I472557

(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 I472557 B

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：101135075 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl.： *C08G77/445 (2006.01)* *C08F220/28 (2006.01)*
*C08F220/18 (2006.01)* *C07F7/18 (2006.01)*

(71)申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：劉典謨 LIU, DEAN MO (TW)；黃筠淳 HUANG, YUN CHUN (TW)；許仲育 HSU, CHUNG YU (TW)

(74)代理人：林火泉

(56)參考文獻：

TW 200844172A CN 101065157A

US 2003/0100694A1

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：8 共 24 頁

(54)名稱

可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（２－羥基乙基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸）雙性共聚物及其製備方法

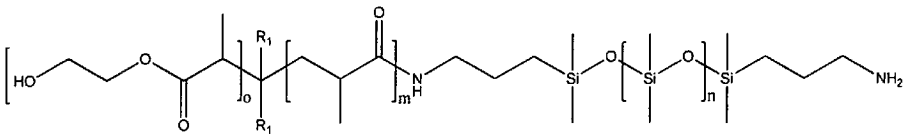
DISSOLUBLE PDMS-MODIFIED PHEMA-MAA AMPHIPHILIC COPOLYMER AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明係揭露一種可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚(2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸)雙性共聚物及其製備方法，其係基於 2-羥基乙基丙烯酸甲酯(HEMA)、甲基丙烯酸(MAA)和末端 3-丙基胺聚二甲基矽氧烷(PDMS)以化學鍵結方式在水溶液中合成。此可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚(2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸)雙性共聚物更可完全溶於醇類溶劑，以利後續之加工需求，並具可調整之親疏水性及良好的生物相容性，故可應用於防沾附或藥物釋放等之應用。

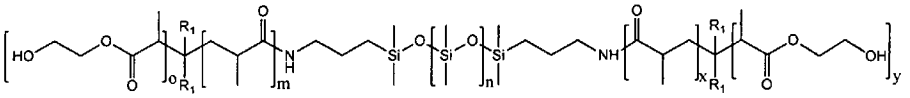
This invention discloses a dissoluble PDMS-modified pHEMA-MAA amphiphilic copolymer and the method of manufacturing the same, that is formed by HEMA, MAA, and poly(dimethylsiloxane), bis (3-aminopropyl) terminated (PDMS) in water solution by means of chemical bonding. The PDMS-modified pHEMA-MAA Amphiphilic Copolymer can be dissolved completely in polar solvents, in particular, alcohols, to facilitate subsequent processing. Its hydrophobic-hydrophilic properties can be adjusted and exhibit excellent biocompatibility, thus it can be utilized in a number of advanced applications included anti-fouling and controlled drugdelivery.

[I]



以及

[II]



其中，$R_1$為 $HOCH_2CH_2OOCCH(CH_3)-CH_2-$ 或 $HOOCCH(CH_3)-CH_2-$ 。

I472557

公告本

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：101135075

※ 申請日：101. 9. 2 5　　※IPC 分類：C08G 77/445 (2006.01) C08F 222/38 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)

## 一、發明名稱：（中文/英文）

可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物及其製備方法 / Dissoluble PDMS-modified pHEMA-MAA Amphiphilic Copolymer And Method of Manufacturing The Same

## 二、中文發明摘要：

本發明係揭露一種可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚(2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物及其製備方法，其係基於 2-羥基乙基丙烯酸甲酯（HEMA）、甲基丙烯酸（MAA）和末端 3-丙基胺聚二甲基矽氧烷（PDMS）以化學鍵結方式在水溶液中合成。此可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物更可完全溶於醇類溶劑，以利後續之加工需求，並具可調整之親疏水性及良好的生物相容性，故可應用於防沾附或藥物釋放等之應用。

## 三、英文發明摘要：

This invention discloses a dissoluble PDMS-modified pHEMA-MAA amphiphilic copolymer and the method of manufacturing the same, that is formed by HEMA, MAA, and poly(dimethylsiloxane), bis (3-aminopropyl) terminated (PDMS) in water solution by means of chemical bonding. The PDMS-modified pHEMA-MAA Amphiphilic Copolymer can be dissolved completely in polar solvents, in particular, alcohols, to facilitate subsequent

processing. Its hydrophobic-hydrophilic properties can be adjusted and exhibit excellent biocompatibility, thus it can be utilized in a number of advanced applications included anti-fouling and controlled drugdelivery.

103 年 12 月 16 日修正替換頁

四、指定代表圖：

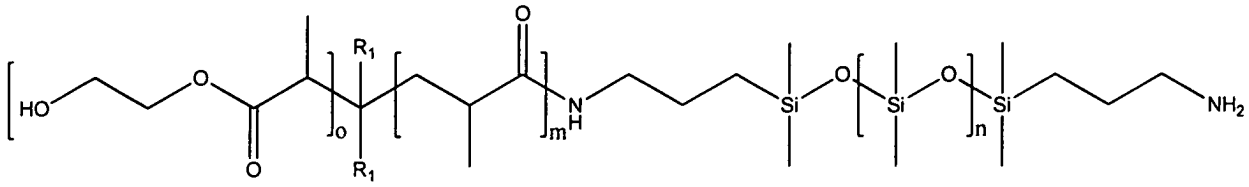
(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

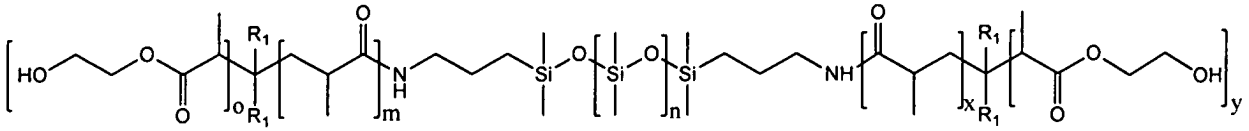
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[I]



以及

[II]



其中，$R_1$為 $HOCH_2CH_2OOCCH(CH_3)-CH_2-$ 或 $HOOCCH(CH_3)-CH_2-$ 。

# 六、發明說明：

## 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種高度可加工性矽氧烷衍生物材料及其製備方法，特別是關於一種可溶性二甲基矽氧烷（PDMS）修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）（pHEMA-MAA）雙性共聚物及其製備方法。

## 【先前技術】

由於矽氧烷材料所具備的機械與物理性質，使其成為近年來工業界新興材料趨勢，然而，對於含矽氧烷高分子共聚親水性單體或表面親水改質而言，在學術界與業界仍有待技術突破。

以現在很普遍的矽水膠軟式隱形眼鏡來說，因配戴舒適與大量增加透氧度而受到廣大的注意，然而矽水膠表面疏水的特性，造成眼睛分泌的蛋白質與脂質的沉積，會造成眼睛的不適與視線模糊，對於延長隱形眼鏡使用時間有不利影響。而目前將矽水膠進行表面親水改質的現有技術，多為藉由矽水膠表面官能基進行化學反應或自由基反應接枝，然而此類方法多侷限於特定矽水膠表面所擁有的官能基，且反應條件較為複雜；另一方面，針對矽氧烷共聚親水單體而言，皆使用含四碳以上醇類作為稀釋劑，然而共聚速率（polymerization rate）與親水單體、稀釋劑比例皆有較嚴格限定，否則易導致相分離，不利製程。

此外，市面上矽水膠以及含矽水膠之共聚高分子材料皆須以紫外光或熱聚合交鍊，經聚合後，既無法再行溶解，同時，此類聚合方式易破壞部分對紫外光敏感或熱敏感之藥物及活性分子。

因此，合成一 PDMS 修飾之共聚高分子，保有 PDMS 應用面上的優點，

且能以簡易溶解且固化定型製程提供多種功能，例如載藥功能，達成延長藥物釋放之效果，有其市場上競爭優勢。基於此理由，本發明遂提出一種可溶性二甲基矽氧烷（PDMS）修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）（pHEMA-MAA）雙性共聚物及其製備方法。

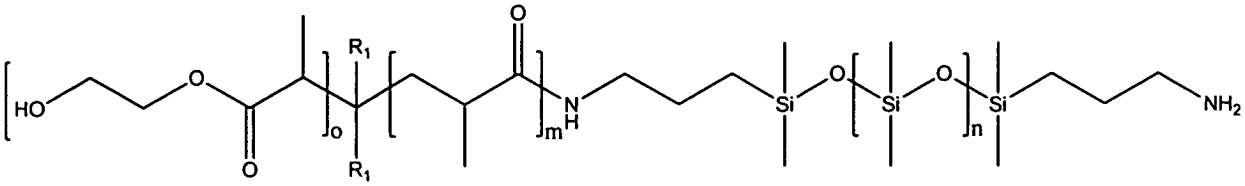
【發明內容】

本發明之主要目的係在提供一種可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚(2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物及其製備方法，其係利用簡易製程，接合親水性 pHEMA-MAA 共聚高分子與二甲基矽氧烷（PDMS），可溶於三碳以下的醇類，相較於傳統矽水膠有更高的親水性質；且本案製備出的雙性共聚物具有表面疏水特質並可溶於極性溶劑中，故具有高度可加工性，可廣泛應用於表面疏水改質的抗沾黏塗料。

本發明之另一目的係在提供一種可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚(2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，以利用此雙性共聚物分子可容易加工、高疏水性與透氧性的特性以及極高的生物相容性，可廣泛的應用於生醫工程之各種領域。

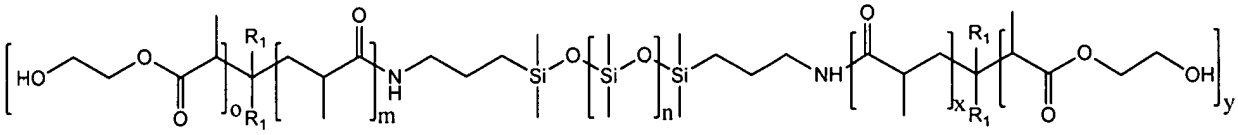
為達到上述目的，本發明提出之可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，其係包括下列結構式 I 及結構式 II 的雙性共聚物：

[I]




以及

[II]



其中，R1 為 $HOCH_2CH_2OOC\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H\text{-}CH_2\text{-}$ 或 $HOOC\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H\text{-}CH_2\text{-}$；以及 o 為 1，m 為 1~10 間的任意整數，n 為 1~40 間的任意整數，x 為 1~10 間的任意整數，且 y 為 1。

其中，上述之雙性共聚物更可溶於極性溶劑中，以利於後續之加工需求；且具可調整之親疏水性及良好的生物相容性，因此可應用於防沾附或藥物釋放等之應用。

再者，本發明亦提出一種可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物的製備方法，用以製備出包含結構式 I 及結構式 II 的雙性共聚物，此製備方法包括下列步驟：首先，將一定比例之 2-羥基乙基丙烯酸甲酯（HEMA）及甲基丙烯酸（MAA）溶於去離子水中，加入光起始劑攪拌後，以紫外光交聯形成一白色溶液的共聚高分子；再於此共聚高分子中加入交聯劑及醇類溶劑，以攪拌均勻形成一混合溶液；最後將二甲基矽氧烷溶液緩慢加至混合溶液中，並加入一催化劑進行反應並攪拌均勻，以形成二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物溶液。

當然，取得二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物溶液之後，更可進行透析步驟，以形成粉末狀雙性共聚物。

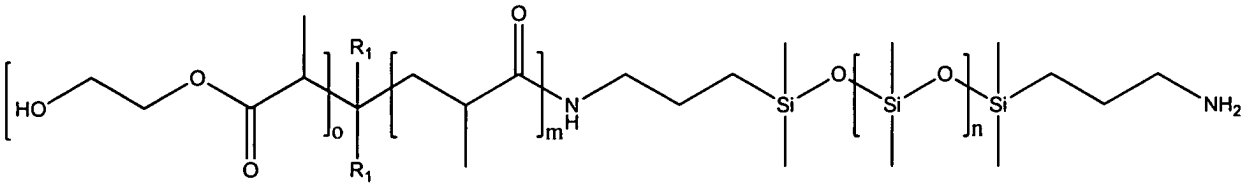
底下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

【實施方式】

本發明係在揭示一種可溶性雙性共聚物分子（amphiphilic copolymer），其係基於 2-羥基乙基丙烯酸甲酯（2-hydroxymethyl acrylate，以下簡稱 HEMA）、甲基丙烯酸（methacrylic acid，以下簡稱 MAA）和末端 3-丙基胺聚二甲基矽氧烷（Poly(dimethylsiloxane), bis(3-aminopropyl) terminated，以下簡稱 PDMS）以化學鍵結方式在水溶液中合成。此可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚(2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物（pHEMA-MAA-PDMS amphiphilic copolymer，以下簡稱 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物）可完全溶於醇類溶劑，以利後續之加工需求，且具可調整之親疏水性及良好的生物相容性，因此可應用於防沾附或藥物釋放等之應用。

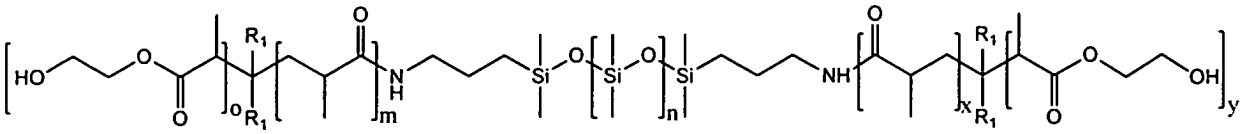
本發明之 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物，其係同時包括下列結構式 I 及結構式 II 的雙性共聚物：

[I]



以及

[II]



其中，$R_1$ 為 $HOCH_2CH_2OOCCH(CH_3)-CH_2-$ 或 $HOOCCH(CH_3)-CH_2-$；以及 o 為 1，m 為 1~10 間的任意整數，n 為 1~40 間的任意整數，x 為 1~10 間的任意整數，且

y 為 1。

此雙性共聚物分子的交聯型態如第一圖所示，且其同時具有親疏水端，親水端由 2-羥基乙基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸組成，兩者分別提供羥基以及羧酸基作為增加親水性之主要官能基，兩者利用紫外光激發產生自由基共聚反應，疏水端則為末端 3-丙基胺聚二甲基矽氧烷，此聚二甲基矽氧烷之衍生物的二甲基矽氧烷極具疏水性但卻也為此結構式分子提供了極佳的透氧性。

此外，此雙性共聚物更可溶於極性溶劑，例如乙醇、丙醇、異丙醇（Isopropyl alcohol，IPA）、聚乙二醇、聚丙二醇、二甲亞楓或上述溶液之混合溶液等。且此雙性共聚物之分子量係介於 3500～30000 之間，並可於水溶液中自組裝成球形粒徑介於 30～40 奈米之球形粒子。當然，配合後續的加工製程，可以將雙性共聚物進一步製作成可傳輸藥物之透明薄膜或奈米顆粒。

接續說明本發明製備 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物的方法，主要包括有下列步驟：先將重量百分比為 100：10～100：100 的 2-羥基乙基丙烯酸甲酯（HEMA）及甲基丙烯酸（MAA）溶於去離子水中，2-羥基乙基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸和此去離子水係以重量百分比為 1：100～10：100 比例混合，加入光起始劑，例如水溶性 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮（Darocur 1173），經過攪拌均勻後，以紫外光（UV 光）照光，使之交聯形成一白色溶液的共聚高分子。然後，於此共聚高分子中加入交聯劑及醇類溶劑，攪拌均勻形成一混合溶液；之後，將二甲基矽氧烷與醇類混合預先溶好的二甲基矽氧烷溶液緩慢加至混合溶液中，最後再加入一催化劑，例如 1-乙基

-3-(3-二甲氨基)碳二亞胺(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide，EDC)，加速反應並攪拌均勻，反應一天，以形成 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物溶液。

當然，在形成 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物溶液之後，更可依需求，在進一步以丙醇、丙醇或乙醇作為透析液對 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物溶液進行透析，以形成粉末狀雙性共聚物。此粉狀雙性共聚物仍可溶於極性溶劑中，例如乙醇、丙醇、異丙醇、聚乙二醇、聚丙二醇、二甲亞碸或上述溶液之混合溶液，以供後續應用。此外，生成之粉末狀雙性共聚物更可於水溶液中，以自組裝成球形粒徑介於 30～40 奈米之球形粒子。

其中，共聚高分子(HEMA+MAA)及二甲基矽氧烷係以 100：1～100：40 之比例共價鍵接合者。上述使用之醇類或醇類溶劑係可為乙醇、丙醇、異丙醇、聚乙二醇、聚丙二醇、二甲亞碸或上述溶液之混合溶液。

以上已完整說明本發明之 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物以及其製備方法。接續，利用實際的範例以及實驗來說明本發明之功效。

詳細製備 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物的過程為：先取 HEMA 與 MAA 各 1 毫升混合均勻後，加入 98 毫升的去離子水及 40 微升水溶性光起始劑，Darocur 1173，待其攪拌 10 分鐘後在攪拌狀態下以 UV 光交聯形成白色溶液的共聚高分子，此為可溶性之 HEMA 與 MAA 聚合物，以下簡稱 dp (HEMA-MAA)；爾後加入 50 毫升異丙醇、丙醇或乙醇，攪拌直至形成透明溶液，再加入數滴交聯劑 NHS，待其攪拌均勻形成混合溶液後，緩慢加入 400 微升的 PDMS 溶液以及數滴催化劑 EDC，於室溫下攪拌反應 24 小時；待其反應完成後，以異丙醇、丙醇或乙醇進行透析 72 小時，產生之

透析產物以烘箱烘乾並加以高速粉碎後可得黃白色的粉末狀 pHEMA-MAA-PDMS 雙性共聚物，以下簡稱 HMPMS。

使用暨生成之材料由傅立葉紅外線光譜儀（FT-IR）分析結果如第二圖所示，相較於未以 PDMS 改質的 dp（HEMA-MAA），原本在 dp（HEMA-MAA）可觀察到的 2964 $cm^{-1}$ 為 COOH 之 OH 的伸縮振動吸收峰，在經過 PDMS 改質後，此吸收峰強度降低，而未改質的 PDMS 在 1590 cm-1 之 $NH_2$ 彎曲振動吸收峰以及 3735 $cm^{-1}$ 之伸縮振動吸收峰亦在改質後消失，代表原先 dp（HEMA-MAA）的 COOH 官能基與聚矽氧烷的 $NH_2$ 反應，而在 1110 $cm^{-1}$ 是 Si-O-Si 的伸縮振動峰。在產物 HMPMS 中出現 1547 $cm^{-1}$ 則為醯胺鍵的吸收峰。

此外，本發明之雙性共聚物可均勻的分散於異丙醇（IPA）、丙醇或乙醇等溶劑中，若在此溶液中以 IPA：$H_2O$ 為 1：2 之比例作為溶劑分散，由於雙性共聚物之親疏水端與溶劑之作用，此雙性共聚物分子會自我組裝（self assembly）聚集形成球狀，其大小均一約 30～40 奈米，如第三圖的掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscopy，SEM）影像所示。

此雙性共聚物在 IPA：$H_2O$ 為 1：2 之環境中聚集形成球狀，由第四圖之穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscopy，TEM）的影像，可觀察到層狀二氧化矽的結晶相，推測此雙性共聚物在油水混合環境中會自我組裝形成奈米球體，且由 TEM 影像可以觀察到，二氧化矽結晶層整齊排列成 3 奈米左右的原子層，推測此二氧化矽的產生，與此雙性共聚物在油水混合溶液中由於親疏水端與環境作用力不同所導致，此雙性共聚物較為偏向疏水性此一特點使得親水的作用力誘引此雙性共聚物中之原子自我

組織成一整齊的排列方式。

另外，本發明之雙性共聚物於 X 光繞射下所產生之特徵峰可由第五圖之 X 光繞射圖譜（X-ray diffraction spectrum）觀察到，在 2theda 為 13 度以及 30 度左右所呈現的特徵峰為二氧化矽晶相。

再者，本發明之雙性共聚物更可溶解於 IPA，基於此特點，在此係以具光熱敏感之油溶性藥物維生素 A 作為藥物模型，簡述其製備方法：

(1) 將藥物維生素 A 溶解於 IPA 中。

(2) 將雙性共聚物以 10%之濃度溶解於 IPA 中。

(3) 將上述(1)、(2)溶液均勻混合後噴塗於市售隱形眼鏡，待其乾燥。

比較不同 PDMS 含量的雙性共聚物分子混合維生素 A 噴塗於市售隱形眼鏡上之結果，如第六圖所示，其係為不同 PDMS 含量雙性共聚物分子混合維生素 A 於 2.5% Tween20 之藥物釋放行為曲線圖，由此圖可發現，PDMS 含量越多相對疏水性越大，使得分子結構膨潤性較小，藥物釋放情形較為緩慢。

為驗證本發明之雙性共聚物分子確實具有良好的生物相容性。在此係以牛角膜內皮細胞 BCE（bovine cornea endothelial，來自 BCRC；BCRC 編號：60044）以及人體表皮纖維母細胞 Hs68（Human foreskin fibroblast，來自 BCRC；BCRC 編號：60038）分別進行噴塗後以及材料生物相容性測試，不同 PDMS 含量之雙性共聚物分子對細胞毒性的測試結果如第七圖以及第八圖所示，結果顯示其具有良好的生物相容性，且對市售隱形眼鏡進行噴塗後可發現對角膜內皮細胞 BCE 而言，其生物相容性明顯提高，當雙性共聚物分子與纖維母細胞 Hs68，共同培養兩天後，細胞存活率依然 90%以上。

因此，本發明係可利用簡易製程來接合親水性 pHEMA-MAA 共聚高分子與二甲基矽氧烷（PDMS），其可溶於三碳以下的醇類，相較於傳統矽水膠有更高的親水性質；且本案製備出的雙性共聚物具有表面疏水特質並可溶於極性溶劑中，故具有高度可加工性，可廣泛應用於表面疏水改質的抗沾黏塗料。另外，利用此雙性共聚物分子可容易加工、高疏水性與透氧性的特性以及極高的生物相容性，亦可廣泛的應用於生醫工程之各種領域中。

以上所述之實施例僅係為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第一圖為本發明之雙性共聚物分子的交聯型態示意圖。

第二圖本發明之 dp（HEMA-MAA）、PDMS 和 HMPMS 的傅立葉紅外線光譜儀（FT-IR）分析圖。

第三圖為本發明之雙性共聚物聚集形成球狀之掃描式電子顯微鏡影像。

第四圖為本發明之雙性共聚物組裝形成球狀之穿透式電子顯微鏡影像。

第五圖為本發明之雙性共聚物之 X 光繞射圖譜。

第六圖為本發明以不同 PDMS 含量雙性共聚物分子混合維生素 A 於 2.5% Tween20 之藥物釋放行為曲線圖。

第七圖為本發明以不同 PDMS 含量雙性共聚物噴塗於市售隱形眼鏡對於 BCE 之細胞毒性測試結果示意圖。

第八圖為本發明以不同PDMS含量雙性共聚物對Hs68之細胞毒性測試結果

示意圖。

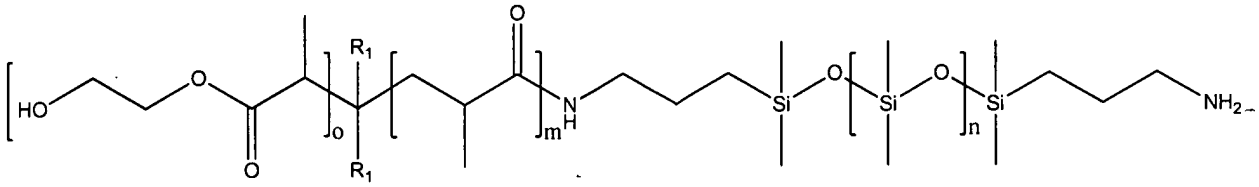
【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

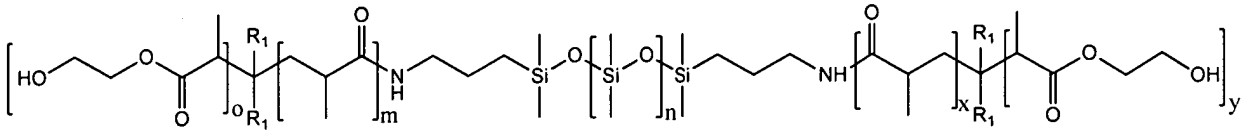
1. 一種可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，其係包括下列結構式Ⅰ及結構式Ⅱ的雙性共聚物：

[I]



以及

[Ⅱ]



其中，$R_1$ 為 $HOCH_2CH_2OOCCH(CH_3)-CH_2-$ 或 $HOOCCH(CH_3)-CH_2-$；以及 o 為 1，m 為 1~10 間的任意整數，n 為 1~40 間的任意整數，x 為 1~10 間的任意整數，且 y 為 1。

2. 如請求項 1 所述之可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，其中該雙性共聚物更可溶於極性溶劑。

3. 如請求項 2 所述之可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，其中該極性溶劑係為乙醇、丙醇、異丙醇、聚乙二醇、聚丙二醇、二甲亞楓或上述溶液之混合溶液。

4. 如請求項 1 所述之可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，其中該雙性共聚物係可於水溶液中自組裝成球形粒徑介於 30～40 奈米之球形粒子。

5. 如請求項 1 所述之可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲

酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，其中該雙性共聚物之分子量為 3500～30000。

6. 如請求項 1 所述之可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物，其中該雙性共聚物更可進一步製作成可傳輸藥物之透明薄膜或奈米顆粒。

7. 一種可溶性二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物的製備方法，包括下列步驟：

將 2-羥基乙基丙烯酸甲酯（HEMA）及甲基丙烯酸（MAA）溶於去離子水中，加入光起始劑攪拌後，以紫外光交聯形成一白色溶液的共聚高分子；

於該共聚高分子中加入交聯劑及醇類溶劑，攪拌均勻形成一混合溶液；以及

將末端 3-丙基胺聚二甲基矽氧烷溶液緩慢加至該混合溶液中，再加入一催化劑進行反應並攪拌均勻，以形成二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物溶液。

8. 如請求項 7 所述之製備方法，其中該 2-羥基乙基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸之重量百分比為 100：10～100：100。

9. 如請求項 8 所述之製備方法，其中該 2-羥基乙基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸和該去離子水係以重量百分比為 1：100～10：100 比例混合。

10. 如請求項 7 所述之製備方法，更包括：透析該二甲基矽氧烷修飾之聚（2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物溶液，以形成粉末狀雙性共聚物。

11.如請求項 10 所述之製備方法，其中該粉末狀雙性共聚物更可溶於極性溶劑中。

12.如請求項 11 所述之製備方法，其中該極性溶劑係可為乙醇、丙醇、異丙醇、聚乙二醇、聚丙二醇、二甲亞碸或上述溶液之混合溶液。

13.如請求項10所述之製備方法，其中在該透析該二甲基矽氧烷修飾之聚(2-羥基乙基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸）雙性共聚物溶液之步驟中，係使用異丙醇、丙醇或乙醇作為透析液。

14.如請求項 7 所述之製備方法，其中該二甲基矽氧烷溶液係為二甲基矽氧烷與醇類混合而成者。

15.如請求項 14 所述之製備方法，其中該共聚高分子及該二甲基矽氧烷係以 100：1～100：40 之比例共價鍵接合者。

16.如請求項 14 所述之製備方法，其中該醇類係可為乙醇、丙醇、異丙醇、聚乙二醇、聚丙二醇或上述溶液之混合溶液。

17.如請求項 7 所述之製備方法，其中該光起始劑係為水溶性 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮（Darocur 1173）。

18.如請求項 10 所述之製備方法，其中該粉末狀雙性共聚物更可於水溶液中自組裝成球形粒徑介於 30～40 奈米之球形粒子。

19.如請求項 7 所述之製備方法，其中該醇類溶劑係可為乙醇、丙醇、異丙醇、聚乙二醇、聚丙二醇或上述溶液之混合溶液。

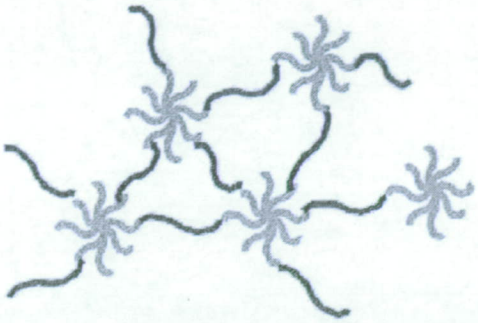
20.如請求項 7 所述之製備方法，其中該交聯劑係為 N-羥基琥珀醯亞胺（N-hydroxysuccinimide，NHS）。

21.如請求項 7 所述之製備方法，其中該催化劑係為 1-乙基-3-（3-二甲氨基）

碳二亞胺（1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl） carbodiimide，EDC）。

103 年 8 月 15 日修正替換頁

八、圖式：

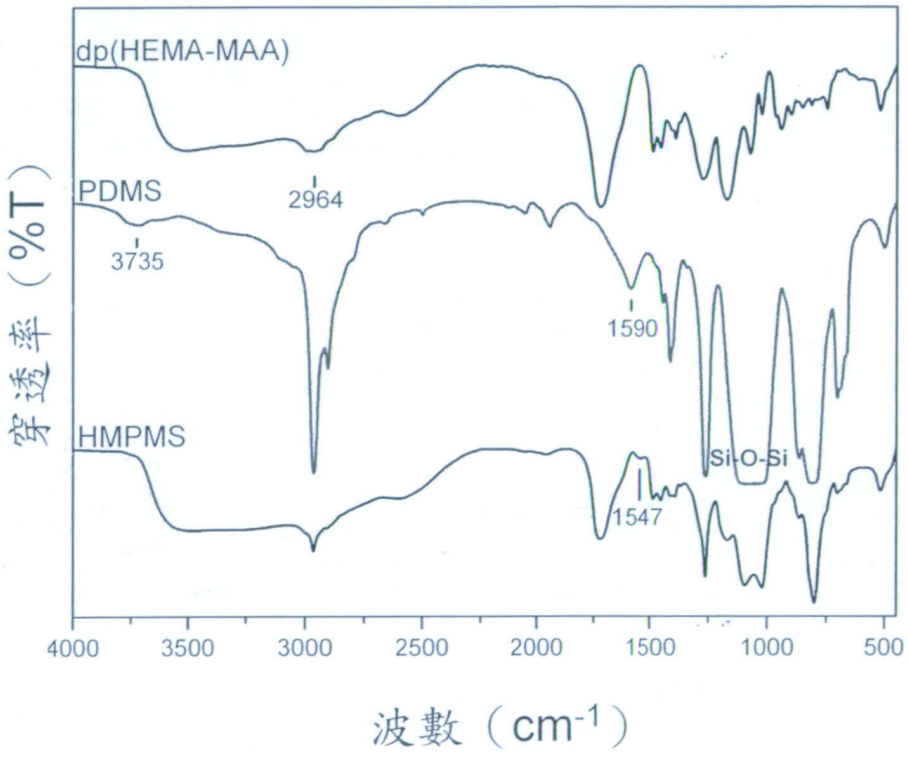


代表 dp(HEMA-MAA)

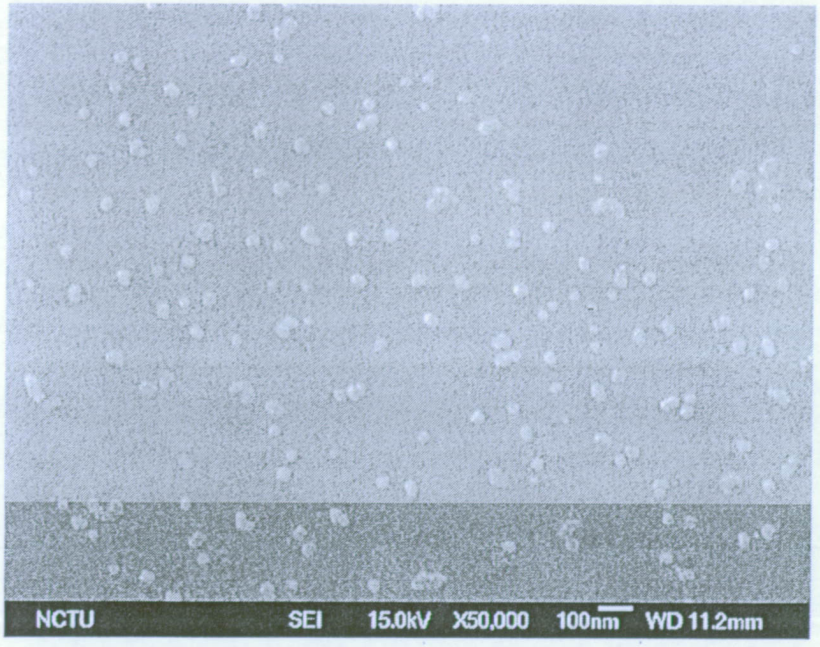
代表PDMS-$NH_2$

第一圖

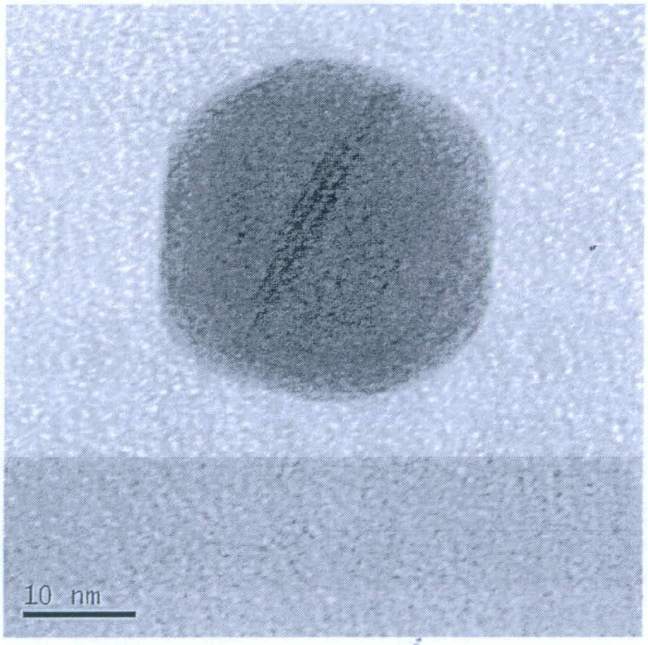
103 年 8 月 15 日修正替換頁



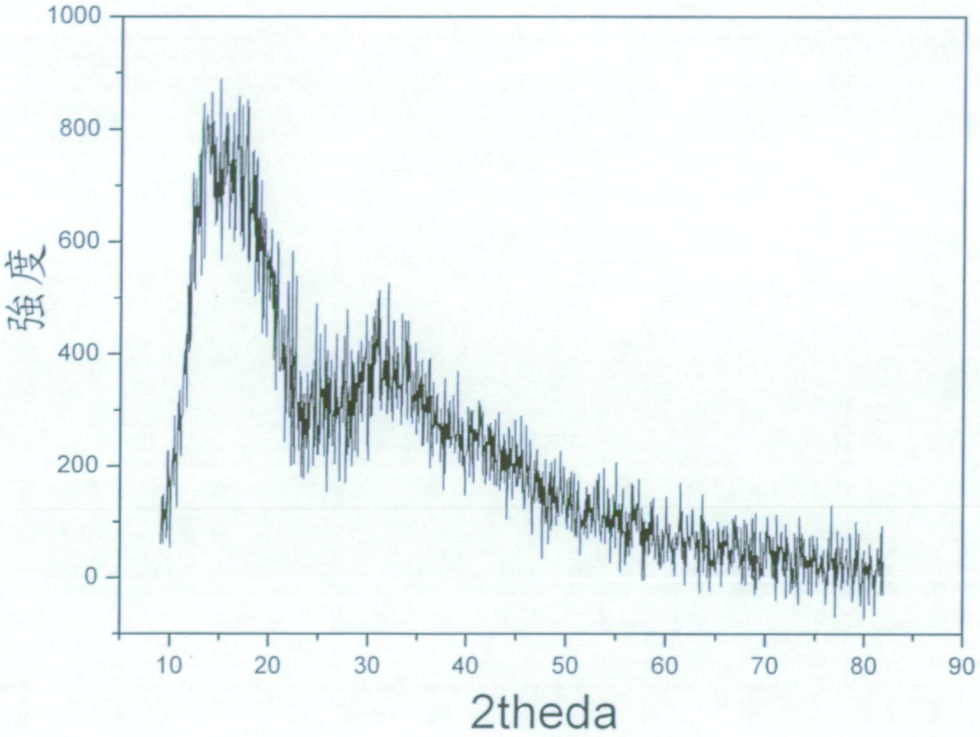

第二圖



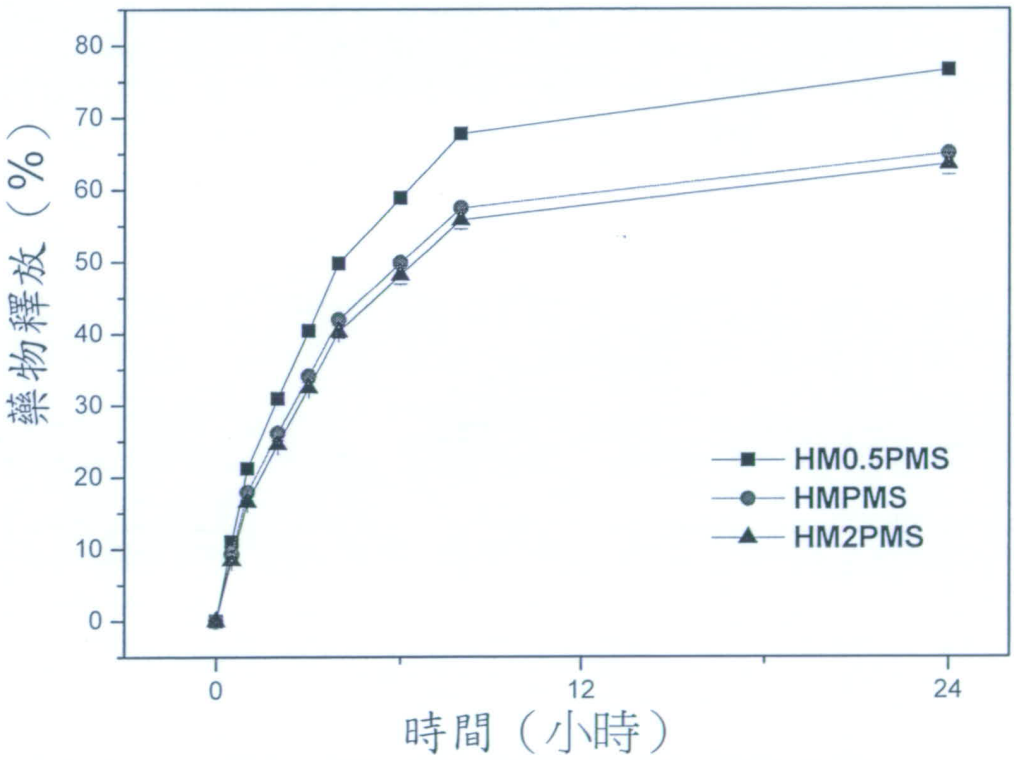

第三圖



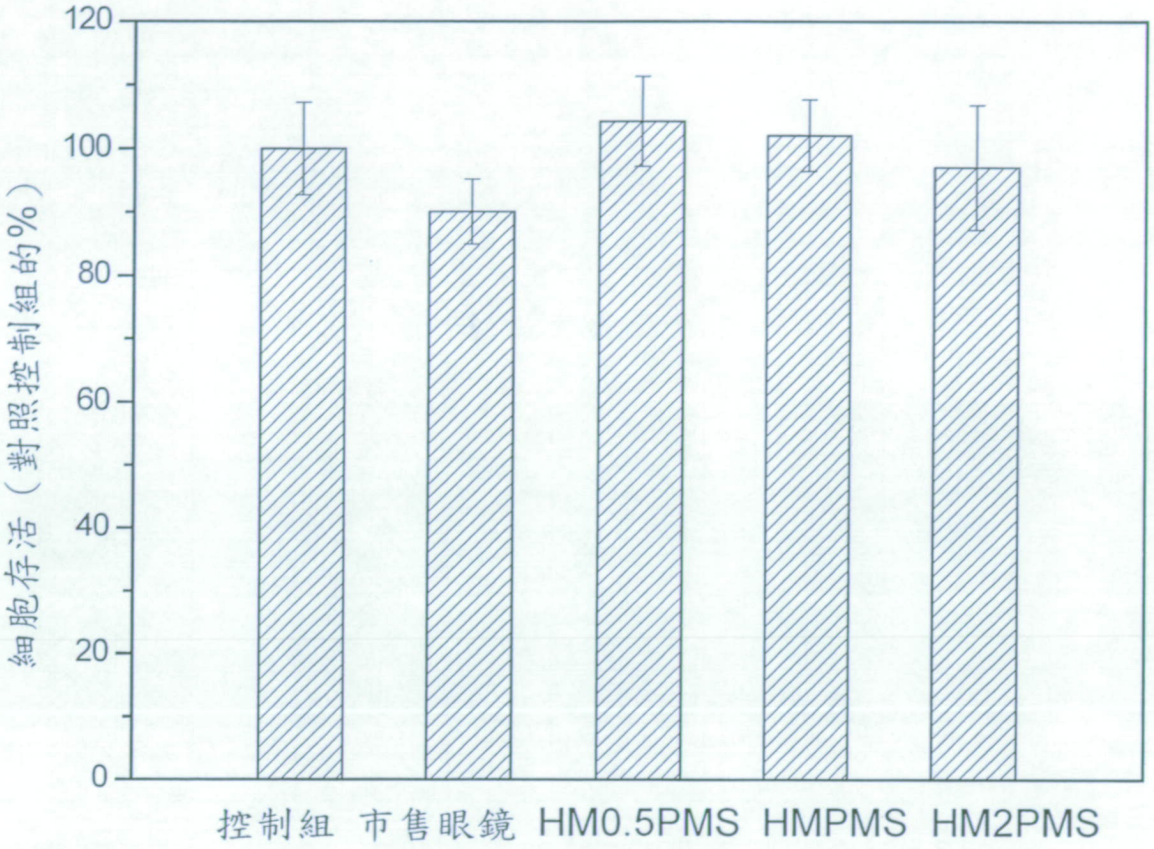

第四圖



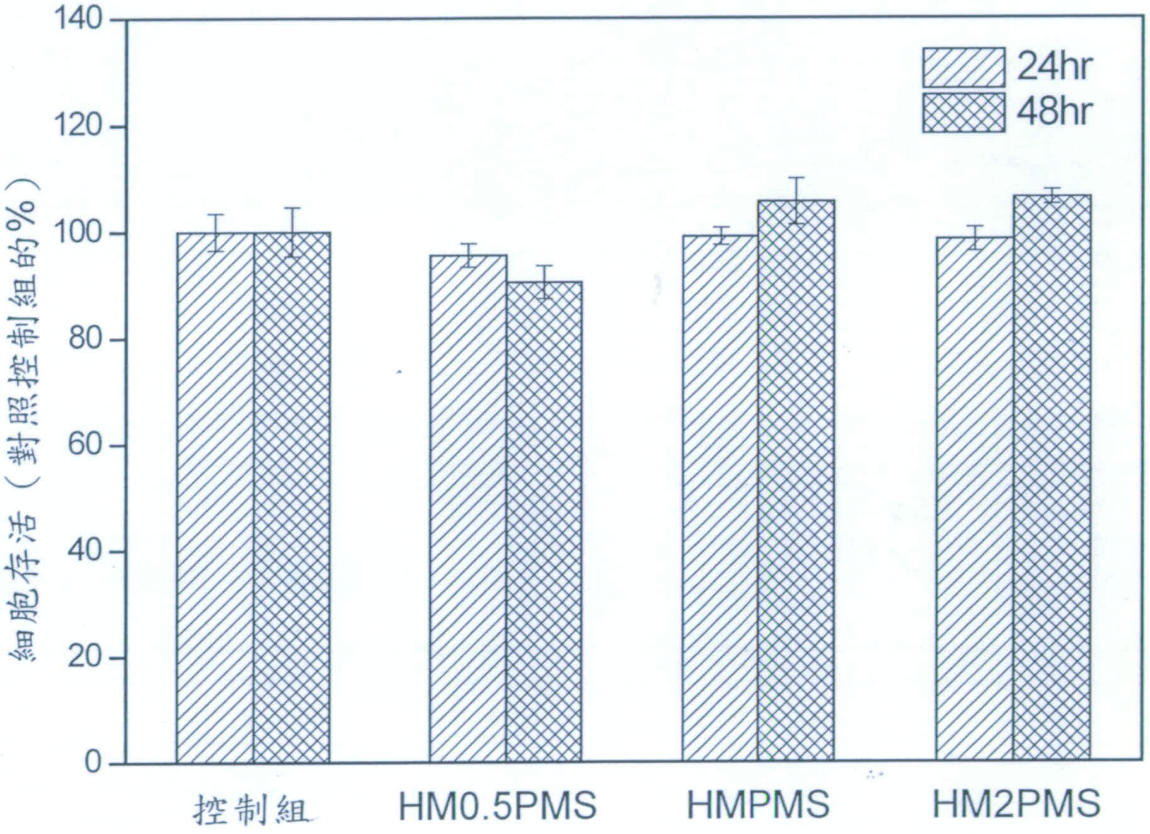

第五圖




第六圖


120
100
80
60
40
20
0
細胞存活（對照控制組的%）
控制組
市售眼鏡
HM0.5PMS
HMPMS
HM2PMS

第七圖


140
120
100
80
60
40
20
0
細胞存活（對照控制組的%）
24hr
48hr
控制組
HM0.5PMS
HMPMS
HM2PMS

第八圖