



(21)申請案號：112150372 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08F230/08 (2006.01) C08F220/18 (2006.01)
C08L33/14 (2006.01) C08J3/075 (2006.01)
G02C7/04 (2006.01) G02B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/27 日本 2022-209974

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

(72)發明人：鶴岡大樹 TSURUOKA, TAIKI (JP)；三嶋栞緒里 MISHIMA, SHIORI (JP)；田畑大樹 TABATA, DAIKI (JP)；福田広輝 FUKUTA, HIROKI (JP)；大谷剛 OTANI, GO (JP)

(74)代理人：陳長文

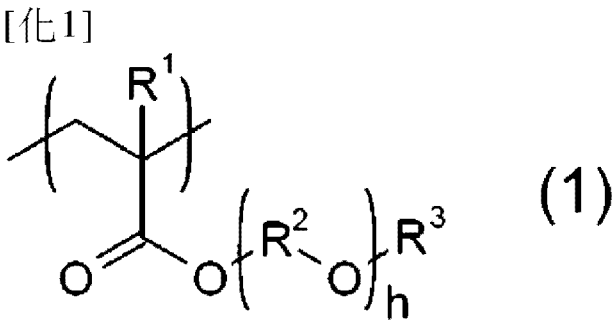
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱
硬化性組合物、成形體、聚矽氧水凝膠及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種即使於使用聚丙烯等疏水性之模具之情形時，亦可形成具有優異之表面親水性及透明性之成形體及聚矽氧水凝膠的硬化性組合物；包含上述硬化性組合物之成形體及聚矽氧水凝膠；及上述聚矽氧水凝膠之製造方法。

本發明之硬化性組合物含有具有由下述式(1)表示之結構單元(a1)之巨單體(A)、聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)、親水性單體(C)、及界面活性劑(D)。



R^1 ：氫原子或甲基， R^2 ：碳數 1～4 之伸烷基， R^3 ：碳數 1～6 之烴基， h ：1～20 之自然數。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

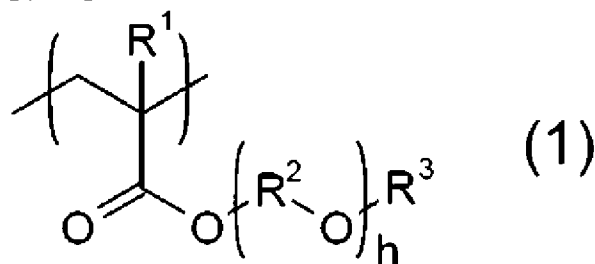
硬化性組合物、成形體、聚矽氧水凝膠及其製造方法

【中文】

本發明提供一種即使於使用聚丙烯等疏水性之模具之情形時，亦可形成具有優異之表面親水性及透明性之成形體及聚矽氧水凝膠的硬化性組合物；包含上述硬化性組合物之成形體及聚矽氧水凝膠；及上述聚矽氧水凝膠之製造方法。

本發明之硬化性組合物含有具有由下述式(1)表示之結構單元(a1)之巨單體(A)、聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)、親水性單體(C)、及界面活性劑(D)。

[化1]



R^1 ：氫原子或甲基， R^2 ：碳數1～4之伸烷基， R^3 ：碳數1～6之烷基， h ：1～20之自然數。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硬化性組合物、成形體、聚矽氧水凝膠及其製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種硬化性組合物、成形體、聚矽氧水凝膠及其製造方法。

本案基於2022年12月27日於日本特許廳提出申請之特願2022-209974號而主張優先權，並將其內容援引於此。

【先前技術】

【0002】

聚矽氧水凝膠由於其透氧性較高，故被用作隱形眼鏡、人工晶狀體等之材料。

一般，軟性隱形眼鏡藉由澆鑄模塑法製造。於該方法中，多使用聚丙烯製模具，但由於聚丙烯為疏水性，故有聚矽氧單體於在模具表面偏析之狀態下聚合，從而晶狀體表面之親水性降低之傾向。

若晶狀體表面之親水性不充分，則脂質或蛋白質容易附著，有引起晶狀體之白濁或眼部疾病之顧慮。又，由於容易引起淚液之破膜，故亦有時產生眼睛乾澀或摩擦等不適感、或者眼瞼炎之類之疾病。

【0003】

作為提昇使用此種聚矽氧水凝膠之隱形眼鏡之表面親水性的技術，於專利文獻1中，提出一種使親水性單體氣化後產生電漿，於晶狀體表面形成親水性聚合物膜之方法。

於專利文獻2中，提出一種使成形後之隱形眼鏡含浸於含有界面活性劑及親水性高分子之保存液中，使界面活性劑附著於隱形眼鏡表面之方法。

【0004】

於專利文獻3中，提出一種藉由添加聚合性之兩親媒性物質並硬化，而使親水基於表面露出，提昇親水性之方法。

於專利文獻4中，提出一種藉由使用具有與一部分界面活性劑進行強相互作用之特定結構之單體，而於隱形眼鏡形成穩定之親水性表面之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開昭58-216222號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭61-69023號公報

[專利文獻3]日本專利特表平6-503373號公報

[專利文獻4]日本專利特開2014-40598號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

然而，專利文獻1中提出之電漿處理需要極大之裝置。又，用以形成被膜之條件設定較複雜。

於專利文獻2中提出之方法中，無法長期保持隱形眼鏡之浸水性及表面潤滑性。

於專利文獻3中提出之方法中，兩親媒性物質與隱形眼鏡之其他原料共聚。因此，對隱形眼鏡之含水率或機械物性產生影響。結果，無法保持適合隱形眼鏡之物性。

於專利文獻4中提出之方法中，因長期保存、或者佩戴於眼睛時之摩擦或淚液置換，而釋放界面活性劑，隱形眼鏡之表面親水性降低。

本發明之課題在於提出一種即使於使用聚丙烯等疏水性之模具之情形時，亦可形成具有優異之表面親水性及透明性之成形體及聚矽氧水凝膠的硬化性組合物。

[解決問題之技術手段]

【0007】

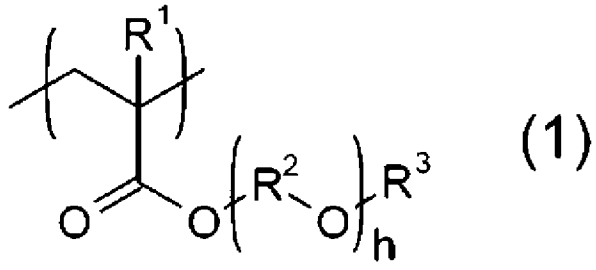
本發明人等為了解決上述問題進行了銳意研究，結果發現，藉由使用具有特定結構單元之巨單體(A)及界面活性劑，可解決上述問題。

【0008】

本發明具有以下態樣。

[1]一種硬化性組合物，其含有具有由下述式(1)表示之結構單元(a1)之巨單體(A)、聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)、親水性單體(C)、及界面活性劑(D)。

[化1]



式(1)中，R¹表示氫原子或甲基，R²表示碳數1~4之伸烷基，R³表示碳數1~6之烴基，h為1~20之自然數。

[2]如[1]所記載之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之含有率為1～50質量%。

[3]如[1]或[2]所記載之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之全部結構單元中之上述結構單元(a1)之比率為40質量%以上。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之全部結構單元中之上述結構單元(a1)之比率為70質量%以上。

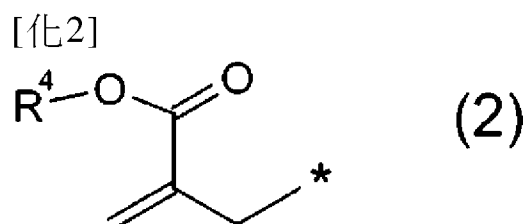
[5]如[1]至[4]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之數量平均分子量為500～100,000。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之數量平均分子量為1,000～5,000。

[7]如[1]至[6]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述結構單元(a1)源自單體(a'1)，

上述單體(a'1)為選自由丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丙酯、丙烯酸甲氧基丁酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁酯及甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯所組成之群中之至少1種。

[8]如[1]至[7]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)具有由下述式(2)表示之末端結構(a2)。



式(2)中，R⁴表示氫原子或者可具有取代基之烷基、烷氧基、烷氧基

烷基、脂環式基、芳基、雜芳基或非芳香族之雜環式基，*表示鍵結鍵。

[9]如[1]至[8]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)為於分子內具有矽氧烷基之單體。

[10]如[1]至[9]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述親水性單體(C)為於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、離子性基、醯胺結構、環氧烷結構中之1種以上之單體。

【0009】

[11]如[1]至[10]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述界面活性劑(D)之HLB值為3~19。

[12]如[1]至[11]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述界面活性劑(D)為具有聚氧乙烷基之界面活性劑、或糖系界面活性劑。

[13]如[1]至[12]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述界面活性劑(D)為非聚合性之界面活性劑。

[14]如[1]至[13]中任一項所記載之硬化性組合物，其中上述硬化性組合物之含水率為0質量%以上10質量%以下。

[15]一種成形體，其包含如[1]至[14]中任一項所記載之硬化性組合物。

[16]一種聚矽氧水凝膠，其包含如[1]至[14]中任一項所記載之硬化性組合物。

[17]一種聚矽氧水凝膠之製造方法，其具有如下步驟：製備如[1]至[14]中任一項所記載之硬化性組合物；

將上述硬化性組合物填充於模具中，進行聚合反應而獲得成形體；
及

使上述成形體水合，獲得水凝膠。

[18]如[17]所記載之聚矽氧水凝膠之製造方法，其中上述模具具有疏水性表面。

[發明之效果]

【0010】

根據本發明之硬化性組合物，即使於使用聚丙烯等疏水性之模具之情形時，亦可形成具有優異之表面親水性及透明性之成形體及聚矽氧水凝膠。

【實施方式】

【0011】

「(甲基)丙烯酸酯」為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱。

「非聚合性」意指於硬化時之聚合反應中，不會與硬化性組合物中之以聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(A)及親水性單體(B)為代表之單體成分進行化學鍵結而固定於硬化物中。

表示數值範圍之「～」意指包含～前後記載之數值作為下限值及上限值。

本說明書中揭示之數值範圍可將其下限值及上限值任意地組合而作為新數值範圍。

【0012】

以下，對本發明之實施方式進行說明。以下之實施方式僅為用以說明本發明之例示，無意將本發明僅限定於該實施方式。本發明只要不脫離其主旨，可以各種形態實施。

【0013】

<硬化性組合物>

本發明之硬化性組合物至少含有具有特定結構單元之巨單體(A)(以下亦簡稱為「巨單體(A)」)、聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)、親水性單體(C)、及界面活性劑(D)。

以下，對各成分之實施方式進行說明。

【0014】

1.巨單體(A)

本發明中之「巨單體」係具有末端之聚合性官能基及高分子量骨架成分之高分子單體。

巨單體(A)之數量平均分子量(Mn)較佳為500~100,000，更佳為700~20,000，進而較佳為1,000~5,000，特佳為2,000~4,000。

若巨單體(A)之數量平均分子量為上述上限值以下，則巨單體(A)於成形體及水凝膠之表面濃縮，容易偏析。因此，於成形體及水凝膠之內部不易產生次微米~微米級之較大之相分離結構。結果，認為不易損害透明性。又，若數量平均分子量為上述下限值以上，則與親水性單體(C)之分子量及反應性容易產生差異。引起反應誘導相分離且巨單體(A)於成形體及水凝膠之表面濃縮、偏析。因此，認為可提高成形體及水凝膠表面之親水性。

巨單體(A)之數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)，以將聚甲基丙烯酸甲酯作為基準樹脂之相對分子量之形式算出。

【0015】

本發明之硬化性組合物中之巨單體(A)之含有率較佳為1~50質量%，更佳為5~40質量%。若巨單體(A)之含有率處於上述範圍，則成形體

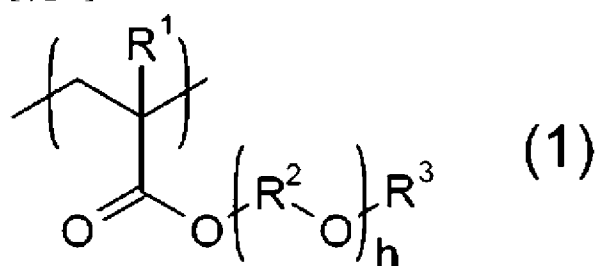
及水凝膠之表面親水性及透明性變得良好。

【0016】

本發明之巨單體(A)具有由下述式(1)表示之結構單元(a1)。

【0017】

[化3]



【0018】

式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數1~4之伸烷基， R^3 表示碳數1~6之烴基， h 為1~20之自然數。

【0019】

作為 R^2 之伸烷基，例如可例舉碳數1~4之支鏈或直鏈伸烷基。更詳細而言，可例舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第三丁基、伸異丁基。

上述中，就成形體及水凝膠之表面親水性及透明性之觀點而言， R^2 較佳為亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基，更佳為亞甲基、伸乙基。

【0020】

作為 R^3 之烴基，例如可例舉碳數1~6之支鏈或直鏈烷基。更詳細而言，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、戊基(amyI group)、異戊基、己基。

上述中，就成形體及水凝膠之表面親水性及透明性之觀點而言， R^3 較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基，更佳

為甲基、乙基、正丙基、正丁基，進而較佳為甲基、乙基。

【0021】

就獲取容易性之觀點而言， R^1 較佳為氫原子。

h 為1～20之自然數，較佳為1～10，更佳為1～8，進而較佳為1～5。若 h 處於上述範圍內，則結晶性不易變高，因此操作性變得良好。

【0022】

於巨單體(A)之全部結構單元中，結構單元(a1)較佳為40質量%以上100質量%以下，更佳為70質量%以上100質量%以下，進而較佳為90質量%以上99質量%以下。若結構單元(a1)之含有率處於上述範圍內，則可對成形體及水凝膠賦予蛋白質附著抑制效果。

【0023】

認為藉由硬化性組合物含有具有結構單元(a1)之巨單體(A)，成形體及水凝膠可具有蛋白質附著抑制能力之原因如下。

作為於高分子表面水合之水，已知有與高分子進行弱相互作用之自由水、與高分子進行中間相互作用之中間水、與高分子進行強相互作用之防凍水。若中間水存在於高分子表面，則蛋白質不易附著於高分子表面。結果，認為賦予蛋白質附著抑制能力。認為對於使中間水存在於高分子表面，有效的是結構單元(a1)。認為尤其有效的是基於丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯之結構單元。

【0024】

結構單元(a1)之聚合度較佳為1～1,000,000之自然數，就抑制蛋白質附著之方面而言，更佳為2～100,000之自然數，進而較佳為5～50,000之自然數。若上述聚合度為1以上，則蛋白質附著抑制效果更優異。又，若

上述聚合度為1,000,000以下，則成形性更優異。

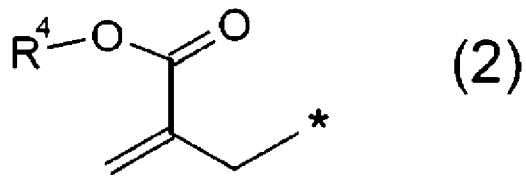
【0025】

巨單體(A)之末端結構並無特別限定，只要具有聚合性官能基即可。
例如可例舉：乙烯基、(甲基)丙烯醯基、2-(羥基甲基)丙烯醯基、由下述式(2)表示之末端結構(a2)、由下述式(3)表示之末端結構(a3)。

上述中，較佳為由下述式(2)表示之末端結構(a2)。

【0026】

[化4]

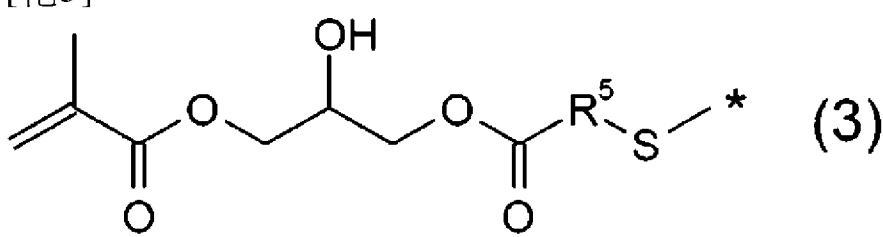


【0027】

式(2)中，R⁴表示氫原子或者可具有取代基之烷基、烷氧基、烷氧基烷基、脂環式基、芳基、雜芳基或非芳香族之雜環式基，*表示鍵結鍵。

【0028】

[化5]



【0029】

式(3)中，R⁵表示碳數1～18之伸烷基，*表示鍵結鍵。

【0030】

於式(2)中，作為R⁴之烷基，例如可例舉碳數1～22之支鏈或直鏈烷基。更詳細而言，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三

丁基、異丁基、戊基(amyI group)、異戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、異辛基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、十一烷基、十二烷基(月桂基)、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基(硬脂基)、異十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十二烷基。

【0031】

作為 R^4 之烷氧基，例如可例舉碳數1~22之支鏈或直鏈烷氧基。更詳細而言，可例舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。

【0032】

作為 R^4 之烷氧基烷基，例如可例舉碳數1~22之支鏈或直鏈烷氧基。更詳細而言，可例舉：甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、甲氧基丁基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、乙氧基丁基、丙氧基甲基、丙氧基乙基、丙氧基丙基、丙氧基丁基、丁氧基甲基、丁氧基乙基、丁氧基丙基、丁氧基丁基。

【0033】

作為 R^4 之芳基，例如可例舉碳數6~18之芳基。更詳細而言，可例舉：苯基、萘基。

作為 R^4 之雜芳基，例如可例舉碳數4~18之雜芳基。更詳細而言，可例舉：吡啶基、呋喃基。

作為 R^4 之非芳香族之雜環式基，例如可例舉碳數4~18之雜環式基。更詳細而言，可例舉：四氫呋喃基、四氫吡喃基等含氧原子之雜環式基； γ -丁內酯基、 ϵ -己內酯基、吡咯啉基、吡咯啉酮基、咪唑基等含氮原子之雜環式基。

【0034】

上述中，就成形體及水凝膠之表面親水性及透明性之觀點而言， R^4 較佳為未經取代之烷基或具有取代基之烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基，進而較佳為乙基。

【0035】

於式(3)中，作為 R^5 之伸烷基，例如可例舉碳數1~18之支鏈或直鏈伸烷基。更詳細而言，可例舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第三丁基、伸異丁基、伸戊基、伸異戊基、伸己基、伸庚基、2-乙基伸己基、伸辛基、伸異辛基、伸壬基、伸異壬基、癸烯基、異癸烯基、十一烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基、十八烯基、異十八烯基。

上述中，就成形體及水凝膠之表面親水性及透明性之觀點， R^5 較佳為亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第三丁基、伸異丁基，更佳為亞甲基、伸乙基。

【0036】

[巨單體(A)之製造方法]

巨單體(A)可藉由公知方法製造。作為巨單體(A)之製造方法，例如可例舉：下述製法(A1)、製法(A2)。

可例舉：製法(A1)：使用(甲基)丙烯酸系單體(a)、下述化合物(b)、及自由基聚合起始劑(c)來製造之方法。

製法(A2)：使聚合性基進行化學鍵結之方法(日本專利特開昭60-133007號公報、美國專利5147952號說明書、日本專利特開平06-298921號公報)。

【0037】

= 製法(A1) =

製法(A1)中之(甲基)丙烯酸系單體(a)可為任意單體，並無特別限定。例如較佳為下述所例示之單體(a'1)。於該情形時，由上述式(1)表示之結構單元(a1)較佳為源自單體(a'1)。

【0038】

作為單體(a'1)，例如可例舉：丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丙酯、丙烯酸甲氧基丁酯、丙烯酸乙氧基甲酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸乙氧基丙酯、丙烯酸乙氧基丁酯、丙烯酸丙氧基甲酯、丙烯酸丙氧基乙酯、丙烯酸丙氧基丙酯、丙烯酸丙氧基丁酯、丙烯酸丁氧基甲酯、丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸丁氧基丙酯、丙烯酸丁氧基丁酯、甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基丙酯、甲基丙烯酸乙氧基丁酯、甲基丙烯酸丙氧基甲酯、甲基丙烯酸丙氧基乙酯、甲基丙烯酸丙氧基丙酯、甲基丙烯酸丙氧基丁酯、甲基丙烯酸丁氧基甲酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基丙酯、甲基丙烯酸丁氧基丁酯、「Blemmer PME-100」(日油(股)製造之甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(乙二醇之鏈為2者)，商品名)、「Blemmer PME-200」(日油(股)製造之甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(乙二醇之鏈為4者)，商品名)。

單體(a'1)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0039】

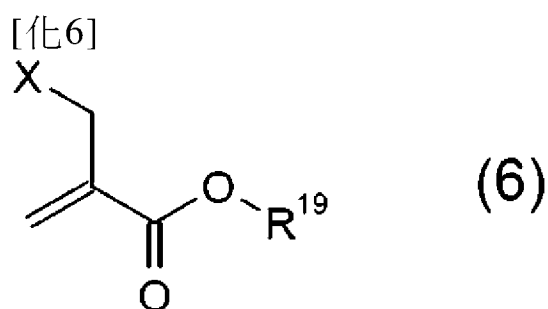
其中，就抑制蛋白質附著之觀點而言，單體(a'1)較佳為丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丙酯、丙烯酸甲氧基丁酯、甲

氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯，更佳為丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丙酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯，進而較佳為丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯。

【0040】

化合物(b)為發揮鏈轉移作用之化合物。化合物(b)例如較佳為由下述式(6)表示之化合物。

【0041】



【0042】

上述式(6)中，X表示氯、溴、碘中之任一原子。 R^{19} 表示氫原子或者可具有取代基之烷基、烷氧基、烷氧基烷基、脂環式基、芳基、雜芳基或非芳香族之雜環式基，與作為上述式(2)中之 R^4 說明者相同。

【0043】

化合物(b)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。化合物(b)例如可藉由下述方法獲得。

使(甲基)丙烯酸系單體直接或於有機溶劑中，於二氮雜雙環十一烯或1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷之存在下，與甲醛、多聚甲醛反應，合成上述式(6)之X為羥基之化合物。繼而，與鹵化氫或三鹵化磷等含鹵素之化合物

反應，將羥基鹵化，藉此獲得化合物(b)。

製備化合物(b)時使用之(甲基)丙烯酸系單體可為任意單體，並無特別限定。

【0044】

作為自由基聚合起始劑(c)，例如可例舉：有機過氧化物、偶氮化合物。

【0045】

作為有機過氧化物，例如可例舉：過氧化2,4-二氯苯甲醯、過氧化特戊酸第三丁酯、過氧化鄰甲基苯甲醯、過氧化雙-3,5,5-三甲基己醯、過氧化辛醯、過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯、過氧化環己酮、過氧化苯甲醯、過氧化甲基乙基酮、二異丙苯基過氧化物、過氧化月桂醯、二異丙基苯過氧化氫、第三丁基過氧化氫、二第三丁基過氧化物。

【0046】

作為偶氮化合物，例如可例舉：2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯。

【0047】

自由基聚合起始劑(c)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0048】

上述中，就獲取容易性之觀點而言，較佳為過氧化苯甲醯、2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)及2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯。

【0049】

就控制聚合放熱之方面而言，相對於(甲基)丙烯酸系單體100質量份，自由基聚合起始劑(c)之添加量較佳為0.001~1 mol%，更佳為0.01~0.5 mol%。

【0050】

就各成分之溶解性及反應穩定性之觀點而言，聚合溫度較佳為0℃以上且自由基聚合起始劑(c)之10小時半衰期溫度減去15℃所得之溫度以下。

聚合時間並無特別限定，例如為3~12小時，較佳為5~8小時。

又，溶液聚合可一次加入有機溶劑、(甲基)丙烯酸系單體(a)、化合物(b)及自由基聚合起始劑(c)進行聚合，亦可滴加單體進行聚合。

【0051】

=製法(A2)=

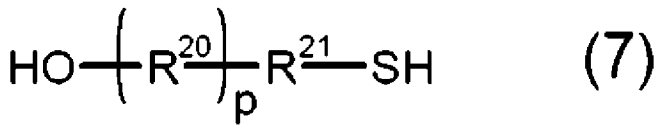
作為使聚合性基進行化學鍵結之方法，例如可例舉如下方法：使用(甲基)丙烯酸系單體(a)、鏈轉移劑(d)、及自由基聚合起始劑(c)聚合後，使源自導入至α末端之鏈轉移劑(d)之部位與具有反應性之單體(e)反應而製造。

【0052】

鏈轉移劑(d)例如較佳為由下述式(7)表示之化合物。

【0053】

[化7]



【0054】

上述式(7)中， R^{20} 表示羰基， R^{21} 表示碳數1~18之伸烷基，與作為上述式(3)中之 R^5 說明者相同。 p 為0或1。

【0055】

關於鏈轉移劑(d)，作為式(7)之 R^{20} 為羰基者，例如可例舉：3-巰基丙酸、6-巰基己酸、11-巰基十一酸、16-巰基十六酸。該等中，就獲取容易性之方面而言，較佳為3-巰基丙酸。

【0056】

於式(7)之 R^{20} 為羰基、 p 為1之情形時，鏈轉移劑(d)具有羧基。因此，此時具有與鏈轉移劑(d)組合之反應性之單體(e)較佳為具有與羧基具有反應性之縮水甘油基等反應性基。

作為具有縮水甘油基之單體(e)，可例舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、丙烯酸4-羥基丁酯縮水甘油醚等。該等中，就獲取容易性之方面而言，較佳為甲基丙烯酸縮水甘油酯。

【0057】

又，關於鏈轉移劑(d)，作為式(7)之 $p=0$ 者，例如可例舉：巰基乙醇、3-巰基-1-丙醇、1-巰基-2-丙醇、2-巰基-1-丙醇、3-巰基-2-丁醇、4-巰基-1-丁醇、6-巰基-1-己醇、3-巰基己醇、3-巰基-3-甲基-1-丁醇、4-羥基苯硫酚。該等中，就獲取容易性之方面而言，較佳為巰基乙醇。

【0058】

於式(7)中 $p=0$ 之情形時，鏈轉移劑(d)具有羥基。因此，此時具有與鏈轉移劑(d)組合之反應性之單體(e)較佳為具有與羥基具有反應性之異氰酸基等反應性基。作為具有異氰酸基之單體(e)，可例舉(甲基)丙烯酸2-異氰酸乙酯等。

【0059】

鏈轉移劑(d)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0060】**2.聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)**

本發明之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)為有助於成形體及水凝膠之透氧性、透明性、機械強度、親水性等之成分。

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)可為單體、巨單體、預聚物中之任一者。

【0061】

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)較佳為於分子內具有矽氧烷基。

【0062】

作為聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)，例如可例舉：(甲基)丙烯酸三甲基矽烷氧基二甲基矽烷基甲酯、(甲基)丙烯酸三甲基矽烷氧基二甲基矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸三(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸單[甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷氧基]雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸三[甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷氧基]矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸三(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸單[甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷氧基]雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸三甲基矽烷基乙基四甲基二矽烷氧基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸三甲基矽烷氧基二甲基矽烷基丙基甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基乙基四甲基二矽烷氧基甲酯、(甲基)丙烯酸四甲基三異丙基環四矽氧烷基丙酯、(甲基)丙烯酸四

甲基三異丙基環四矽烷氧基雙(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙酯。

【0063】

作為聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)，進而可例舉下述化合物(B1)及化合物(B2)。

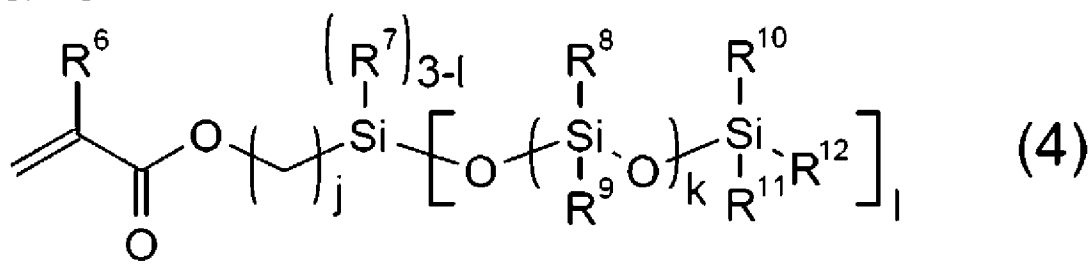
【0064】

[化合物(B1)]

化合物(B1)為由下述式(4)表示之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯。

【0065】

[化8]



【0066】

式(4)中，R⁶表示氫原子或甲基。R⁷~R¹²分別獨立地表示可具有取代基之烷基、烷氧基或烷氧基烷基。j為1~10之自然數。k為1~30之自然數。l為1~3之自然數。l為1時，複數個R⁷可相同亦可不同，l為2以上時，複數個R⁸~R¹²可相同亦可不同。又，k為2以上時，複數個R⁸及R⁹可相同亦可不同。

【0067】

就獲取容易性之觀點而言，R⁶較佳為甲基。

【0068】

R⁷~R¹²中之烷基、烷氧基及烷氧基烷基與上述式(2)中之R⁴所說明者相同。

又， $R^7 \sim R^{12}$ 可為鹵代烷基，作為該鹵素，可例舉：氟、氯、溴、碘等。

其中， R^7 較佳為未經取代之烷基或具有取代基之烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基，進而較佳為甲基。

又， $R^8 \sim R^{12}$ 較佳為烷基或鹵代烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、1,1-二氟乙基、1,2-二氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、1-三氟甲基乙基。

【0069】

就成形體及水凝膠之透氧性之觀點而言，較佳為 $R^8 \sim R^{12}$ 中之至少一者為鹵代烷基，更佳為氟化烷基。

【0070】

j 為 1～10 之自然數，較佳為 1～5。

k 為 1～30 之自然數，較佳為 1～20。化合物(B1)可為 k 不同之複數種化合物之混合物。

l 為 1～3 之自然數，較佳為 1 或 2。

【0071】

其中，化合物(B1)較佳為下述化合物中之至少 1 種。

・式(4)之 $R^6 \sim R^{11}$ 為甲基， R^{12} 為正丁基， j 為 3， l 為 1 之化合物(JNC 公司製造之「Silaplane(註冊商標)FM-0711」、「Silaplane(註冊商標)FM-0721」及「Silaplane(註冊商標)FM-0725」，Gelest 公司製造之「MCR-M07」及「MCR-M11」)

・式(4)之 R^6 、 R^7 、 R^9 及 R^{11} 為甲基， R^8 及 R^{10} 為3,3,3-三氟丙基， R^{12} 為正丁基，j為3，l為1之化合物(Gelest公司製造之「MFR-M15」)

・式(4)之 $R^6 \sim R^{11}$ 為甲基， R^{12} 為正丁基，j為3，l為2之化合物(Gelest公司製造之「MCS-M11」)

・式(4)之 $R^6 \sim R^{11}$ 為甲基， R^{12} 為甲氧基丙基，j為3，l為2之化合物(Gelest公司製造之「MCS-MX11」)

・式(4)之 R^6 、 R^7 、 R^9 及 R^{11} 為甲基， R^8 及 R^{10} 為3,3,3-三氟丙基， R^{12} 為正丁基，j為3，l為2之化合物(Gelest公司製造之「MFS-M15」)

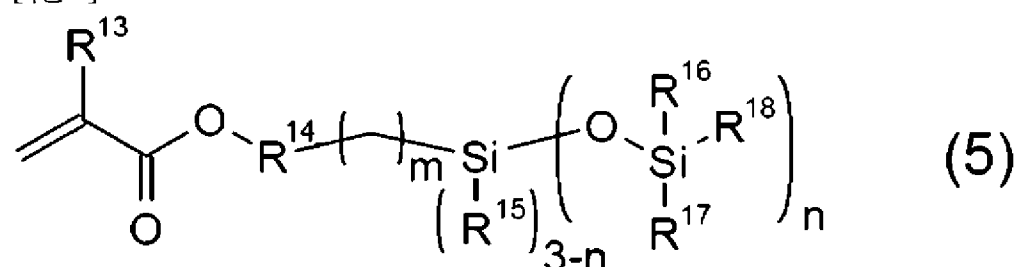
【0072】

[化合物(B2)]

化合物(B2)為由下述式(5)表示之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯。

【0073】

[化9]



【0074】

式(5)中， R^{13} 表示氫原子或甲基。 R^{14} 表示單鍵或者可具有取代基之伸烷基、環氧烷基、聚環氧烷基或伸烷基-氧基-伸烷基。 $R^{15} \sim R^{18}$ 分別獨立地表示可具有取代基之烷基、烷氧基或烷氧基烷基。 m 為1~10之自然數， n 為1~3之自然數。 n 為1時，複數個 R^{15} 可相同亦可不同。 n 為2以上時，複數個 $R^{16} \sim R^{18}$ 可相同亦可不同。

【0075】

就獲取容易性之觀點而言， R^{13} 較佳為甲基。

【0076】

R^{14} 中之伸烷基、環氧烷基、聚環氧烷基及伸烷基-氧基-伸烷基係將與上述式(2)中之 R^4 所說明之烷基、烷氧基及烷氧基烷基相同者設為二價取代基。

就成形體及水凝膠之表面親水性及透明性之觀點而言， R^{14} 較佳為單鍵或者未經取代或具有取代基之環氧烷基或伸烷基-氧基-伸烷基，更佳為單鍵或者未經取代之環氧烷基或具有取代基之環氧烷基。

【0077】

$R^{15} \sim R^{18}$ 中之烷基、烷氧基及烷氧基烷基與上述式(2)中之 R^4 所說明者相同。

又， $R^{15} \sim R^{18}$ 可為鹵代烷基，作為該鹵素，可例舉：氟、氯、溴、碘等。

其中， $R^{15} \sim R^{18}$ 較佳為未經取代之烷基或具有取代基之烷基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基，進而較佳為甲基。

【0078】

m 為1～10之自然數，較佳為1～5。

又， n 為1～3之自然數，就成形體及水凝膠之表面親水性及透明性之觀點而言，較佳為2或3。

【0079】

其中，化合物(B2)較佳為下述化合物中之至少1種。

・式(5)之 R^{13} 為甲基， R^{14} 為單鍵， $R^{16} \sim R^{18}$ 為甲基， m 為3， n 為3之

化合物(TRIS, Gelest公司製造之「SIM6487.6」)

・式(5)之 R^{13} 為甲基， R^{14} 為 $CH_2CH(OH)CH_2O$ ， $R^{15} \sim R^{18}$ 為甲基， m 為3， n 為2之化合物(SIMMA, Gelest公司製造之「SIM6481.15」、Bimax公司製造之「BX-SiGMMA」)

【0080】

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

該等中，就成形體及水凝膠之表面親水性、透明性及柔軟性之觀點而言，較佳為併用化合物(B1)與(B2)。

【0081】

本組合物中之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)之含有率較佳為5~50質量%，更佳為10~40質量%。若處於上述範圍，則成形體及水凝膠之表面親水性、透明性及透氧性變得良好。

【0082】

3.親水性單體(C)

本發明中使用之親水性單體(C)為有助於聚矽氧水凝膠之親水性之成分。

親水性單體(C)較佳為於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、離子性基、醯胺結構、環氧烷結構中之1種以上。

又，親水性單體(C)可為單體、巨單體、預聚物中之任一者。但是，親水性單體(C)為與上述巨單體(A)不同之成分。本發明之硬化性組合物追加含有親水性單體(C)作為獨立於巨單體(A)之不同成分。

【0083】

作為親水性單體(C)，例如可例舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲

基)丙烯酸2,3-二羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等具有羥基之單體；(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯等具有胺基之單體；(甲基)丙烯醯氧基乙基琥珀酸等具有羧基之單體；氯化(3-(甲基)丙烯醯胺丙基)三甲基銨、氯化(甲基)丙烯醯氧基乙基二甲基苄基銨、氯化3-((甲基)丙烯醯胺)丙基二甲基苄基銨、(甲基)丙烯醯膽鹼氯化物、2-(甲基)丙烯醯氧乙基磷酸膽鹼等具有離子性基之單體；N-羥基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥基乙基)(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基乙醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、咪啉基(甲基)丙烯醯胺等具有醯胺結構之單體；(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有環氧烷結構之單體。

【0084】

親水性單體(C)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

上述中，就親水性、獲取容易性之原因而言，較佳為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯，進而就賦予柔軟性、機械強度之原因而言，較佳為N-乙烯基-2-吡咯啉酮及/或N,N-二甲基丙烯醯胺。

【0085】

本組合物中之親水性單體(C)之含有率較佳為20～90質量%，更佳為30～85質量%。若處於上述範圍，則成形體及水凝膠之表面親水性及透明性變得良好。

【0086】

4.界面活性劑(D)

本發明中使用之界面活性劑(D)可使聚矽氧水凝膠硬化時使用之疏水性模具擬親水化。根據界面活性劑(D)，抑制具有疏水性之聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)於聚矽氧水凝膠表面之偏析，藉此獲得提高聚矽氧水凝膠表面之親水性之作用效果。

【0087】

可藉由界面活性劑(D)提高上述巨單體(A)之成形體及水凝膠之表面偏析效果。由於疏水性模具藉由界面活性劑(D)進行擬親水化，故可減少於表面側偏析之巨單體(A)回到內部之比率。藉由界面活性劑(D)與巨單體(A)之協同效應，聚矽氧水凝膠表面之親水性進一步提昇。

【0088】

界面活性劑(D)可為非離子性、離子性中之任一者。就表面親水化性能、及於聚矽氧水凝膠洗淨時溶出之方面而言，HLB值較佳為3~19。HLB值之下限更佳為6以上。

【0089】

界面活性劑(D)較佳為具有聚氧乙烷基之界面活性劑、糖系界面活性劑、自生物源材料衍生之界面活性劑。

【0090】

作為具有聚氧乙烷基之界面活性劑，例如可例舉：聚氧乙烯氫化蓖麻油類、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯油醚等聚氧乙烷基醚；聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物、聚氧乙烯聚矽氧烷醚嵌段共聚物、聚氧乙烯聚氧丙烯乙二胺、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯山梨醇酐單油酸酯(例如聚山梨醇酯80)等聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯類(聚山梨醇酯)、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烷基苯

醚、泰洛沙泊等聚氧乙烯烷基苯醚甲醛縮合物、聚氧乙烯固醇、聚氧乙烯
氯化固醇、單硬脂酸聚乙二醇等聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯羊毛醇、聚
氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醯胺、聚氧乙烯烷基醚磷酸。

【0091】

糖系界面活性劑係以糖為親水基之非離子性界面活性劑。

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

上述糖脂肪酸酯之脂肪酸較佳為飽和脂肪酸。

【0092】

作為糖脂肪酸酯，例如可例舉：蔗糖脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸
酯、葡萄糖酯。其中較佳為蔗糖脂肪酸酯。

【0093】

糖脂肪酸酯之結構脂肪酸之碳數並無特別限定，較佳為8～22，更佳
為12～18。脂肪酸可為飽和脂肪酸，亦可為不飽和脂肪酸，還可為該等
之混合物。

作為碳數8～22之脂肪酸，例如可例舉：辛酸(8)、癸酸(10)、月桂酸
(12)、肉豆蔻酸(14)、十五烷酸(15)、棕櫚酸(16)、珠光子酸(17)、硬脂酸
(18)、油酸(18)、及山萣酸(22)。

此處，()內記載之數值為各脂肪酸之碳數。

【0094】

關於糖脂肪酸酯之脂肪酸酯基數，其範圍根據位於作為親水基之糖
之分子結構內之可進行酯鍵結之羥基的數量而變化。例如於蔗糖脂肪酸酯

中為1～8個，於山梨醇酐脂肪酸酯中為2～4個。糖脂肪酸酯可根據脂肪酸酯基數來調整HLB值。

【0095】

自生物源材料衍生之界面活性劑係將玻尿酸或維生素等生物源材料用作原料之界面活性劑。

作為自生物源材料衍生之界面活性劑，例如可例舉：水解玻尿酸烷基(C12-13)甘油酯等經由甘油骨架對將高分子玻尿酸水解而成之低分子玻尿酸之一部分親水基賦予疏水基而成的玻尿酸衍生物；

L-抗壞血酸棕櫚酸酯、L-抗壞血酸硬脂酸酯、2,6-二丁醯基-L-抗壞血酸、2-O- α -D-吡喃葡萄糖基-L-抗壞血酸等維生素C之衍生物；

DL- α -生育酚醋酸酯、DL- α -生育酚磷酸鈉、D- α -生育酚丁二酸酯等維生素E之衍生物。

【0096】

其中，界面活性劑(D)較佳為非聚合性之界面活性劑。若為非聚合性之界面活性劑(D)，則於製造隱形眼鏡時之洗淨中被沖洗，因此可降低對隱形眼鏡之組成之影響。

【0097】

界面活性劑(D)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0098】

又，界面活性劑之含有率較佳為1質量%以上10質量%以下。若界面活性劑之含有率為1質量%以上，則所成形之聚矽氧水凝膠之親水性充分。若界面活性劑之含有率為10質量%以下，則聚矽氧水凝膠不會發生白濁。

【0099】**5.交聯劑(E)**

本組合物亦可進而含有交聯劑(E)，以提高水凝膠之耐溶劑性。

交聯劑(E)於上述(A)～(D)成分之聚合反應時作為交聯劑發揮作用。

交聯劑(E)較佳為具有2個以上之聚合性不飽和基。

【0100】

作為交聯劑(E)，例如可例舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸(2-烯丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯等(甲基)丙烯酸酯系交聯劑；

乙二醇二乙烯醚、二乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚等乙烯醚系交聯劑；

三乙二醇二烯丙醚、四乙二醇二烯丙醚等烯丙醚系交聯劑；

亞甲雙丙烯醯胺。

【0101】

本組合物中之交聯劑(E)之含有率較佳為0.1～10質量%，更佳為0.5～5質量%。若交聯劑(E)之含有率處於上述範圍，則成形體及水凝膠之成形性及耐溶劑性變得良好。

【0102】**5.聚合起始劑(F)**

本組合物較佳為進而含有聚合起始劑(F)，以有效地進行聚合反應。

作為聚合起始劑(F)，可例舉：光聚合起始劑、熱聚合起始劑。

【0103】

作為光聚合起始劑，例如可例舉：苯偶醯、二苯甲酮或其衍生物、9-氧硫吡嗪類、苯偶醯二甲基縮酮類、 α -羥烷基苯酮類、 α -羥基苯乙酮類、羥基酮類、胺烷基苯酮類、醯基氧化膦類、脲酯化合物。其中， α -羥烷基苯酮類由於硬化時不易發生黃變，獲得透明之硬化物，故較佳。

【0104】

作為熱聚合起始劑，可例舉上述自由基聚合起始劑(c)中例示之有機過氧化物及偶氮化合物。

【0105】

於將組合物中之單體成分之合計設為100質量份時，聚合起始劑(F)之添加量較佳為0.1～3質量份，更佳為0.1～2質量份，進而較佳為0.2～1質量份。若為0.1～3質量份，則聚合率變高，源自聚合起始劑(F)之分解物等不易殘留。

【0106】**6.其他成分**

本組合物除上述(A)～(F)成分以外，亦可於不阻礙本發明之目的之範圍內，含有聚合性紫外線吸收劑、聚合性色素(著色劑)等添加劑。聚合性紫外線吸收劑或聚合性色素亦包含於本發明之「單體成分」中。

聚合性紫外線吸收劑及聚合性色素各自之含有比率較佳為5質量%以下，更佳為0.02～3質量%。

【0107】**<含水率>**

硬化性組合物之含水率較佳為0質量%以上10質量%以下。若含水率

處於上述數值範圍內，則親水性單體(C)可充分接近藉由界面活性劑(D)擬親水化之疏水性模具。結果，聚矽氧水凝膠表面之親水性容易進一步提昇。

【0108】

＜成形體及聚矽氧水凝膠＞

包含本組合物之成形體及聚矽氧水凝膠具有優異之表面親水性及透明性，生物相容性及低蛋白質附著性亦優異。

因此，包含本組合物之聚矽氧水凝膠尤其可用於隱形眼鏡、人工晶狀體、人工角膜等眼用器件。

【0109】

於用作眼用器件之情形時，聚矽氧水凝膠之膜厚較佳為0.01～4 mm，更佳為0.01～3 mm，進而較佳為0.02～2 mm，特佳為0.03～1 mm。

【0110】

聚矽氧水凝膠之水滴接觸角較佳為80度以下，更佳為70度以下，進而較佳為55度以下。水滴接觸角越低則越佳，下限只要為0度以上即可。

【0111】

聚矽氧水凝膠之全光線透過率較佳為90%以上，更佳為92%以上，進而較佳為93%以上。全光線透過率越高則越佳，上限只要為100%以下即可。

【0112】

＜硬化性組合物、成形體及聚矽氧水凝膠之製造方法＞

對本發明之硬化性組合物、成形體及聚矽氧水凝膠之製造方法進行

說明。然而，下述製造方法僅為一例，並不受該等例任何限定。

【0113】

(硬化性組合物)

本組合物例如可藉由將各成分以任意順序或一起投入至攪拌(混合)裝置中，於10～50℃之溫度下攪拌(混合)至均勻而製造。

【0114】

(成形體)

若將本組合物填充至模具中進行聚合反應，則可獲得成形體(硬化物)。該模具較佳為具有包含聚丙烯等之疏水性表面之模具。

【0115】

聚合反應可藉由照射活性能量線或加熱組合物而進行。

於藉由活性能量線進行聚合反應之情形時，作為活性能量線，可例舉：紫外線、電子束等。作為紫外線源，例如可例舉高壓水銀燈。紫外線能量例如可為0.1～10 J/cm²左右。

於藉由加熱而進行聚合反應之情形時，溫度及加熱時間並無特別限定，較佳為於75～140℃之溫度下設為1～12小時。

【0116】

聚合反應可於大氣中進行，但出於提昇單體之聚合率之目的，亦可於氮氣或氬氣等惰性氣體環境中進行。於在惰性氣體環境中進行聚合之情形時，聚合系統內之壓力較佳為設為1 kgf/cm²以下。

【0117】

聚合反應後，可藉由模具之變形，於乾燥狀態下將成形體(硬化物)取出。又，亦可將成形體(硬化物)與模具一起浸漬於溶劑(例如水、甲醇、

乙醇、1-丙醇、2-丙醇、該等之混合物等)中，僅使成形體(硬化物)膨潤，自然地自模具脫離。較佳為不使用溶劑，將成形體(硬化物)於乾燥狀態下取出。

上述聚合反應後，成形體(硬化物)有時會成為與未反應之單體成分(未反應物)、各成分之殘渣、副產物等之混合物，故較佳為藉由溶劑洗淨。作為用於洗淨之溶劑，可例舉：水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、該等之混合物等。

【0118】

(聚矽氧水凝膠)

藉由使包含本組合物之成形體(硬化物)水合，製成水凝膠狀，可獲得聚矽氧水凝膠。

【0119】

水合較佳為於10～40℃之溫度下，將成形體(硬化物)浸漬於水或生理鹽水中10分鐘～5小時來實施。

【0120】

於一例中，聚矽氧水凝膠之製造方法具有下述步驟。

- ・製備硬化性組合物之步驟。
- ・將上述硬化性組合物填充於模具中，進行聚合反應而獲得成形體之步驟。
- ・使上述成形體水合，獲得水凝膠之步驟。

[實施例]

【0121】

繼而，藉由實施例對實施方式更詳細地進行說明。然而，本發明並

不限定於以下說明之實施例。

【0122】

<巨單體(A)>

使用藉由下述方法製備之巨單體。

將作為(甲基)丙烯酸系單體(a-1)之丙烯酸2-甲氧基乙酯、作為化合物(b-1)之2-溴甲基丙烯酸乙酯、及作為自由基聚合起始劑(c-1)之2,2'-偶氮雙(異丁腈)以莫耳比100:4.0:0.3溶解於甲苯中(固形物成分濃度:40質量%),加溫至70℃進行6小時聚合。其後,藉由己烷進行再沉澱,獲得具有聚(丙烯酸甲氧基乙酯)之結構單元及自由基聚合性官能基之巨單體(A)。使用所獲得之化合物(A)之GPC之數量平均分子量(M_n^{GPC})為2,700,使用NMR之數量平均分子量(M_n^{NMR})為2,700,殘留單體未達1 mol%。

【0123】

<聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)>

(B1):聚矽氧巨單體(Gelest公司製造之「MFR-M15」)

(B2):丙烯酸矽氧烷基酯(Bimax公司製造之「BX-SiGMA」(甲基丙烯酸甲基二(三甲基矽烷氧基)矽烷基丙基甘油酯))

【0124】

<親水性單體(C)>

使用N,N-二甲基丙烯醯胺。

【0125】

<界面活性劑(D)>

(D-1):蔗糖脂肪酸硬脂酸酯(Mitsubishi Chemical公司製造之「Ryoto(註冊商標)Sugar Ester S-570」)

(D-2)：蔗糖脂肪酸硬脂酸酯(Mitsubishi Chemical 公司製造之「Ryoto(註冊商標)Sugar Ester S-1170」)

(D-3)：蔗糖脂肪酸月桂酸酯(Mitsubishi Chemical 公司製造之「Ryoto(註冊商標)Sugar Ester L-1695」)

(D-4)：聚氧乙烯/聚氧丙烯三元嵌段共聚物(ADEKA 公司製造之「Pluronic(註冊商標)P-85」)

【0126】

<交聯劑(E)>

使用乙二醇二甲基丙烯酸酯。

【0127】

<聚合起始劑(F)>

使用2-羥基-2-甲基苯丙酮。

【0128】

<硬化性組合物之製備>

將上述(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分、及(F)成分以表1及表2中分別記載之組成加以混合。其後，藉由於室溫下攪拌，獲得硬化性組合物。表中，「%」意指質量%，「份」意指質量份。

【0129】

<成形體(硬化物)及聚矽氧水凝膠之製備>

將上述組合物澆鑄至通用聚丙烯製模具中，用透明之離型PET膜蓋上，使用UV照射機(牛尾電機製造，UVC-501/10S4A)，以累計照射量成為 2.7 J/cm^2 之方式照射複數次，藉此獲得成形體(硬化物)。

將所獲得之成形體(硬化物)浸漬於充分量之純水中一晚以上，獲得聚

矽氧水凝膠。

【0130】

＜聚矽氧水凝膠之洗淨＞

於90℃下浸漬在相對於硬化物之乾燥重量至少為1000倍量之蒸餾水中30分鐘，以排出聚矽氧水凝膠中含有之界面活性劑。

更換蒸餾水，實施該洗淨操作5次。

【0131】

＜數量平均分子量(Mn)之測定＞

數量平均分子量(Mn)係使用凝膠滲透層析法(GPC)、核磁共振(NMR)，藉由2種方法求出。以下示出測定條件。

[使用GPC之數量平均分子量(Mn^{GPC})之測定]

裝置：HLC-8220(東曹公司製造)

管柱：將TSK GUARD COLUMN SUPER H-H(4.6×35 mm，東曹公司製造)與2根TSK-GEL SUPER HM-H(6.0×150 mm，東曹公司製造)串聯連接

溶離液：四氫呋喃

測定溫度：40℃

流速：0.6 mL/分鐘

Mn^{GPC}係使用利用Polymer Laboratories製造之聚甲基丙烯酸甲酯(Mp(峰分子量)=141,500、55,600、11,100及1,590這4種)製作之校準曲線而算出。

[使用NMR之數量平均分子量(Mn^{NMR})之測定]

裝置：BBF0400(Bruker公司製造)

溶劑： CDCl_3

測定法： $^1\text{H-NMR}$

Mn^{NMR} 係使用源自生成聚合物之末端雙鍵基之波峰的累計值、及源自構成生成聚合物之單體之酯結構之波峰的累計值，將末端雙鍵基之導入率設為100%，根據末端雙鍵基與單體之重複單元數之莫耳比算出。

【0132】

<膜厚之測定>

關於本水凝膠之膜厚，藉由1/1000 mm之針盤量規，於面內不特定地測定3個部位，將其平均值設為膜厚。

【0133】

<水滴接觸角之測定>

使用接觸角計(協和界面科學股份有限公司製造，「DropMaster 500」)，將實施了上述實施例所記載之洗淨操作之聚矽氧水凝膠之表面之水分輕輕地擦拭，滴加純水2 μg ，測定10秒後之接觸角。

測定係於室溫(25°C)下進行，聚矽氧水凝膠之測定面係對硬化時與聚丙烯製模具接觸之面進行測定。

【0134】

<透明性之測定>

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

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

A：全光線透過率為93%以上

B：全光線透過率未達93%

【0135】

將結果示於表1及表2。

【0136】

[表1]

表1

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
硬化性組合物						
巨單體(A)	[%]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯	(B1)	5.2	5.2	5.2	5.2	8.7
	(B2)	7.8	7.8	7.8	7.8	17.4
親水性單體(C)		72.3	72.3	72.3	72.3	59.2
界面活性劑	(D-1)	3.0	-	-	-	3.0
	(D-2)	-	3.0	-	-	-
	(D-3)	-	-	3.0	-	-
	(D-4)	-	-	-	3.0	-
交聯劑(E)	[%]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
聚合起始劑(F)	[份]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水滴接觸角	[度]	42	38	43	47	49
透明性		A	A	A	A	A

【0137】

[表2]

表2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	參考例 1	參考例 2
硬化性組合物								
巨單體(A)	[%]	-	-	-	-	-	10.0	10.0
聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯	(B1)	6.0	10.0	5.8	5.8	9.7	5.4	9.0
	(B2)	9.0	20.0	8.7	8.7	19.4	8.1	18.0
親水性單體(C)		83.0	68.0	80.6	80.6	66.0	74.7	61.2
界面活性劑	(D-1)	-	-	3.0	-	3.0	-	-
	(D-4)	-	-	-	3.0	-	-	-
交聯劑(E)	[%]	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8
聚合起始劑(F)	[份]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水滴接觸角	[度]	95	92	61	75	70	58	62
透明性		A	A	A	A	A	A	A

【0138】

根據實施例1～5，確認到藉由將具有結構單元(a1)之巨單體(A)與界面活性劑(D)一起使用，而聚矽氧水凝膠之表面親水性特別高。實施例1～5之水凝膠之全光線透過率較高，透明性亦良好。

另一方面，於比較例1、2中，由於完全不使用巨單體(A)或界面活性劑(D)，故無法獲得親水化效果。又，於比較例3～5中，由於僅使用界面活性劑(D)，故無法獲得充分之親水化效果。

於參考例1、2中，由於僅使用巨單體(A)，故與實施例1～5相比，親水化效果較差。

[產業上之可利用性]

【0139】

根據本發明之硬化性組合物，即使於使用聚丙烯等疏水性之模具之情形時，亦可形成具有優異之表面親水性及透明性之成形體及聚矽氧水凝膠。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硬化性組合物，其含有：

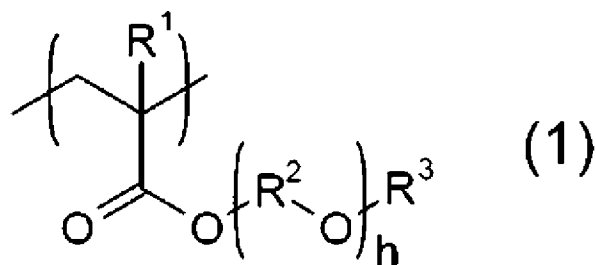
具有由下述式(1)表示之結構單元(a1)之巨單體(A)、

聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)、

親水性單體(C)、及

界面活性劑(D)；

[化1]



式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數1~4之伸烷基， R^3 表示碳數1~6之烴基， h 為1~20之自然數。

【請求項2】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之含有率為1~50質量%。

【請求項3】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之全部結構單元中之上述結構單元(a1)之比率為40質量%以上。

【請求項4】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之全部結構單元中之上述結構單元(a1)之比率為70質量%以上。

【請求項5】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之數量平均分子量為500～100,000。

【請求項6】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)之數量平均分子量為1,000～5,000。

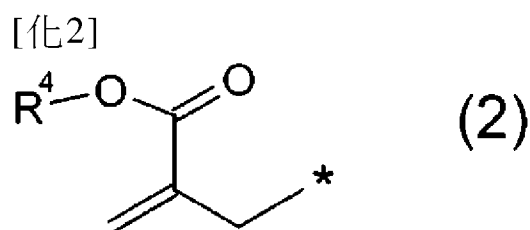
【請求項7】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述結構單元(a1)源自單體(a'1)，

上述單體(a'1)為選自由丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基丙酯、丙烯酸甲氧基丁酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁酯及甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯所組成之群中之至少1種。

【請求項8】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述巨單體(A)具有由下述式(2)表示之末端結構(a2)：



式(2)中，R⁴表示氫原子或者可具有取代基之烷基、烷氧基、烷氧基烷基、脂環式基、芳基、雜芳基或非芳香族之雜環式基，*表示鍵結鍵。

【請求項9】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述聚矽氧系(甲基)丙烯酸酯(B)為於分子內具有矽氧烷基之單體。

【請求項10】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述親水性單體(C)為於分子內具有選自羥基、胺基、羧基、離子性基、醯胺結構、環氧烷結構中之1種以上之單體。

【請求項11】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述界面活性劑(D)之HLB值為3～19。

【請求項12】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述界面活性劑(D)為具有聚氧乙烯基之界面活性劑、或糖系界面活性劑。

【請求項13】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述界面活性劑(D)為非聚合性之界面活性劑。

【請求項14】

如請求項1之硬化性組合物，其中上述硬化性組合物之含水率為0質量%以上10質量%以下。

【請求項15】

一種成形體，其包含如請求項1至14中任一項之硬化性組合物。

【請求項16】

一種聚矽氧水凝膠，其包含如請求項1至14中任一項之硬化性組合物。

【請求項17】

一種聚矽氧水凝膠之製造方法，其具有如下步驟：

製備如請求項1至14中任一項之硬化性組合物；

將上述硬化性組合物填充於模具中，進行聚合反應而獲得成形體；

及

使上述成形體水合，獲得水凝膠。

【請求項18】

如請求項17之聚矽氧水凝膠之製造方法，其中上述模具具有疏水性表面。