

公 告 本

90.8.13 修正
年 月 日 補充

A4
C4

469281

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	兩親性嵌段共聚物以及由其製造模製品之方法
	英 文	Amphiphilic block copolymers and a process for manufacturing mouldings therefrom
二、發明 創作人	姓 名	(1)湯瑪士 賀特 (4)理察 卡頓 貝隆 (2)特洛伊 維農 赫蘭 (5)威爾森 雷歐納 泰瑞二世 (3)賈克琳 瑪莉 蘇蘭莫 (6)阿德特 蘭斯 莫倫伯格
	國 籍	(1)瑞 士 (4)美 國 (2)美 國 (5)美 國 (3)美 國 (6)荷 蘭
	住、居所	(1)瑞士 9445 瑞伯斯坦,羅納克街 32 號 (2)美國喬治亞州 30024,蘇瓦尼,北克利夫路 2775 號 (3)美國喬治亞州 30324,亞特蘭大,梅菲路 1270 號 (4)美國喬治亞州 30201,亞伐利塔,奇堤南廣場 115 號 (5)美國佛羅里達州 32606,甘斯維爾,西北 43 街 4830 號 (6)瑞士 4057 巴賽爾城,維森舒安斯維 46 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	諾 華 公 司 瑞 士 瑞士 4058 巴賽爾城,黑森林大道 215 號 (1)漢斯 魯道夫 豪斯 (2)亨利艾特 布罕納
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

469281

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1998.12.21 案號：09/217,238 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(一)

本發明係有關新穎可交聯共聚物，有關其製備方法和有關其於製造模製品的用途，尤其眼用模製品。

美國專利第 5,807,944 號揭示可交聯雙親溶性嵌段共聚物，其包括一種二個經由烷撐橋員連接到其上的聚噁唑啉嵌段之疏水性聚矽氧烷中間嵌段。根據本發明提供-經由一交替合成路徑-一種可交聯嵌段共聚物，其包括一種疏水性嵌段及一或以上經由特殊官能基連接到疏水性嵌段的聚噁唑啉嵌段。該新穎合成路徑允許設計特定具有進一步改良性質的可交聯兩親性嵌段共聚物，其特別有用於製造眼用模製品例如隱形眼鏡。

本發明因此在一觀點中係有關一種下式之兩親性嵌段共聚物，

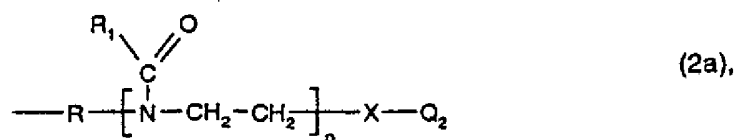


其中

A 為一種疏水性片段，其選自包括聚矽氧烷，全氟烷基聚醚；共軛脂族或脂環族二烯的聚合物，炔或二炔的聚合物，一種共軛二烯及一種親水性或疏水性乙烯系單體之選擇性部份水合的共聚物，和聚矽；

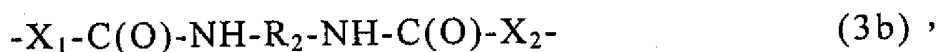
B 為一種下式之親水性片段

五、發明說明()



其中 R_1 為氫， C_1 - C_{12} -烷基或 C_3 - C_{12} -烯基，其在各情況中為未被取代或被羥基或氟取代及／或不被間斷或被氧，酯及／或胺基甲酸酯基間斷，或為 C_5 - C_8 -環烷基，苯基或苯甲基， R 為 C_1 - C_{12} -烷撐基， C_1 - C_{12} -芳烷撐基或未被取代或 C_1 - C_4 -烷基取代之苯撐基， Q_1 和 Q_2 彼此獨立為包含至少一個交聯基的有機基或，如果 R_1 包含烯基，也可為 C_1 - C_2 -烷基或苯甲基， X 為基- O -，- S -，- NR' -或- $\text{N}(\text{R}')_2^+ - \text{An}^-$ ，其中 R' 為氫或 C_1 - C_4 -烷基和 An^- 為陰離子，及 p 為 2 到 150 整數；

L 為下式之二價連接基



其中 X_1 和 X_2 彼此獨立為基- O -，- S -或- NR_0 -， R_0 為氫或 C_1 - C_4 -烷基， R_2 為直鏈或支鏈 C_1 - C_{18} -烷撐基或未被取代或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

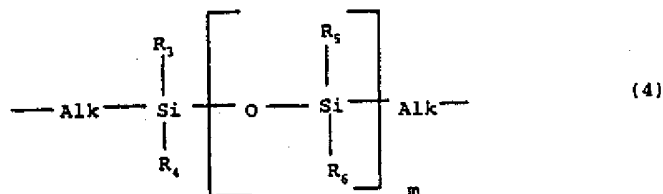
五、發明說明(7)

C₁-C₄-烷基-或 C₁-C₄-烷氧基-取代之 C₆-C₁₀-芳撐基，C₇-C₁₈-芳烷撐基，C₆-C₁₀-芳撐基-C₁-C₂-烷撐基-C₆-C₁₀-芳撐基，C₃-C₈-環烷撐基，C₃-C₈-環烷撐基-C₁-C₆-烷撐基，C₃-C₈-環烷撐基-C₁-C₂-烷撐基-C₃-C₈-環烷撐基或 C₁-C₆-烷撐基-C₃-C₈-環烷撐基-C₁-C₆-烷撐基，R* 為 C₁-C₄-烷撐基或苯亞甲基，c 為 1 如果 B 為式(2)的基及為 0 如果 B 為式(2a)的基；

l 和 n 為整數 ≥ 1。

較佳疏水性片段 A 包括一種全氟烷基聚醚或特別是聚矽氧烷。

根據本發明的較佳具體實施例，片段 A 包括具有下式端基烷撐基之聚矽氧烷嵌段



其中 m 為 5 到 700 整數；Alk 為具有最多可達 20 個碳原子的烷撐基，其可被基-O-間斷；80-100%的基 R₃，R₄，R₅ 和 R₆，彼此獨立，為 C₁-C₈-烷基和 0-20%之基 R₃，R₄，R₅ 和 R₆，彼此獨立，為 C₃-C₁₂-烯基，未被取代或 C₁-C₄ 烷基-或 C₁-C₄-烷氧基-取代之苯基，氟(C₁-C₁₈-烷基)或氰基(C₁-C₁₂-烷基)。

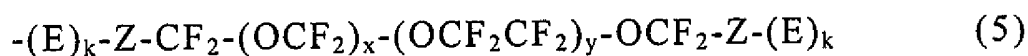
在一較佳意義中，m 為整數 10 到 500，更佳為 10 到 300，特佳為 20 到 150 和特別是 50 到 140。

五、發明說明 (ψ)

在一較佳意義中，80-100%，較佳 85-100%，特別是 90-100%，基 R_3 ， R_4 ， R_5 和 R_6 ，彼此獨立，為具有最多可達 6 個碳原子之烷基，特佳為具有最多可達 4 個碳原子之烷基，尤其是具有最多可達 2 個碳原子之烷基。在進一步特佳意義中 R_3 ， R_4 ， R_5 和 R_6 各為甲基。

在另一較佳意義中，0-20%，較佳 0-15%，特別是 0-10%， R_3 ， R_4 ， R_5 和 R_6 ，彼此獨立，為 C_3 - C_8 -烯基，未被取代或 C_1 - C_2 -烷基-或 C_1 - C_2 -烷氧基-取代之苯基，氟(C_1 - C_8 -烷基)，例如，三氟丙基，或氰基(C_1 - C_4 -烷基)。

根據本發明另一具體實施例，該等片段 A 中之氧滲透性聚合物包括一種式(II)的全氟烷基-聚醚嵌段



其中 $x+y$ 為 10 到 100 範圍的數目；各 Z，彼此獨立，為具有最多可達 12 個碳原子之二價基或化學鍵；各 E，彼此獨立，為烷氧基，例如- $(OCH_2CH_2)_q$ -，其中 q 統計平均具有 0 到 2 之值，及其中鍵-Z-E-表示序列-Z- $(OCH_2CH_2)_q$ -；及且 k 為 0 或 1。

Z 較佳為化學鍵， C_1 - C_8 -烷撐基或-CONH-苯撐基，其中-CO-部分係鍵聯至 CF_2 基。Z 特佳為 C_1 - C_4 -烷撐基，特別是亞甲基。

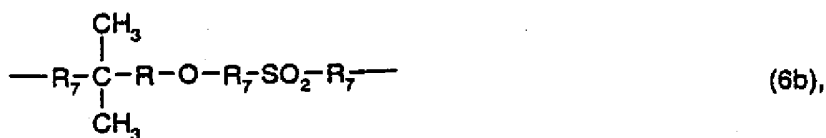
式(5)中該等具有指數 x 和 y 之全氟烷氧基單元 OCF_2 和 OCF_2CF_2 可具有任意分佈。指數 $x+y$ 的總數較佳為於 10 到 50 範圍之數目，特佳是 10 到 30。比例 $x:y$ 較佳為在 0.5 到 1.5 之範圍，特別是在 0.8 到 1.2 之範圍。

五、發明說明(5)

在本發明另一具體實施例中，片段 A 包含不飽和聚合物，例如，共軛脂族或脂環族二烯的聚合物，其可被鹵素或 C_1-C_6 烷基取代，炔或二炔的聚合物，其可被 C_1-C_6 -烷基或三甲基矽烷基取代，共軛二烯及親水性或疏水性乙烯系單體的共聚物，或上述化合物的部份水合衍生物。

較佳不飽和聚合物之特殊例子為順式-，反式-，異-或間規聚-1,2-丁二烯，聚-1,4-丁二烯或聚異戊二烯；聚-pentenamer；聚氯丁二烯；聚戊間二烯；丁二烯-或異戊二烯-共聚物與親水性或疏水性乙烯基單體，例如丙烯腈，苯乙烯，丙烯酸或羥乙基甲基丙烯酸酯；或聚-1-三甲基矽烷基-丙炔。尤佳的不飽和聚合物係選自間規聚-1,2-丁二烯，聚-1,4-丁二烯和聚異戊二烯。特佳不飽和聚合物為聚-1-三甲基矽烷基-丙炔。另外一尤佳不飽和聚合物為聚-1,4-丁二烯。

在本發明進一步具體實施例中，片段 A 包括一種包括至少一個(6a)到(6d)結構元素之聚矽，



其中結構元素(6a)中的 R_7 為 C_1-C_8 -烷撐基或 $C-C_{14}$ -芳撐基，特別是 C_1-C_4 -烷撐基或苯撐基，和結構元素(6b)，(6c)和(6d)中的 R_7 為 C_6-C_{14} -芳撐基，尤其是苯撐基。

五、發明說明 (b)

在本發明的一個具體實施例中，片段 A 可包含上述聚合物之其中一個。根據另一具體實施例中，片段 A 中的聚合物可包含一個種類以上之上述聚合物，例如，可包含全氟烷撐基聚醚或聚丁二烯亞片段(a)和聚矽氧烷亞片段(b)。

本發明預聚物之片段 A 具有平均分子量例如在大約 1,000 到大約 50,000 之範圍，較佳在大約 1,500 到大約 30,000 之範圍和特佳在大約 2,000 到大約 20,000 之範圍。

關於式(2)或(2a)的親水性嵌段， R_1 較佳為 C_1-C_6 -烷基，其未被取代或經基或氟取代及／或未被間斷或被-O-間斷；或為 C_3-C_8 -烯基；或為基- $(CH_2)_{1-4}-O-R_8$ ，其中 R_8 為丙烯醯基，甲基丙烯醯基或基- $C(O)-NH-(CH_2)_{2-4}-O-C(O)-C(R_9)=CH_2$ 和 R_9 為氫或甲基。 R_1 更佳為 C_1-C_4 -烷基，經基- C_1-C_4 -烷基，三氟甲基或基- $(CH_2)_{2-4}-O-R_8$ ，其中 R_8 為丙烯醯基，甲基丙烯醯基或基- $C(O)-NH-(CH_2)_2-O-C(O)-C(R_9)=CH_2$ ，和 R_9 如上所定義。最佳 R_1 為甲基。

R 較佳為 C_1-C_4 -烷撐基， C_7-C_{10} -芳烷撐基或 1,2-，1,3-或 1,4-苯撐基，特別是亞甲基或苯亞甲基，其中在芳烷撐基之情形烷撐基部分連接到式(2a)中的 N-原子。

p 較佳為 4 到 100 整數，更佳 4 到 50，及特別是 5 到 20。

適當基 Q_1 為，例如，式

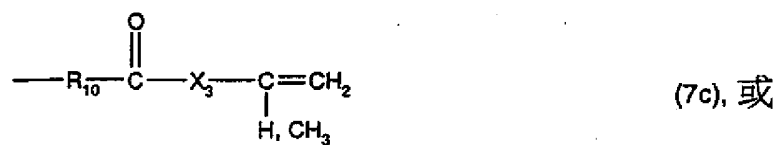
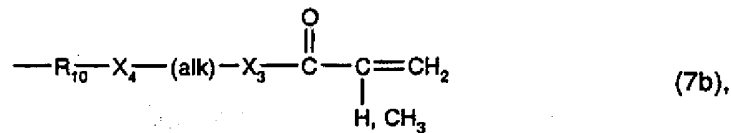
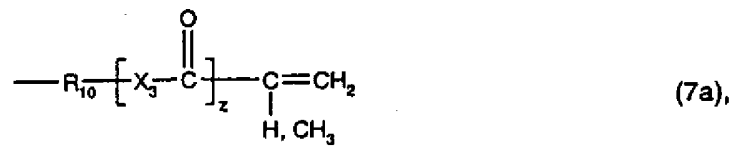
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)



其中 X_3 為 -O- 或 -NR^{''}，R^{''} 為氫或 C₁-C₄-烷基， X_4 為基 -C(O)-O-，-O-C(O)-NH- 或 -NH-C(O)-O-，(alk) 為 C₁-C-烷撐基，z 為 0 或 1 的整數，和 R₁₀ 為 C₁-C₁₂-烷撐基，苯撐基或 C₇-C₁₂-苯撐基烷基撐。

R^{''} 較佳為甲基，乙基或，特別是氫。 X_3 在式 (7a) 中較佳為 -O- 或 -NH-。 X_3 在式 (7b) 中較佳為 -NH-。 X_3 在式 (7c) 中較佳為 -O-。 X_4 較佳為基 -NH-C(O)-O-。R₁₀ 較佳為 C₁-C₆-烷撐基或苯甲基和較佳 C₁-C₄-烷撐基或苯甲基，及最佳為甲基，乙基或苯甲基。(alk) 較佳為 C₂-C₆-烷撐基和特別是 C₂-C₄-烷撐基。z 較佳為數目 1。

一些適當之基 Q₁ 的例子為 o-，m- 或 p- 乙烯苯基，烯丙基，丙烯醯基-C₁-C₄-烷基，特別是丙烯醯基乙基，甲基丙烯醯基-C₁-C₄-烷基，特別是甲基丙烯醯基乙基，丙烯醯

五、發明說明 (3)

胺基-C₁-C₄-烷基，特別是丙烯醯胺基乙基，甲基丙烯醯胺基-C₁-C₄-烷基，特別為甲基丙烯醯胺基乙基，乙烯氧基羰基-C₁-C₄-烷基，特別是乙烯氧基羰基甲基或乙烯氧基羰基乙基，和乙烯基羰基。

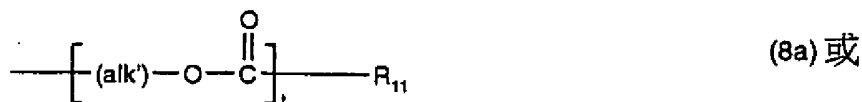
Q₁ 或 Q₂ 當作一種，其缺乏可交聯基，較佳為苯甲基或特別是甲基。

變數 X 較佳為基-O-或-NR'-，其中 R'為氫或 C₁-C₄-烷基，更佳為基-O-或-N(C₁-C₂-烷基)-及最佳為基-O-或-NH-。

基 Q₂ 相當於，例如，基 R₁₁ 或如下述式(8b)的基或下式之基，



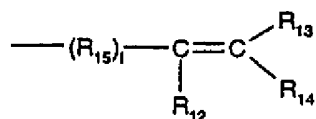
其中 Q₃ 為，例如，下式的基



(alk')為直鏈或支鏈 C₂-C₁₂-烷撐基，alk''為直鏈或支鏈 C₁-C₁₂-烷撐基，R₁₁ 為可進一步取代之具有 2 到 24 個碳原子的烯烴不飽和可共聚合基，及各 s 和 t 彼此獨立為數目 0 或 1。

烯烴 C₂-C₂₄ 基 R₁₁ 上的適當取代基為，例如，C₁-C₄ 烷氧基，鹵素，苯基或羧基。R₁₁ 為，例如，下式的基

五、發明說明 (9)



其中 l 為數目 0 或 1， R_{12} 為氫， C_1 - C_4 -烷基或鹵素，各 R_{13} 和 R_{14} 彼此獨立為氫， C_1 - C_4 -烷基，苯基，羧基或鹵素，及 R_{15} 為直鏈或支鏈 C_1 - C_{12} -烷撐基或未被取代或 C_1 - C_4 -烷基-或 C_1 - C_4 -烷氧基-取代之苯撐基或 C_7 - C_{12} -芳烷撐基。

當 R_{15} 為苯撐基時，其為，例如，未被取代或甲基-或甲氧基取代之 1,2-，1,3-或 1,4-苯撐基。 R_{15} 作為苯撐基，較佳為 1,3-或 1,4-苯撐基。

當 R_{15} 為芳烷撐基時，其為，例如，未被取代或甲基-或甲氧基取代之苯亞甲基，其中亞甲基在各情況中鍵結至胺氮。 Z' 作為芳烷撐基，較佳為 1,3-或 1,4-苯亞甲基，其中亞甲基在各情況中鍵結至胺氮。

R_{15} 較佳為未被取代或甲基-或甲氧基取代之苯撐基或苯撐基-亞甲基或 C_1 - C_{12} 烷撐基，更佳為 1,3-或 1,4-苯撐基或 C_1 - C_6 烷撐基，尤其是 C_1 - C_2 烷撐基及最佳為亞甲基。

l 為數目 1 或，較佳，數目 0。 R_2 較佳為氫，甲基或氯及最佳為氫或甲基。

各 R_{13} 和 R_{14} 彼此獨立為氫，羧基，氯，甲基或苯基。在本發明的一個較佳具體實施例中， R_{13} 為氫，氯，甲基或苯基及 R_{14} 為氫或羧基。最佳， R_{13} 和 R_{14} 各為氫。

適合基 R_{11} 的例子為乙烯基，1-甲基乙烯基，2-丙烯基，烯丙基，2-丁烯基，*o*-，*m*-或 *p*-乙烯基苯基，苯乙烯基，2-羧基乙烯基，2-氯-2-羧基乙烯基，1,2-二氯-2-羧基乙

五、發明說明 ()

烯基，1,2-二甲基-2-羧基乙烯基和2-甲基-2-羧基乙烯基。

尤佳基 R_{11} 相當於式(9)，其中 l 為 0， R_{12} 為氫或甲基， R_{13} 為氫，甲基，氯或苯基，特別是氫，和 R_{14} 為羧基或特別是氫。

其他尤佳基 R_{11} 相當於上式(9)，其中 l 為 1， R_{15} 為 1,3-或 1,4-苯撐基或 C_1 - C_6 -烷撐基，尤其是 C_1 - C_2 -烷撐基， R_{12} 為氫或甲基和 R_{13} 和 R_{14} 各為氫。

(alk')較佳為 C_2 - C_6 -烷撐基，更佳為 C_2 - C_4 -烷撐基和特別是乙撐基。

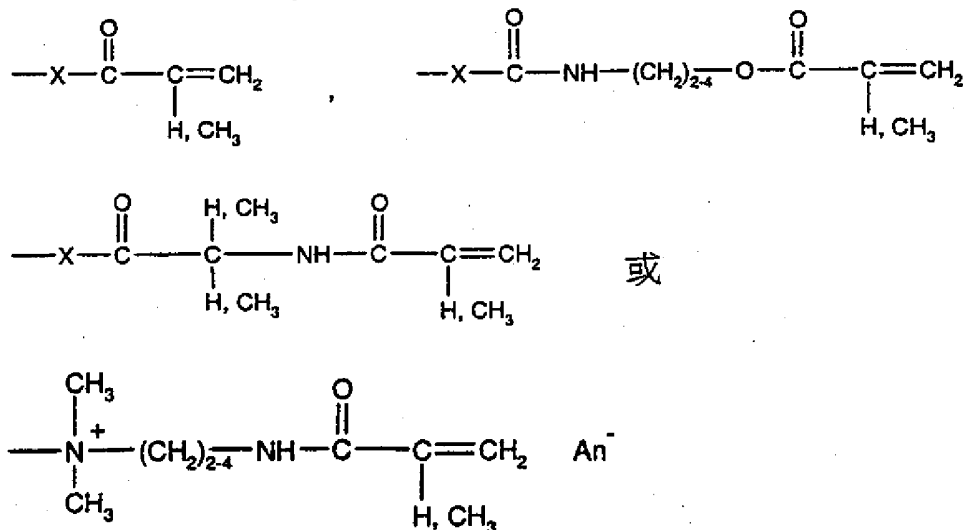
(alk'')較佳為 C_1 - C_4 -烷撐基，尤其是亞甲基或 1,1-二甲基亞甲基。

一組適當基 Q_2 相當於上式(8)，其中 s 為 0 及 Q_3 為上式(8a)的基，其中 t 為 0 及 R_{11} 採用上述給予的意義和較佳選擇。第二組之適當基 Q_2 相當於上式(8)，其中 s 為 1 和 Q_3 為上式(8a)的基，其中 t 為 0 及 R_{11} 採用上述給予的意義和較佳選擇。另一組適當基 Q_2 相當於上式(8)，其中 s 為 1 和 Q_3 為上式(8a)的基，其中 t 為 1 和 R_1 和 (alk')採用上述給予的意義和較佳選擇。仍為適當基 Q_2 的進一步基相當於上式(8')，其中 s 為 0 和 Q_3 為上式(8b)的基，其中 R_{11} 和 (alk'')各採用上述給予的意義和較佳選擇。

在 Q_2 為基 R_{11} 或式(8)的基之情形中， X 較佳為基-O-或-NH-。在 Q_2 為式(8b)的基之情形中， X 較佳為基-N(CH₃)₂⁺-An⁻，其中 An⁻為鹵素，例如碘或氯，或磺酸鹽，例如三氟甲烷磺酸鹽陰離子。

五、發明說明 (11)

尤佳基-X-Q₂ 相當於式



其中 X 和 An⁻ 各採用上述給予的意義和較佳選擇。

式(2)或(2a)的親水性嵌段具有，例如，200 到 20000，較佳 250 到 12500，更佳 350 到 5000，和特別是 500 到 2500 之重量平均分子量。本發明的嵌段共聚物較佳包含式(2)的親水性片段，其中採用上述給予的意義和較佳選擇。

式(1)中的變數 n 為例如 1 到 20 整數，較佳 1 到 10，更佳為 2 到 8 和甚至更佳為 2 到 6。本發明的一特佳具體實施例係有關式(1)的嵌段共聚物，其中 n 為數目 2。另一較佳具體實施例係有關式(1)的嵌段共聚物，其中 n 為整數 3 到 8 和特別是 4 到 6。

式(3a)-(3f)的连接基 L 被了解是左鍵直接連接到 A 和右鍵直接連接到 B。

如果 X₁ 或 X₂ 為基-NR₀-，R₀ 較佳為甲基，乙基或特別是氫。

較佳式(3a)中之 X₁ 和 X₂ 之一為-O-或-NH-和另一個為-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (1,2)

O-，-S-或-NH-。更佳 X_1 和 X_2 彼此獨立為-O-或-NH-。

在式(3b)-(3f)中 X_1 和 X_2 彼此獨立較佳為基-O-或-NR₀-和更佳為-O-或-NH-。

R_2 當做式(3a)和(3c)中的烷撐基較佳為直鏈或支鏈 C₁-C₁₂-烷撐基，更佳為 C₁-C₆-烷撐基及最佳為 C₁-C₄-烷撐基。

R_2 當做式(3b)中的烷撐基較佳為直鏈或支鏈 C₃-C₁₄ 烷撐基，更佳為直鏈或支鏈 C₄-C₁₂ 烷撐基及最佳為直鏈或支鏈 C₆-C₁₀ 烷撐基。一些較佳烷撐基為 1,4-丁撐基，2,2-二甲基-1,4-丁撐基，1,5-戊撐基，2,2-二甲基-1,5-戊撐基，1,6-己撐基，2,2,3-或 2,2,4-三甲基-1,5-戊撐基，2,2-二甲基-1,6-己撐基，2,2,3-或 2,2,4-或 2,2,5-三甲基-1,8-己撐基，2,2-二甲基-1,7-庚撐基，2,2,3-或 2,2,4-或 2,2,5-或 2,2,6-三甲基-1,7-庚撐基，1,8-辛撐基，2,6-二甲基-1,8-辛撐基和 2,2,3-或 2,2,4-或 2,2,5-或 2,2,6-或 2,2,7-三甲基-1,8-辛撐基。

當 R_2 為芳撐基時，其為，例如，萘撐基或尤其苯撐基，其各可為，例如被 C₁-C₄-烷基或被 C₁-C₄-烷氧基取代。 R_2 作為芳撐基，較佳為 1,3-或 1,4-苯撐基，其未被取代或在至少一個鍵聯位置之鄰位被 C₁-C₄-烷基或被 C₁-C₄-烷氧基取代。取代之芳撐基的例子為 1-甲基-2,4-苯撐基，1,5-二甲基-2,4-苯撐基，1-甲氧基-2,4-苯撐基和 1-甲基-2,7-萘撐基。

R_2 作為芳烷撐基，較佳為萘基烷撐基及最佳為苯基烷

五、發明說明(17)

撐基。在芳烷撐基中的烷撐基較佳包含 1 到 12，更佳 1 到 6 及最佳 1 到 4 個碳原子。最佳，芳烷撐基中的烷撐基為亞甲基或乙撐基。一些例子為 1,3-或 1,4-苯亞甲基，萘-2-基-7-亞甲基，6-甲基-1,3-或-1,4-苯亞甲基和 6-甲氧基 1,3-或-1,4-苯亞甲基。

當 R_2 為環烷撐基時，其較佳為 C_5 - C_6 環烷撐基及最佳為未被取代或被甲基的取代之環己撐基。一些例子為 1,3-環丁撐基，1,3-環戊撐基，1,3-或 1,4-環己撐基，1,3-或 1,4-環庚撐基，-1,3-或 1,4-或 1,5-環辛撐基，4-甲基-1,3-環戊撐基，4-甲基-1,3-環己撐基，4,4-二甲基-1,3-環己撐基，3-甲基-或 3,3-二甲基-1,4-環己撐基，3,5-二甲基-1,3-環己撐基和 2,4-二甲基-1,4-環己撐基。

當 R_2 為環烷撐基-烷撐基時，其較佳為環戊撐基- C_1 - C_4 -烷撐基和尤其是環己撐基- C_1 - C_4 -烷撐基，各為未被取代或被 C_1 - C_4 -烷基，尤其甲基單-或多-取代。更佳，環烷撐基-烷撐基為環己撐基-乙撐基和，最佳，環己撐基-亞甲基，各為未被取代或在環己撐基被 1 到 3 個甲基取代。一些例子為環戊-1-基-3-亞甲基，3-甲基-環戊-1-基-3-亞甲基，3,4-二甲基-環戊-1-基-3-亞甲基，3,4,4-三甲基-環戊-1-基-3-亞甲基，環己-1-基-3-或-4-亞甲基，3-或 4-或 5-甲基-環己-1-基-3-或-4-亞甲基，3,4-或 3,5-二甲基-環己-1-基-3-或-4-亞甲基和 3,4,5-或 3,4,4-或 3,5,5-三甲基-環己-1-基-3-或 4-亞甲基。

當 R_2 為烷撐基-環烷撐基-烷撐基時，其較佳為 C_1 - C_4 -

五、發明說明 (續)

烷撐基-環戊撐基- C_1 - C_4 -烷撐基和尤其 C_1 - C_4 -烷撐基-環己撐基- C_1 - C_4 -烷撐基，各未被取代或被 C_1 - C_4 -烷基，尤其是甲基單-或多-取代。更佳，烷撐基-環烷撐基-烷撐基為乙撐基-環己撐基-乙撐基和，最佳為-亞甲基-環己撐基-亞甲基，各未被取代或在環己撐基中的被 1 到 3 個甲基取代。一些例子為環戊烷-1,3-二亞甲基，3-甲基-環戊烷-1,3-二亞甲基，3,4-二甲基-環戊烷-1,3-二亞甲基，3,4,4-三甲基-環戊烷-1,3-二亞甲基，環己烷-1,3-或-1,4-二-亞甲基，3-或 4-或 5-甲基-環己烷-1,3-或-1,4-二亞甲基，3,4-或 3,5-二亞甲基-環己烷-1,3-或-1,4-二亞甲基，3,4,5-或 3,4,4-或 3,5,5-三甲基-環己烷-1,3-或-1,4-二亞甲基。

R_2 作為 C_3 - C_8 -環烷撐基- C_1 - C_2 -烷撐基- C_3 - C_8 -環烷撐基或 C_6 - C_{10} -芳撐基- C_1 - C_2 -烷撐基- C_6 - C_{10} -芳撐基，較佳為 C_5 - C_6 -環烷撐基-亞甲基- C_5 - C_6 -環烷撐基或苯撐基-亞甲基-苯撐基，各可為未被取代或在環烷基或苯基環中被一或以上的甲基取代。

式(3b)中的基 R_2 具有對稱或，較佳，不對稱結構。

連接基 L 之較佳族群包括該等式(3b)者，其中 R_2 為直鏈或支鏈 C_6 - C_{10} 烷撐基；環己撐基-亞甲基或環己撐基-亞甲基-環己撐基，各為未被取代或在環己烷基部分被 1 到 3 甲基取代；或苯撐基或苯撐基-亞甲基-苯撐基，各為未被取代或在苯基部分被 1 到 3 甲基取代。

式(3b)中的二價基 R_2 較佳衍生自二異氰酸酯及最佳為衍生自選自異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)，甲苯-2,4-二異氰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

酸酯(TDI)，4,4'-亞甲基雙(環己烷基異氰酸酯)，1,6-二異氰酸根絡-2,2,4-三甲基·正-己烷(TMDI)，亞甲基雙(苯基異氰酸酯)，亞甲基雙(環己烷基-4-異氰酸酯)和環己烷二異氰酸酯(HMDI)的二異氰酸酯。

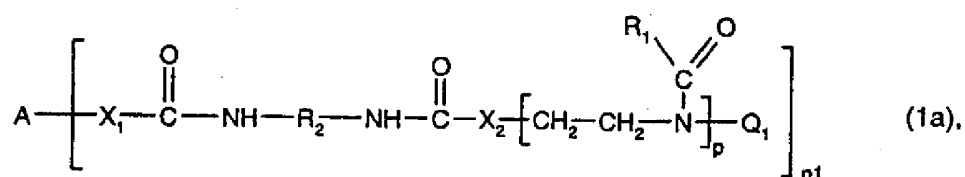
連接基 L 之另一較佳族群包括該等式(3a)或(3c)者，其中 R_2 為 C_1 -C-烷撐基或 1,3-或 1,4-苯撐基。

R^* 較佳為亞甲基乙撐基或苯亞甲基和特別是亞甲基。

進一步較佳連接基 L 包含 $-O(O)C-CH_2-$ ， $-C(O)O-$ ， $-HNC(O)-CH_2-$ ， $-C(O)NH-$ ， $-OC(O)O-$ 和 $HNC(O)NH-$ 。

本發明的可交聯共聚物之結構可在寬泛限制中改變。因此他們在一個具體實施例中可由僅一個片段 A 和一個片段-L-B(雙嵌段共聚物 A-L-B)，或一個片段 A 和二個片段 B 連接至其終端之連接基 L(三嵌段共聚物 B-L-A-L-B)，或可具有梳狀結構，其中幾個碎片-L-B 為一片段 A 之側鏈(其當然可進一步帶有一或二個終端片段 B，梳狀-嵌段共聚物 $(-L-B)_n$)，其中 A，B 和 L 具有上述給予之意義及 n 為 23 之整數。

一組本發明的較佳兩親性嵌段共聚物可為下式的三嵌段共聚物，



其中 $n1$ 為整數 2，和 A， R_1 ， R_2 ， Q_1 ， X_1 ， X_2 和 p 採用上

五、發明說明(16)

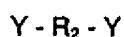
述所給予的意義和較佳選擇。

另一組本發明較佳兩親性嵌段共聚物為上式(1a)的梳狀-嵌段共聚物， n_1 為整數 3 到 8 和較佳為 4 到 6，和 A， R_1 ， R_2 ， Q_1 ， X_1 ， X_2 和 p 採用上述所給予的意義和較佳選擇。

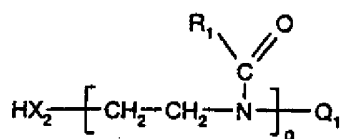
具有一式(3a)，(3b)或(3c)連接基之本發明可交聯共聚物可藉由，例如反應下式之化合物



(i)與大約 n 莫耳當量的下式各化合物

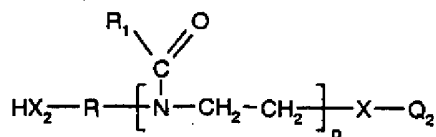


(11) 及



(12a) 或

(ii)與大約 n 莫耳當量之上式(11)的各化合物和



(12b),

其中 Y 為鹵素，特別是溴或氯；或為羧基或其適當衍生物，例如基-C(O)OH，-C(O)OR₁₆ 或-C(O)-OHal，其中 R₁₆ 為例如 C₁-C₄-烷基，苯基或苯甲基，及 Hal 為鹵素，特別是溴或氯；或為基-N=C=O；和 A， Q_1 ， Q_2 ，R， R_1 ， R_2 ，X， X_1 ， X_2 ，n 和 p 採用上述所給予的意義和較佳選擇。

式(11)成分與式(10)的疏水性化合物的反應和與式(12a)或(12b)的親水性化合物的反應，其中式(11)的化合物為鹵烷，例如在胺，醇或硫醇的烷基化之習知條件下進行。

五、發明說明(19)

在式(11)的化合物為羧酸或其衍生物，例如羧酸鹵化物之情形中，其分別與式(10)和(12a)或(12b)的成分反應，可進行於酯，硫酯，或醯胺形成之習知條件下，例如在-40至80℃，較佳0到50℃及最佳為0到25℃之溫度，在極性非質子溶劑中，例如四氫呋喃，二噁烷，及DMSO等等，或水和上述溶劑之一的混合物，在鹼存在下，例如鹼金屬氫氧化物，和，若適用的話，於安定劑存在下。適當安定劑為，例如，2,6-二烷基酚，氫醌衍生物，例如氫醌或氫醌單烷基醚，或N-氧化物，例如4-羥基-2,2,6,6-四甲基-六氫吡啶-1-基。反應時間可在廣泛限制內改變，例如，30分鐘到12小時，較佳為1到6個小時和尤其是2到3小時之期間，通常已被發現為可實行的。

在式(11)的化合物為異氰酸酯的情形，其分別與式(10)和(12a)或(12b)的成分反應，可在胺基甲酸酯或脲的形成之習知條件下進行。在胺基甲酸酯形成之情形，其有利地於惰性溶劑實施反應。式(10)，(12a)或(12b)的胺也可在水性介質中與式(11)二異氰酸酯反應。使用具有不同反應性之異氰酸酯基之二異氰酸酯為特別有利的，因為異構物和二加合物之形成可藉此被實質上抑制。例如位阻現象可引起不同的反應性。

式(10)和(12a)或(12b)化合物與式(11)化合物之反應的適當惰性溶劑為非質子性，較佳極性，溶劑，例如烴類(石油醚，甲基環己烷，苯，甲苯，二甲苯)，鹵化烴類(氯仿，二氯甲烷，三氯乙烷，四氯乙烷，氯苯)，醚類(二乙醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

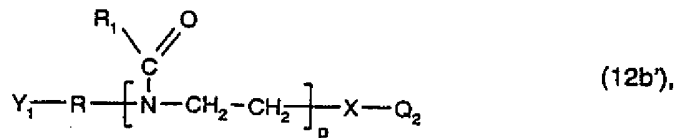
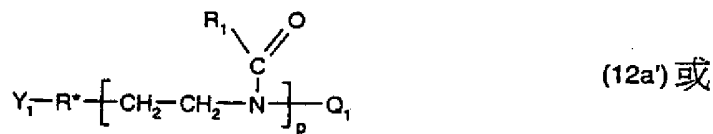
，二丁醚，乙二醇二甲醚，二甘醇二甲醚，四氫呋喃，二噁烷)，酮類(丙酮，二丁基酮，甲基異丁基酮)，羧酸酯和內酯(乙酸乙酯，丁內酯，戊內酯)，烷基化羧酸鹽胺(N,N-二甲基乙醯胺，N-甲基吡咯啉酮)，腈類(乙腈)，砜類和亞砜類(二甲亞砜，四亞甲基砜)。較佳使用極性溶劑。反應物有利地使用於等莫耳量。反應溫度可為，例如，-40 到 200°C。當使用催化劑時，該等溫度可有利地在 0 到 50°C 的範圍，較佳在室溫。適當的催化劑為，例如，以金屬鹽，例如氯化鐵或羧酸的鹼金屬鹽，三級胺，例如(C₁-C₆ 烷基)₃N(三乙胺，三-正丁胺)，N-甲基吡咯啉，N-甲基嗎福啉，N,N-二甲基六氫吡啶，吡啶和 1,4-二氮雜-雙環辛烷。已發現錫鹽尤其有效，特別是羧酸的烷基錫鹽，例如二丁基錫二月桂酸鹽和二辛酸錫。所得的化合物的單離和純化係根據已知方法實施，例如經由萃取，結晶，再結晶或色層分析純化方法。

具有式(3d)或(3e)之連接基之本發明可交聯共聚物可藉由，例如，反應下式的化合物



與大約 n 莫耳當量之上式(12a)或(12b)的化合物製備，或藉由反應上式(10)的化合物與大約 n 莫耳當量之下式化合物而製得，

五、發明說明(19)



其中 Y_1 為羧基或其適當衍生物，例如基 $-C(O)OH$ ， $-C(O)OR_{16}$ 或 $-C(O)-OHal$ ，其中 R_{16} 和 Hal 如上述定義和 A， Q_1 ， Q_2 ， R ， R^* ， R_1 ， X ， n 和 p 採用上述所給予的意義和較佳選擇。

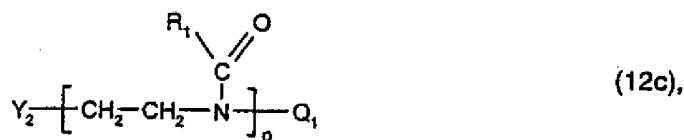
(10a)之成份和(12a)或(12b)或(10a)和(12a')或(12b')的反應分別可在胺，醇或硫醇的烷基化之習知條件下，例如上述所概列者進行。

具有式(3f)之連接基之本發明可交聯共聚物可藉由，例如反應上式(10)之化合物及上式(12a)或(12b)與光氣而製得。

式(10)，(10a)及(11)為知化合物或可根據該技藝之已知方法獲得。

式(12a)，(12a')，(12b)或(12b')之聚噁唑啉化合物，其用於製備本發明嵌段共聚物，大部份是新穎的。

因此在另一觀點中，本發明係有關下式的化合物



其中 Y_2' 為基 $-X_2H$ 或 R^*Y_1 ，且 R^* ， R_1 ， Q_1 ， X_2 ， Y_1 和 p 採用上述所給予的意義和較佳選擇，但其條件為(i) Y_2 不為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

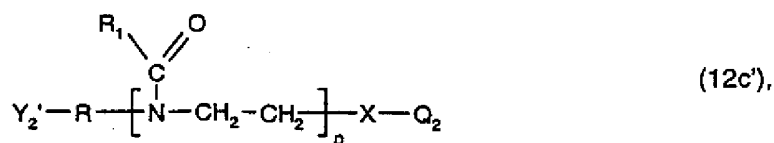
訂

線

五、發明說明 (20)

經基，如果 Q_1 為乙烯基苯基，乙烯氧基羰基甲基或甲基丙
烯醯氧基乙基，和(ii) Y_2 不為胺，如果 Q_1 為乙烯基苯甲基
。

本發明之另一觀點係有關下式的化合物



其中 Y_2' 為基 X_2H 或 Y_1 ，且對於 R ， R_1 ， Q_1 ， X ， X_2 ， Y_1
和 p 採用上述所給予的意義和較佳選擇。

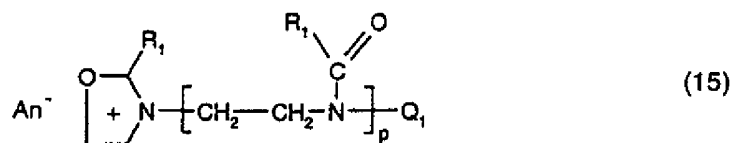
式(12c)的化合物可，例如，藉由起始下式化合物的陽
離子開環聚合作用



在下式化合物存在下



在兩極性非質子溶劑，和使用引入基- X_2H 或- $R'-Y_1$ 的親核
劑封端下式之所得離子物種



而製備，其中 An 為基 Hal 或- OSO_2R_{16} ， R_{16} 為可選擇取代
之 C_1-C_6 烷基，苯基或苯甲基，例如甲基，三氟甲基，未
被取代或經甲基-，鹵素-或硝基-取代之苯基或氟-或硝基-
取代之苯甲基， An^- 為衍生自 An 的陰離子基，和 R^* ， R_1 ，
 Q_1 ， X_2 ， Y_1 ， Hal 和 p 具有上述所給予的意義和較佳選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(> |)

擇。

如果 Q_1 表示烷基或苯甲基，上式(13)化合物的陽離子開環聚合作用可藉由適當起始劑引起，例如藉由甲基碘，對-甲苯磺酸甲基酯，苯甲基溴或三氟甲烷磺酸甲基酯($H_3CO-SO_2-CF_3$)。

用於聚合步驟的適當兩極性非質子性溶劑例如為乙腈，硝基甲烷，N,N-二甲基甲醯胺(DMF)，N,N-二甲基丙烯醯胺(DMA)，二甲亞砜(DMSO)，或鹵化有機溶劑，例如氯苯，二氯甲烷，二氯乙烷，氯仿等等。

聚合作用反應可在高溫下執行，例如在 25 到 150°C，較佳 30 到 120°C 的溫度和更佳 35 至 110°C，在催化劑選擇性在下。適當催化劑為例如碘化物，例如碘化鈉或鉀。該反應時間可在廣泛限制改變，大約 1 個小時到五個天和較佳為 2 到 24 個小時之時間已被證明為可實行的。

式(13)的起始物質為已知，例如，從美國專利第 5,807,944 號。式(14)的化合物為已知化合物或可藉由根據本身已知的方法製備。

式(15)離子性中間產物的終止產生一種化合物，其中 Y_2 為羥基，可例如藉由以鹼氫氧化物，例如氫氧化鉀或氫氧化鈉在溫度，例如 -40 到 40°C，較佳 15 到 30°C，和特別是在室溫處理式(15)的化合物而完成。鹼氫氧化物合適以溶液形式，水溶液或在 C_1-C_4 -烷醇例如甲醇或乙醇中的溶液，加到式(15)的化合物中或加到包含式(15)化合物的溶液或反應混合物中。反應時間不是特別重要和數量為，例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (55)

，30 分鐘到 5 小時和較佳 1 到 2 個小時。羥基的引入也可有或沒有加入鹼及離子交換樹脂使用水完成。

使用胺或胺基 Y_2 終止式(15)離子性中間產物可以氨或有機胺完成。例如，式(15)化合物可在兩極性非質子性溶劑中以 N-甲基乙二胺處理例如在低溫度乙腈中，例如在 -50 到 0°C 溫度和較佳在約 -35°C ，以產生式(12)的化合物，其中 Y_2 為胺基。

使用硫醇基 Y_2 終止式(15)離子性中間產物可以，例如，類似於 Y. Shimano 等人，J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1995, 33, 2715 藉由以 NaSH 處理式(15)化合物完成。

具有羧甲基 Y_2 之式(12c)化合物可藉由，類似於 Y. Shimano 等人在 J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1995, 33, 2715，藉由以丙二酸二烷基酯的鹼金屬鹽終止上式(15)的陰離子性中間產物，將獲得到二酯轉換成相當的二羧酸和加熱二羧酸衍生物以使一個羧基分解而製得。

式(12c')的化合物可例如藉由起始下式化合物之陽離子開環聚合作用

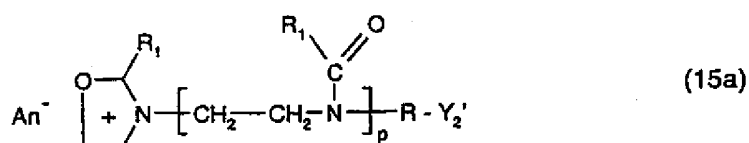


在下式化合物存在下



可選擇地在先保護基 Y_2' 之後，在兩極性非質子性溶劑中，及以一種引入基 -X-Q₂ 或 -XH 之親核劑終止所得下式之離子物種

五、發明說明 (53)



及在已引入基-XH 之情形，進一步反應所得聚合物與一種引入 Q₂ 基的化合物，和，如果可適用的話除去 Y₂ 之保護基，其中 R, R₁, Q₁, X₂, Y₂', An, An⁻ 和 p 各具有上述所給予的意義和較佳選擇。

在式(14a)的化合物存在下，式(13)化合物的聚合反應可如前述在式(14)的化合物存在下之式(13)化合物的相當反應完成。基 Y₂' 的適當保護基為諳熟該技藝者所已知的。式(15a)化合物轉化到式(12c')的化合物，則可例如直接使用甲基丙烯酸 2-羥乙基酯(HEMA)或烯丙基胺各在有與或沒有加入鹼或使用乙烯基苄基醇鹽完成。或者，式(15a)化合物首先可轉換成具有基-X₂H 之衍生物，其然後進一步，例如，與甲基丙烯酸 2-異氰酸根絡乙基酯(IEM)或與一種化合物 Q₂-Hal 反應而成式(12c')化合物。

本發明共聚物的分子量為，在廣泛限制內，不是重要。然而，較佳，預聚物具有大約 1,400 到 200,000，較佳 2,000 到 100,000 和更佳 2,500 到 50,000 及最佳 3,000 到 25,000 之重量平均分子量。

式(1)的預聚物為可交聯，亦為未交聯的或至少實質上未交聯的；除此之外，他們是安定的，也就是說不發生造成同元聚合之自發交聯。

根據本發明之式(1)預聚物在控制和極有效的方式下為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

可交聯，尤其藉由光交聯。

因此，本發明進一步係有關於一種聚合物，其可藉由式(1)預聚物的光交聯獲得，在額外乙烯基共聚單體存在或較佳不存在下。這些交聯聚合物為水不溶性。

在光交聯中，合適地加入可起始自由基交聯之光起始劑。其例子將為諳熟該藝者所熟悉的，適當光起始劑可特定為偶苯因甲基醚，1-羥基-環己基苯基酮，Darocure 1173 或 Irgacure 類型。然後交聯可藉由光化輻射，例如 UV 光，或離子化輻射，例如加瑪射線或 X 射線產生。光起始劑的量可在廣泛限制內選擇，最高至 0.05 克／每克聚合物和尤其最高至 0.003 克／每克聚合物被證明是有利的。

式(1)的可交聯共聚物較佳以純形式引入交聯方法中，特別是實質上無非想要的成份，例如，無使用於預聚合物的製備之單體，寡聚合或預聚物的起始化合物及／或，及無在預聚物期間形成的次要產物。該於純形式之預聚物有利地藉由於本身已知的方法中先將其純化而獲得，例如藉由使用適當溶劑沈澱，過濾和洗滌，在適當溶劑中萃取，透析，逆滲透(RO)或超過濾，逆滲透和超過濾為特佳者。

本發明預聚物之較佳純化方法，逆滲透和超過濾，可在本身已知的方法中進行。其可能超過濾和逆滲透重複地進行，例如二至十次。或者，超過濾和逆滲透可連續進行直到所選擇之純度達到。所選擇之純度原則上可如所需要一樣高。

式(1)的共聚物，例如可於溶液或中間相的形式交聯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

本發明的具體實施例係有關本發明嵌段共聚物在溶液中的光聚合作用，較佳在一或以上之不同有機溶劑或在水和一或以上之不同有機溶劑的混合物中。適當溶劑原則上為所有溶解根據本發明聚合物和選擇性之可額外加入的乙烯基共聚單體之溶劑，例如醇類，例如 C₁-C₆-烷醇，例如正-或異丙醇，乙醇或甲醇，羧酸醯胺，例如二甲基甲醯胺，醚例如二甘醇二甲醚，或二甲亞砜，和適當溶劑的混合物，例如水與醇的混合物，例如水／丙醇，水／乙醇或水／甲醇混合物。

根據本發明的這個具體實施例，光交聯較佳從一溶液產生，該溶液包括(i)一或以上的根據本發明預聚物，其可由較佳純化作用，超過濾步驟獲得(ii)一或以上之選自包括 C₁-C₆-烷醇，羧酸醯胺，二甲亞砜，二甘醇二甲醚和水之溶劑，和視需要選擇性之(iii)額外乙烯基共聚單體。例如，預聚物的光交聯在乙醇或正-或異丙醇中進行。

可根據本發明額外使用於光交聯中的乙烯基共聚單體可為親水性或疏水性或者可能為疏水性和親水性乙烯基單體的混合物。適當的乙烯基單體包括特是該等習用於隱形眼鏡產物製造者。詞語“親水性乙烯基單體”被了解的是意謂一種典型製備成均聚物的單體，該均聚物為一種水溶性或可吸收至少 10 重量%水的聚合物。類似地，詞語“疏水性乙烯基單體”被了解的是意謂典型製備產成均聚物之單體，該均聚物為水不溶性或可吸收少於 10 重量%水的聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

乙烯基共單體的比例，如果使用的話，較佳為 0.5 到 80 個單元／每式(1)預聚合物，尤其 1 到 30 單元的乙烯基共聚單體／每式(1)的預聚物單元及最佳 5 到 20 個單元／每式(1)預聚物。

其較佳使用一種疏水性乙烯基共聚單體或一種疏水性乙烯基共聚單體與親水性乙烯基共聚單體的混合物，混合物包含至少 50 重量％的疏水性乙烯基共聚單體。在該方式中，聚合物之機械性質可改良而沒有水含量之略微減少。然而，在原則上，習知疏水性乙烯基共聚單體和習知親水性乙烯基共聚單體二者皆適合於式(1)預聚物的共聚合作用。

適當疏水性乙烯基共聚單體包括，下列不是完全列出，丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯和甲基丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯， C_3-C_{18} 烷基丙烯酸醯胺類和-甲基丙烯酸醯胺，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙烯基- C_1-C_{18} 烷羧酸酯， C_6-C_{18} 烯基， C_2-C_{18} 鹵烯基，苯乙烯， C_1-C_6 烷基苯乙烯，乙烯基烷基醚，其中烷基部分具有從 1 到 6 碳原子，丙烯酸 C_2-C_{10} 全氟烷基酯和甲基丙烯酸 C_2-C_{10} 全氟烷基酯或相當地部份氟化之丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，丙烯酸 C_3-C_{12} 全氟烷基-乙基-硫羰基胺基乙基酯和甲基丙烯酸 C_3-C_{12} 全氟烷基-乙基-硫羰基胺基乙基酯，丙烯氧基-和甲丙烯氧基-烷基矽氧烷，N-乙烯基吡啶、順丁烯二酸、反丁烯二酸、分解烏頭酸、甲基反丁烯二酸和相似的 C_1-C_{12} 烷基酯。較佳為，例如，具有 3 到 5 個碳原子之乙烯不飽和羧酸的 C_1-C_4 烷基酯或具有最多可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

達 5 個碳原子的羧酸之乙烯基酯。

適當疏水性乙烯基共聚單體之例子包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丙酯，丙烯酸異丙酯，丙烯酸環己烷酯，丙烯酸 2-乙基己基酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙基酯，甲基丙烯酸丙基酯，乙酸乙烯酯，丙酸乙烯基酯，丁酸乙烯基酯，戊酸乙烯基酯，苯乙烯，氯丁二烯，氯乙烯，偏氯乙烯，丙烯腈，1-丁烯，丁二烯，甲基丙烯腈，乙基基甲苯，乙基基乙基醚，甲基丙烯酸全氟己基乙基-硫羰基胺基乙基酯，甲基丙烯酸異冰片基酯，甲基丙烯酸三氟乙基酯，甲基丙烯酸六氟丙基酯，甲基丙烯酸六氟丁基酯，甲基丙烯酸參-三甲基氧烷-甲矽基-丙基酯，3-甲基丙烯氧基丙基五甲基二矽氧烷和雙(甲基丙烯氧基丙基)四甲基二矽氧烷。

適當親水性乙烯基共聚單體包括，下列不是完全列出，丙烯酸羥基-取代之低級烷基酯和甲基丙烯酸羥基-取代之低級烷基酯，丙烯醯胺，甲基丙醯醯胺，低級烷基丙烯醯胺和-甲基丙烯醯胺，乙氧化之丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，羥基-取代之低級烷基丙基醯胺和甲基丙烯醯胺，羥基-取代之低級烷基乙基醚，乙烯磺酸鈉，苯乙烯磺酸鈉鈉，2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸，N-乙基基吡咯，N-乙基基順丁二烯醯亞胺，N-乙基基吡咯啉酮，2-或 4-乙基吡啶，丙烯酸，甲基丙烯酸，胺基(術語"胺基"也包括四級銨)，單-低級烷胺基-或二-低級烷胺基-低級烷基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，丙烯醇和相似。較佳為，例如，羥基-取代之

五、發明說明 (>8)

C₂-C₄ 烷基(甲基)丙烯酸酯，五-到七-員 N-乙烷基內醯胺，N,N-二-C₁-C₄ 烷基-(甲基) 丙烯醯胺和具有總數為 3 到 5 碳原子之乙烯係不飽和羧酸。

適當親水性乙烷基共聚單體之例子包括甲基丙烯酸羥乙基酯，丙烯酸羥乙基酯，丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，N,N-二甲基丙烯醯胺，丙烯醇，乙烯吡啶，乙烷基吡咯啉酮，甘油甲基丙烯酸酯，N-(1,1-二甲基-3-氧基丁基)-丙烯醯胺及相似物。

較佳疏水性乙烷基共聚單體為甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯。較佳親水性乙烷基共聚單體為甲基丙烯酸 2-羥乙基酯，N-乙烷基吡咯啉酮，丙烯醯胺和 N,N-二甲基丙烯醯胺。最佳，式(1)共聚物的交聯在無乙烯系共聚單體下進行。

根據本發明的另一較佳具體實施例，式(1)的共聚物先轉換成中間相，其至少部分為雙連續，和中間相然後進行光交聯。

在這上下文中的術語中間相將被了解的是意謂一種兩親性物質例如式(1)的可交聯嵌段共聚物和上述兩親性可交聯嵌段共聚物之水溶液或熔體之熱動力安定的混合物，其各情況中顯示自我組合之微結構。中間相典型為均均和光學透明的混合物，其位於該系統所根據成分之相圖的單相區域。該等單相可為液晶性質(例如層狀，六角形或立方體)，其指示混合物中成分的次序區域化具幾何規則且重複之結構，或可為非結晶性質，其中區域化為無規和等方性

五、發明說明 (59)

。中間相之後面類型的實施例以微乳液代表。因此，許多微結構可在通常種類之中間相中發生。在本發明中，具有液晶微結構之中間相為較佳。因此所申請的方法之中間相較佳位在於相圖的單相區域，其展現結晶結構且最佳為立方體結構。

此外，這個具體實施例的中間相為至少部分雙連續，也就是說混合物具有至少二個部分雙連續相，例如透氧性和透離子性相，其為混合的。

“相”，如使用在此處，係指實質上均勻組成物(與非均勻聚合物質之不同和物理分開)的區域。然而，術語“相”不暗示所述材料為化學純物質，僅暗示某大塊性質顯著不同於在材料的其他相之性質。因此，有關於眼用模製品例如鏡片的聚合成分，透離子性相係指基本上僅由透離子性聚合物(和水，當水合時)所組成的區域，而透氧性相係指基本上僅由透氧性聚合物(和也許很少量的水，當水合時)所組成的區域。

“雙連續相”，如使用在此處時，係指至少二個區域，各實質上彼此不同之均勻組成物，和各顯示其個別性質。有關於眼用模製品例如隱形眼鏡，已發現其極為想要透氧性和透離子性聚合物之雙連續相，其提供眼鏡延著鏡片內表面至鏡片外表面之二條連續路徑或位置。至少該二連續路徑確定眼鏡材料具有高透氧性和離子或透水性。

中間相可從一或一個以上之不同於式(1)預聚物和可選擇地進一步成分的熔體製備或，較佳，從(i)一個或一個以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (70)

上之不同於式(1)預聚物，(ii)水溶液和(iii)視需要選擇之進一步成分製備。

(ii)水溶液；

加入以形成中間相之水溶液可為純水或水和一或以上的水互溶性溶劑及／或鹽的混合物。

(ii-a)水互溶性有機溶劑；

可被加至中間相的適當溶劑的例子為一元或多元醇，例如 C_1 - C_8 醇例如正丁醇，正丙醇，乙醇或甲醇或多元醇例如甘油或二元醇類；醚或聚醚例如二甘醇二甲醚，Butyl CellosolveTM，Butyl CarbitolTM，Hexyl CellosolveTM，或 Hexyl CarbitolTM；羧酸鹽胺，例如 N,N-二甲基甲醯胺；丙酮，乙腈；二甲亞砜；或其混合物。較佳，水溶液不包含任何額外的有機溶劑或包括 C_1 - C_4 醇，例如乙醇或甲醇當做額外有機溶劑。在本發明的特佳具體實施例中，水溶液不包含額外之有機溶劑。

(ii-b)鹽；

鹽可包含於所使用水溶液中以形成本發明之中間相(沒有限制)包括生理上可容忍的鹽，例如在隱形眼鏡保養領域的習知緩衝鹽，例如磷酸鹽，或在隱形眼鏡保養領域的習知等滲劑，例如鹼鹵化物，例如氯化鈉，或其混合物。

如果加鹽，鹽水溶液具有例如的大約 200 到的 450 毫滲透壓克分子於 1000 毫升中之滲透壓度(單位：mOsm／升)，較佳為大約 250 到 350 mOsm／升，和特別是約 300 mOsm／升。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

本發明的特別適合之鹽水溶液的實施例為人工(較佳緩衝之)淚液，其關於 pH 值和等滲壓克分子適合於天然淚液，例如，為未緩衝的或較佳緩衝之(例如藉由磷酸鹽緩衝劑緩衝之)氯化鈉溶液，且具有相當於人類淚液的滲透壓度。

使用於形成本發明中間相之水溶液較佳為一種純溶液，其意為無或本質無不要的成份。該溶液的尤佳例子為純水或人工淚液，如以上定義。

(iii)視需要選擇之進一步成分；

用於製造中間相之視需要選擇之進一步成分，除式(1)可交聯嵌段共聚物和水溶液之外，為例如：(iii-a)光起始劑，例如上述光起始劑之一；(iii-b)一種界活性劑，其可為該技藝已知的任何習知非離子性，陽離子性或兩性離子界活性劑；(iii-c)一種疏水性或親水性共聚單體，其中採用上述所給予的意義和較佳選擇；或(iii-d)醫藥上有效的試劑，例如蛋白質，酵素，維生素，消毒劑，殺模具劑等等。

本發明的中間相可藉由簡單摻合適當量的式(1)預聚物製備，水溶液和選擇性進一步成分在任何順序於溫度，例如，0 到 100°C，較佳 10 到 50°C，和更佳 15 到 40°C。中間相可自發形成或在攪拌及／或靜置適當期間而形成。例如，該等製造中間相的成分被混合為大約 1 分鐘到 1 星期，較佳 30 分鐘到 5 天及最佳 2 個小時到 3 天，以便形成預備根據本發明進一步處理之中間相。

根據本發明另一具體實施例，中間相可藉由簡單製備預聚物的熔體和特別適合於具有低熔點或玻璃轉化點之預

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

聚物的選擇性進一步成分在水溶液不存在下而獲得。

本發明的中間相包括，例如，10 到 100 重量百分之式(1)預聚物(等)，大約 0 到大約 90 重量百分之水溶液和 0 到 40 重量百分之進一步成分。較佳，本發明的雙連續中間相包括大約 30 到大約 85 重量百分之式(1)預聚物(等)，大約 15 到大約 70 重量百分之水溶液和 0 到 10 重量百分之進一步成分。特佳中間相包含 30 到 75 重量百分之式(1)預聚物(等)和 25 到 70 重量百分之水溶液。

包括式(1)的嵌段共聚物之溶液或中間相可在本身已知的法中加工形成模製品，尤其是隱形眼鏡，例如藉由在適當模具(特別是隱形眼鏡模具)中進行本發明預聚物的光交聯。例如，在本身已知的方法中將溶液或中間相引入眼用模具內，例如，尤其是，藉由習知計量，例如藉由逐滴引入或藉由擠出。適當模具為該技藝狀態已知的一般習用隱形眼鏡模具。因此，該等根據本發明隱形眼鏡可藉由，例如，在本身已知的方法中製造，例如在習知”旋轉鑄製模具”，如描述於，例如，在 US-A-3408429，或藉由所謂之於靜態模具中之全模具方法(Full-Mould process)，如描述於，例如，US-A-4347198。適當模具由，例如，聚丙烯製造。例如，石英，藍寶石玻璃和金屬為再使用模具之適當材料。

交聯可在模具中啟動，例如藉由光化輻射，例如，UV 光，或藉由離子化輻射，例如，如加瑪輻射，電子輻線或 X 輻射。如果適當的話交聯也可以熱或電化學啟動。注意

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(ㄎㄎ)

是：光交聯可非常短的時間進行的事實，例如 ≤ 60 分鐘，較佳 ≤ 20 分鐘，更佳 ≤ 5 分鐘，甚至更佳在 ≤ 1 分鐘，尤佳最多可達30秒，特佳，如實施例中所揭示者。

使模製品可從模具移出之模具的打開可在本身已知的方式中進行。

從式(1)嵌段共聚物可獲得之模製品較佳為至少部分雙連續，那就是說模製品，如前所述，具有至少二部分雙連續相，例如透氧性和透離子性的相，其為混合的。

因此，本發明進一步係有關，包括或較佳實質上由式(1)的交聯嵌段共聚物所組成的模製品。本發明模製品的進一步的例子，除了隱形眼鏡之外，為生物醫療或特別眼用模製品，例如眼內鏡，人工角膜，眼睛修飾，使用於外科的模製品，例如心瓣膜，人工動脈或相似物等，和薄膜或膜，例如用於控制擴散的膜，用於資訊儲存之光結構薄膜，或光阻劑材料，例如用於蝕刻光阻劑或篩網印刷光阻劑之膜或模製品。

如果根據本發明所製造的模製品為隱形眼鏡和後者已在無溶劑條件下經從先約純化之本發明預聚物製造，則模製品之移除一般不必接著純化步驟，例如萃取，因為該等所使用之預聚物不包含任何非想要的低分子量成份；結果，交聯產物也沒有，或實質上沒有該等成份和可消除後來的萃取。隱形眼鏡因此可直接在傳統方式中藉由水合作用轉換成預備使用狀態之隱形眼鏡。可產生具各種廣泛水含量之預備使用狀態的隱形眼鏡的水合作用之適當形式為諸

五、發明說明(續)

熟該技藝者所習知的。隱形眼鏡被膨潤，例如於水中，於鹽水溶液中，尤其是具有大約 200 到 450 滲透壓克分子於 1000 毫升之滲透壓度(單元： $\text{mosm}/\text{升}$)，較佳大約 250 到 350 $\text{mosm}/\text{升}$ 和尤其是大約 300 $\text{mosm}/\text{升}$ 之鹽水溶液中，或在水或鹽水溶液與生理上可容忍之極性有機溶劑(例如甘油)的混合物。預聚物的膨潤於水或鹽水溶液中是較佳的。

用來做水合作用的鹽水溶液有利地為生理可容忍鹽之溶液，例如習用於隱形眼鏡保養領域的緩衝鹽，例如磷酸鹽，或習用於隱形眼鏡保養領域的等滲劑，例如，尤其是鹼金屬鹵化物，例如氯化鈉，或其混合物的溶液。一特別適合的鹽溶液之例子為合成(較佳緩衝之)淚液，其已符合天然淚液，關於 pH 和滲透壓度，例如未緩衝或較佳緩衝(例如磷酸鹽緩衝劑-緩衝的)氯化鈉溶液，其滲透壓度和 pH 值相當於人類淚液之滲透壓度和 pH 酸鹼值。

上述定義的水合液體較佳為純，也就是說無或或實質上無非想要的成份。最佳，水合液體為純水或如上述之合成淚液。

如果根據本發明製造的模製品為隱形眼鏡且後者已經從先純化之本發明預聚物的水性中間相製造的話，交聯產物亦將不包含任何麻煩的雜質。因此，一般不需要，後來的萃取。因為交聯在水性介質中實行，所以也不需要後來的水合作用。因此，根據有利的具體實施例，該等藉由此方法可獲得的隱形眼鏡被他們適合於所要的用途而沒有萃取或水合作用事實而區別。詞語"如所欲之用途"被了解是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)

在這上下文中特別是意謂可插入至人類眼睛內的隱形眼鏡。

本發明的共聚物特別適合於大量生產物件之製造，例如，短期配戴，例如為一個月，一個星期或僅一天，和然後以新隱形眼鏡替換之隱形眼鏡。這是特別因為從共聚物的中間相製備之隱形眼鏡可用來做他們意欲之用途而無後來處理步驟，例如萃取或水合作用。

此外，該等根據本發明可獲得的隱形眼鏡具有不尋常且極有利的性質範圍且因此適合於延長配戴之期間(真實延長配戴，也就是，七天或更多)。在這些性質之中，例如，其優良之人類角膜和與淚滴液體的互適性，如果必需的在適當表面處理(例如塗佈)之後，其係根據水含量，透氧性，透離子性及機械和吸收的性質間的平衡比。這造成高舒適性且無刺激和過敏原效應。由於他們有關於氣體(CO₂和 O₂)，各種鹽，營養物，水和淚液之其他不同成分的可滲透性性質，該等根據本發明方法製備的隱形眼鏡在角膜中的自然新陳代謝過程上沒有影響，或事實上沒有影響。此外，該等根據本發明方法可獲得的隱形眼鏡為光學澄清和透明的，具有高儲存壽命和好的機械性質，例如關於彈性模數，斷裂伸長或尺寸安定性。

上述之所有優點適用於，當然，不僅隱形眼鏡且有關本發明之其他模製品。在本發明模製品之製造中各種有利觀點的總和使得本發明模製品特別適合於大量生產物件之製造，例如短期配戴和然後以新隱形眼鏡替換之隱形眼鏡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(76)

在下列實施例中，除非指示否則數量為以重量計，和溫度以攝氏度表示。

聚噤啞啞先質的製備

實施例 1：將間-氯甲基苯基異氰酸酯(1.4118 克, 8.42×10^{-3} 莫耳)溶解於 50 毫升乾燥燒瓶中之無水乙腈 (大約 8 毫升)中。在室溫於無水氮氣下經大約 10 分鐘慢慢加入 N-(2-羥乙基)甲基丙烯醯胺(1.0877 克, 8.42×10^{-3} 莫耳)於無水乙腈(大約 7 毫升)中的溶液。溶液然後加溫至 50°C 經大約 20 小時。

然後將上述甲基丙烯醯胺起始劑的溶液冷卻到 40°C ，和將無水 NaI(1.229 克, 8.42×10^{-3} 個莫耳)，然後 2-甲基-2-噤啞啞(6.423 克)加至溶液中。溶液保持在 40°C 直到完成聚噤啞啞之形成(大約 24 個小時)

實施例 2：將 NaI(1.8735 克)加至 100 毫升圓底燒瓶中。燒瓶然後在氮氣下火焰乾燥且在其餘反應保時在氮氣下。藉由注射器將無水乙腈(12 毫升)，然後丙烯醯氯(0.5655 克)，然後 2-甲基-2-噤啞啞(大約 5 克)加至燒瓶中。溶液保持在 40°C 直到完成聚噤啞啞之形成(大約 22 個小時)。

實施例 3：使用相等量的間-氯甲基苯乙炔取代甲基丙烯醯胺起始劑重複實施例 1 的步驟。

實施例 3a：4-(氯甲基)苯基異氰酸酯(11.6 克)和二丁基錫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

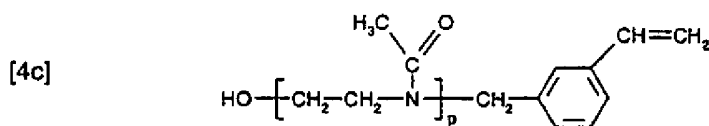
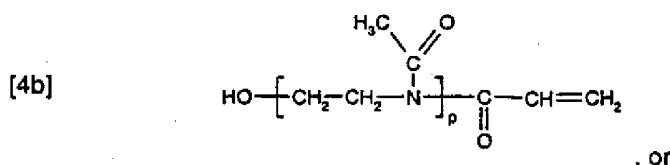
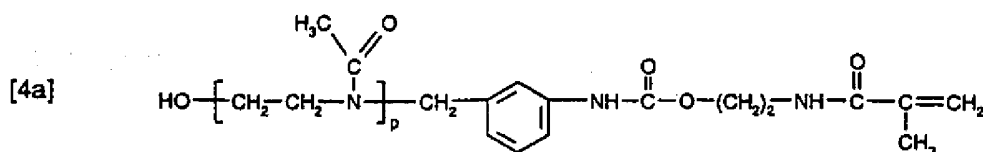
線

五、發明說明 (7)

二月桂酸鹽(DBTDL)催化劑(14 毫克)溶解於無水 100 毫升燒瓶中之 25 毫升無水乙腈中。在室溫經大約 10 分鐘慢慢加入 N-(2-羥乙基)-N-甲基丙烯醯胺(8.92 克)於 14 毫升無水乙腈中之溶液。然後在室溫攪拌溶液大約 20 小時，在此之後起始劑產物已結晶及藉由過濾單離。

官能性聚噁唑啉的製備

實施例 4(製備羥基-端基之聚噁唑啉的一般步驟)：在合成根據實施例 1 到 3 的聚噁唑啉先質之後，將個別反應溶液冷卻到室溫，且加入 KOH 或 NaOH 於甲醇中的溶液。在室溫攪拌溶液 1-2 小時，及然後以二乙醚沈澱下式之產物



(在各情況中重量平均分子量 $M_w = 1000$)。

實施例 4d：將 NaI(2.51 克)加至 250 毫升圓底燒瓶中，其然後在真空下火焰乾燥且以氬氣充滿。將實施例 3a 的丙烯醯胺起始劑(5.02 克)溶解在 60 毫升無水氯仿中和將溶液加

五、發明說明 (38)

至 NaI 中。在室溫攪拌所產生懸浮液約 10 分鐘，在此之後加入無水 2-甲基-2-噁唑啉(21.44 克)及將混合物加熱至 50 °C 且於此溫度攪拌直到完成聚噁唑啉之形成(大約 24 個小時)。

然後，將反應混合物冷卻到室溫和過濾，在此之後以旋轉蒸器的幫忙除去溶劑。將如此獲得的原產物溶解於 250 毫升水中，藉由將溶液通過陰離子交換樹脂而羥基-封端，和隨後以陽離子交換樹脂處理純化。藉由冷凍乾燥單離呈白色固體之官能性聚噁唑啉產物($M_w = 1680$)。

實施例 4e：使用 3.0 克的 NaI，在 120 毫升二氯乙烷之 6.0 克實施例 3a 的丙烯醯胺起始劑和 13.8 克的 2-甲基-2-噁唑啉重複實施例 4d 的步驟。所產生的聚噁唑啉產物具有 980 之重量平均分子量 M_n 。

實施例 5(製備胺基-端基之聚噁唑啉的一般步驟)：於 -35°C 經大約 10 分鐘將根據實施例 1，2 或 3 之聚噁唑啉-先質溶液(8.33×10^{-3} 莫耳的陽離子端基)慢慢地到 N-甲基乙二胺(2.468 克， 3.33×10^{-2} 莫耳)於無水乙腈中的溶液以產生上述化合物[4a]，[4b]或[4c]的胺基類似物。

兩親性嵌段共聚物的製備

實施例 6：根據實施例 4 獲得之官能性聚噁唑啉[4c]溶解於 CH_2Cl_2 中且在分子篩的幫忙下共沸。然後在二丁基錫二月

五、發明說明 (79)

桂酸鹽(DBTDL)催化劑存在下與於 CH_2Cl_2 中的 1.5 莫耳當量之異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)反應。產物沈澱於己烷中二次及最後真空乾燥。

將聚噁唑啉-IPDI 加合物溶解在 CH_2Cl_2 中，及在室溫惰性大氣下經大約 1 個小時將混合物慢慢地加到溶解在 CH_2Cl_2 中的 102 莫耳的 α, ω -二胺基-丙基聚二甲基矽氧烷 ($\text{Mn} = 11,111$ 克/莫耳)中。當反應完全時，藉由旋轉蒸發除去過量溶劑，且產物藉由反滲透過濾純化。

獲得相似兩親性嵌段共聚物，如果官能性聚噁唑啉 [4a]，[4b]或實施例 5 的三種胺類似物取代聚噁唑啉[4c]使用於反應內。

實施例 6a：具有冷卻包和機械攪拌器的反應器以氬氣沖洗及裝入 90 克的無水二氯甲烷和 100 克的脫氣 α, ω -雙(2-羥乙氧基-丙基)-聚二甲基矽氧烷 ($\text{Mn} = 5,560$ 克/莫耳)。將溶液冷卻到 -5°C ，和加入 8.03 克的異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)。在 -5°C 攪拌約 30 分鐘之後，加入 23 毫克二丁基錫二月桂酸鹽(DBTDL)催化劑，及將溫度慢慢地升起至 5°C 。藉由滴定監測異氰酸酯濃度直到已經到達所需要的值。

500 毫升燒瓶裝入於氯仿(18.4 克)中的 20.4 克上述製得之 PDMS-雙-異氰酸酯。加入 10.3 克之實施例 4d 的 α -丙烯醯胺， ω -羥基-聚噁唑啉在 50 毫升無水氯仿中的溶液，且均質化混合物。然後加入 20 毫克的 DBTDL 和 14 毫克的三苯基鉍作為催化劑系統，且攪拌反應混合物直到沒有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

更多的異氰酸酯可被 IR 光譜發現。然後以旋轉蒸發除去溶劑和所產生之兩親性三嵌段共聚物分別藉由水和正戊烷萃取來純化。

實施例 6b：使用相等數量的根據實施例 4e 之 α -丙烯醯胺， ω -羥基-聚噁唑啉取代實施例 4d 的化合物重複實施例 6a 的步驟。

隱形眼鏡的製備

實施例 7：根據實施例 6 獲得的兩親性嵌段共聚物各以水調配成 80/20，和逐漸地加入更多的嵌段共聚物直到在各情況獲得澄清配方。

該等配方在聚丙烯模具中鑄製且用 Macam 燈於 2mW/cm² 的強度、310 奈米(400W)之 UV 光硬化 2 分鐘。接著加壓處理，在每個情況中獲得具有高透離子性和透氧性值之澄清透明的鏡片。測定透離子性或透氧性的適當方法描述於，例如，美國專利第 5,807,944 號。

實施例 7a：混合二個兩親性嵌段共聚物樣品，根據實施例 6a 和 6b 獲得且具有不同的聚噁唑啉嵌段長度，(各 1.0 克)並且溶解在 30 毫升的二氯甲烷中。將溶液通過 0.45 毫米過濾器過濾，且以旋轉蒸發除去溶劑。混合物以(i)正丙醇(70 重量%固體，0.17 重量% Darocur 2959 相對於固體)和(ii)以二甘醇二甲醚(70 重量%固體，0.1 重量% Darocur

五、發明說明(41)

2959 相對於固體)調配。

該等配方在石英模具中鑄製且用 Macam 燈於 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 的強度、310 奈米(400W)之 UV 光硬化 15 秒。接著加壓處理，在每個情況中獲得具有高透離子性和透氧性值之澄清透明的鏡片。測定透離子性或透氧性的適當方法描述於，例如，美國專利第 5,807,944 號。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

兩親性嵌段共聚物以及由其製造模製品之方法
本發明係有關下式之新穎可交聯兩親性嵌段共聚物，



其中該等變數如申請專利範圍中所定義，其製備方法和其於製造模製品的用途。本發明的嵌段共聚物尤其是用於眼用模製品的製造，例如特別是隱形眼鏡。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

英文發明摘要（發明之名稱：

Amphiphilic block copolymers and a process for manufacturing mouldings therefrom

The present invention relates to novel crosslinkable amphiphilic block copolymers of formula



wherein the variables are as defined in the claims, a process for their preparation and their use for the manufacture of mouldings. The block copolymers of the invention are especially useful for the manufacture of ophthalmic mouldings such as in particular contact lenses.

訂

線

公告本

修正 90.7.31
補充 本年 月 日

六、申請專利範圍

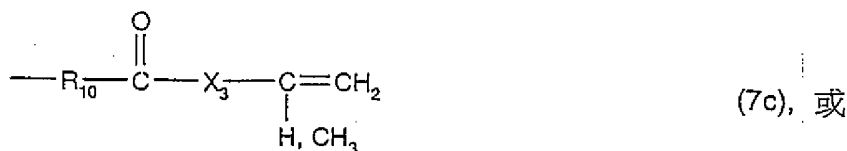
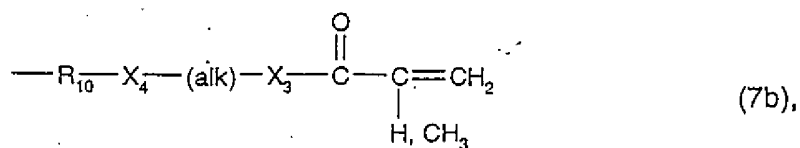
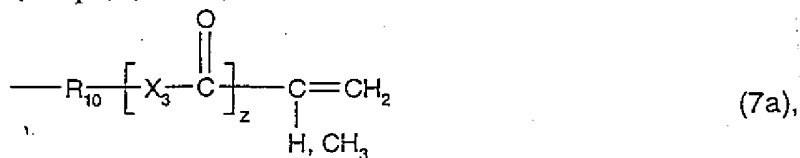
1. 一種下式之兩親性嵌段共聚物，



其中

A 為一種疏水性片段，其選自包括聚矽氧烷及全氟烷基聚醚；

B 為一種下式之親水性片段

其中 R_1 為氫或 C_1-C_{12} -烷基，其為未被取代或被經基或氟取代， p 為 2 到 150 整數，及 Q_1 為下式之基：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

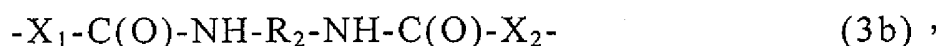
訂

線

六、申請專利範圍

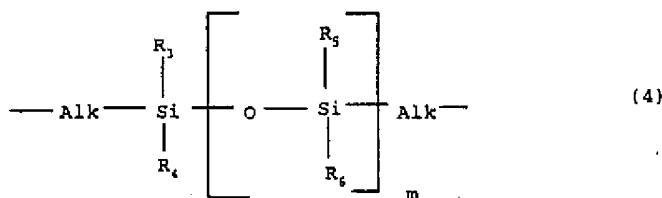
其中 X_3 為 $-O-$ 或 $-NR''$ ， R'' 為氫或 C_1-C_4 -烷基， X_4 為基- $C(O)-O-$ ， $-O-C(O)-NH-$ 或 $-NH-C(O)-O-$ ， (alk) 為 C_1-C_8 -烷撐基， z 為 0 或 1 的整數，和 R_{10} 為 C_1-C_{12} -烷撐基，苯撐基或 C_7-C_{12} -苯撐基烷撐基；

L 為下式之二價連接基



其中 X_1 和 X_2 彼此獨立為基 $-O-$ ， $-S-$ 或 $-NR_0-$ ， R_0 為氫或 C_1-C_4 -烷基， R_2 為直鏈或支鏈 C_1-C_{18} -烷撐基或未被取代或 C_1-C_4 -烷基-或 C_1-C_4 -烷氧基-取代之 C_6-C_{10} -芳撐基， C_7-C_{18} -芳烷撐基， C_6-C_{10} -芳撐基- C_1-C_2 -烷撐基- C_6-C_{10} -芳撐基， C_3-C_8 -環烷撐基， C_3-C_8 -環烷撐基- C_1-C_6 -烷撐基， C_3-C_8 -環烷撐基- C_1-C_2 -烷撐基- C_3-C_8 -環烷撐基或 C_1-C_6 -烷撐基- C_3-C_8 -環烷撐基- C_1-C_6 -烷撐基；和 n 為 ≥ 1 整數。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中疏水性片段 A 為下式之聚矽氧烷



其中 m 為 5 到 700 整數； Alk 為有最多可達 20 個碳原子的烷撐基，其可被 $-O-$ 間斷；和 R_3 ， R_4 ， R_5 和 R_6 各為甲基。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中 R_1 為

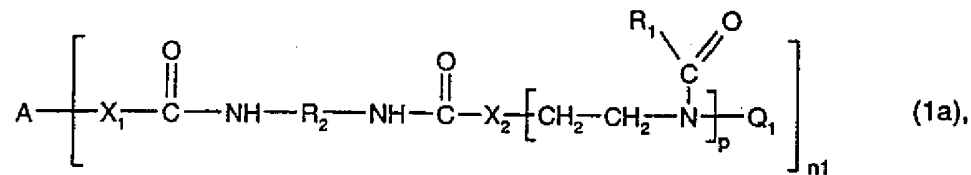
六、申請專利範圍

C₁-C₄-烷基，羥基-C₁-C₄-烷基或三氟甲基。

4.根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中 L 為式(3b)之連接基。

5.根據申請專利範圍第 4 項之嵌段共聚物，其中 R₂ 在式(3b)中為直鏈或支鏈 C₆-C₁₀-烷撐基，環己撐基-亞甲基或環己撐基-亞甲基-環己撐基，各為未被取代或於環己基部分被 1-3 個甲基取代；或苯撐基或苯撐基-亞甲基-苯撐基，各為未被取代或於苯基部分被甲基取代。

6.根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其為式



其中 n1 為 2 之整數，

A 為全氟烷基聚醚或聚矽氧烷片段，

X₁ 及 X₂ 彼此獨立為 -O- 或 -NH-，

R₂ 為直鏈或支鏈 C₆-C₁₀-烷撐基，環己撐基-亞甲基或環己撐基-亞甲基-環己撐基，各為未被取代或於環己基部分被 1-3 個甲基取代；或苯撐基或苯撐基-亞甲基-苯撐基，各為未被取代或於苯基部分被甲基取代，

R₁ 為 C₁-C₄-烷基，羥基-C₁-C₄-烷基或三氟甲基，

Q₁ 為下式之基，

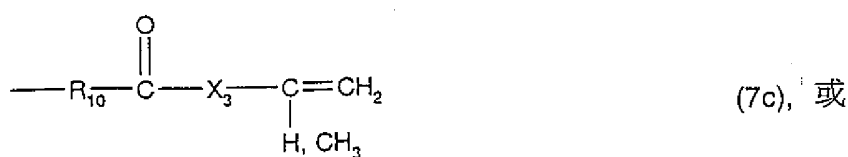
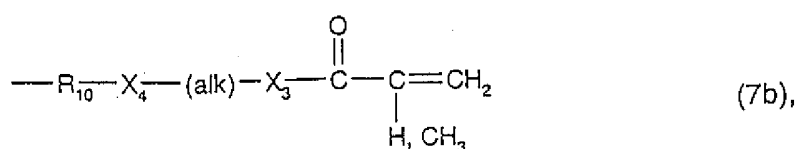
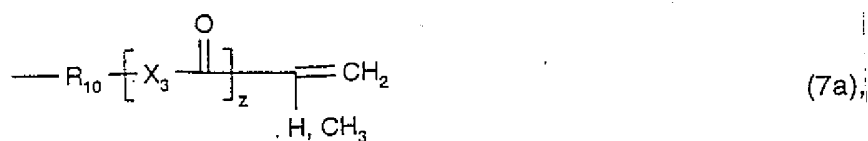
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



其中 X_3 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}''$ ， R'' 為氫或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基， X_4 為基- $\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ， $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 或 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ，(alk) 為 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷撐基， z 為 0 或 1 的整數，和 R_{10} 為 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷撐基，苯撐基或 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -苯撐基烷撐基。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之嵌段共聚物，其為式(1a)，其中 $n1$ 為 3 到 8 的整數。

8. 一種製造模製品之方法，其包括下列步驟：

- 提供至少一種根據申請專利範圍第 1 項之式(1)嵌段共聚物；
- 製備一種該嵌段共聚物之至少部分雙連續中間相；
- 將所獲得之中間相引入至一模具中；
- 啟動光交聯作用；及

六、申請專利範圍

e)打開模具以使可移出模製品。

9.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該模製品為隱形眼鏡，其係在隱形眼鏡模具中製備。

10.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中中間相係從一個或一個以上之根據申請專利範圍第 1 項之式(1)嵌段共聚物，水溶液及視需要選用之選自包括光起始劑，界面活性劑，共聚單體及醫藥上有效試劑之組群的進一步成分製得。

11.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中中間相係從一個或一個以上之不同的根據申請專利範圍第 1 項之(1)嵌段共聚物，水及光起始劑製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公 告 本

90.8.13 修正
年 月 日 補充

A4
C4

469281

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	兩親性嵌段共聚物以及由其製造模製品之方法	
	英 文	Amphiphilic block copolymers and a process for manufacturing mouldings therefrom	
二、發明 創作人	姓 名	(1)湯瑪士 賀特 (4)理察 卡頓 貝隆 (2)特洛伊 維農 赫蘭 (5)威爾森 雷歐納 泰瑞二世 (3)賈克琳 瑪莉 蘇蘭莫 (6)阿德特 蘭斯 莫倫伯格	
	國 籍	(1)瑞 士 (4)美 國 (2)美 國 (5)美 國 (3)美 國 (6)荷 蘭	
	住、居所	(1)瑞士 9445 瑞伯斯坦,羅納克街 32 號 (2)美國喬治亞州 30024,蘇瓦尼,北克利夫路 2775 號 (3)美國喬治亞州 30324,亞特蘭大,梅菲路 1270 號 (4)美國喬治亞州 30201,亞伐利塔,奇堤南廣場 115 號 (5)美國佛羅里達州 32606,甘斯維爾,西北 43 街 4830 號 (6)瑞士 4057 巴賽爾城,維森舒安斯維 46 號	
	三、申請人	姓 名 (名稱) 諾 華 公 司	
		國 籍 瑞 士	
		住、居所 (事務所) 瑞士 4058 巴賽爾城,黑森林大道 215 號	
	代 表 人 姓 名	(1)漢斯 魯道夫 豪斯 (2)亨利艾特 布罕納	

四、中文發明摘要(發明之名稱：

兩親性嵌段共聚物以及由其製造模製品之方法
本發明係有關下式之新穎可交聯兩親性嵌段共聚物，



其中該等變數如申請專利範圍中所定義，其製備方法和其於製造模製品的用途。本發明的嵌段共聚物尤其是用於眼用模製品的製造，例如特別是隱形眼鏡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

Amphiphilic block copolymers and a process for manufacturing mouldings therefrom

The present invention relates to novel crosslinkable amphiphilic block copolymers of formula



wherein the variables are as defined in the claims, a process for their preparation and their use for the manufacture of mouldings. The block copolymers of the invention are especially useful for the manufacture of ophthalmic mouldings such as in particular contact lenses.

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

修正 90.7.31
補充 本年 月 日

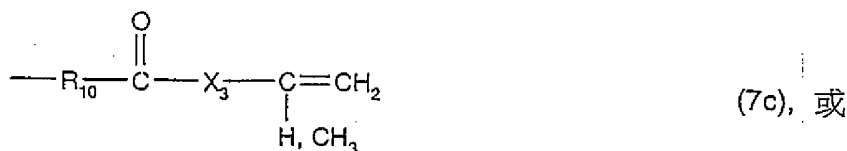
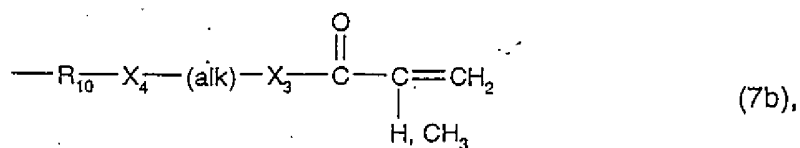
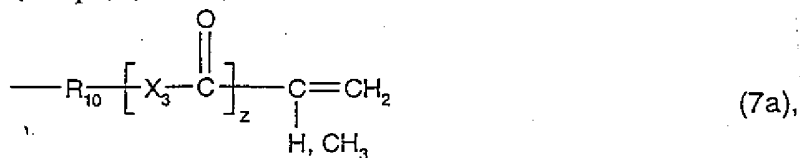
1. 一種下式之兩親性嵌段共聚物，



其中

A 為一種疏水性片段，其選自包括聚矽氧烷及全氟烷基聚醚；

B 為一種下式之親水性片段

其中 R_1 為氫或 C_1-C_{12} -烷基，其為未被取代或被經基或氟取代， p 為 2 到 150 整數，及 Q_1 為下式之基：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線