



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I825015 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：107115282

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 04 日

(51)Int. Cl. : A61L27/18 (2006.01)

A61L29/06 (2006.01)

C08F230/08 (2006.01)

G02C7/04 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/10 日本

2017-093709

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：加藤智博 KATO, TOMOHIRO (JP) ; 中村正孝 NAKAMURA, MASATAKA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 104379330A

審查人員：吳祖漢

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 62 頁

(54)名稱

醫療器材

(57)摘要

本發明所揭示的醫療器材，係具有不易伴隨乾燥產生硬化、不易刺激與人體接觸之部位的矽水凝膠。本發明的醫療器材係具有滿足下述條件的矽水凝膠。(1)含水時的含水率係在 10 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內；(2)乾燥時在總質量中所占的矽原子含有率，係在 8 質量%以上且 30 質量%以下之範圍內；(3)乾燥時的拉伸彈性模數係在 0.1MPa 以上且 3.5MPa 以下之範圍內。

Disclosed is a medical device which is hardly hardened by drying, and which is not likely to stimulate the sites of human body that are brought into contact with the device. The medical device includes a hydrogel satisfying the following conditions: (1) The water content in the hydrated state is from 10% by mass to 70% by mass; (2) the content of silicon atoms based on the total mass in the dried state is from 8% by mass to 30% by mass; and (3) the tensile elasticity in the dried state is from 0.1 Mpa to 3.5Mpa.

I825015

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

醫療器材/Medical Device

【中文】

本發明所揭示的醫療器材，係具有不易伴隨乾燥產生硬化、不易刺激與人體接觸之部位的矽水凝膠。本發明的醫療器材係具有滿足下述條件的矽水凝膠。(1)含水時的含水率係在 10 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內；(2)乾燥時在總質量中所占的矽原子含有率，係在 8 質量%以上且 30 質量%以下之範圍內；(3)乾燥時的拉伸彈性模數係在 0.1MPa 以上且 3.5MPa 以下之範圍內。

【英文】

Disclosed is a medical device which is hardly hardened by drying, and which is not likely to stimulate the sites of human body that are brought into contact with the device. The medical device includes a hydrogel satisfying the following conditions: (1) The water content in the hydrated state is from 10% by mass to 70% by mass; (2) the content of silicon atoms based on the total mass in the dried state is from 8% by mass to 30% by mass; and (3) the tensile elasticity in the dried state is from 0.1 Mpa to 3.5Mpa.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

醫療器材/Medical Device

【技術領域】

【0001】

本發明係關於醫療器材，特別係關於使用矽水凝膠的醫療器材。

【先前技術】

【0002】

習知直接接觸人體其中一部分的醫療器材係要求對人體傷害威脅較低的柔軟素材。特別係接觸到黏膜等濕潤部位的醫療器材，較適合係如水凝膠般具有優異柔軟性的含氫材料。該醫療器材係可例示如：眼用鏡片、內視鏡、導管等。任一者均屬於接觸到黏膜等濕潤部位的醫療器材，例如眼用鏡片，作為更進一步之態樣，係可例示如軟性隱形眼鏡。

【0003】

軟性隱形眼鏡的素材已知有矽水凝膠。矽水凝膠係由組合至少 1 種聚矽氧成分與至少 1 種親水性成分而獲得。

【0004】

例如專利文獻 1~8 有揭示：可使用於眼用鏡片的矽水凝膠之製造方法。

【0005】

另一方面，多數隱形眼鏡使用者會有因鏡片配戴時的乾燥感所

衍生之不適感的經驗。該不適感會有損及眼睛健康的可能性，若惡化亦會有引發乾眼等症狀的可能性。所以，期待開發出抑制因乾燥感所產生的不適感、不易損及眼睛健康的隱形眼鏡素材。

【0006】

再者，該不會損及眼睛健康的隱形眼鏡，其重點在於：具有充分的表面水潤濕性與透氧性，且具有例如蛋白質、脂質等源自活體的髒污不易附著之表面，均衡性佳地滿足該等性質的素材係必要。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1]日本專利特開昭 58-169127 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2004-37811 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-219512 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2011-219513 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2014-40598 號公報

[專利文獻 6]日本專利特表 2015-524089 號公報

[專利文獻 7]日本專利特表 2015-524090 號公報

[專利文獻 8]國際公開第 2015/198919 號

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】

就接觸到人體其中一部分的醫療器材而言，其重點在於抑制伴隨乾燥之硬化，一般水凝膠素材大多會因乾燥變硬而變得脆弱。又，長時間接觸到眼球、皮膚等特別別係人體可動部位處的醫療器

材，會有經時性損及柔軟性導致無法承受長時間使用的問題。

【0009】

作為上述課題之例示，可例如因隱形眼鏡的乾燥感而造成的不適感。作為隱形眼鏡的乾燥感・不適感之原因之一，係可例如與乾燥同時之鏡片素材的硬化所造成之眼球刺激。一般供矽水凝膠使用的親水性單體大多係具有極性基，且多數會交互作用，因而會有隨凝膠脫水導致聚合物鏈凝聚而容易硬化的傾向。若產生伴隨乾燥之硬化，便會刺激與人體接觸之部位，依情況會有對黏膜等接觸部位造成損傷等不良影響的可能性。

【0010】

專利文獻 1 有記載：利用分支狀聚矽氧單體的硬性隱形眼鏡之製造方法，此種組成的素材因為具有不易含水的堅硬性質，因而配戴感差，且具有強疏水性表面，因而會有容易發生表面吸附源自活體之分子的課題。

【0011】

專利文獻 2~5 有記載：使用矽水凝膠的隱形眼鏡之製造方法，但必須製備具胺酯鍵的聚矽氧巨單體，不利於工業性層面。又，因為使用分支狀聚矽氧單體，因而形狀回復性差，例如含較多如 N-乙烯吡咯啉酮之類的親水性單體時，會有於含水狀態下仍具較高的拉伸彈性模數、伴隨乾燥之硬化及刺激眼球的情況。

【0012】

專利文獻 6 與 7 有記載：使用矽水凝膠的隱形眼鏡之製造方法，因為含有內部濕潤劑之聚 N-乙烯吡咯啉酮等親水性聚合物，因而會有容易發生白濁、不易取得組成之均衡的情況。又，會有於含水

狀態仍具有較高之拉伸彈性模數、伴隨乾燥之硬化及刺激眼球的情況。

【0013】

專利文獻 8 有記載：藉由將共聚合時所使用之單體的聚合性官能基予以統一，而獲得具均勻機械特性之矽水凝膠的方法，但因為有使用分支狀聚矽氧單體，因而形狀回復性差，且官能基間的交互作用大，雖具優異透明性，但另一方面會導致含水率降低，會有於含水狀態下仍具較高的拉伸彈性模數、伴隨乾燥之硬化及刺激眼球的情況。

【0014】

一般若降低含水率，便可輕易抑制伴隨乾燥之硬化，但含水率低意味著水潤濕性降低，即損及活體適應性，故非屬較佳。另一方面，於高含水率的情況，雖水潤濕性優異，但會損及透氧性，故非屬較佳。又，為取得透氧性與含水率的均衡，聚矽氧單體與親水性單體的相溶性雖然重要，但於為獲得相溶性利用單體間之交互作用的情況，會有導致透明性、形狀回復性降低的情況，且會有較難調整的情況。會有較難獲得均衡性佳地滿足該等所需物性之素材的情況。

【0015】

由以上可知，開發在含水狀態下具有適當拉伸彈性模數，且透明性與形狀回復性均優異的矽水凝膠，以及不易伴隨乾燥產生硬化、不易刺激眼球的素材有其意義。

【0016】

再者，該不易刺激眼球的素材，若透氧性優異，且例如蛋白質、

脂質等源自活體的分子附著少，便不會損害眼睛之健康，故較佳。又，該素材若不需經由製造特殊繁雜的巨單體等便可獲得，則有利於工業性，故更佳。

【0017】

如上述的素材不僅適用於眼用鏡片，亦頗適用於例如：內視鏡、導管、輸液管、氣體輸送管、支架、護套、壓脈帶、聯管接頭、採樣口、排液袋、血液迴路、創傷覆蓋材及各種藥劑載體等等各種醫療器材。

【0018】

緣是，本發明目的在於提供：具有不易伴隨乾燥產生硬化、不易刺激接觸人體部位之矽水凝膠的醫療器材。

(解決問題之技術手段)

【0019】

為能達成上述目的，本發明者等經深入鑽研，結果發現具有下述構成之矽水凝膠的醫療器材係屬有用。

【0020】

[1]一種醫療器材，係具有滿足下述條件的矽水凝膠：

(1)含水時的含水率係在 10 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內；

(2)乾燥時在總質量中所占的矽原子含有率，係在 8 質量%以上且 30 質量%以下之範圍內；

(3)乾燥時的拉伸彈性模數係在 0.1MPa 以上且 3.5MPa 以下之範圍內。

【0021】

[2]如[1]所記載的醫療器材，其中，上述拉伸彈性模數係在 0.1MPa 以上且 1.5MPa 以下之範圍內。

[3]如[1]或[2]所記載的醫療器材，其中，具有下式 1 所示乾燥彈性模數比為 0.1 以上且 10 以下的矽水凝膠；

(式 1)乾燥彈性模數比=上述乾燥時的拉伸彈性模數/含水時的拉伸彈性模數

【0022】

[4]如[1]~[3]中任一項所記載的醫療器材，其中，上述矽水凝膠含水時的零應力時間(zero-stress time)係 0.1 秒以上且 2 秒以下；

此處所謂「零應力時間」係指在拉伸應力測定時，使用最大荷重 2kg 的測力器，將寬 5mm、厚 0.05mm 以上且 0.2mm 以下範圍內的測試片，從抓持支點間距離 5mm 狀態起，依 100mm/分的速度拉伸至支點間距離成為 10mm 後，再依同速度回復至支點間距離 5mm 作為一次操作，依 20 毫秒間隔進行上述操作取得測定值且連續重複 3 次，從第 2 次回復至支點間距離 5mm 途中應力成為零之時點起，至第 3 次拉伸開始後應力不為零之時點間的時間長度；而所謂「應力為零」係指測定值在-0.05gf 以上且 0.05gf 以下之範圍內的狀態。

【0023】

[5]如[1]~[4]中任一項所記載的醫療器材，其中，上述矽水凝膠含水時的拉伸斷裂點伸長率係在 200%以上且 1000%以下之範圍內。

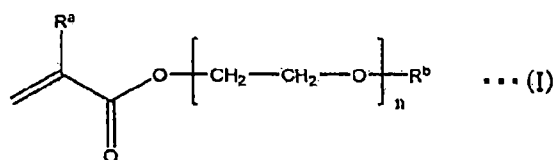
[6]如[1]~[5]中任一項所記載的醫療器材，其中，上述矽水凝膠含水時的拉伸彈性模數係在 0.1MPa 以上且 1.5MPa 以下之範圍內。

[7]如[1]~[6]中任一項所記載的醫療器材，其中，上述矽水凝膠

係含有由一般式(I)所示單體衍生的重複單元(A)：

【0024】

[化 1]



【0025】

一般式(I)中， R^a 係表示氫或甲基； R^b 係表示氫原子、磺酸基、磷酸基或碳數 1~15 範圍內之有機基； n 係表示 1 至 40 範圍內的整數。

[8]如[7]所記載的醫療器材，其中，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有由上述一般式(I)所示之單體衍生的重複單元(A)。

[9]如[1]~[8]中任一項所記載的醫療器材，其中，上述矽水凝膠係含有由單官能基直鏈狀聚矽氧單體所衍生之重複單元(B)。

[10]如上述[9]所記載的醫療器材，其中，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 20 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內含有上述由單官能基直鏈狀聚矽氧單體所衍生之重複單元(B)。

[11]如[1]~[10]中任一項所記載的醫療器材，其中，上述矽水凝膠係含有由含醯胺構造單體所衍生之重複單元(C)。

[12]如[11]所記載的醫療器材，其中，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有上述由含醯胺構造單體所衍生之重複單元(C)。

[13]如[11]或[12]所記載的醫療器材，其中，由上述一般式(I)

所示之單體衍生之重複單元(A)與上述由含鹽胺構造單體所衍生之重複單元(C)中至少任一者，設為同元聚合物時的玻璃轉移溫度係 20℃ 以下。

[14]如[1]~[13]中任一項所記載的醫療器材，其係眼用鏡片、內視鏡、導管、輸液管、氣體輸送管、支架、護套、壓脈帶、聯管接頭、採樣口、排液袋、血液迴路、創傷覆蓋材及各種藥劑載體所構成群組中之任一者。

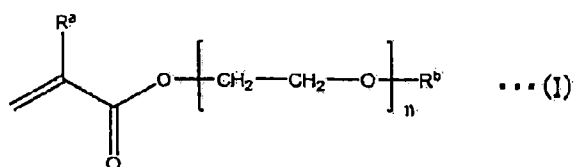
[15]如[1]~[14]中任一項所記載的醫療器材，其係隱形眼鏡。

[16]如[1]~[15]中任一項所記載的醫療器材，其中，上述矽水凝膠係含有下述重複單元(A)~(C)的聚合物：

重複單元(A)係由一般式(I)所示單體衍生：

【0026】

[化 2]



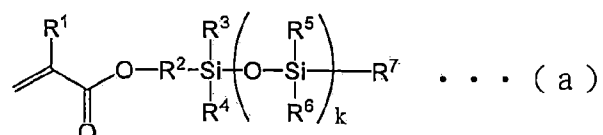
【0027】

一般式(I)中， R^a 係表示氫或甲基； R^b 係表示氫原子、磺酸基、磷酸基或碳數 1~15 範圍內之有機基； n 係表示 1 至 40 範圍內的整數；

重複單元(B)係由一般式(a)所示單體衍生：

【0028】

[化 3]



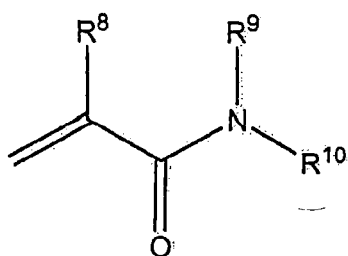
【0029】

一般式(a)中， R^1 係表示氫原子或甲基； R^2 係表示碳數 1~20 之 2 價有機基； $R^3 \sim R^6$ 係表示各自獨立的亦可被取代之碳數 1~20 之烷基、或亦可被取代之碳數 6~20 之芳基； R^7 係表示碳數 1~20 之烷基或碳數 6~20 之芳基； k 係表示亦可具有分佈的 1~200 之整數；

重複單元(C)係由一般式(II-1)所示單體衍生：

【0030】

[化 4]



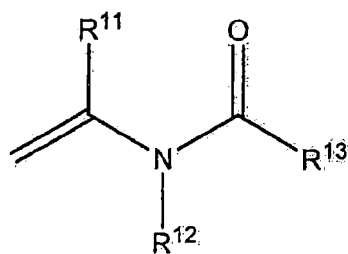
(II-1)

【0031】

或一般式(II-2)：

【0032】

[化 5]



(II-2)

【0033】

一般式(II-1)及一般式(II-2)中， R^8 與 R^{11} 係表示各自獨立的氫

原子或甲基； R^9 與 R^{10} 、以及 R^{12} 與 R^{13} 係表示氫原子、或者亦可含有分支狀或直鏈狀或環狀之構造、亦可被取代的碳數 1~20 之烷基； R^{12} 與 R^{13} 亦可經由鍵結互相形成環。

【0034】

[17]如[16]所記載的醫療器材，其中，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(A)；相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 20 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(B)；相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有重複單元(C)；其中，重複單元(A)、(B)及(C)的合計，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量為不超過 100 質量%。

【0035】

[18]如[17]所記載的醫療器材，其中，上述重複單元(A)、(B)及(C)的合計係相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量為超過 50 質量%。

(對照先前技術之功效)

【0036】

根據本發明，可獲得具有不易伴隨乾燥產生硬化、且不易刺激人體(特別係黏膜等濕潤部位)之矽水凝膠的醫療器材。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0037】

本發明中所謂「含水時」係指矽水凝膠在室溫(25℃)的硼酸緩

衝液中浸漬 24 小時以上的狀態。含水時的物性值測定係從硼酸緩衝液中取出測試片後，在室溫 20℃、濕度 50%之條件下，於 10 秒以內利用乾淨之布輕輕拭去表面的硼酸緩衝液之後，再於室溫 20℃、濕度 50%之條件下，於 1 分鐘以內實施。

【0038】

本發明中所謂「乾燥時」係指含水時之狀態的矽水凝膠，經利用真空乾燥機於 40℃、乾燥 16 小時以上的狀態。乾燥狀態的物性值測定係從乾燥裝置中取出測試片之後，於室溫 20℃、濕度 50%之條件下，在 5 分鐘以內實施。

【0039】

本發明中所謂「含水率」係指測定矽水凝膠含水時的質量(W1)及乾燥時的質量(W2)，再從下式計算出的值。

$$\text{含水率}(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

【0040】

本發明所使用的矽水凝膠係含水時的含水率在 10 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內。含水率若達 10 質量%以上，則活體適應性差的可能性低，若達 20 質量%以上，則不易發生蛋白質與脂質的吸附，於隱形眼鏡的情況不易發生黏貼於角膜之情形，因而對眼睛健康造成不良影響的可能性低。另一方面，含水率若在 70 質量%以下，則透氧性差的可能性低，若在 50 質量%以下則伴隨乾燥之形狀變化少，因而對眼球等人體其中一部分造成刺激的可能性低。下限值較佳係 10 質量%、更佳係 20 質量%、特佳係 25 質量%、最佳係 30 質量%。上限值較佳係 70 質量%、更佳係 60 質量%、特佳係 50 質量%、最佳係 45 質量%。上限值與下限值不論係上述任意之

組合均可。

【0041】

本發明中，矽水凝膠乾燥時矽原子佔總質量中的含有率係指從下式計算出的值。

【0042】

矽水凝膠乾燥時矽原子佔總質量的含有率($\%$)= $\sum \{ Si_m \times C_m \} \times 100$

此處， Si_m 係矽原子相對於矽水凝膠形成時所使用之聚矽氧單體分子量的質量比。 C_m 係聚矽氧單體相對於矽水凝膠乾燥質量的質量比。於存在複數種聚矽氧單體的情況，先針對各成分求取 Si_m ，再乘上 C_m 並求取總和。本說明書中，將該矽水凝膠乾燥時矽原子佔總質量的含有率，亦稱為「乾燥時之矽原子含有率」。

【0043】

舉例針對使用由：甲基丙烯酸-3-[三(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙酯(簡稱：TRIS)25 質量%、甲基丙烯酸-3-(三甲氧基矽烷基)丙酯(簡稱：TMSM)24 質量%、N,N-二甲基丙烯醯胺 49 質量%及乙二醇二甲基丙烯酸酯 2 質量%所構成之單體組成物進行聚合而獲得的矽水凝膠進行說明。相對於 TRIS 的分子量 422.82，因為具有 4 個矽原子，因而若將矽原子質量設為 28.09(g/mol)，便可計算出 $Si_{m,TRIS}=28.09 \times 4 / 422.82 \doteq 0.266$ 。相對於 TMSM 的分子量 248.35，因為具有 1 個矽原子，因而可計算出 $Si_{m,TMSM}=28.09 \times 1 / 248.35 \doteq 0.113$ 。所以，可計算出該矽水凝膠的矽原子含有率($\%$)= $(0.266 \times 0.25 + 0.113 \times 0.24) \times 100 = 9.842$ 。

【0044】

該矽水凝膠乾燥時矽原子佔總質量的含有率，係利用 ICP 發光

分光分析法便可測定。具體係依照下述順序施行測定。試料經利用逆浸透水洗淨而除去鹽與髒污之後，再秤取乾燥時狀態的試料(4~5mg)於白金坩堝中，添加硫酸，利用加熱板與燃燒器施行加熱灰化。該灰化物利用碳酸鈉進行熔解，添加水而加熱溶解後，添加硝酸再利用水進行定積。針對該溶液利用 ICP 發光分光分析法測定 Si 元素量，求取試料中的含有量。

【0045】

本發明所使用之矽水凝膠乾燥時矽原子佔總質量的含有率，係在 8 質量%以上且 30 質量%以下之範圍內。若達 8 質量%以上，則無法充分獲得透氧性的可能性低，又若在 30 質量%以下，則因疏水性過高導致水潤濕性降低而造成活體適應性差的可能性低，且因拉伸彈性模數提高造成變硬的可能性低。下限值較佳係 8 質量%、更佳係 10 質量%、特佳係 12 質量%、最佳係 15 質量%。上限值較佳係 30 質量%、更佳係 28 質量%、特佳係 25 質量%、最佳係 22 質量%。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0046】

本發明所使用之矽水凝膠，就從不易損及眼睛健康的觀點，較佳係具有 $30 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{秒}) \text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ 以上的透氧係數、更佳係具有 $40 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{秒}) \text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ 以上的透氧係數、特佳係 $50 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{秒}) \text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ 以上。進而較佳係 $70 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{秒}) \text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ 以上的透氧係數、最佳係 $90 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{秒}) \text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ 以上。具有該透氧性的矽水凝膠，因為不會妨礙皮膚等的氣體交換，因而亦頗適用為創傷覆蓋材等醫療器材。透氧係數的上限並無特別的限定，實務之上限值係 $200 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/$

秒) $\text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ 左右、更實務之上限值係 $150 \times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{秒})\text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ 左右。

【0047】

本發明所使用之矽水凝膠的透氧係數係利用電極法薄膜透氧率測定器測定的值。

【0048】

本發明中，所謂「水潤濕性」係指表面液膜保持時間的長度。本發明所使用的矽水凝膠，就從活體適應性的觀點，表面的優異水潤濕性係屬重要，較佳為矽水凝膠表面的液膜保持時間長。此處所謂「液膜保持時間」係指將浸漬於硼酸緩衝液中的矽水凝膠從溶液中拉起，在空中保持成表面(眼用鏡片的情況係指直徑方向)呈垂直狀態時，矽水凝膠表面的液膜不會斷掉地保持之時間。液膜保持時間較佳係 10 秒以上、更佳係 15 秒以上、特佳係 20 秒以上、最佳係 30 秒以上。此處所謂「直徑」係指構成眼用鏡片緣部的圓之直徑。又，液膜保持時間係利用由硼酸緩衝液呈濕潤狀態(即含水時)的試料進行測定。另外，液膜保持時間的上限並無特別的限定，實際的上限值係 100 秒左右。

【0049】

為使本發明所使用之矽水凝膠能適用於眼用鏡片，本發明所使用之矽水凝膠的直徑較佳係 6mm 以上且 25mm 以下，特別係當使用為軟性隱形眼鏡的情況，更佳係直徑 10mm 以上且 17mm 以下的球冠狀、特佳係直徑 13mm 以上且 15mm 以下的球冠狀。下限值較佳係 6mm、更佳係 10mm、特佳係 13mm。上限值較佳係 25mm、更佳係 17mm、特佳係 15mm。上限值與下限值不論係上述任意之

組合均可。

【0050】

本發明所使用之矽水凝膠的乾燥時拉伸彈性模數係 0.1MPa 以上且 3.5MPa 以下之範圍內。若乾燥時的拉伸彈性模數達 0.1MPa 以上，便可輕易獲得充分的追蹤性，於隱形眼鏡的情況可輕易維持球冠形狀，又，若在 3.5MPa 以下，則伴隨乾燥而對眼球等人體其中之一部分造成刺激，導致配戴感惡化、或造成損傷的可能性低。下限值較佳係 0.35MPa、更佳係 0.4MPa、特佳係 0.55MPa、進而較佳係 0.7MPa、最佳係 0.8MPa。上限值較佳係 3.5MPa、更佳係 2.8MPa、特佳係 2.4MPa、進而較佳係 2MPa、進而更佳係 1.7MPa、最佳係 1.5MPa。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0051】

乾燥時的拉伸彈性模數係可在乾燥時的狀態下，於室溫 20℃、濕度 50%之條件下，從乾燥機中取出後的 5 分鐘以內，使用張力機等拉伸測試機進行測定。

【0052】

本發明所使用之矽水凝膠最好係形狀回復性優異。本發明中所謂「形狀回復性」係指賦予矽水凝膠一定之變形後，在回復為原本形狀時所需要的時間。越快回復為原本形狀，可謂形狀回復性越優異，若回復至原本形狀較慢，則形狀回復性差。形狀回復性差的素材特別係當使用為軟性隱形眼鏡時，在眨眼時因與眼瞼摩擦而變形的鏡片形狀回復遲緩，會有導致配戴感惡化的情況。本發明的形狀回復性係利用測定矽水凝膠含水時的零應力時間便可評價。

【0053】

本發明中所謂「含水時的零應力時間」係指在拉伸應力測定時，使用最大荷重 2kg 的測力器，將寬 5mm、厚 0.05mm 以上且 0.2mm 以下範圍內的含水時矽水凝膠測試片，從抓持支點間距離 5mm 狀態起(狀態 A)，依 100mm/分的速度拉伸至支點間距離 10mm 後，再依同速度回復至支點間距離 5mm 作為一次操作，依 20 毫秒間隔進行上述操作取得測定值且連續重複 3 次，從第 2 次回復至支點間距離 5mm 途中應力成為零之時點起，至第 3 次拉伸開始後應力不為零之時點間的時間長度；而應力為零係指測定值在 -0.05gf 以上且 0.05gf 以下之範圍內的狀態。在狀態 A 下，依盡量不會使測試片鬆弛、且應力成為零的方式抓持著測試片。

【0054】

本發明所使用之矽水凝膠含水時的零應力時間較佳係 0.1 秒以上且 2 秒以下之範圍內。若零應力時間達 0.1 秒以上，則柔軟性不差，又若在 2 秒以下，則形狀回復性亦不差，特別係於隱形眼鏡的情況，不會成為配戴時的不適感之肇因。下限值較佳係 0.1 秒、更佳係 0.2 秒、特佳係 0.5 秒、最佳係 0.7 秒。上限值較佳係 2 秒、更佳係 1.8 秒、特佳係 1.6 秒、進而較佳係 1.5 秒、最佳係 1.0 秒。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可以。

【0055】

含水時的零應力時間係將測試片從硼酸緩衝液中取出後的 10 秒以內，於室溫 20℃、濕度 50%之條件下，利用乾淨之布輕輕拭去表面的硼酸緩衝液，然後在 1 分鐘以內，於室溫 20℃、濕度 50%之條件下，安裝於流變儀(製品名、SUN SCIENTIFIC 股份有限公司)等力學特性測試機上進行測定便可獲得。

【0056】

本發明所使用之矽水凝膠於醫療器材之中係特別適用於眼用鏡片。此情況，本發明所使用之矽水凝膠的球冠形狀中央處厚度較佳係 0.02mm 以上且 1mm 以下，特別當使用為軟性隱形眼鏡時，更佳係 0.05mm 以上且 0.5mm 以下、特佳係直徑 0.06mm 以上且 0.2mm 以下的球冠狀。下限值較佳係 0.04mm、更佳係 0.05mm、特佳係 0.07mm。上限值較佳係 0.2mm、更佳係 0.18mm、特佳係 0.15mm。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0057】

本發明所使用之矽水凝膠較佳係含水時不易撕裂。該不易撕裂的素材因為在擦洗與裝卸時的操作性優異，故而就例如軟性隱形眼鏡之各種用途而言係屬重要。含水時的不易撕裂程度係藉由測定含水時的拉伸斷裂點伸長率便可評價。

【0058】

本發明所使用之矽水凝膠較佳係含水時的拉伸斷裂點伸長率在 200%以上且 1000%以下之範圍內。若含水時的拉伸斷裂點伸長率達 200%以上，便具有柔軟性、不會導致配戴時的不適感，且擦洗與裝卸時的操作性優異，故屬較佳。另一方面，若含水時的拉伸斷裂點伸長率在 1000%以下，則形狀回復性優異故較佳。下限值較佳係 200%、更佳係 220%、特佳係 230%、最佳係 250%。上限值較佳係 1000%、更佳係 800%、特佳係 600%、最佳係 500%。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0059】

本發明所使用之矽水凝膠較佳為具有配戴中不會刺激眼球的

柔軟性。該柔軟性係利用測定含水時的拉伸彈性模數便可評價。

【0060】

本發明所使用之矽水凝膠較佳為含水時的拉伸彈性模數在 0.1MPa 以上且 1.5MPa 以下之範圍內。含水時的拉伸彈性模數若達 0.1MPa 以上，便可維持隱形眼鏡的球冠形狀，又若在 1.5MPa 以下，則因配戴時刺激眼球導致配戴感惡化的可能性低。下限值較佳係 0.1MPa 以上、更佳係 0.25MPa、特佳係 0.35MPa、進而較佳係 0.4MPa、最佳係 0.48MPa。上限值較佳係 1.5MPa、更佳係 1.4MPa、特佳係 1.2MPa、最佳係 1MPa。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0061】

含水時的拉伸斷裂點伸長率、與含水時的拉伸彈性模數，係可在從硼酸緩衝液中取出測試片後的 10 秒以內，於室溫 20℃ 濕度 50% 之條件下，利用乾淨之布輕輕拭去表面的硼酸緩衝液，然後在 1 分鐘以內，於室溫 20℃、濕度 50% 之條件下，使用張力機等拉伸測試機施行測定。

【0062】

本發明所使用的矽水凝膠，較佳為伴隨乾燥所產生之硬化而導致的拉伸彈性模數變化較少。即，較佳為含水時的拉伸彈性模數在上述較佳範圍內，且乾燥前後的拉伸彈性模數變化小。就從具有不易損傷人體之柔軟性的觀點，下式 1 所示之乾燥彈性模數比較佳係 0.1 以上且 10 以下。

(式 1) 乾燥彈性模數比 = 上述乾燥時的拉伸彈性模數 / 含水時的拉伸彈性模數

【0063】

下限值較佳係 0.1、更佳係 0.5、特佳係 1、進而較佳係 1.2、最佳係 1.5。上限值較佳係 10、更佳係 7、特佳係 5、進而較佳係 3、最佳係 2.5。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0064】

本說明書所使用之(甲基)之用詞，係表示任意的甲基取代。所以，例如「(甲基)丙烯酸酯」之用詞係表示甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯雙方。「(甲基)丙烯醯胺」、「(甲基)丙烯醯基」等用詞亦同。

【0065】

本說明書所使用之「(甲基)丙烯酸酯」之用詞係表示(甲基)丙烯酸酯。

【0066】

本說明書所使用之「單體」之用詞係表示具有 1 個以上自由基聚合性官能基的化合物。

【0067】

本說明書所使用之「單體組成物」之用詞係指提供進行聚合前的自由基聚合性單體、聚合起始劑、溶劑等之混合物。

【0068】

本說明書所使用之「重複單元」之用詞係表示由單體構造衍生的重複構造之一單元。

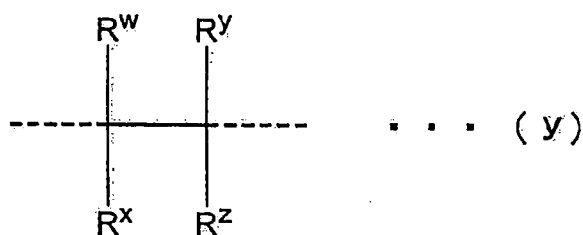
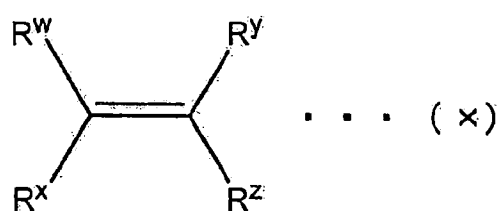
【0069】

此處，針對本發明之「由單體衍生的重複單元」進行說明。本發明中，「由單體衍生的重複單元」係自由基聚合性單體進行聚合時，利用聚合反應使自由基聚合性官能基進行變化，所生成對應該

單體構造的聚合物中之構造單元。即，所謂「由單體衍生的重複單元」係指當下式(x)所示之自由基聚合性單體進行聚合時，利用聚合反應使自由基聚合性官能基進行變化，而生成的下式(y)所示之構造單元。

【0070】

[化 6]



【0071】

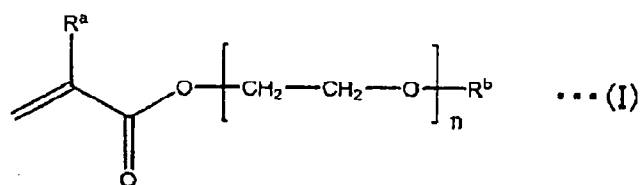
上式(x)與(y)中， R^w 、 R^x 、 R^y 、 R^z 係只要各自獨立的能使上式(x)所示之單體轉變成具自由基聚合性單體的基便可。

【0072】

本發明所使用之矽水凝膠較佳係含有由一般式(I)所示之單體衍生的重複單元(A)。

【0073】

[化 7]



【0074】

一般式(I)中， R^a 係表示氫原子或甲基； R^b 係表示從氫原子、磺酸基、磷酸基及碳數 1~15 範圍內之有機基所構成群組中選擇 1 種。 n 係表示 1 至 40 範圍內的整數。

【0075】

再者，本發明所使用之矽水凝膠係針對由一般式(I)所示之單體衍生的重複單元(A)，亦可含有在上述 n 範圍內具有分佈者。

【0076】

該重複單元(A)雖為親水性，但並未具有可相互產生氫鍵的官能基，故因氫鍵所造成的官能基間之交互作用少，具有乾燥時不易硬化的性質，所以可較佳地使用。特別係具有(聚)乙二醇鏈的構造，因為使乾燥時的彈性模數降低之效果高，故頗適用。該重複單元(A)因為同元聚合物的玻璃轉移溫度在室溫以下，所以能抑低乾燥時的拉伸彈性模數。

【0077】

一般式(I)中的 R^a ，就從聚合性優異且取得容易的觀點，較佳係氫原子或甲基，就從具有能提供較低之拉伸彈性模數傾向的觀點，更佳係氫原子。

【0078】

一般式(I)中的 n 較佳係採用 1 至 40 範圍內的整數。若 n 在 40 以下，則因與其他單體間之相溶性惡化導致出現白濁、或因矽水凝

膠整體的交聯密度降低而造成易於撕裂的可能性低。 n 的上限值較佳係 40、更佳係 25、特佳係 12、最佳係 10。

【0079】

n 亦可具有分佈。本發明所謂具有分佈係指表示某構造單元重複的數(此處係 n)並不僅限於 1 個值，而是呈複數值的物質混雜狀態。當 n 具有分佈時，根據一般式(I)所示之單體的數量平均分子量便可求取 n 。

【0080】

一般式(I)中的 R^b 係使用氫原子、磺酸基、磷酸基以及碳數 1~15 之範圍內之有機基中的任一者。就從不易發生氫鍵、 π - π 堆疊等相互作用，且不易使乾燥時的拉伸彈性模數增加之觀點， R^b 較佳係碳數 1 至 15 範圍內的烷基，更佳係乙基、己基、丁基、丙基、乙基、甲基中之任一構造，特佳係丙基、乙基、甲基中之任一構造，最佳係乙基或甲基。

【0081】

R^b 的構造亦可具有例如糠基、冠醚般的環狀構造。

【0082】

當 R^a 係氫原子時， R^b 構造亦可具有 1 個芳香環，可使用由例如丙烯酸-2-苯氧基乙酯、丙烯酸-2-(2-苯氧基乙氧基)乙酯等所衍生的基。此處「衍生的基」係與上述「衍生之重複單元」同樣，指當鍵結自由基聚合性單體時，利用聚合反應使自由基聚合性官能基產生變化，而生成對應該單體構造的基。

【0083】

R^b 構造亦可具有經氟取代的烷基，可使用由例如丙烯酸

-2-(2,2,2-三氟乙氧基)乙酯、丙烯酸-2-(2,2,3,3,4,4-七氟丁氧基)乙酯等衍生的基。

【0084】

為提高矽水凝膠的水潤濕性，亦可利用 R^b 具有磺酸基、磷酸基的構造。又，亦可含有例如羧基等有機酸構造。

【0085】

另外，上述一般式(I)所示單體係可單獨使用、亦可組合使用複數種以上。

【0086】

本發明所使用的矽水凝膠，較佳為相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，於 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(A)。若上述重複單元(A)達 5 質量%以上，則乾燥時彈性模數不會過高，又若在 50 質量%以下，則亦不會有透氧性不足情形。下限值較佳係 5 質量%、更佳係 7 質量%、特佳係 10 質量%、最佳係 12 質量%。上限值較佳係 50 質量%、更佳係 45 質量%、特佳係 40 質量%、最佳係 35 質量%。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0087】

本發明中，所謂「聚矽氧單體」係指含有聚合性基與矽氧烷基的單體。所謂「矽氧烷基」係指具有至少 1 個 Si-O-Si 鍵的基。本發明所使用之矽水凝膠中，聚矽氧單體較佳係可使用聚矽氧(甲基)丙烯酸酯或聚矽氧(甲基)丙烯醯胺。就從比較容易取得的觀點，較佳係使用聚矽氧(甲基)丙烯酸酯。

【0088】

本發明中，所謂「聚矽氧(甲基)丙烯酸酯」係指含有(甲基)丙烯酸酯氧基與矽氧烷基的單體。所謂「聚矽氧(甲基)丙烯酸醯胺」係指含有(甲基)丙烯酸醯胺基與矽氧烷基的單體。

【0089】

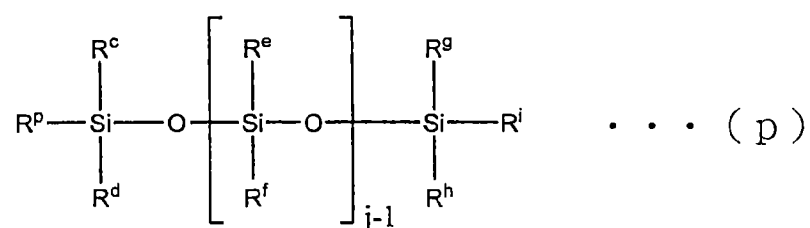
本發明中，所謂「單官能基」係表示分子內僅具有 1 個自由基聚合性官能基[例如(甲基)丙烯酸酯氧基]。

【0090】

本發明之單官能基直鏈聚矽氧單體的直鏈聚矽氧，係當以與具有(甲基)丙烯酸酯氧基或(甲基)丙烯酸醯胺基的有機基相鍵結之矽原子為起點時，沿聚矽氧的矽氧烷基鍵(由-Si-O-重複形成的鍵結)畫線條時，該線條形成沒有分支之 1 條線狀的構造。換言之，所謂「單官能基直鏈聚矽氧單體」係指如下一般式(p)所示之構造：

【0091】

[化 8]



【0092】

式(p)中， R^p 係表示具有(甲基)丙烯酸酯氧基或(甲基)丙烯酸醯胺基的烷基。 $R^c \sim R^i$ 係表示未含矽原子的基；j 係表示 1 以上的整數。

【0093】

本發明中，所謂「分支狀聚矽氧單體」係當以與具有(甲基)丙烯酸酯氧基或(甲基)丙烯酸醯胺基的有機基相鍵結之矽原子為起點時，沿聚矽氧的矽氧烷基鍵畫線條時，具有該線條朝二方向以上延伸的

構造，且/或該線條具有至少一個分支，係無法依 1 條線條表示的構造。該分支狀聚矽氧單體的代表例，已知有如：甲基丙烯酸-3-[三(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙酯(簡稱：TRIS)。分支狀聚矽氧單體的形狀回復性差，可較直鏈狀聚矽氧單體提供更高的彈性模數，就從相容性的問題觀之，會有白濁產生的情況。

【0094】

本發明所使用的矽水凝膠，較佳係含有由單官能基直鏈狀聚矽氧單體所衍生之重複單元(B)。

【0095】

因為含有該重複單元(B)便可賦予優異的透氧性，故較佳。又，因為能賦予優異之柔軟性且不易撕裂、以及良好的機械物性，故屬重要。

【0096】

本發明所使用的矽水凝膠，係較佳為相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，於 20 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內含有由單官能基直鏈狀聚矽氧單體所衍生之重複單元(B)。該重複單元(B)若達 20 質量%以上，便可獲得充分的透氧性，又若在 70 質量%以下，因為水潤濕性降低、疏水性增強，因而可抑制容易引發蛋白質、脂質附著之情形。下限值較佳係 20 質量%、更佳係 25 質量%、特佳係 30 質量%、最佳係 35 質量%。上限值較佳係 70 質量%、更佳係 65 質量%、特佳係 60 質量%、最佳係 55 質量%。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

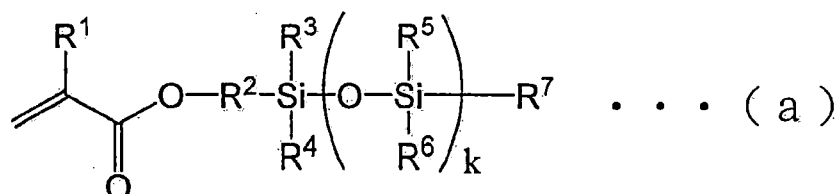
【0097】

本發明所使用之矽水凝膠中，可使用的單官能基直鏈聚矽氧單

體較佳係使用聚矽氧(甲基)丙烯酸酯。可舉例如下述一般式(a)所示之單體：

【0098】

[化 9]



【0099】

一般式(a)中， R^1 係表示氫原子或甲基。 R^2 係表示碳數 1~20 之 2 價有機基。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 係表示各自獨立之碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~20 之芳基。 R^7 係表示碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~20 之芳基。 k 係表示亦可具有分佈的 1~200 之整數。

【0100】

一般式(a)中， R^1 係表示氫原子或甲基。該等之中，就從容易取得的觀點，更佳係甲基。

【0101】

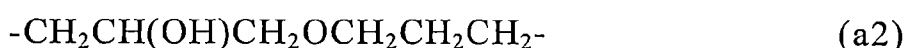
一般式(a)中， R^2 係表示碳數 1~20 之 2 價有機基。可例如：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸辛基、伸癸基、伸十二烷基、伸十八烷基等伸烷基；及伸苯基、伸萘基等伸芳基。該等伸烷基與伸芳基係可為直鏈狀亦可為分支狀。上述 2 價有機基的碳數若在 20 以下，則可抑制與親水性單體間之相溶性不易獲得之情形，反之若達 1 以上，則所獲得之矽水凝膠的伸長率降低，導致容易破裂的可能性降低，故較佳係碳數 1~12、特佳係碳數 2~8。上述 2 價有機基亦可為伸烷基單位被取代為氧原子、硫原子，亦可碳所

鄰接的氫原子被取代為羥基或胺基或鹵原子。作為上述 2 價之有機基被取代時較佳之取代基例，係可舉例如：羥基、羧基、磺酸基、磷酸基、酯、醚、醯胺及該等的組合等等之取代基。該等之中，就從不易引發聚矽氧部位分解的觀點，較佳係羥基、酯、醚、醯胺，就從提高所獲得之矽水凝膠之透明性的觀點，更佳係羥基、醚。

【0102】

R^2 的更佳例係可舉例如：伸乙基、伸丙基、伸丁基、以及下式 (a1)~(a4) 所示之 2 價有機基：

【0103】



其中，較佳係伸丙基、式(a1)~(a4)所示之 2 價有機基，更佳係伸丙基或式(a2)所示之 2 價有機基。

【0104】

一般式(a)中， $R^3 \sim R^6$ 係表示各自獨立的亦可被取代之碳數 1 以上且 20 以下的烷基、或亦可被取代之碳數 6 以上且 20 以下的芳基。可例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、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、十二烷基、廿烷基、苯基、萘基等。該等烷基與芳基係可為直鏈狀亦可為分支狀。若為亦可被取代之碳數 1 以上且 20 以下的烷基、或亦可被取代之碳數 6 以上且 20 以下的芳基，則可抑制聚矽氧含有量相對性減少導致所獲得之矽水凝膠的透氧性降

低情形，故更佳係碳數 1~12、特佳係碳數 1~6、最佳係碳數 1~4。另外，若烷基或芳基有被取代的情況，作為取代基之例係可舉例如：醛基、羧基、醇基、烷氧基、醚基、鹵基、伸烷二醇基、烷硫醚基、胺基、硝基、氰基、硫酸基、磷酸基等。

【0105】

一般式(a)中， R^7 係表示亦可被取代之碳數 1~20 的烷基、或亦可被取代之碳數 6~20 的芳基。 R^7 的碳數若達 1 以上，則可抑制聚矽氧烷鏈容易水解之情形，若在 20 以下，則可防止矽水凝膠的透氧性降低。所以，更佳係具 1~10 個碳原子的烷基、或具 6~10 個碳原子的芳基，特佳係具 1~6 個碳原子的烷基、最佳係具 1~4 個碳原子的烷基。碳數 1~20 之烷基及碳數 6~20 之芳基的較佳例，係可舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、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、十二烷基、廿烷基、苯基、萘基等。該等烷基與芳基係可為直鏈狀、亦可為分支狀。另外，若烷基或芳基有被取代的情況，取代基例係可舉例如：醛基、羧基、醇基、烷氧基、醚基、鹵基、伸烷二醇基、烷硫醚基、胺基、硝基、氰基、硫酸基、磷酸基。

【0106】

一般式(a)中， k 係表示亦可具有分佈的 1 以上且 200 以下之整數。若 k 在 200 以下，則可輕易抑制屬於疏水性的聚矽氧部位過多，導致與親水性單體間之相溶性降低之情形，又若 k 達 1 以上，便可獲得透氧性與形狀回復性，故 k 較佳係 1 以上且 100 以下、更佳係 2 以上且 50 以下、特佳係 3 以上且 20 以下。下限值較佳係 1、更佳係 2、特佳係 3。又，上限值較佳係 200、更佳係 100、特佳係 50、

最佳係 20。上述下限值與上限值可為上述任意之組合。但，當 k 具有分佈的情況，便根據單官能基直鏈聚矽氧單體的數量平均分子量求取 k 。本發明所使用之矽水凝膠中，採用的單官能基直鏈聚矽氧單體係可為單一種、亦可組合使用不同 k 值的複數種。本發明所使用之矽水凝膠中採用的單官能基直鏈聚矽氧單體，亦可組合使用 k 以外之複數種化學構造互異的單官能基直鏈聚矽氧單體。

【0107】

本發明所使用的矽水凝膠較佳係含有由含醯胺構造單體所衍生之重複單元(C)。該重複單元(C)係為能對矽水凝膠賦予適當含水率而使用。因為上述重複單元(A)對賦予含水率的貢獻不大，因而作為輔助較佳為使用上述重複單元(C)。

【0108】

於本發明中，所謂「醯胺構造」係指下式(q)所示之構造，例如：醯胺化合物、醯亞胺化合物、脲化合物及該等的衍生物便具有醯胺構造。

【0109】

[化 10]



【0110】

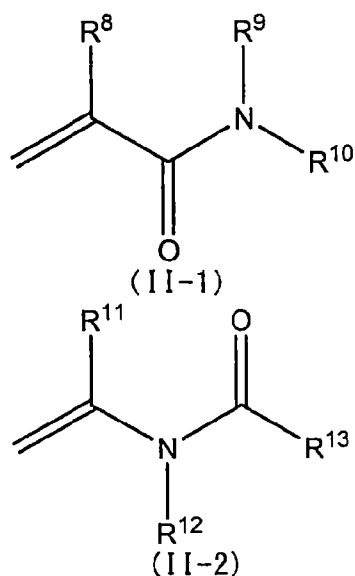
醯胺構造相較於酯鍵結等較不易水解，且能顯現出優異的耐久性，即便在例如蒸氣殺菌的嚴苛環境下，亦可期待能抑制聚合物構造之其中一部分發生分解、脫離、改質等。又，因為屬於賦予優異親水性與易滑性的構造，故較佳。

【0111】

上述重複單元(C)較佳係由下述一般式(II-1)或一般式(II-2)所示之單體所衍生：

【0112】

[化 11]



【0113】

一般式(II-1)及一般式(II-2)中，R⁸與R¹¹係表示各自獨立的氫原子或甲基；R⁹與R¹⁰以及R¹²與R¹³係表示氫原子、或可為分支狀、直鏈狀、環狀構造，且亦可被取代之碳數1~20的烷基；R¹²與R¹³亦可互相經由鍵結形成環。另外，若於烷基被取代的情況，作為取代基之例係可舉例如：醛基、羧基、醇基、烷氧基、醚基、鹵基、伸烷二醇基、烷硫醚基、胺基、硝基、氰基、硫酸基、磷酸基。

【0114】

此處，為能較不易損及對賦予含水率具貢獻的親水性，R⁹與R¹⁰較佳係各自獨立的氫原子、或者分支狀或直鏈狀之烷基。於烷基的情況，該烷基的碳數較佳係1以上且6以下、更佳係碳數1以

上且 4 以下、特佳係碳數 1 以上且 2 以下。

【0115】

同樣，為能較不易損及對賦予含水率具貢獻的親水性， R^{12} 與 R^{13} 較佳係各自獨立的氫原子、或者分支狀或直鏈狀之烷基，更佳係 R^{12} 與 R^{13} 相互經由鍵結形成環。於烷基的情況，該烷基的碳數較佳係 1 以上且 6 以下、更佳係碳數 1 以上且 4 以下、特佳係碳數 1 以上且 2 以下。當 R^{12} 與 R^{13} 經由鍵結相互形成環時，為能不易損及其構造安定性， R^{12} 與 R^{13} 的碳數合計較佳係 3 以上且 6 以下、更佳係 3 以上且 5 以下、特佳係 3 以上且 4 以下。

【0116】

本發明所使用的矽水凝膠中，重複單元(C)相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，較佳係含有 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內。該重複單元(C)若達 5 質量%以上，便可獲得充分的含水率，且水潤濕性亦不差，又若在 50 質量%以下，則可減輕透氧性降低、欠缺相溶性之均衡導致白濁產生、或因過度膨潤導致凝膠強度變差等情形。下限值較佳係 5 質量%、更佳係 8 質量%、特佳係 10 質量%、最佳係 12 質量%。上限值較佳係 50 質量%、更佳係 45 質量%、特佳係 40 質量%、最佳係 35 質量%。上限值與下限值不論係上述任意之組合均可。

【0117】

可適用為上述重複單元(C)的較佳例，由該重複單元(C)所衍生的單體係可舉例如含有：乙烯醯胺、乙烯醯亞胺、乙烯基內醯胺、親水性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺及其衍生物(衍生物係例如：N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-羥乙基丙烯醯

胺)、親水性苯乙烯系化合物、乙烯醚、碳酸乙烯酯、胺基甲酸乙酯、乙烯脲中之至少任一者的化合物。

【0118】

更具體的較佳單體，係可舉例如：(甲基)丙烯醯胺類、N-乙烯基羧酸醯胺類、環狀 N-乙烯基內醯胺類、環狀 N-乙烯基吡啶類或 N-乙烯基咪唑類。特別就親水性優異而言，較佳係(甲基)丙烯醯胺類。

【0119】

能獲得上述重複單元(C)的單體之較佳具體例，係可舉例如：丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N,N-二異丙基丙烯醯胺、丙烯醯咪啉、雙丙酮丙烯醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯吡咯啉酮、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基-2-己內醯胺、N-乙烯基-3-甲基-2-己內醯胺、N-乙烯基-4-甲基-2-己內醯胺、2-乙基噁唑啉、N-(2-羥丙基)(甲基)丙烯醯胺、N-(2-羥乙基)(甲基)丙烯醯胺、3-((3-丙烯醯胺丙基)二甲胺基)丙烷-1-磺酸酯(AMPDAPS)、3-((3-甲基丙烯醯胺丙基)二甲胺基)丙烷-1-磺酸酯(MAMPDAPS)、3-((3-(丙烯醯氧基)丙基)二甲胺基)丙烷-1-磺酸酯(APDAPS)、3-((3-甲基丙烯醯氧基)丙基)二甲胺基)丙烷-1-磺酸酯(MAPDAPS)、N-乙烯基-2-甲基丙醯胺、N-乙烯基-N,N'-二甲基脲、二甲胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、二甲胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、二甲胺基丙基(甲基)丙烯酸酯、二甲胺基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

【0120】

該等之中，就從可獲得水潤濕性與易滑性均優異之親水聚合物的觀點，更佳係 N-甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-乙烯吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺、N-乙基乙醯胺、N-乙基-N-甲基乙醯胺。該等係可單獨使用、亦可組合使用 2 種以上。

【0121】

另外，上述一般式(II-1)與一般式(II-2)所示之單體，係可單獨使用、亦可組合使用複數種以上。

【0122】

本發明所使用的矽水凝膠，較佳係含有：由上述一般式(I)所示之單體衍生的上述重複單元(A)、由上述一般式(a)所示之單體衍生的上述重複單元(B)、以及由上述一般式(II-1)或一般式(II-2)所示之單體衍生的重複單元(C)的聚合物。此處，各一般式中的各符號之定義係如上述，較佳例亦如上述，且如上述般各重複單元係可單獨使用，亦可組合使用複數種。

【0123】

含有重複單元(A)、(B)及(C)的聚合物，較佳係相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，於 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(A)，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，於 20 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(B)，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，於 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有重複單元(C)。但，當然重複單元(A)、(B)及(C)的合計，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量不會超過 100 質量%。又，該聚合物中，重複單元(A)、(B)及(C)的合計，相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，較佳係超過 50 質量%、更佳係 70 質量%以上、

特佳係 85 質量%以上。

【0124】

本發明所使用的矽水凝膠亦可含有由具 2 個以上聚合性基的多官能基單體(交聯單體)所衍生之重複單元。於此情況，本發明所使用的矽水凝膠成為耐溶劑性。具 2 個以上聚合性基的多官能基單體之較佳例，係可舉例如：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、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-雙(3-(甲基)丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二矽氧烷、1,3-雙(3-(甲基)丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四(三甲基矽烷氧基)二矽氧烷、信越化學工業股份有限公司製 X-22-164A、JNC 股份有限公司製「Silaplane」(註冊商標)FM7711 等二末端具有(甲基)丙烯醯氧基的聚二甲基矽氧烷；甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等雙官能基或多官能基(甲基)丙烯酸酯；以及 N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺、N,N'-伸乙基雙丙烯醯胺、N,N'-伸丙基雙丙烯醯胺等雙丙烯醯胺等等。

【0125】

該等之中，就從容易獲得低拉伸彈性模數矽水凝膠的觀點，更佳係雙官能基(甲基)丙烯酸酯，就從提高所獲得之矽水凝膠之形狀回復性的觀點，特佳係 1,3-雙(3-(甲基)丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二矽氧烷、1,3-雙(3-(甲基)丙烯醯氧基丙基)-1,1,3,3-四(三甲基矽烷氧基)二矽氧烷；信越化學工業股份有限公司製 X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、JNC 股份有限公司製「Silaplane」(註冊商標)FM7711、FM7721 等二末端具(甲基)丙烯醯氧基的聚二甲基矽氧

烷等聚矽氧系二(甲基)丙烯酸酯。

【0126】

由具 2 個以上聚合性基的多官能基單體所衍生之重複單元量，若在 25 質量%以下，則矽水凝膠過硬的可能性低，又若達 0.1 質量%以上，便可防止矽水凝膠不易維持形狀之情形發生，故較佳係矽水凝膠質量的 0.1~25 質量%、更佳係 0.5~20 質量%、特佳係 0.8~12 質量%。下限值較佳係 0.1 質量%、更佳係 0.5 質量%、特佳係 1 質量%、最佳係 5 質量%。上限值較佳係 25 質量%、更佳係 20 質量%、特佳係 15 質量%、最佳係 12 質量%。下限值與上限值不論係上述任意之組合均可。

【0127】

本發明所使用之矽水凝膠，較佳係由上述一般式(I)所示單體衍生之重複單元(A)及上述由含醯胺構造單體所衍生之重複單元(C)中至少任一者，形成同元聚合物時的玻璃轉移溫度在 20℃ 以下。

【0128】

若形成同元聚合物時的玻璃轉移溫度在室溫以下，則可抑低乾燥時的拉伸彈性模數，故較佳。上述重複單元(A)大多係形成同元聚合物時的玻璃轉移溫度在室溫以下，故頗適於使用，而若上述重複單元(C)亦同樣地當形成同元聚合物時之玻璃轉移溫度在室溫以下便更佳，但只要上述重複單元(A)與上述重複單元(C)中之至少任一者具有該性質即可。

【0129】

形成同元聚合物時的玻璃轉移溫度係使用對象單體，利用任意手法合成同元聚合物，再使用微分掃描熱量計(DSC)便可測定。

【0130】

本發明所使用的矽水凝膠，係可單獨成形為所需形狀後才使用，但亦可經摻合其他材料後才施行成形。又，亦可在成形品表面上施行塗佈。

【0131】

當將本發明所使用之矽水凝膠施行成形，使用為眼用鏡片的情況，該聚合方法與成形方法係可為如下述之標準方法。例如：首先將矽水凝膠成形為圓棒、板狀，然後利用切削加工、車床加工等精整為所需形狀的方法；以及模具聚合法、旋轉澆鑄法等。

【0132】

其中一例，針對利用模具聚合法，從本發明所使用之矽水凝膠製作眼用鏡片的情況說明如下。

【0133】

將單體組成物注入具鏡片形狀的 2 片模具間之空隙中。其次，施行光聚合或熱聚合而塑造成鏡片形狀。模具係由樹脂、玻璃、陶瓷、金屬等製成，但光聚合的情況，便使用會透過光聚合波長的素材，通常係使用樹脂或玻璃。製造矽水凝膠的情況，利用 2 片相對向的模具形成空隙，再於該空隙中注入單體組成物。接著，已在空隙中填充單體組成物的模具，施行紫外線、可見光線或該等組合等光化線的照射，或放入烤箱、液槽中施行加熱，進行單體聚合。可採取：在光聚合後施行加熱聚合，或者相反的在加熱聚合後才施行光聚合等，或者併用二者的方法。於光聚合的情況，一般例如將含有來自水銀燈、螢光燈等光源的高能階光，施行短時間(通常係 1 小時以下)照射。於施行熱聚合的情況，從室溫附近徐緩升溫，歷

時數小時至數十小時提高至 60℃~200℃ 高溫的條件，可保持聚合物之光學均勻性、品質，且能提高重現性，故屬較佳條件。

【0134】

聚合溶劑係可使用有機系、無機系等各種溶劑。可舉例如：水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、第三丁醇、第三戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇、四氫沈香醇(tetrahydrolinalool)等各種醇系溶劑；苯、甲苯、二甲苯等各種芳香族烴系溶劑；己烷、庚烷、辛烷、癸烷、石油醚、煤油、石油英(ligroin)、石蠟等各種脂肪族烴系溶劑；丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮等各種酮系溶劑；醋酸乙酯、醋酸丁酯、苯甲酸甲酯、酞酸二辛酯、二醋酸乙二醇酯等各種酯系溶劑；二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二烷醚、二乙二醇二烷醚、三乙二醇二烷醚、四乙二醇二烷醚、聚乙二醇二烷醚、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚合體、聚乙二醇-聚丙二醇無規共聚合體等各種二醇醚系溶劑，該等係可單獨使用、或混合使用。該等之中，就從不易抑制自由基聚合的觀點，較佳係水、第三丁醇、第三戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇，更佳係水。

【0135】

當利用聚合獲得本發明所使用之矽水凝膠時，為促進聚合亦可添加聚合起始劑。較佳的起始劑係可舉例如：過氧化物、偶氮化合物等熱聚合起始劑；光聚合起始劑(UV 光、可見光或組合的情況)或該等的混合物。施行熱聚合時，針對所需之反應溫度，選擇使用具最佳分解特性的熱聚合起始劑。一般較佳係 10 小時且半衰期溫度為 40℃ 以上且 120℃ 以下的偶氮系起始劑或過氧化物系起始劑。光聚合起始劑係可舉例如：羰化合物、過氧化物、偶氮化合物、硫

化合物、鹵化合物、金屬鹽等。

【0136】

光起始劑的更具體例，係可舉例如：芳香族 α -羥酮、烷氧基氧基苯偶姻(alkoxyoxybenzoin)、苯乙酮、醯基氧化膦、雙醯基氧化膦、及三級胺+二酮、該等的混合物等。光起始劑之更具體之例，係可舉例如：1-羥環己基苯酮、2-羥-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(DMBAPO)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(「IRGACURE」(註冊商標)819)、2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化膦及 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、苯偶姻甲醚、以及苅醯與 4-(N,N-二甲胺基)苯甲酸乙酯的組合。

【0137】

市售可見光起始劑系統係可舉例如：「IRGACURE」(註冊商標)819、「IRGACURE」(註冊商標)1700、「IRGACURE」(註冊商標)1800、「IRGACURE」(註冊商標)1850(以上均係 BASF 製)；及 Lucirin TPO 起始劑(BASF 製)。市售 UV 光起始劑係可舉例如：「DAROCUR」(註冊商標)1173 及「DAROCUR」(註冊商標)2959(BASF 製)。該等聚合起始劑係可單獨使用、亦可混合使用，相對於總單體成分之合計質量，使用量係在 0.1 質量%以上且 1 質量%以下之範圍內。

【0138】

本發明之隱形眼鏡形成時所使用的反應混合物中，亦可存在的其他成分係可舉例如含有若暴露於光之各種波長、離型劑、反應性染色劑、顏料、該等的組合等之下，便會可逆地變色或反射光的染

料或化合物之紫外線吸收化合物、醫藥化合物、營養輔助化合物、抗菌性化合物、共聚合性及非聚合性染料。

【0139】

本發明所使用的矽水凝膠係可利用各種方法改質。具體的改質方法係可舉例如：電磁波(包含光)照射、電漿照射、蒸鍍、濺鍍等化學氣相沉積處理；加熱、模具轉印塗佈、鹼處理、酸處理及利用其他適合之表面處理劑施行處理，又亦可組合該等使用。

【0140】

鹼處理或酸處理之例係可例如：使成形品接觸到鹼性或酸性溶液的方法、使成形品接觸到鹼性或酸性氣體的方法。更具體的方法係可舉例如：將成形品浸漬於鹼性或酸性溶液中的方法；朝成形品噴霧出鹼性或酸性溶液、或者鹼性或酸性氣體的方法；利用刮刀、毛刷等在成形品上塗佈鹼性或酸性溶液的方法；成形品上旋塗鹼性或酸性溶液的方法；浸塗法等。能最簡便獲得較大改質效果的方法，係將成形品浸漬於鹼性或酸性溶液中的方法。

【0141】

將矽水凝膠浸漬於鹼性或酸性溶液中之時的溫度並無特別的限定，通常溫度係在 -50°C 以上且 300°C 以下之範圍內。若考慮其作業性，更佳係 -10°C 以上且 150°C 以下之溫度範圍、特佳係 -5°C 以上且 60°C 以下之範圍、最佳係 0°C 以上且 40°C 以下之範圍。

【0142】

矽水凝膠在鹼性或酸性溶液中浸漬的最佳時間，雖會隨溫度而有變化，但為防止因接觸時間之長期化導致作業性與生產性惡化、或出現透氧性降低、機械特性降低等不良影響，一般較佳係 100 小

時以內、更佳係 24 小時以內、特佳係 12 小時以內。

【0143】

鹼係可使用例如：鹼金屬氫氧化物、鹼土族金屬氫氧化物、各種碳酸鹽、各種硼酸鹽、各種磷酸鹽、氨、各種銨鹽、各種胺類、以及聚伸乙亞胺與聚乙烯胺等高分子量之鹼等等。該等之中，就從價格低且處理效果大的觀點，較佳係鹼金屬氫氧化物。

【0144】

酸係可使用例如：硫酸、磷酸、鹽酸及硝酸等各種無機酸；醋酸、蟻酸、苯甲酸及酚等各種有機酸；以及聚丙烯酸與聚苯乙烯磺酸等各種高分子量酸。該等之中，就從處理效果大、對其他物性的不良影響能壓抑到最小極限之觀點，最佳係高分子量酸。

【0145】

鹼性或酸性溶液的溶劑係可為無機系、有機系溶劑中之任一種。可例如：水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、甘油及其他醇類；苯、甲苯、二甲苯及其他芳香族烴；己烷、庚烷、辛烷、癸烷、石油醚、煤油、石油英、石蠟及其他脂肪族烴；丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮及其他酮類；醋酸乙酯、醋酸丁酯、苯甲酸甲酯、酞酸二辛酯及其他酯類；二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二烷醚、二乙二醇二烷醚、三乙二醇二烷醚、四乙二醇二烷醚、聚乙二醇二烷醚及其他醚類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基咪唑啉二酮、六甲基磷酸三醯胺、二甲亞碲及其他非質子性極性溶劑；二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、其他鹵系溶劑；以及氟龍系溶劑。該等之中，就從經濟性、處置簡便度及化

學安定性等觀點，最佳係水。溶劑係可為 2 種以上的混合物。

【0146】

本發明中，所使用的鹼性或酸性溶液亦可含有鹼性或酸性物質、及溶劑以外的成分。

【0147】

矽水凝膠係經鹼處理或酸處理後，利用洗淨便可除去鹼性或酸性物質。洗淨溶劑係可為無機系、有機系溶劑中之任一者。可例如：水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、甘油及其他醇類；苯、甲苯、二甲苯及其他芳香族烴；己烷、庚烷、辛烷、癸烷、石油醚、煤油、石油英、石蠟及其他脂肪族烴；丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮及其他酮類；醋酸乙酯、醋酸丁酯、苯甲酸甲酯、酞酸二辛酯及其他酯類；二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二烷醚、二乙二醇二烷醚、三乙二醇二烷醚、四乙二醇二烷醚、聚乙二醇二烷醚及他醚類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基咪唑啉二酮、六甲基磷酸三醯胺、二甲亞砷及其他非質子性極性溶劑；二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、其他鹵系溶劑；以及氟氯碳化物系溶劑。

【0148】

洗淨溶劑係可為 2 種以上的混合物。洗淨溶劑亦可含有溶劑以外的成分，例如無機鹽類、界面活性劑及洗淨劑。

【0149】

如上述改質處理，係可對矽水凝膠之整體實施，亦可僅對例如表面實施等僅對部分之矽水凝膠實施。僅對表面施行改質處理的情

況，可在矽水凝膠整體的物性不會有較大改變之狀態下，僅提升表面潤濕性。

【0150】

本發明所使用之矽水凝膠的透明性，當目視觀察時較佳係 5 或 4、更佳係 5。判定方法記載於下述實施例中。因為醫療器材與人體之接觸部位的檢視容易，因而具有如本發明般透明性的素材頗適用於創傷覆蓋材。又，就提高流路檢視性的觀點，較佳為具有透明性，例如用於：輸液管、氣體輸送管、支架、護套、壓脈帶、聯管接頭、採樣口、排液袋、血液迴路等。特別於眼用鏡片的情況，較佳為具有不致使視界起霧的透明性。

【0151】

本發明所使用之矽水凝膠的易滑性，係當指觸官能評價時較佳為 5 或 4、更佳為 5。判定方法記載於下述實施例中。

【0152】

本發明所使用之矽水凝膠的動態接觸角，係於用途為眼用鏡片的情況下，前進接觸角之值較佳係 70° 以下、更佳係 60° 以下、特佳係 50° 以下。另外，前進接觸角的下限並無特別的限定，現實的下限值係 20° 左右。

【0153】

本發明所謂「硼酸緩衝液」係日本專利特表 2004-517163 號公報的實施例 1 所記載之「鹽溶液」。具體係將氯化鈉 8.48g、硼酸 9.26g、硼酸鈉(四硼酸鈉十水合物)1.0g 及伸乙二胺四醋酸 0.10g 溶解於純水中，並設為 1000mL 的水溶液。

[實施例]

【0154】

利用實施例針對本發明進行具體說明。在進行各例敘述之前，先針對各種特性的測定方法或評價方法進行說明。

【0155】**(1)直徑**

隱形眼鏡樣品在培養皿中浸漬於一定量之硼酸緩衝液狀態下，利用尺規測量使用 Nikon 公司製萬能投影機 V-10A 投射的放大影像(10 倍)直徑，並將 1/10 的值記錄為鏡片直徑。

【0156】**(2)透明性**

目視觀察利用硼酸緩衝液造成濕潤狀態的樣品透明性，依下述基準進行 5 階段評價。5：不渾濁呈透明。4：些微白濁。3：稍有白濁呈半透明。2：白濁完全無透明性。1：完全變白。

【0157】**(3)水潤濕性**

隱形眼鏡樣品在室溫(25℃)下，於燒杯中的硼酸緩衝液裡浸漬 24 小時以上。將已裝入測試片與硼酸緩衝液的燒杯施行超音波洗淨(1 分鐘)。測試片從硼酸緩衝液中拉起，目視觀察在空中保持呈直徑方向朝垂直狀態的表面樣子，並測定表面液膜的保持時間。

【0158】**(4)含水率**

測定隱形眼鏡樣品含水時的質量(W1)及乾燥時的質量(W2)，並從下式計算出含水率。

$$\text{含水率(\%)}=(W1-W2)/W1\times 100$$

【0159】**(5)含水時的拉伸斷裂點伸長率與拉伸彈性模數**

從含水狀態的隱形眼鏡樣品，切取最窄部分之寬 5mm 的陣列式樣品，使用 ABC 數位式量錶(ID-C112、三豐股份有限公司製)測定厚度，其次利用張力機(東洋 Baldwin 公司製 RTM-100、夾頭速度 100mm/分)，測定拉伸彈性模數與斷裂點伸長率。

【0160】**(6)零應力時間**

從含水狀態之隱形眼鏡樣品的中央附近切取寬 5mm、長 1.5cm 的細長狀樣品，使用 SUN SCIENTIFIC(股)製流變儀 CR-500DX 進行測定。使用最大荷重 2kg 的測力器，將寬 5mm、厚 0.05mm 以上且 0.2mm 以下之範圍內的樣品，在抓持支點間距離 5mm 的狀態(狀態 A)，依 100mm/分的速度抓持至支點間距離成為 10mm 狀態，經拉伸後再依同速度返回支點間距離 5mm 作為一次操作，依 20 毫秒間隔進行上述操作取得測定值且連續重複 3 次操作，測定從第 2 次返回至支點間距離 5mm 途中應力成為零之時點起，至第 3 次拉伸開始後應力變成不為零的時點間之時間長度。在狀態 A 下，儘可能依測試片不會鬆弛之狀態，且應力成為零的方式抓持測試片。

【0161】

應力可視為零的值範圍係測定值在-0.05gf 以上且 0.05gf 以下的範圍內。

【0162】**(7)易滑性**

隱形眼鏡樣品係於室溫下浸漬於微量瓶中的磷酸緩衝液裡並

進行蒸氣殺菌。樣品從磷酸緩衝液中拉起，針對利用食指擦拭 5 次時的感應評價，依下述 5 階段施行評價。

5：具非常優異之易滑性。

4：具 5 與 3 之中間程度的易滑性。

3：具中度的易滑性。

2：幾乎沒有易滑性(3 與 1 的中間程度)。

1：無易滑性。

【0163】

(8)動態接觸角

經蒸氣殺菌後，含水狀態之隱形眼鏡係從包裝溶液中拉起，切取寬 5mm 之細長狀樣品，測定鏡片外緣部分的厚度，浸漬於硼酸緩衝液中施行 20 秒鐘之超音波洗淨。所製備之樣品係使用 RHESCA 公司製動態接觸角計 WET-6000，對硼酸緩衝液的動態接觸角之測定，係以前進(樣品浸漬於硼酸緩衝液中的動作)、後退(浸漬於硼酸緩衝液中的樣品完全拉起的動作)作為 1 次，分別比較進行 2 次時的第 2 次動態接觸角(浸漬速度 7mm/分)。

【0164】

(9)乾燥時的拉伸彈性模數

從含水狀態之隱形眼鏡樣品切取最窄部分之寬 5mm 之陣列式樣品，利用真空乾燥機依 40℃ 施行 16 小時以上之乾燥，而準備乾燥狀態之樣品，利用游標卡尺測定最窄部分之寬度。又，使用 ABC 數位式量錶(ID-C112、三豐股份有限公司製)測定厚度，接著利用張力機(東洋 Baldwin 公司製 RTM-100、夾頭速度 100mm/分)測定拉伸彈性模數。

【0165】**(10)透氧性**

藉由在玻璃板間進行聚合，而製備下述實施例 2 之 3 片不同組成、厚度的片狀矽水凝膠(厚度 0.26mm、0.52mm、0.77mm)。該片狀試料加工為約 15mm ϕ ，在生理食鹽水中浸漬 1 小時以上。使用薄膜透氧率計 K-316(筑波理科精機製)，將經加工之試料裝設於夾具上，放入經氮氣發泡的生理食鹽水中。施加一定電壓，進行平衡化直到電流值穩定為止。待電流值穩定後，將發泡氣體由氮氣切換為氧氣。此時，記錄由穿透過試料的氧利用電極反應所生成的電流。測定溫度係在 35.0°C $\pm$ 0.5°C 範圍內實施。所獲得的值參考 ISO 規格(ISO 18369-4:2006)及文獻(Efron N 等、Optom. Vis. Sci. 2007; 84(4)328-337)，計算出透氧係數，並設為透氧率性指標。

【0166】**(11)抗脂質附著性**

在 500mL 燒杯中放入攪拌子(36mm)，添加棕櫚酸甲酯 1.5g 與純水 500g。將水浴溫度設為 37°C，並將前述燒杯放置於水浴中央，利用磁攪拌器進行 1 小時攪拌。旋轉速度設為 600rpm。球冠形狀(緣部直徑約 14mm、厚度約 0.1mm)樣品各 1 片放入籃子中，丟入前述燒杯內，在此狀態下進行攪拌。經 1 小時後，停止攪拌，利用 40°C 自來水與家庭用液體洗劑(LION 股份有限公司製「Mama Lemon」(註冊商標))搓洗籃子內的樣品。經洗淨後的樣品放入已裝入蒸餾水的 12 孔塑膠盤中，在冰箱中靜置整晚。目視觀察樣品的白濁，依照下述基準判定棕櫚酸甲酯對樣品的附著量。

5：無白濁而呈現透明。

4：出現些微白濁部分。

3：出現相當程度的白濁部分。

2：大部分出現白濁。

1：整體呈白濁。

【0167】

實施例所使用單體等的簡稱，如下述：

MEA：丙烯酸-2-甲氧基乙酯

bm200：日油股份有限公司製「BLEMMER」(註冊商標)PME-200(甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、聚乙二醇部位重複數約 4)

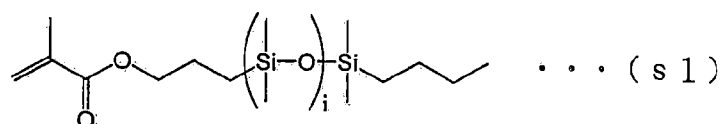
bm400：日油股份有限公司製「BLEMMER」(註冊商標)PME-400(甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、聚乙二醇部位重複數約 9)

TRIS：東京化成工業股份有限公司製甲基丙烯酸-3-[三(三甲基矽烷氧基)矽烷基]丙酯

mPDMS：下式(s1)所示之單官能基直鏈聚矽氧單體(平均分子量 1000、Gelest 公司製 MCR-M11)

【0168】

[化 12]



【0169】

DMAA：東京化成工業股份有限公司製 N,N-二甲基丙烯醯胺

164AS：雙官能基性聚矽氧單體、信越化學工業股份有限公司

製 X-22-164AS(α, ω -二(3-甲基丙烯氧基-丙基)-聚二甲基矽氧烷)、
官能基當量 450

164A：雙官能基性聚矽氧單體、信越化學工業股份有限公司製
X-22-164A(α, ω -二(3-甲基丙烯氧基-丙基)-聚二甲基矽氧烷)、官能
基當量 860

164B：雙官能基性聚矽氧單體、信越化學工業股份有限公司製
X-22-164B(α, ω -二(3-甲基丙烯氧基-丙基)-聚二甲基矽氧烷)、官能
基當量 1600

164C：雙官能基性聚矽氧單體、信越化學工業股份有限公司製
X-22-164C(α, ω -二(3-甲基丙烯氧基-丙基)-聚二甲基矽氧烷)、官能
基當量 2400

3G：新中村化學工業股份有限公司製 三乙二醇二甲基丙烯酸
酯

NVP：東京化成工業股份有限公司製 N-乙烯吡咯啉酮

FM0711：單官能基直鏈聚矽氧單體、JNC 股份有限公司製
「Silaplane」(註冊商標)(聚二甲基矽氧烷單甲基丙烯酸酯)、平均分
子量 1000

FM7721：雙官能基性聚矽氧單體、JNC 股份有限公司製
「Silaplane」(註冊商標)(α, ω -二(3-甲基丙烯氧基-丙基)-聚二甲基
矽氧烷)、平均分子量 5000

NB：東京化成工業股份有限公司製紫外線吸收劑 2-(2'-羥-5'-
甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑

RB：Arran Chemical Co. LTD 製 著色劑 Reactive Blue246(1,4-
雙[4-(2-甲基丙烯氧基乙基)苯胺基]蒽醌)

IC：汽巴精化製 光起始劑「IRGACURE」(註冊商標)

819(苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦)

TAA：東京化成工業股份有限公司製 第三戊醇

RO 水：經逆浸透膜過濾獲得的純水

【0170】

[實施例 1]

將 MEA：22 質量%、mPDMS：43 質量%、DMAA：25 質量%、164B：10 質量%、NB：0.5 質量%、RB：0.02 質量%、IC：0.2 質量%以及 TAA：40 質量%充分混合，利用薄膜過濾器(0.45 μ m)過濾該混合物除去不溶份，獲得單體組成物。此處將經聚合後形成矽水凝膠的 MEA、mPDMS、DMA、164B 總和設為 100 質量%進行計算。將該單體組成物注入透明樹脂(基弧側聚丙烯、前弧側環狀聚烯烴)製的隱形眼鏡用模具中，於氮環境下使用螢光燈(東芝、FL-6D、日光色、6W、4 支)施行光照射(1.01mW/cm²、20 分鐘)而進行聚合。經聚合後，將每個模具分別浸漬於異丙醇：水=1：1 溶液中，於 60℃下加溫 1 小時，再從模具中剝離隱形眼鏡形狀之成形體。所獲得之成形體在異丙醇：水=3：7(混合前的容量比)溶液中，於室溫下浸漬 30 分鐘後，再浸漬於乾淨 RO 水中並靜置整晚並保管。從 RO 水中取出成形體，在室溫下，於 1 質量%之聚丙烯酸水溶液(重量平均分子量 250kD)中浸漬 10 分鐘後，利用 RO 水充分洗淨。然後浸漬於硼酸緩衝液中，施行蒸氣殺菌而製得隱形眼鏡樣品。使用所獲得之隱形眼鏡樣品施行各種測定，結果整理如表 2。

【0171】

[實施例 2~6]

依照與實施例 1 同樣，如表 1 所示般變更單體的混合比並製作鏡片，且進行評價。各種測定結果係整理如表 2。

【0172】

表 2 所示係隱形眼鏡所要求之各項物性的測定結果。實施例 1~6 均顯示能使用為隱形眼鏡的充分結果。

【0173】

[比較例 1]

參考專利文獻 1，將由：MEA：74.1 質量％、TRIS：24.7 質量％、3G：1 質量％、IC：0.2 質量％、及 TAA：45 質量％所構成之單體組成物進行聚合。然而，僅能獲得白化、嚴重捲曲且黏膩性強的聚合物塊，無法利用為隱形眼鏡。

【0174】

[表 1]

		比較例 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
單體組成物 [質量％]	MEA	74.1	22	22			22	22
	bm200				22			
	bm400					22		
	TRIS	24.7						
	mPDMS		43	43	53	48		43
	FM0711						43	
	DMAA		25	25	15	20	25	
	NVP							25
	164A					4		
	164B		10		10	6		10
	164C			10				
	FM7721						10	
	3G	1						
	NB		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	RB		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	IC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	TAA	45	40	40	40	40	40	40
乾燥時之矽原子含有率[%]		6.6	16.6	16.7	19.7	18.1	17.1	16.6

【0175】

[表 2]

		比較例1	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6
含水時	直徑(mm)	N/A ^a	14.6	14.8	14.3	14.7	14.8	14.7
	透明性	1	4	4	4	5	4	4
	水潤濕性(秒)	0	60< ^β	60< ^β	60< ^β	48.6	60< ^β	60< ^β
	含水率(%)	26.9	31.7	35.0	30.1	35.9	33.3	32.1
	拉伸伸長率(%)	N/A ^a	464	537	217	291	509	369
	彈性模數(MPa)	N/A ^a	0.57	0.43	0.53	0.61	0.48	0.45
	零應力時間(秒)	N/A ^a	<1 ^γ	<1 ^γ	<1 ^γ	<1 ^γ	<1 ^γ	<1 ^γ
	易滑性	N/A ^a	5	5	5	5	5	5
	動態接觸角前進(°)	N/A ^a	33.2	34.7	34.1	33.3	34.3	34.8
	動態接觸角後退(°)	N/A ^a	32.0	32.0	31.8	27.6	32.1	31.2

【0176】

[實施例 8~13]

將表 3 所記載之成分充分混合，利用薄膜過濾器(0.45μm)過濾該混合物並除去不溶份，獲得單體組成物。將該單體組成物注入樹脂(聚丙烯)製隱形眼鏡用模具中，於空氣環境下，利用中心波長 405nm 的 LED 燈，依 0.8mW/cm² 從上下照射 1 小時而進行聚合。經聚合後，將每個模具分別浸漬於異丙醇：水=7：3(混合前的容量比)中，於 70℃ 下加溫 1 小時，再從模具中剝離隱形眼鏡形狀之成形體。所獲得之成形體在異丙醇：水=7：3(混合前的容量比)溶液中，於 70℃ 下浸漬 3 小時後，再浸漬於乾淨之 RO 水中並靜置保管整晚。從 RO 水中取出成形體，在室溫下，於 1 質量%聚丙烯酸水溶液(重量平均分子量 250kD)中浸漬 10 分鐘後，利用 RO 水充分洗淨。然後浸漬於硼酸緩衝液中，施行蒸氣殺菌而製得隱形眼鏡樣品。使用所獲得之隱形眼鏡樣品進行各種測定，結果整理如表 4。

【0177】

[表 3]

		實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14
單 體 組 成 物 [質 量 %]	MEA	22	22	22	22	22	22	22
	mPDMS					40	43	23
	FM0711	40	40	40	40			
	DMAA	25	25	25	25	25	25	45
	164AS	10	8	6	4	10		
	164A						10	10
	NB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1
	RB	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.1
	IC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2
乾燥時矽原子含有率[%]	TAA	40	40	40	40	40	40	40
		15.8	15.5	15.3	15.0	15.5	16.4	10.3

【0178】

[實施例 14]

除使用螢光燈(東芝、FL-6D、日光色、6W、4 支)施行光照射(1.01mW/cm²、20 分鐘)而進行聚合之外，其餘均依照與實施例 8~13 同樣地製作隱形眼鏡，施行各種測定的結果如表 4。

【0179】

[實施例 7、實施例 15~21 及比較例 2~4(與市售物進行比較)]

針對下述 3 種市售物以及實施例 1 與實施例 8~14 的鏡片於表 4 所示之物性進行比較(但，表 4 中，透氧性的「DAILIES TOTAL 1」(註冊商標)及「MY DAY」(註冊商標)值，係由廠商公布值計算。)。

【0180】

- Oasys：嬌生公司製「ACUVUE OASYS」(註冊商標)
- Total one：Alcon 公司製「DAILIES TOTAL 1」(註冊商標)
- MyDay：CooperVision 公司製「MY DAY」(註冊商標)

【0181】

此處，在表 4 中，將使用實施例 1 之鏡片的物性評價結果記為

實施例 7，將使用實施例 8~14 之鏡片的物性評價結果分別記為實施例 15~21，將使用 Oasys 者記為比較例 2，將使用 Total one 者記為比較例 3，將使用 MyDay 者記為比較例 4。

【0182】

[表 4]

		含水時						乾燥時		乾燥彈性模數比
		透明性	水潤濕性 (秒)	含水率 (%)	拉伸斷裂點伸長率(%)	拉伸彈性模數 (MPa)	透氧係數 (*)	拉伸彈性模數 (MPa)		
比較例2	Oasys	3	12.8	36.2	367	0.8	83	15	18.8	
比較例3	Total one	4	60< ^β	30.5	255	0.7	105	9.1	12.8	
比較例4	MyDay	4	60< ^β	55.0	388	0.5	60	16	29.6	
實施例7	實施例1之鏡片	4	60< ^β	31.7	464	0.6	80	1.3	2.2	
實施例15	實施例8之鏡片	4	60< ^β	34.6	—	1.1	—	1.8	1.5	
實施例16	實施例9之鏡片	4	60< ^β	32.7	—	0.9	—	1.7	1.9	
實施例17	實施例10之鏡片	4	60< ^β	30.8	—	0.9	—	1.7	1.9	
實施例18	實施例11之鏡片	4	60< ^β	33.0	—	0.6	—	1.7	3.0	
實施例19	實施例12之鏡片	4	60< ^β	32.4	—	0.8	—	1.5	1.8	
實施例20	實施例13之鏡片	4	60< ^β	33.6	—	0.8	—	0.8	1.0	
實施例21	實施例14之鏡片	4	60< ^β	40.3	—	0.6	—	2.4	4.2	

【0183】

市售物呈現乾燥時拉伸彈性模數達 9MPa 以上之非常硬之狀態的數值，對此，本發明之實施例 1 與實施例 8~14 的鏡片，即便乾燥時仍僅為 0.8~2.4Mpa 左右，可確認到含水時仍柔軟。

【0184】

由以上結果，本發明所使用矽水凝膠鏡片，在含水狀態下具有適當之拉伸彈性模數，且透氧性、透明性及形狀回復性均優異，可均衡佳地滿足該等物性，且含水時與乾燥時均具有充分低的拉伸彈性模數，可謂屬於抑制因乾燥衍生之眼球刺激情形的矽水凝膠。

【0185】

表中所使用之代號意義係如下。

α ：「N/A」係表示無法測定

β ：「60<」係表示具有 60 秒以上的優異水潤濕性。

γ ：「<1」係表示具有 0.1 秒以上且 1 秒以下的優異形狀回復性。

又，透氧係數的單位(*)係如下： $\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{秒})\text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$

【0186】

[實施例 22]

在實施例 1 中，取代透明樹脂製隱形眼鏡用模具，改為使用在 2 片 10cm 四方、厚 3mm 的透明玻璃板之間，夾入厚 200 μm 間隔物者。間隔物係使用將 10cm $\times$ 10cm $\times$ 厚 100 μm 的「PARAFILM」(註冊商標、LMS 股份有限公司)中央處挖空(6cm $\times$ 6cm 之正方形)，並重疊 2 片。除取代透明樹脂製隱形眼鏡用模具，改為在由該玻璃板與間隔物所形成之空隙中填充單體組成物，除此之外其餘均依照與實

施例 1 同樣，獲得薄膜狀成形體。於所獲得之薄膜狀成形體中心附近切取 3cm×3cm。將其貼附於皮膚上，充分感受到柔軟觸感，即便乾燥仍不會變硬，因而感觸佳。判斷頗適用為創傷覆蓋材。

【0187】

[實施例 23]

參考日本專利特表平 6-510687 號公報，製作直徑 2mm、中心厚度 20 μ m、周邊厚度 20 μ m、基本曲率半徑 7.6mm、光學度數+2.5D 的角膜嵌體(corneal inlay)。除在實施例 1 中，取代透明樹脂製隱形眼鏡用模具，改為使用透明樹脂製角膜嵌體用模具，其此以外的順序均與實施例 1 同樣，獲得角膜嵌體。判斷頗適用為角膜嵌體。

(產業上之可利用性)

【0188】

本發明之用途係可舉例如：眼用鏡片、內視鏡、導管、輸液管、氣體輸送管、支架、護套、壓脈帶、聯管接頭、採樣口、排液袋、血液迴路、創傷覆蓋材及各種藥劑載體，尤其更適用為隱形眼鏡、眼內鏡片、人工角膜、角膜嵌體及角膜覆蓋物，更佳係隱形眼鏡。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種醫療器材，係具有滿足下述條件的矽水凝膠：

(1)含水時的含水率係在 10 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內；

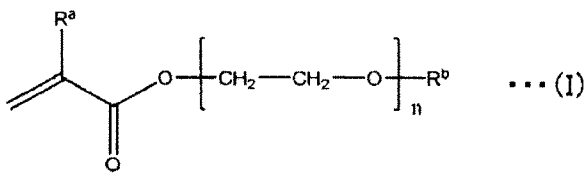
(2)乾燥時在總質量中所占的矽原子含有率，係在 8 質量%以上且 30 質量%以下之範圍內；

(3)乾燥時的拉伸彈性模數係在 0.1MPa 以上且 3.5MPa 以下之範圍內；

上述矽水凝膠係含有下述重複單元(A)~(C)的聚合物：

重複單元(A)係由一般式(I)所示單體衍生：

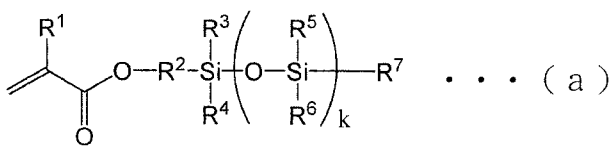
[化 2]



一般式(I)中， R^a 係表示氫或甲基； R^b 係表示碳數 1~15 之範圍內之烷基； n 係表示 1 至 40 範圍內的整數；

重複單元(B)係由一般式(a)所示單體衍生：

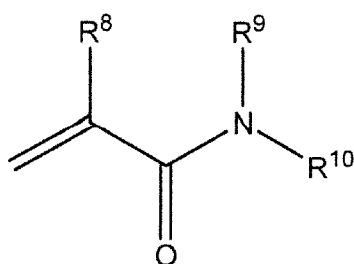
[化 3]



一般式(a)中， R^1 係表示氫原子或甲基； R^2 係表示丙烯基； R^3 ~ R^6 係表示各自獨立的碳數 1~4 之烷基； R^7 係表示亦可被取代之碳數 1~6 之烷基； k 係表示亦可具有分佈的 1~200 之整數；

重複單元(C)係由一般式(II-1)：

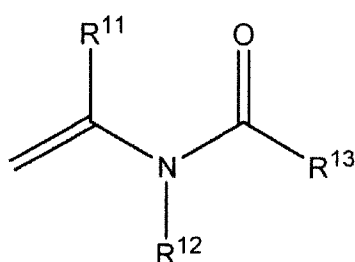
[化 4]



(II-1)

或一般式(II-2)所示單體衍生：

[化 5]



(II-2)

一般式(II-1)及一般式(II-2)中， R^8 與 R^{11} 係表示各自獨立的氫原子或甲基； R^9 與 R^{10} 、以及 R^{12} 與 R^{13} 係表示氫原子、或者亦可含有分支狀或直鏈狀或環狀之構造、亦可被取代的碳數 1~20 之烷基； R^{12} 與 R^{13} 亦可經由鍵結互相形成環；

相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(A)；相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 20 質量%以上且 70 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(B)；相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量，依 5 質量%以上且 50 質量%以下之範圍內含有上述重複單元(C)；其中，重複單元(A)、(B)及(C)的合計，係相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量為不超過 100 質量%。

2. 如請求項 1 之醫療器材，其中，上述拉伸彈性模數係在 0.1MPa

以上且 1.5MPa 以下之範圍內。

3. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其中，具有下式 1 所示乾燥彈性模數比為 0.1 以上且 10 以下的矽水凝膠；

(式 1)乾燥彈性模數比=上述乾燥時的拉伸彈性模數/含水時的拉伸彈性模數。

4. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其中，上述矽水凝膠含水時的零應力時間(zero-stress time)係 0.1 秒以上且 2 秒以下；

此處所謂「零應力時間」係指在拉伸應力測定時，使用最大荷重 2kg 的測力器，將寬 5mm、厚 0.05mm 以上且 0.2mm 以下範圍內的測試片，從抓持支點間距離 5mm 之狀態起，依 100mm/分的速度拉伸至支點間距離成為 10mm 後，再依同速度回復至支點間距離 5mm 作為一次操作，依 20 毫秒間隔進行上述操作取得測定值且連續重複 3 次，從第 2 次回復至支點間距離 5mm 途中應力成為零之時點起，至第 3 次拉伸開始後應力不為零之時點間的時間長度；而所謂「應力為零」係指測定值在-0.05gf 以上且 0.05gf 以下之範圍內的狀態。

5. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其中，上述矽水凝膠含水時的拉伸斷裂點伸長率係在 200%以上且 1000%以下之範圍內。

6. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其中，上述矽水凝膠含水時的拉伸彈性模數係在 0.1MPa 以上且 1.5MPa 以下之範圍內。

7. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其中，由上述一般式(I)所示單體衍生之重複單元(A)與上述由含醯胺構造單體所衍生之重複單元(C)中至少任一者，設為同元聚合物時的玻璃轉移溫度係 20℃ 以下。

8. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其係眼用鏡片、內視鏡、導管、輸液管、氣體輸送管、支架、護套、壓脈帶、聯管接頭、採樣口、

排液袋、血液迴路、創傷覆蓋材及各種藥劑載體所構成之群組中之任一者。

9. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其係隱形眼鏡。

10. 如請求項 1 或 2 之醫療器材，其中，上述重複單元(A)、(B)及(C)的合計係相對於上述矽水凝膠乾燥時的總質量為超過 50 質量 %。