下的样品）固定在圆盘的中心，该圆盘可环绕其中心轴旋转。由具有 5mm 宽的牛皮制成的环形的磨盘（环的直径 9.6mm；相对于样品表面相接触的表面的中心线

的平均粗糙度: $0.5\mu\text{m}$) 固定在远离圆盘中心 5mm 之处。试验样品与圆盘一起在 $1.3\text{g}/\text{cm}^2$ 的载荷下被压在磨盘的下面以便样品的表面在压力下与磨盘相接触。圆盘以 500 rpm (接触点的线速度为 $26\text{cm}/\text{sec}$) 旋转 5000 次共 10 分钟以便在样品表面和磨盘之间产生滑动摩擦。在磨耗试验之前测量样品表面上的水接触角 (θ_1) 以及在磨耗试验之后测量样品表面上的水接触角 (θ_0)。所作的评估为: θ_1/θ_0 的值越大 (在磨耗试验之后接触角 (θ_1) 较大), 样品表面的耐用性就越差。

实施例 1

(1) 用碱性溶液 (在异丙醇中的饱和氢氧化钾溶液) 洗涤硼硅酸盐玻璃板 (长 $\times$ 宽 $\times$ 厚 = $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 3\text{mm}$), 该玻璃板构成模板并具有 0° 的水接触角, 将该玻璃板浸渍在 30% 的 2-甲基丙烯酰基氧乙基磷酸胆碱 (此后称为 MPC) 异丙醇溶液中。板以 $5\text{mm}/\text{sec}$ 的速度垂直上拉, 然后用空气干燥从而在玻璃板上形成 MPC 涂层。

(2) 将由上面 (1) 中具有 MPC 涂层的玻璃板水平放置, MPC 涂层表面朝上, 由聚四氟乙烯制成的一矩形模具框架 (内部尺寸: 长 $\times$ 宽 $\times$ 高 = $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 3\text{mm}$) 放置在板上从而形成一开口的模具。

(3) 分别将 12g 甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3g 0.5N 的盐酸以及 5g 乙醇相混合并在 25°C 下反应 3 天。此后, 加入 0.2g 的 α, α' -偶氮二异丁腈并在减压下除去乙醇和水从而生产出硅酮低聚物组合物 (可聚合的组合物)。

(4) 将由上面 (3) 中得到的硅酮低聚物组合物注入到上面 (2) 制成的模具中直到模腔完全被充满为止, 在氩气流 60°C 下加热 20 小时, 得到无色透明的固化聚合物。

(5) 将由上面 (4) 中得到的聚合物, 它被包含在模具中, 浸渍在水中一天, 然后从模具中取出从而生产出模塑的聚合物制品。

(6) 测定由上面 (5) 得到的模塑的聚合物制品的水接触角, 显示出未与玻璃板接触表面 (与模具开口部分相对应的表面) 接触角为 82° , 与玻璃板接触的表面接触角为 38° 。

(7) 将具有与玻璃板 (模具) 接触并且具有由上面 (5) 中得到的显示出模塑的聚合物制品的接触角为 38° 的表面一旦用浸渍异丙醇的纱布擦过后就再次测试其水接触角。其结果是 38° , 即, 没有任何变化。

(8) 将由上面的 (5) 中得到的模塑的聚合物制品在 25°C 下浸渍

在异丙醇中并进行 10 分钟的超声波处理，然后取出。此后，对与玻璃板（模具）接触的表面再次进行水接触角测定，显示出为 38° ，即，没有变化。

（9）将由上面的（5）中得到的模塑的聚合物制品放置在空气中二个月，然后再次测定与玻璃板（模具）接触的水接触角，结果是 38° ，因此仍然没有变化。

（10）将由上面的（5）中得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验之后，模塑的聚合物制品表面的水接触角为 38° ($\theta_1 / \theta_0 = 1.0$)。这一结果表明：在磨耗试验之后不会发生亲水性能（湿润度）的降低并且形成在模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层与模塑的聚合物制品的主体有很高的粘结性和很高的耐用性。

（11）实施例 1 的结果表明了下述一些事实。本发明的模塑的聚合物制品是通过如下的方法获得的，该方法包括在亲水模具表面（玻璃板的表面）上形成一层含有亲水基团单体的涂层，用可聚合的组合物充注模具，然后使具有亲水基团的单体和可聚合的组合物聚合（共聚合），具有很小水接触角即很高亲水性能（可湿润性）的亲水聚合物层形成在模塑的聚合物制品上，而且，亲水聚合物层具有良好的耐用性和与模塑的聚合物制品的主体间良好的粘结性，因此，就不会引起脱层或分离并可在长时间内将模塑的聚合物制品表面的亲水性能保持在高的水平上。

20 实施例 2

（1）由水溶性聚乙烯醇（POVAL CP-1000；由 Kuraray Co., Ltd. 制造）制成的矩形板（在下文中被称为“矩形 PVA 板”（长×宽×厚 = $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 3\text{mm}$ ），将它（构成模板并有 38° 的水接触角）浸渍在 30 % MPC 的异丙醇溶液中。板以 5mm/sec 的速度垂直上拉，然后用空气干燥从而在矩形 PVA 板上形成 MPC 涂层。

（2）将由上面（1）得到的涂有 MPC 的矩形 PVA 板水平放置，MPC 涂层表面朝上，使用与实施例 1 相同的聚四氟乙烯模具框架并将其放置在板上形成一开口的模具。模具用可聚合的组合物充注至顶部，该可聚合的组合物是通过将 0.1 % 重量的安息香甲醚加入到低聚物中而制备的，该低聚物包括聚二甲基硅氧烷，该聚二甲基硅氧烷的聚合度为 58 并在其两端部连接有甲基丙烯酰基氧丙基二甲基甲硅烷基基团（在下文中该低聚物被称为“MPPS-60”）。

(3) 将充注有可聚合的组合物的模具放置在密封的石英容器中。在容器内的空气完全被氩气所替换后, 用由高压汞灯(120W)产生的紫外光在离开口边(与矩形 PVA 板相对)上 10cm 处辐照 20 分钟以实现光聚合从而得到聚合物。

5 (4) 将由上面(3)中得到的聚合物, 实际上它被包含在模具中, 在水中浸渍一天, 然后从模具中取出, 得到模塑的聚合物制品。

(5) 测定由上面(5)中所得到的模塑的聚合物制品的水接触角, 结果显示: 与玻璃板接触的表面的接触角为 40° 。没与矩形 PVA 板(模具)接触的表面, 即, 相对于模具开口部分的表面的接触角为 96° 。

10 (6) 对由上面(4)中得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验后, 模塑的聚合物制品表面显示出的水接触角为 39° ($\theta_1 / \theta_0 = 0.98$)。

实施例 3

(1) 除了矩形 PVA 板被换成不锈钢板(长×宽×厚 = $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 3\text{mm}$; 水接触角: 49°) 外, 重复实施例 2 得到模塑的聚合物制品。

(2) 对由上面(1)中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试, 显示出的结果为: 与不锈钢板接触的表面的接触角为 51° 。没与不锈钢板接触的表面(开口部分)的接触角为 96° , 其结果与实施例 2 中的相同。

20 (3) 对由上面(1)得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验后, 模塑的聚合物制品表面显示出的水接触角为 46° ($\theta_1 / \theta_0 = 0.90$)。

比较例 1

(1) 除了用未涂覆 MPC 的矩形 PVA 板制备开口模具外, 重复实施例 2 得到模塑的聚合物制品。

25 (2) 对由上面(1)得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试, 显示的结果为: 与矩形 PVA 板接触的表面接触角为 98° 。这一结果表明, 制品几乎根本没有一点的亲水性能(可湿润性)。

比较例 2

30 (1) 除了将矩形 PVA 板换成矩形聚对苯二甲酸乙二酯板(长×宽×厚 = $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 3\text{mm}$; 水接触角: 64°) 外, 重复实施例 2 得到模塑的聚合物制品。

(2) 对由上面(1)中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试,

显示的结果为：与矩形聚对苯二甲酸乙二酯板接触的表面的接触角为 63°。从该比较例 2 的结果可以知道，甚至当使用在其表面上涂有具有亲水基团的单体的模具，并用可聚合的组合物充注模具使具有亲水基团并涂覆于模具表面的单体与可聚合的组合物同时聚合时，涂有含有亲水基团单体的模具表面的非亲水特性也不可能顺利地使在模塑的聚合物制品的表面上形成亲水的聚合物层，因此就不能提供具有高亲水表面的模塑的聚合物制品。

比较例 3

(1) 除了将矩形 PVA 板换成矩形泰佛隆板（长×宽×厚 = 50mm×50mm×3mm；水接触角：104°）外，重复实施例 2 得到模塑的聚合物制品。

(2) 对由上面 (1) 得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试，显示的结果为：与矩形泰佛隆板接触的表面的接触角为 63°。从该比较例 3 的结果还可知道，甚至当使用在其表面上涂有具有亲水基团的单体的模具，并用可聚合的组合物充注模具使具有亲水基团并涂覆于模具表面的单体和可聚合的组合物同时聚合时，涂有含有亲水基团单体的模具表面的非亲水特性也不能使亲水聚合物层顺利地形成在所得的模塑的聚合物制品的表面上，因此就不能提供具有高亲水表面的模塑的聚合物制品。

实施例 4

(1) 除了用甲基丙烯酸 2,3-二羟丙酯代替 MPC 外，遵循实施例 2 中 (1) 的步骤在矩形 PVA 板的表面上形成甲基丙烯酸 2,3-二羟丙酯涂层。

(2) 使用涂有 2,3-二羟丙基甲基丙烯酸酯的矩形 PVA 板以与在实施例 2 中相同的方式得到模塑的聚合物制品。

(3) 对由上面 (2) 中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试，显示的结果为：与矩形 PVA 板接触的表面的接触角为 43°。

(4) 对由上面的 (2) 得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验之后，模塑的聚合物制品表面的水接触角为 44°

($\theta_1 / \theta_0 = 1.02$)。

实施例 5

(1) 除了用甲基丙烯酸 2-羟丙酯（未稀释）代替 30% MPC 的异丙

醇溶液外，遵循实施例 2 中（1）的步骤在矩形 PVA 板的表面上形成 2-羟丙基甲基丙烯酸酯涂层。

（2）使用涂有甲基丙烯酸 2-羟丙酯的矩形 PVA 板以与在实施例 2 中相同的方式得到模塑的聚合物制品。

5 （3）对由上面（2）中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试，显示的结果为：与矩形 PVA 板接触的表面的接触角为 50° 。

（4）对由上面的（2）中得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验之后，模塑的聚合物制品表面的水接触角为 50° ($\theta_1 / \theta_0 = 1.0$)。

10 实施例 6

（1）除了用实施例 1 中使用的硼硅酸盐玻璃板代替矩形 PVA 板 and 用 10% 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠的甲醇溶液代替 30% MPC 的异丙醇溶液外，遵循实施例 2 中（1）的步骤在硼硅酸盐玻璃板的表面上形成 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠涂层。

15 （2）使用具有 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠涂层的硼硅酸盐玻璃板以与在实施例 2 中相同的方式得到模塑的聚合物制品。

（3）测定由上面（2）中得到的模塑的聚合物制品的水接触角，显示的结果为：与硼硅酸盐玻璃板接触的表面的接触角为 38° 。

20 （4）对由上面的（2）中得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验之后，模塑的聚合物制品表面的水接触角为 36° ($\theta_1 / \theta_0 = 0.95$)。

实施例 7

25 （1）将熔体模塑用水溶性 PVA (POVAL CP-1000; 由 Kuraray Co., Ltd. 制造) 在模具中注射成型成铸塑用的模具。模具由凸模和凹模组成，凹凸模的设计是为了保障它们彼此相互配合从而形成一封闭的相当于一个半径为 15mm、厚度为 0.5mm 的圆盘的模腔。

（2）将由上面（1）中得到的凸凹模浸渍在 30% MPC 的异丙醇溶液中，然后逐渐上出并在干燥的氮气环境下干燥，以便在其表面上涂覆上 MPC。

30 （3）分别将 20g MPPS-60、5g 甲基丙烯酸叔丁酯和 0.05g 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦混合得到光可聚合的组合物中。

（4）将由上面（3）制得的并除掉气体的光可聚合的组合物注入到

涂有上面(2)中制备的MPC的凹模中。在氩气环境下与凸模配合并闭合。模具被放置在仅距高压汞灯(120W)10cm之下,用紫外光辐照1小时以完成聚合。

5 (5)将由上面(4)中得到的聚合物,它被含在模具中,在水中浸渍一天。然后PVA模具被溶解掉,于是回收半径14.5mm、厚度0.5mm的透明的圆盘形模塑的聚合物制品。

(6)将由上面(5)中得到的模塑的聚合物制品的表面彻底地用水流冲洗以完全去掉已被粘在表面上的PVA。

10 (7)对由上面(6)中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试,显示的结果为:表面的接触角为 38° 。

(8)将由上面(6)中得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验后,模塑的聚合物制品表面显示出的水接触角为 38° ($\theta_1/\theta_0=1.0$)。这一结果表明,在磨耗试验后没有发生在亲水性能(可湿润性)上的降低并且形成在模塑的聚合物制品表面上的亲水聚
15 合物层与模塑的聚合物制品主体间有很高的粘结性和很高的耐用性。

实施例 8

(1)遵循实施例7中(1)~(6)相同的步骤得到模塑的聚合物制品。

20 (2)将由上面(1)中得到的模塑的聚合物制品通过浸渍在0.5M NiCl_2 水溶液中1天而被染色。将染色的制品埋入环氧树脂中并用液氮冷冻。冷冻的物质用切片刀切片成切片样品。样品在透射电子显微镜下以100,000的倍率进行观察,显示的结果为:具有0.05~0.1 μm 厚度的染色层存在于模塑的聚合物制品的表面上。

25 (3)对由上面(1)中得到的模塑的聚合物制品的表面通过X-射线光电谱测量进行元素分析,显示的结果为:在135eV附近有P2p峰,尽管仅有一刹那。

(4)因此,从上面的(2)和(3)的结果看,证实了含有磷原子,即MPC的亲水聚合物层的存在。

比较例 4

30 (1)为了将本发明与前述在日本专利申请公开№124523/1990中揭示的已知方法相比较,重复该公开在实施例11中的11a中描述的步骤而得到一甲基丙烯酸酯官能化的羟乙基纤维素(一种具有可共聚的官

能团的亲水聚合物)。

(2) 使用与实施例 7 中相同的 PVA 凹模和凸模, 该凹凸模是通过注射成型得到的, 将其浸渍在 0.5% 甲基丙烯酸酯官能化的羟乙基纤维素的甲乙酮溶液中, 然后逐渐上拉, 并在干燥的氮气环境下在 50℃ 中加热干燥, 从而在每一凸模和凹模的表面上形成甲基丙烯酸酯官能化的羟乙基纤维素涂层。

(3) 使用在其表面上具有甲基丙烯酸酯官能化的羟乙基纤维素涂层的凸模和凹模, 并按照实施例 7 中 (3) ~ (6) 的步骤在模具中聚合光可聚合的组合物, 在水中溶解 PVA 模具, 回收模塑的聚合物制品并且洗涤模塑的聚合物制品的表面。

(4) 对由上面 (3) 中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试, 其结果是表面的接触角为 46°。

(5) 对由上面 (3) 得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨损试验。在磨损试验后, 模塑的聚合物制品表面显示出的水接触角为 62° ($\theta_1 / \theta_0 = 1.35$)。

(6) 从比较例 4 的结果可见, 已知的方法不是涂覆具有亲水基团的单体, 然后使它聚合, 而是仅简单地用具有亲水基团的聚合物涂覆亲水模具的表面, 在所得的模塑的聚合物制品表面上的亲水聚合物层对模塑的聚合物制品主体的粘结性差并且其耐用性也差, 以致于当暴露于外力例如摩擦力下时将发生脱层或剥落, 于是就会在短时间内失去亲水性能 (可湿润性), 并且不能长时间保持亲水性能。

比较例 5

为了将本发明与前述披露在日本专利申请公开 No 72430/1995 中的已知方法相比较, 参考该公开中实施例 1 所描述的步骤通过接枝聚合按如下方式得到其表面被赋予亲水性的模塑的聚合物制品。

(1) 使用与实施例 7 相同的用于铸塑成型的并含有水溶性 PVA 的凸模和凹模, 照原样而不在其表面上涂覆具有亲水基团的单体。在凹模中注入与实施例 7 所使用的相同的光可聚合的组合物, 然后闭合凹模, 在闭合模具中实现聚合。

(2) 将由上面 (1) 得到的聚合物, 事实上该聚合物包含在模具中, 浸渍在水中, 并且以与实施例 7 中的相同方式, 在水中溶解模具以回收模塑的聚合物制品。模塑的聚合物制品的表面用水彻底地冲洗以去掉粘

在表面上的 PVA。

(3) 将由上面(2)中得到的模塑的聚合物制品放置在放电装置中(电极间的距离为 6cm, 电压: 270V; 频率: 60Hz)在 0.04 毛的氩气环境中进行 5 秒钟的辉光放电处理。

5 (4) 将在上面(3)中经辉光放电处理的模塑的聚合物制品暴露在空气中, 然后放置在直径为 4cm 的防压玻璃管中。加入 10% MPC 水溶液以完成模塑的聚合物制品的浸渍, 在玻璃管中的空气用氩气替代后, 管子在减压下密封。

10 (5) 将在上面(4)中密封的防压玻璃管放置在 80℃ 的恒定的温度浴中 1 小时以在模塑的聚合物制品的表面上进行 MPC 的接枝聚合。之后, 从含水 MPC 溶液中取出制品并且用水充分地对其表面进行冲洗。

(6) 对由上面(5)中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试, 其结果显示: 表面接触角为 34°。

15 (7) 对由上面(5)中得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验后, 模塑的聚合物制品表面显示出的水接触角为 77° ($\theta_1 / \theta_0 = 2.26$)。

20 (8) 从比较例 5 的结果可见, 已知的方法包括在预先模制的聚合物制品的表面上接枝聚合具有亲水基团的单体, 所得的亲水聚合物不能顺利地、与模塑的聚合物制品表面结合, 以致当模塑的聚合物制品的表面被暴露于外力例如摩擦力下时, 在短时间内将会失去亲水性能而不会保持很长时间。

25 (9) 为了检验由上面(5)中得到的亲水聚合物是否存在于模塑的聚合物制品的表面上, 对制品以与实施例 8 相同的方式在透射电子显微镜下进行观察, 通过 X 射线光电子谱测量制品中的磷。没有发现染色层的存在并且在 135 eV 附近未观察到 P2p 峰, 也就是说, 没有明显的迹象表明在模塑的聚合物制品上形成了 MPC 聚合物层。从这一结果可见, 据估计在磨耗试验前模塑的聚合物制品的 34° 的低水接触角不是因为在模塑的聚合物制品上形成亲水聚合物层造成的, 而是由于在其表面上发生了一些化学变化造成的。

30 比较例 6

为了将本发明与前述披露在日本专利申请公开 No 7755/1973 中的已知方法相比较, 参考该公开的实施例 1 中所描述的步骤, 按照如下方

式得到的模塑的聚合物制品包括交联的聚硅氧烷和在其表面上接枝聚合的亲水聚合物。

5 (1) 将 2 块其表面已用碱性溶液（在异丙醇中的饱和的氢氧化钾溶液）冲洗的硼硅酸盐玻璃板（长×宽×厚 = 50mm×50mm×2mm）（模具；水接触角：0°），浸渍在的 50% 2-羟乙基甲基丙烯酸酯（HEMA）异丙醇溶液中，然后以 5mm/sec 的速度垂直拉出，然后在空气中干燥从而在每块玻璃板的表面上形成 HEMA 涂层。

(2) 将一块在其表面上涂有 HEMA 的玻璃板保持水平，在其表面上放置矩形石英模具（内部尺寸：长×宽×高 = 25mm×25mm×3mm）。

10 (3) 将聚二甲基硅氧烷（Stauffer-Wacker 硅酮 No.06093）注入到上面(2)中制成的模具中，并在压力下从上面放上另一块涂有 HEMA 的硼硅酸盐玻璃板。

15 (4) 将装有内容物的模具在室温下放置 30 分钟以使得单体在界面处达到平衡状态，然后将模具从上面和下面分别暴露于 5 Mrad，即总共为 10 Mrad 的离子化射线。

(5) 将由上面(4)中得到的聚合物，事实上该聚合物被包含在模具中，浸渍在水中 1 天，然后从模具中取出而得到模塑的聚合物制品。

(6) 对由上面(5)中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试，其结果显示：与玻璃板（模具）接触的表面有一 48°的接触角。

20 (7) 对由上面(5)中得到的模塑的聚合物制品根据上述方法进行磨耗试验。在磨耗试验后，模塑的聚合物制品表面显示出的水接触角为 79° ($\theta_1 / \theta_0 = 1.65$)。

25 (8) 从比较例 6 的结果可见，对这样的已知方法而言，它包括在亲水模具的表面上形成含有亲水基团单体的涂层，将聚二甲基硅氧烷注入到模具中并用离子化射线辐照使所得涂层单体聚合和聚二甲基硅氧烷发生交联反应，同时进行成型，存在于模塑的聚合物制品上的所得的亲水聚合物与模塑的聚合物制品主体的粘结性差并且其耐用性也差，以致当被暴露于外力例如摩擦力下时，层将发生脱层或剥落，于是就会在短时间内失去其亲水性能（可湿润性）并且不能长时间保持亲水性能。

30 实施例 9

(1) 将用于熔融模塑的水溶性 PVA (POVAL CP-1000; 由 Kuraray Co., Ltd. 制造) 注塑到铸塑聚合用的模具中。模具是由凸模和凹模组成

的,凹凸模的设计是这样的以便能保证它们彼此相互配合而形成一封闭的模腔,该模腔相当于一个直径为 14.0mm、BC 为 8.6,放大率(power)为 0、中心厚度为 0.2mm 的隐形眼镜的外部尺寸。

5 (2) 将由上面(1)中得到的凸凹模浸渍在 3% MPC 的异丙醇溶液中,然后逐渐上拉并在干燥的氮气环境下干燥 以便在其表面上涂覆 MPC。

(3) 使用由上面(2)中得到的涂有 MPC 的凸模和凹模,之后,重复实施例 7 的步骤将已除去气体的光可聚合的组合物注射到模具中并通过用高压汞灯产生的 UV 光辐照 1 小时以实现聚合。

10 (4) 将由上面(3)得到的聚合物,实际上是被含在模具中聚合物,在水中浸渍一天,之后 PVA 模具被溶解掉,于是得到直径 13.8mm、BC 为 8.6、中心厚度为 0.2mm 的透明的隐形眼镜。

(5) 对由上面(4)中得到的隐形眼镜的表面彻底地用水流冲洗以完全去掉已粘在表面上的 PVA。

15 (6) 对由上面(5)中得到的模塑的聚合物制品进行水接触角测试,其结果显示:表面接触角为 38°,因此证实具有优异的亲水性能(可湿润性)。

根据上述技术而对本发明进行改进和变化显然是可能的。因此,除了在这里所作的具体描述外,当然本发明可在权利要求的范围内付诸实
20 践。