

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6023899号
(P6023899)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int. Cl.		F I
G02C 7/04	(2006.01)	G02C 7/04
A61F 2/16	(2006.01)	A61F 2/16
C08F 290/06	(2006.01)	C08F 290/06
C08G 18/67	(2006.01)	C08G 18/67

請求項の数 8 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2015-553255 (P2015-553255)	(73) 特許権者	000138082
(86) (22) 出願日	平成25年12月16日 (2013.12.16)		株式会社メニコン
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/083671		愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号
(87) 国際公開番号	W02015/092859	(74) 代理人	100078190
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		弁理士 中島 三千雄
審査請求日	平成28年2月25日 (2016.2.25)	(74) 代理人	100115174
早期審査対象出願			弁理士 中島 正博
		(72) 発明者	佐竹 康介
			愛知県春日井市高森台五丁目1番地10
			株式会社メニコン内
		審査官	加藤 昌伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 眼用レンズ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヤング率が $0.3 \sim 1.0 \text{ MPa}$ であり、且つ緩和率が $10 \sim 20\%$ である重合体よりなる眼用レンズであって、

前記重合体が、少なくとも一つ以上の重合性基と、シロキサン単位を繰り返し単位とするポリシロキサン鎖とを有し、モノマー分子における主鎖の少なくとも一部が該ポリシロキサン鎖にて構成されてなるポリシロキサン系マクロモノマーを含む重合性組成物の重合体からなり、

前記ポリシロキサン系マクロモノマーが、1) オキシエチレン基を繰り返し単位とし、繰り返し数が a (但し、 a は2以上の整数である) であるポリオキシエチレン鎖と、2) オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とし、繰り返し数が b (但し、 b は2以上の整数である) であるポリオキシアルキレン鎖とを有しており、下記式 (B) より算出される n が $0.5 \sim 5.0$ である、

$$n = n / (a + b) \cdot \dots \cdot (B)$$

式 (B) 中、 n は、ポリシロキサン系マクロモノマー分子中のケイ素原子の総数である。

【請求項2】

下記式 (A) より算出される n が $0.02 \sim 0.10$ である請求項1に記載の眼用レンズ。

$$= E / r \cdots (A)$$

式(A)中、Eは、眼用レンズを構成する重合体のヤング率(MPa)であり、rは、同重合体の緩和率(%)である。

【請求項3】

前記ポリシロキサン系マクロモノマーの、下記式(C)より算出されるHLB値が0.7~6.0である請求項1又は請求項2に記載の眼用レンズ。

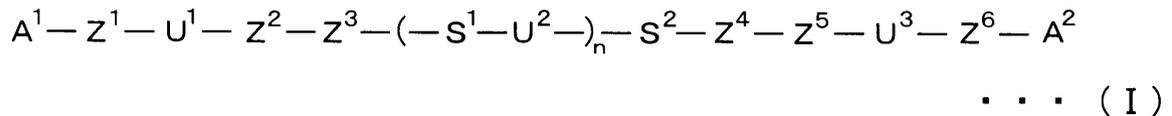
$$[HLB値] = W^E / 5 \cdots (C)$$

式(C)中、 W^E は、ポリシロキサン系マクロモノマーの一分子内における、オキシエチレン基の重量分率(重量%)である。

【請求項4】

前記ポリシロキサン系マクロモノマーが下記一般式(I)で表わされる請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の眼用レンズ用ポリシロキサン系マクロモノマー。

【化1】



但し、上記一般式(I)において、

1) nは0又は1~10の整数である。

2) A^1 及び A^2 は、それぞれ、下記の一般式(II)及び(III)にて表わされる基である。下記一般式(II)及び一般式(III)中、 Y^{21} 及び Y^{22} は、それぞれ独立に、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基又はアリル基であり、また、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、直接結合又は炭素数2~6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基である。

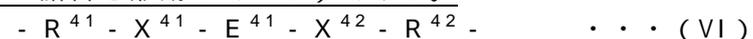


3) Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、それぞれ独立して、直接結合又はオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖である。但し、 Z^1 ~ Z^6 の中の少なくとも1以上は、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上であるポリオキシエチレン鎖であり、ポリオキシエチレン鎖ではない Z^1 ~ Z^6 の中の少なくとも1以上は、オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖である。

4) U^1 は、下記の一般式(IV)で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。下記一般式(IV)において、 E^{21} は-NHCO-基(この場合、 E^{21} は X^{21} とウレタン結合を形成している)、又は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(この場合、 E^{21} は Z^1 及び X^{21} の間でウレタン結合を形成して)であり、 X^{21} は酸素原子である。



5) U^2 は、下記の一般式(VI)で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。下記一般式(VI)において、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖を有するアルキレン基であり、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立して、酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^{41} は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(この場合、 E^{41} は X^{41} 及び X^{42} の間でウレタン結合を形成している)である。



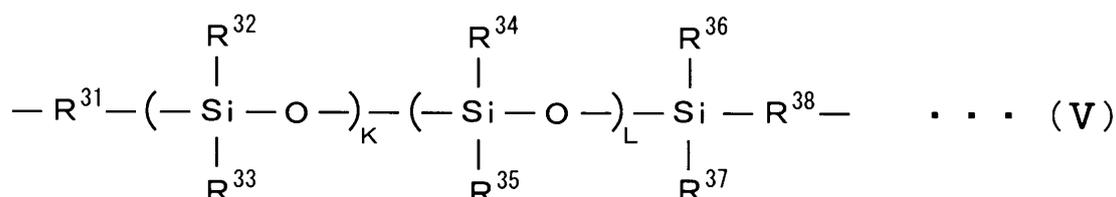
6) U^3 は、下記の一般式(VII)で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。下記一般式(VII)において、 X^{22}

は酸素原子であり、 E^{22} は $-NHCO-$ 基（この場合、 E^{22} は X^{22} との間でウレタン結合を形成している）、又は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基（この場合、 E^{22} は Z^5 及び X^{22} の間でウレタン結合を形成している）である。



7) S^1 及び S^2 は、それぞれ独立して、下記の一般式(V)にて表わされる基である。下記一般式(V)中、 R^{31} 及び R^{38} は、それぞれ独立して、炭素数2~6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基であり、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基、又はフェニル基である。また、 K は1~1500の整数、 L は0又は1~1500の整数であり、 K と L の和：「 $K+L$ 」は1~1500の整数である。

【化2】



【請求項5】

前記オキシエチレン基の繰り返し数： a が4~15である請求項1乃至請求項4の何れか1項に記載の眼用レンズ。

【請求項6】

前記ポリオキシアルキレン鎖が、オキシプロピレン基を構成単位とするポリオキシプロピレン鎖である請求項1乃至請求項5の何れか1項に記載の眼用レンズ。

【請求項7】

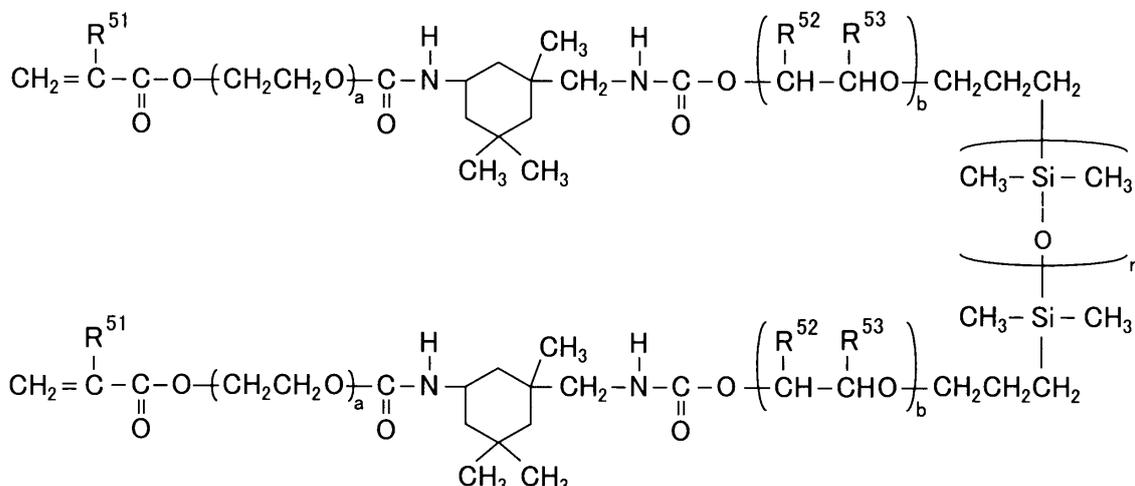
前記オキシプロピレン基の繰り返し数が5~16である請求項6に記載の眼用レンズ。

【請求項8】

前記ポリシロキサン系マクロモノマーが、下記一般式(VIII)、一般式(IX)又は一般式(XIII)の何れかで表わされる請求項1に記載の眼用レンズ。

【化3】

一般式(VIII)：



(但し、上記式中、 R^{51} は水素原子又はメチル基を示し、 a は2以上の整数、 b は2以上の整数、 n は1~1500の整数である。また、 R^{52} 及び R^{53} は水素原子又はメチル基であり、 R^{52} が水素原子である場合には、 R^{53} はメチル基であり、 R^{52} がメチル

小さく折り畳み、小さな切開創にて眼内に挿入することが可能ならしめられるところから、近年、柔軟性に優れたレンズ素材（重合体）よりなる新規な眼内レンズの開発が、望まれている。

【0003】

また、特にコンタクトレンズに対しては、角膜に対して十分な酸素が供給され得るように、近年、従来以上のより一層優れた酸素透過性が求められている。

【0004】

例えば、シロキサン単位を繰り返し単位とするシロキサン主鎖を有するシリコーンポリマーは、柔軟性や酸素透過性に優れていることが広く知られており、従来より、コンタクトレンズを始めとする各種の眼用レンズ用材料として使用されている。例えば、重合性基がシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサン系マクロモノマーと、N-ビニルピロリドンやジメチルアクリルアミド等の親水性モノマーとの共重合体（シリコーンハイドロゲル）は、含水性高酸素透過性レンズを与えるところから、そのようなシリコーンハイドロゲルからなる眼用レンズ（特にコンタクトレンズ）に関しては、レンズ自体及びその製造方法等について様々な検討が為されているのであり、多種多様な技術が提案されている。具体的には、特許文献1（特表2008-511870号公報）にはシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズが、また、特許文献2（特開2010-20330号公報）には長期装着用の眼のレンズが、更に、特許文献3（特表2012-513042号公報）にはシリコーンハイドロゲルコンタクトレンズの製造方法が、各々、提案されている。

【0005】

しかしながら、上記した特許文献1～特許文献3に記載のポリシロキサン系マクロモノマーを始めとする、従来のポリシロキサン系マクロモノマーは、親水性モノマーとの相溶性を十分に兼ね備えたものとは言い難いものである。このため、従来のポリシロキサン系マクロモノマーにあっては、かかるマクロモノマーと親水性モノマー等を使用して眼用レンズを製造するに際して、それら成分の配合組成によっては、混合した段階で混合物が白濁したり、或いは、重合して得られる重合体が白濁したものとなる恐れがあるため、透明な眼用レンズを得るために配合組成を限定せざるを得ないという問題があった。

【0006】

一方、眼内レンズについては、眼内に埋植した際の水和によりレンズ内に白色点状のものが出現し、レンズの透明性が著しく低下する乃至は失われる現象、所謂、グリスニング（glistenings）の発生が問題とされているところ、相溶性に優れた複数のモノマー成分を共重合せしめることによってグリスニングの発生が抑制される眼内レンズが、特許文献4（特許第3641110号公報）にて提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2008-511870号公報

【特許文献2】特開2010-20330号公報

【特許文献3】特表2012-513042号公報

【特許文献4】特許第3641110号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、コンタクトレンズとして要求される優れた装用感を発揮し、また、眼内レンズとして要求される十分な柔軟性と適度な変形回復性とを備えた、眼用レンズを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

このような状況の下、本発明者が鋭意、研究を重ねたところ、ヤング率及び緩和率が、

10

20

30

40

50

各々、所定の範囲内にある重合体にて構成されてなる眼用レンズにあっては、上記した課題を悉く解決するものであることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0010】

すなわち、本発明は、ヤング率が0.3～1.0MPaであり、且つ緩和率が10～20%である重合体よりなる眼用レンズであって、a)前記重合体が、少なくとも一つ以上の重合性基と、シロキサン単位を繰り返し単位とするポリシロキサン鎖とを有し、モノマー分子における主鎖の少なくとも一部が該ポリシロキサン鎖にて構成されてなるポリシロキサン系マクロモノマーを含む重合性組成物の重合体からなり、b)前記ポリシロキサン系マクロモノマーが、1)オキシエチレン基を繰り返し単位とし、繰り返し数がa(但し、aは2以上の整数である)であるポリオキシエチレン鎖と、2)オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とし、繰り返し数がb(但し、bは2以上の整数である)であるポリオキシアルキレン鎖とを有しており、下記式(B)より算出されるが0.5～5.0である、ことを特徴とする眼用レンズを、その要旨とするものである。

$$= n / (a + b) \cdot \cdot \cdot (B)$$

式(B)中、nは、ポリシロキサン系マクロモノマー分子中のケイ素原子の総数である。

【0011】

ここで、そのような本発明に従う眼用レンズの好ましい第一の態様においては、下記式(A)より算出されるが0.02～0.10である。

$$= E / r \cdot \cdot \cdot (A)$$

式(A)中、Eは、眼用レンズを構成する重合体のヤング率(MPa)であり、rは、同重合体の緩和率(%)である。

【0012】

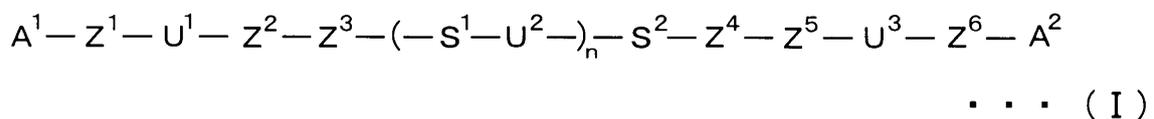
また、本発明に係る眼用レンズの好ましい第二の態様においては、前記ポリシロキサン系マクロモノマーの、下記式(C)より算出されるHLB値が0.7～6.0である。

$$[HLB値] = W^E / 5 \cdot \cdot \cdot (C)$$

式(C)中、 W^E は、ポリシロキサン系マクロモノマーの一分子内における、オキシエチレン基の重量分率(重量%)である。

【0013】

さらにまた、本発明に係る眼用レンズの好ましい第三の態様においては、前記ポリシロキサン系マクロモノマーが下記一般式(I)で表わされる。



但し、上記一般式(I)において、

1) nは0又は1～10の整数である。

2) A^1 及び A^2 は、それぞれ、下記の一般式(II)及び(III)にて表わされる基である。下記一般式(II)及び一般式(III)中、 Y^{21} 及び Y^{22} は、それぞれ独立に、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基又はアリル基であり、また、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、直接結合又は炭素数2～6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基である。

$$\frac{Y^{21} - R^{21} \cdot \cdot \cdot (II)}{- R^{22} - Y^{22} \cdot \cdot \cdot (III)}$$

3) Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、それぞれ独立して、直接結合又はオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖である。但し、 Z^1 ～ Z^6 の中の少なくとも1以上は、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上であるポリ

10

20

30

40

50

オキシエチレン鎖であり、ポリオキシエチレン鎖ではない $Z^1 \sim Z^6$ の中の少なくとも1以上は、オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖である。

- 4) U^1 は、下記の一般式(IV)で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。下記一般式(IV)において、 E^{21} は-NHCO-基(この場合、 E^{21} は X^{21} とウレタン結合を形成している)、又は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(この場合、 E^{21} は Z^1 及び X^{21} の間でウレタン結合を形成して)であり、 X^{21} は酸素原子である。



10

- 5) U^2 は、下記の一般式(VI)で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。下記一般式(VI)において、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖を有するアルキレン基であり、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立して、酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^{41} は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(この場合、 E^{41} は X^{41} 及び X^{42} の間でウレタン結合を形成している)である。



- 6) U^3 は、下記の一般式(VII)で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。下記一般式(VII)において、 X^{22} は酸素原子であり、 E^{22} は-NHCO-基(この場合、 E^{22} は X^{22} との間でウレタン結合を形成している)、又は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(この場合、 E^{22} は Z^5 及び X^{22} の間でウレタン結合を形成している)である。

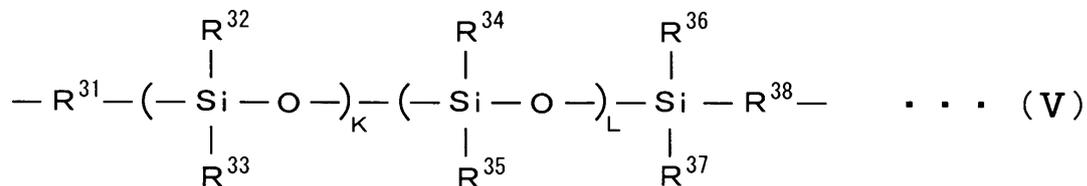


20

- 7) S^1 及び S^2 は、それぞれ独立して、下記の一般式(V)にて表わされる基である。下記一般式(V)中、 R^{31} 及び R^{38} は、それぞれ独立して、炭素数2~6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基であり、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基、又はフェニル基である。また、 K は1~1500の整数、 L は0又は1~1500の整数であり、 K と L の和:「 $K+L$ 」は1~1500の整数である。

30

【化2】



【0014】

40

加えて、本発明に係る眼用レンズの好ましい第四の態様においては、前記オキシエチレン基の繰り返し数: a が4~15である。

【0015】

また、本発明に係る眼用レンズの好ましい第五の態様においては、前記ポリオキシアルキレン鎖が、オキシプロピレン基を構成単位とするポリオキシプロピレン鎖である。

【0016】

さらにまた、本発明に係る眼用レンズの好ましい第六の態様においては、前記オキシプロピレン基の繰り返し数が5~16である。

【0017】

そして、本発明に係る眼用レンズの好ましい第七の態様においては、前記ポリシロキサ

50

押出成形及び注型プラスチックの試験条件』の図 A . 2 に記載の形状（ダンベル状）の試験片を準備し、引張速度：20 mm / min の条件にて引張試験を実施する。測定される応力が 0 . 1 N となった時点で直ちに引張を停止し、その停止直後の応力を測定して L^1 とすると共に、引張停止から 30 秒経過後の応力を測定し、これを L^2 とする。また、引張試験において、応力が 0 . 01 ~ 0 . 10 N の範囲におけるヤング率を、本発明でのヤング率（E）とする。尚、眼用レンズを構成する重合体が、例えば含水性ソフトコンタクトレンズを構成するハイドロゲルの如き、含水性材料である場合には、水又は生理食塩水に浸漬せしめて水和させ、平衡状態となるまで膨潤させた重合体を、上記の形状に加工して試験片とし、水和の際に用いた水又は生理食塩水中において上記した条件の下に引張試験を実施し、その測定結果より得られるヤング率及び緩和率を、本発明のヤング率及び緩和率とする。

10

【0021】

本発明の眼用レンズを構成する重合体は、上述の如く、ヤング率及び緩和率がそれぞれ所定の範囲内にあるものであるところ、より好ましくは、下記式（A）より算出される

$$= E / r \quad \dots \quad (A)$$

式（A）中、E は、眼用レンズを構成する重合体のヤング率（MPa）であり、r は、同重合体の緩和率（%）である。

【0022】

ここで、 α は、本発明者が、コンタクトレンズや眼内レンズ等の眼用レンズについて鋭意、研究を進めた結果、見出したパラメータであり、特に、コンタクトレンズとしての装用感や、眼内レンズとしての柔軟性及び変形回復性を示す指標である。かかる α が 0 . 02 ~ 0 . 10 の範囲内にある重合体より構成されている眼用レンズにあっては、コンタクトレンズとしてより優れた装用感を発揮し、また、眼内レンズとして十分な柔軟性及び適度な変形回復性をより効果的に発現することとなるのである。

20

【0023】

本発明に従う眼用レンズは、上述の如く、ヤング率及び緩和率が各々、所定範囲内にある重合体より構成されているところ、かかる重合体としては、少なくとも一つ以上の重合性基と、シロキサン単位を繰り返し単位とするポリシロキサン系マクロモノマーを含む重合性組成物の重合体であることが好ましい。かかるポリシロキサン系マクロモノマーとしては、最終的に得られる重合体のヤング率及び緩和率を上記した所定範囲内とすることが可能なものであれば、如何なるものであっても使用することが可能である。本発明においては、1) オキシエチレン基を繰り返し単位とし、繰り返し数が a（但し、a は 2 以上の整数である）であるポリオキシエチレン鎖と、2) オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とし、繰り返し数が b（但し、b は 2 以上の整数である）であるポリオキシアルキレン鎖とを有しており、下記式（B）より算出される β が 0 . 5 ~ 5 . 0 であるポリシロキサン系マクロモノマーが、特に有利に用いられることとなる。

30

$$= n / (a + b) \quad \dots \quad (B)$$

式（B）中、n は、ポリシロキサン系マクロモノマー分子中のケイ素原子の総数である。

40

【0024】

上記したポリシロキサン系マクロモノマーは、特徴的な構造を有するものであるところから、従来より眼用レンズ製造の際に一般的に使用されている疎水性モノマー及び親水性モノマーの何れに対しても、良好な相溶性が確保され得るのである。即ち、コンタクトレンズを始めとする種々の眼用レンズを製造する際に、従来のポリシロキサン系マクロモノマーでは他の成分（例えば親水性モノマー）との相溶性が悪く、得られるレンズが白濁することや、眼内レンズとして使用するとグリスニングを発生する恐れがあること等を理由として、採用することが困難であった配合組成においても、上記の如き特徴的な構造を有するポリシロキサン系マクロモノマーは、使用することが可能である。従って、本発明の眼用レンズは、従来のポリシロキサン系マクロモノマーを用いた眼用レンズと比較すると

50

、配合組成の自由度が増すことに起因して、酸素透過性等の種々の特性をより向上させることが可能となっている。

【0025】

ここで、上述の如き、本発明で有利に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーは、従来のポリシロキサン系マクロモノマーと同様の重合性基を有するものである。そのような重合性基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基等を、例示することが出来る。

【0026】

また、本発明で有利に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーは、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上であるポリオキシエチレン鎖を有するものであるところ、オキシエチレン基の繰り返し数が大きすぎる（多すぎる）と、マクロモノマーの製造が困難であったり、また、オキシエチレン基の繰り返し数が大きすぎる（多すぎる）ポリオキシエチレン鎖を有するマクロモノマーにあっては、それをを用いて得られる眼用レンズの強度が低下し、脆くなる恐れがある。このため、本発明の眼用レンズを製造するに際しては、ポリオキシエチレン鎖を構成するオキシエチレン基の繰り返し数が、好ましくは4～15、より好ましくは4～10の範囲内において適宜、選定されたポリシロキサン系マクロモノマーが、使用される。

【0027】

一方、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上であるポリオキシエチレン鎖と共に、本発明で有利に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーは、オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖を有するものである。このポリオキシアルキレン鎖を構成するオキシアルキレン基としては、本発明の効果を阻害しないものであれば、従来より公知の各種のものが何れをも使用可能であり、具体的には、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等を例示することが出来る。特に、オキシプロピレン基（ $-CH(CH_3)CH_2O-$ ）を繰り返し単位とするポリオキシプロピレン鎖を有することが好ましい。

【0028】

また、そのような、オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基の繰り返し数は、ポリオキシアルキレン鎖を構成するオキシアルキレン基の種類に応じて、適宜に決定されることとなる。例えば、オキシプロピレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖の場合には、オキシプロピレン基の繰り返し数は5～16の範囲内にあることが好ましい。

【0029】

そして、本発明で有利に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーは、上述の如き、ポリオキシエチレン鎖と、ポリオキシエチレン鎖とは異なるポリオキシアルキレン鎖とを有すると共に、上記した式(B)より算出される $\log HLB$ が0.5～5.0の範囲となるように、構成されているのである。ここで、かかる $\log HLB$ は、本発明者が眼用レンズに使用されるポリシロキサン系マクロモノマーについて鋭意、研究を進めた結果、見出したパラメータであって、疎水性モノマー等の疎水性成分、及び、親水性モノマー等の親水性成分の両方に対する相溶性を示す指標である。具体的には、 $\log HLB$ が0.5～5.0であるポリシロキサン系マクロモノマーにあっては、眼用レンズを製造する際に用いられる疎水性成分及び親水性成分の何れに対しても優れた相溶性を発揮するのに対して、 $\log HLB$ が0.5未満、又は $\log HLB$ が5.0を超えるポリシロキサン系マクロモノマーは、疎水性成分及び/又は親水性成分との相溶性が悪く、本発明の効果をより有利に享受し得ないのである。

【0030】

また、上述したポリシロキサン系マクロモノマーは、好ましくは、下記式(C)より算出されるHLB値が0.7～6.0である。このように、HLB値が所定の範囲内とされていることにより、ポリシロキサン系マクロモノマーにおける、疎水性モノマー及び親水性モノマーの両方に対する相溶性が、より優れたものとなる。なお、下記式は、HLB値を算出する際に広く使用されているものである（「新版 界面活性剤ハンドブック」、第

10

20

30

40

50

234頁、吉田時行、他3名編、工学図書株式会社発行)。

$$[HLB値] = W^E / 5 \cdots (C)$$

式(C)中、 W^E は、ポリシロキサン系マクロモノマーの一分子内における、オキシエチレン基の重量分率(重量%)である。

【0031】

本発明で使用されるポリシロキサン系マクロモノマーは、分子鎖中に、シロキサン単位を繰り返し単位とするポリシロキサン鎖を有していることから、そのようなポリシロキサン系マクロモノマーを用いてなる本発明に従う眼用レンズは、優れた酸素透過性を発揮する。特に、重合性基が、一つ以上のウレタン結合を介して、モノマー分子において主鎖を構成するポリシロキサン鎖に結合してなる構造を呈するポリシロキサン系マクロモノマーを用いて、眼用レンズを製造すると、モノマー分子中にウレタン結合という弾性力のある結合を有しているところから、得られる眼用レンズに対して、シロキサン鎖による優れた酸素透過性を損なうことなく、補強効果を発揮し、また、弾性的反発性を付与して脆さを低減させ、機械的強度を向上させる、という利点がある。

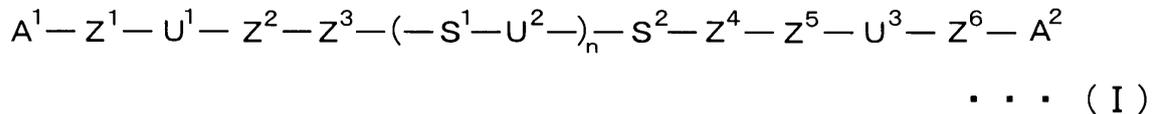
10

【0032】

ここで、上述の如き、本発明に従う眼用レンズに有利に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーにあつては、上記した構造的特徴を有するものであれば、本発明に係る眼用レンズの原料モノマーとして、如何なるものであつても使用可能である。本発明の眼用レンズ製造の際に有利に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーとしては、例えば、以下の一般式(I)で表わされるものを挙げる事が出来る。

20

【化6】



【0033】

ここで、上記一般式(I)において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、下記の一般式(II)及び(III)にて表わされる基である。



30

それら一般式(II)及び一般式(III)中、 Y^{21} 及び Y^{22} は、何れも重合性基であり、それぞれ独立に、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基又はアリル基を示している。一方、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、直接結合又は炭素数2~6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基を示し、このアルキレン基としては、好ましくはエチレン基、プロピレン基又はブチレン基である。

【0034】

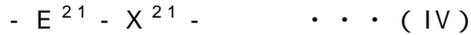
また、上記一般式(I)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、それぞれ独立して、直接結合又はオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖である。但し、 $Z^1 \sim Z^6$ の中の少なくとも1以上は、オキシエチレン基の繰り返し数が2以上であるポリオキシエチレン鎖であり、ポリオキシエチレン鎖ではない $Z^1 \sim Z^6$ の中の少なくとも1以上は、オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖である。前述したように、ポリオキシエチレン鎖において、オキシエチレン基の繰り返し数は、好ましくは4~15、より好ましくは4~10であり、オキシエチレン基とは異なるオキシアルキレン基を繰り返し単位とするポリオキシアルキレン鎖としては、オキシプロピレン基の繰り返し数が5~16であるポリオキシプロピレン鎖が好ましい。

40

【0035】

さらに、上記一般式(I)において、 U^1 は、下記の一般式(IV)で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。

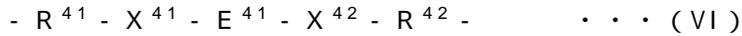
50



かかる一般式 (IV) において、 E^{21} は $-NHCO-$ 基 (この場合、 E^{21} は X^{21} とウレタン結合を形成している)、又は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基 (この場合、 E^{21} は Z^1 及び X^{21} の間でウレタン結合を形成している) を示し、 X^{21} は酸素原子を示している。

【0036】

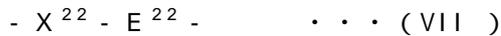
加えて、上記一般式 (I) において、 U^2 は、下記の一般式 (VI) で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。



かかる一般式 (VI) において、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖を有するアルキレン基を示し、 X^{41} 及び X^{42} は、それぞれ独立して、酸素原子又はアルキレングリコール基を示し、 E^{41} は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基 (この場合、 E^{41} は X^{41} 及び X^{42} の間でウレタン結合を形成している) を示すものである。

【0037】

また、上記一般式 (I) において、 U^3 は、下記の一般式 (VII) で表わされる基であり、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子鎖中でウレタン結合を含んでいる。:



かかる一般式 (VII) において、 X^{22} は酸素原子を示し、 E^{22} は $-NHCO-$ 基 (この場合、 E^{22} は X^{22} との間でウレタン結合を形成している)、又は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基 (この場合、 E^{22} は Z^5 及び X^{22} の間でウレタン結合を形成している) を示している。

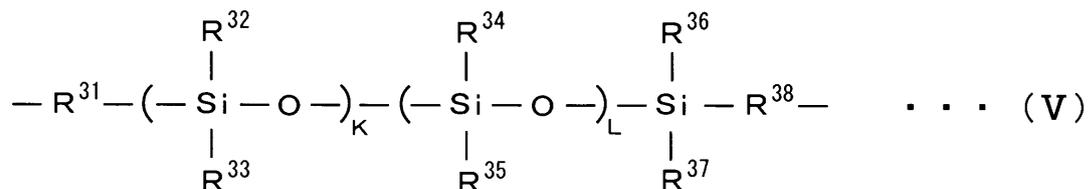
【0038】

なお、上記した一般式 (IV) の E^{21} 、一般式 (VI) の E^{41} 、及び、一般式 (VII) の E^{22} の各々における、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基としては、例えば、エチレンジイソシアネート、1, 3 - ジイソシアネートプロパン、ヘキサメチレンジイソシアネート等の飽和脂肪族系ジイソシアネート由来の 2 価の基; 1, 2 - ジイソシアネートシクロヘキサン、ビス (4 - イソシアネートシクロヘキシル) メタン、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート由来の 2 価の基; トリレンジイソシアネート、1, 5 - ジイソシアネートナフタレン等の芳香族系ジイソシアネート由来の 2 価の基; 2, 2' - ジイソシアネートジエチルマレート等の不飽和脂肪族系ジイソシアネート由来の 2 価の基等を、挙げることが出来る。これらの中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート由来の 2 価の基及びイソホロンジイソシアネート由来の 2 価の基が、比較的入手し易く、且つ、最終的に目的とする眼用レンズに対して高い強度を付与し得ることから、本発明において有利に採用される。

【0039】

さらにまた、上記一般式 (I) において、 S^1 及び S^2 は、それぞれ独立して、下記の一般式 (V) にて表わされる基である。

【化7】



この一般式 (V) 中、 R^{31} 及び R^{38} は、それぞれ独立して、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基であり、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基、又はフェニル基である。

10

20

30

40

50

【0040】

なお、上記した、フッ素置換されたアルキル基としては、3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル基、2, 2, 2 - トリフルオロイソプロピル基、4, 4, 4 - トリフルオロ - n - ブチル基、3, 3, 3 - トリフルオロイソブチル基、3, 3, 3 - トリフルオロ - sec - ブチル基、2, 2, 2 - トリフルオロ - tert - ブチル基、5, 5, 5 - トリフルオロ - n - ペンチル基、4, 4, 4 - トリフルオロイソペンチル基、3, 3, 3 - トリフルオロネオペンチル基、6, 6, 6 - トリフルオロヘキシル基等を、例示することが出来る。これらの如きフッ素置換されたアルキル基を有するポリシロキサン系マクロモノマーを使用し、その配合量を多くすることによって、得られる眼用レンズにおいて、タンパク質や脂質等に対する耐汚染性を効果的に向上せしめることが可能である。

10

【0041】

また、上記の一般式(V)において、Kは1~1500の整数、Lは0又は1~1500の整数であり、KとLの和：「K+L」は1~1500の整数である。なお、かかる「K+L」の値が1500よりも大きくなると、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子量が大きくなるため、眼用レンズ製造を製造する際に配合される他の重合成分との相溶性が悪くなり、配合時に十分に溶解しなかったり、重合時に白濁して、均一で透明な眼用レンズ材料が得られなくなる恐れがある。逆に、「K+L」の値が0である場合には、そのようなモノマーを用いて得られる眼用レンズ材料の酸素透過性が低くなるのみならず、柔軟性も低下する傾向がある。本発明のポリシロキサン系マクロモノマーにおいて、「K+L」の値は、好ましくは2~1000の整数であり、より好ましくは3~500の整数である。

20

【0042】

加えて、上記の一般式(I)において、nは0又は1~10の整数を示す。このnが10よりも大きい場合には、ポリシロキサン系マクロモノマーの分子量が大きくなるため、眼用レンズ製造を製造する際に配合される他の重合成分との相溶性が悪くなり、配合時に十分に溶解しなかったり、重合時に白濁して、均一で透明な眼用レンズ材料が得られなくなる恐れがある。より好ましくは、上記一般式(I)におけるnは、0又は1~5の整数である。

【0043】

本発明の眼用レンズを製造する際に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーについて、その好ましい態様としては、下記一般式(VIII)及び下記一般式(IX)にて表わされるものを挙げることが出来る。なお、本発明の眼用レンズを製造する際に使用されるポリシロキサン系マクロモノマーが、下記一般式(VIII)及び下記一般式(IX)で表わされるものに何等限定されるものでないことは、言うまでもないところである。

30

【0044】

リドン、N - ビニル - 6 - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 3 - エチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 4 , 5 - ジメチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 5 , 5 - ジメチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 3 - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 4 - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 5 - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 6 - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 6 - エチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 3 , 5 - ジメチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 4 , 4 - ジメチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 3 - メチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 4 - メチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 7 - メチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 7 - エチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 3 , 5 - ジメチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 4 , 6 - ジメチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 3 , 5 , 7 - トリメチル - 2 - カプロラクタム等のN - ビニルラクタム；N - ビニルホルムアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、N - ビニル - N - エチルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、N - ビニル - N - エチルアセトアミド、N - ビニルフタルイミド等のN - ビニルアミド；1 - メチル - 3 - メチレン - 2 - ピロリジノン等を、例示することが出来る。

10

【0051】

また、疎水性モノマーとしては、従来より眼用レンズに使用されているシリコン含有モノマーやフッ素含有アルキル(メタ)アクリレート等を、挙げる事が出来る。なお、これら疎水性モノマーは、ポリシロキサン系マクロモノマーの補助成分として用いられるものであるところ、特に、ポリシロキサン系マクロモノマーとは異なるシリコン含有モノマーにあっては、ポリシロキサン系マクロモノマーより分子量が小さいことから、そのようなシリコン含有モノマーの添加によって、重合性組成物の相溶性を向上せしめ得るという利点がある。また、フッ素含有アルキル(メタ)アクリレートは、コンタクトレンズにおける酸素透過性の一つの要因である、レンズ(重合体)への酸素の溶解性を向上せしめると共に、レンズ表面の粘着性(タック)を低減し、また、その疎水性及び疎油性によって、脂質等の付着を効果的に防止し、レンズの耐汚染性を向上せしめるものである。尚、本明細書における「・・(メタ)アクリレート」なる表記は、「・・アクリレート」及び「・・メタクリレート」を含む総称として用いられていることが、理解されるべきである。

20

【0052】

前述のシリコン含有モノマーとしては、ペンタメチルジシロキシメチル基、ビス(トリメチルシロキシ)(メチル)シリルメチル基、ビス(トリメチルシロキシ)(メチル)シリルプロピル基、トリス(トリメチルシロキシ)シリルメチル基、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル基等が、(メタ)アクリレートやスチレン等に導入された、シロキサニル(メタ)アクリレートや、シロキサニルスチレン等の、一般的なシリコン含有モノマーを、例示することが出来る。これらの中でも、ビス(トリメチルシロキシ)(メチル)シリルプロピル(メタ)アクリレートや、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレートが、精製の容易さ、酸素透過性、入手のし易さ、相溶性等の点から、特に好適に用いられる。

30

【0053】

また、フッ素含有アルキル(メタ)アクリレートとしては、2, 2, 2 - トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロドデシル)エチル(メタ)アクリレート等を、例示することが出来る。このようなフッ素含有アルキル(メタ)アクリレートの中でも、特に、フッ素部分が大きなもの程、より優れた酸素透過性を確保するために都合が良く、且つ、レンズを適度に軟らかくすることが出来ることから、より好適に採用され得ることとなる。そのようなフッ素部分が大きなフッ素含有アクリル(メタ)アクリレートとしては、(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アク

40

50

リレート、(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの中でも、特に、(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレートは、市販され、減圧蒸留等で容易に精製し得るものであるところから、最も望ましいものである。

【0054】

一方、架橋剤は、眼用レンズの機械的強度や形状安定性等の向上を目的として、必要に応じて添加されるものであり、ポリシロキサン系マクロモノマーに応じて適宜に使用されるものである。例えば、ポリシロキサン系マクロモノマーが、一分子中に多数の重合性基を有するものである場合には、架橋剤が必要とされることは少ないが、重合性基の少ないマクロモノマーを用いる場合や、上述した疎水性モノマーの使用量が少ない場合等には、10

【0055】

そのような架橋剤としては、重合性基を2つ以上有する、従来から眼用レンズに使用されている公知の各種架橋剤であれば、何れも使用可能である。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールの(メタ)アクリレート；アジピン酸ジビニル、アジピン酸ジアリル、アジピン酸アリルエステルビニルエステル、セバシン酸ジビニル、セバシン酸ジアリル、セバシン酸アリルエステルビニルエステル、その他、蔞酸、マロン酸、マレイン酸、メチルマロン酸、琥珀酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、メチル琥珀酸、グルタル酸、ジメチル琥珀酸、イソプロピルマロン酸、メチルグルタル酸、メチルアジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、ジ-n-プロピルマロン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,3-フェニレンジ酢酸、フェニル琥珀酸、ベンジルマロン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸等の多塩基カルボン酸のビニルエステルやアリルエステル(多塩基カルボン酸の全てのカルボキシル基がエステル化(完全エステル化)しているものが、溶解性の面から、より望ましい)；ジビニルベンゼン；トリアリルシアヌレート；トリアリルイソシアヌレート；ジエチレングリコールビスアリルカーボネート；トリメリット酸トリアリル；アリルエーテル；アルキレングリコール若しくはポリアルキレングリコールのジアリルエーテル；アルキレングリコール若しくはポリアルキレングリコールのジビニルエーテル；アルキレングリコール若しくはポリアルキレングリコールのアリルエーテルビニルエーテル；ジアリリデンペンタエリスリット；1,3,5-トリビニル-1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサン；ビニル(メタ)アクリレート；アリル(メタ)アクリレート等を、例示することが出来る。このような従来より公知の架橋剤のうちの少なくとも1種以上のものが、適宜に選択されて用いられることとなる。20

【0056】

なお、上述せる如き架橋剤は、前述したモノマー成分(ポリシロキサン系マクロモノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマー)を合計した100重量部に対して、0.0005~10重量部となる量的割合において、重合性組成物に配合されることが好ましい。ただし、架橋剤が必要な際に、架橋剤の配合量が少なすぎると、架橋剤による十分な効果が得られず、含水後の眼用レンズにおいて必要とされる、円形等の形状保持性や適度な弾性等が得られなくなる恐れがあり、その一方で、配合量が多すぎると、重合体中に架橋点が多くなり過ぎて、眼用レンズが脆くなり、容易に破損する恐れがあるからである。30

【0057】

また、補強剤は、眼用レンズの機械的強度の調整を図るために添加されるものである。例えば、ポリシロキサン系マクロモノマーが、一分子中に多数の重合性基を有するものである場合には、ポリシロキサン系マクロモノマー自体が架橋効果を有することとなり、かかるマクロモノマーによって、反発性に優れた眼用レンズが得られることとなるのである。40

が、一方で、そのようなポリシロキサン系マクロモノマーの架橋効果によって眼用レンズの強度が低下するような場合には、補強剤が使用されることが望ましいのである。

【0058】

ここにおいて、補強剤としては、従来より眼用レンズに使用されている公知の各種の補強剤であれば、何れも使用することが可能である。具体的には、酢酸ビニル、プロピオン酸アリル等の有機カルボン酸のビニルエステルやアリルエステル、(メタ)アクリル酸エステルやそのマクロモノマー、スチレン誘導体等を例示することが出来る。このような従来より公知の補強剤のうちの少なくとも1種が適宜に選択されて、用いられるのである。

【0059】

また、上述せる如き補強剤の配合割合は、前述したモノマー成分(ポリシロキサン系マクロモノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマー)を合計した100重量部に対して、1~20重量部となるような量的割合において、重合性組成物に配合されることが好ましい。ただし、そのような補強剤が用いられる際に、その配合割合が、モノマー成分の100重量部に対して1重量部未満である場合には、十分な補強効果が得られなくなる恐れがあり、その一方、20重量部を超える場合には、所望とする酸素透過性が得られ難くなったり、十分な含水率が得られなくなる恐れがあるからである。

【0060】

加えて、親水化剤は、眼用レンズに親水性を付与するための成分であり、例えば、前述のモノマー成分を含有する重合性組成物を共重合して得られる眼用レンズが、所望とする含水率は達成されるものの、その表面の親水性乃至は水濡れ性が充分でなかったり、重合性モノマー同士の相溶性が不足したり、眼用レンズの弾性が大き過ぎたり、重合容器材料或いは成形容器材料との親和性が大き過ぎたりするような場合に、適宜に使用されることが望ましい。

【0061】

そのような親水化剤としては、従来から眼用レンズに使用されている公知の親水化剤であれば、何れも使用可能である。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール等の多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート; N-(メタ)アクリロイルモルホリン; N-(メタ)アクリロイルピペリジン; N-ビニルピペリドン; N-ビニル-N-メチルアセトアミド; N-ビニル-N-エチルアセトアミド; N-ビニル-N-メチルホルムアミド; N-メチル-メチレン-2-ピロリドン等を、例示することが出来る。これら従来より公知の親水化剤のうちの少なくとも1種が、適宜に選択されて、用いられる。

【0062】

また、上述せる如き親水化剤の配合割合は、前述したモノマー成分(ポリシロキサン系マクロモノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマー)を合計した100重量部に対して、1~30重量部となるような量的割合において、重合性組成物に配合される。ただし、親水化剤が必要な場合に、その配合割合が、前述したモノマー成分の100重量部に対して、1重量部未満である場合には、最終的に得られる眼用レンズにおいて十分な親水化効果を楽しむ得ない恐れがあり、その一方、配合割合が30重量部を超えると、モノマー同士の相溶性が悪化したり、所望とする酸素透過性が得られ難くなる恐れがあるからである。

【0063】

本発明に係る眼用レンズを製造するに際しては、上述してきた各成分に加えて、更に必要に応じて、従来より眼用レンズ製造の際に一般的に使用されている各種の配合剤乃至は添加剤を使用することも可能である。例えば、本発明に係る眼用レンズをコンタクトレンズとして使用する場合、コンタクトレンズに紫外線吸収性を付与するための重合性紫外線吸収剤、コンタクトレンズを着色するための重合性色素、コンタクトレンズに紫外線吸収性を付与すると共にレンズを着色するための重合性紫外線吸収色素を、例示することが出来る。

【0064】

10

20

30

40

50

ここで、重合性紫外線吸収剤としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 5 - t - ブチルベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2' , 4' - ジクロロベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (2' - ヒドロキシ - 3' - (メタ) アクリロイルオキシプロポキシ) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系重合性紫外線吸収剤；2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール [H M E P B T]、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシプロピルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシプロピル - 3' - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (2" - メタクリロイルオキシエトキシ) - 3' - t - ブチルフェニル) - 5 - メチル - 2 H - ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系重合性紫外線吸収剤；2 - ヒドロキシ - 4 - メタクリロイルオキシメチル安息香酸フェニル等のサリチル酸誘導体系重合性紫外線吸収剤；2 - シアノ - 3 - フェニル - 3 - (3' - (メタ) アクリロイルオキシフェニル) プロペニル酸メチルエステル等を、挙げる事が出来る。これらは単独で、又は2種以上を混合して、使用することが可能である。

10

【 0 0 6 5 】

また、重合性色素としては、先ず、1 - フェニルアゾ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - フェニルアゾ - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - ナフチルアゾ - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - (- アントリルアゾ) - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - ((4' - (フェニルアゾ) - フェニル)アゾ) - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - (2' , 4' - キシリルアゾ) - 2 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - (o - トリルアゾ) - 2 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、2 - (m - (メタ) アクリロイルアミド - アニリノ) - 4 , 6 - ビス(1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチルアミノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (m - ビニルアニリノ) - 4 - (4' - ニトロフェニルアゾ) - アニリノ) - 6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチルオキシ) - 4 - (m - ビニルアニリノ) - 6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (p - ビニルアニリノ) - 4 - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' ナフチルアミノ) - 6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、N - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチル) - 3 - ビニルフタル酸モノアミド、N - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチル) - 6 - ビニルフタル酸モノアミド、3 - ビニルフタル酸 - (4' - (p - スルホフェニルアゾ) - 1' - ナフチル) モノエステル、6 - ビニルフタル酸 - (4' - (p - スルホフェニルアゾ) - 1' - ナフチル) モノエステル、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - フェニルアゾフェノール、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - (8' - ヒドロキシ - 3' , 6' - ジスルホ - 1' - ナフチルアゾ) - フェノール、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - (1' - フェニルアゾ - 2' - ナフチルアゾ) - フェノール、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - (p - トリルアゾ) フェノール、2 - アミノ - 4 - (m - (2' - ヒドロキシ - 1' - ナフチルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (N - メチル - p - (2' - ヒドロキシ - 1' - ナフチルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (m - (4' - ヒドロキシ - 1' - フェニルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (N - メチル - p - (4' - ヒドロキシフェニルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (m - (3' - メチル - 1' - フェニル - 5' - ヒドロキシ - 4' - ピラゾリルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (N - メチル - p - (3' - メチル - 1' - フェニル - 5' - ヒドロキシ - 4' - ピラゾリルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (p - フェニル

20

30

40

50

アゾアニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、4 - フェニルアゾ - 7 - (メタ)アクリロイルアミド - 1 - ナフトール等のアゾ系重合性色素を、例示することが出来る。

【0066】

重合性色素としては、更に、1, 5 - ビス((メタ)アクリロイルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、4 - アミノ - 1 - (4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、5 - アミノ - 1 - (4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、8 - アミノ - 1 - (4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、4 - ニトロ - 1 - (4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、4 - ヒドロキシ - 1 - (4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (3' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (2' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (4' - イソプロペニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (3' - イソプロペニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (2' - イソプロペニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1, 4 - ビス(4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1, 4 - ビス(4' - イソプロペニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1, 5' - ビス(4' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1, 5 - ビス(4' - イソプロペニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1 - メチルアミノ - 4 - (3' - ビニルベンゾイルアミド) - 9, 10 - アントラキノン、1 - メチルアミノ - 4 - (4' - ビニルベンゾイルオキシエチルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン、1 - アミノ - 4 - (3' - ビニルフェニルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン - 2 - スルホン酸、1 - アミノ - 4 - (4' - ビニルフェニルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン - 2 - スルホン酸、1 - アミノ - 4 - (2' - ビニルベンジルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン - 2 - スルホン酸、1 - アミノ - 4 - (3' - (メタ)アクリロイルアミノフェニルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン - 2 - スルホン酸、1 - アミノ - 4 - (3' - (メタ)アクリロイルアミノベンジルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン - 2 - スルホン酸、1 - (- エトキシカルボニルアリルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (- カルボキシアリルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン、1, 5 - ジ - (- カルボキシアリルアミノ) - 9, 10 - アントラキノン、1 - (- イソプロポキシカルボニルアリルアミノ) - 5 - ベンゾイルアミド - 9, 10 - アントラキノン、2 - (3' - (メタ)アクリロイルアミド - アニリノ) - 4 - (3' - (3" - スルホ - 4" - アミノアントラキノン - 1" - イル) - アミノ - アニリノ) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (3' - (メタ)アクリロイルアミド - アニリノ) - 4 - (3' - (3" - スルホ - 4" - アミノアントラキノン - 1" - イル) - アミノ - アニリノ) - 6 - ヒドラジノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス - ((4" - メトキシアントラキノン - 1" - イル) - アミノ) - 6 - (3' - ビニルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2' - ビニルフェノキシ) - 4 - (4' - (3" - スルホ - 4" - アミノアントラキノン - 1" - イル - アミノ) - アニリノ) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン等のアントラキノン系重合性色素；o - ニトロアニリノメチル(メタ)アクリレート等のニトロ系重合性色素；(メタ)アクリロイル化テトラアミノ銅フタロシアニン、(メタ)アクリロイル化(ドデカノイル化テトラアミノ銅フタロシアニン)等のフタロシアニン系重合性色素等を、例示することが出来る。これらは単独で、又は2種以上を混合して、使用することが可能である。

【0067】

さらに、重合性紫外線吸収性色素としては、2, 4 - ジヒドロキシ - 3 (p - スチレノアゾ)ベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (p - スチレノアゾ)ベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 3 - (p - (メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 5 - (p - (メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 3 - (p - (メタ)アクリロ

10

20

30

40

50

イルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(4-(2-(N-(2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシ)エチル)フェニルアゾ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系重合性紫外線吸収色素や、2-ヒドロキシ-4-(p-スチレノアゾ)安息香酸フェニル等の安息香酸系重合性紫外線吸収色素等を、例示することが出来る。これらは単独で、又は2種以上を混合して、使用することが可能である。

10

20

30

【0068】

上記の如き重合性紫外線吸収剤、重合性色素及び重合性紫外線吸収性色素は、前述したモノマー成分(ポリシロキサン系マクロモノマー、親水性モノマー及び疎水性モノマー)を合計した100重量部に対して、3質量部以下となるような量的割合において、重合性組成物に配合されることが好ましく、より好ましくは0.01~2質量部となるような量的割合において、重合性組成物に配合される。それら重合性紫外線吸収剤等の配合割合が3質量部を超えると、得られるコンタクトレンズの機械的強度等が低下する傾向にあり、また、紫外線吸収剤や色素の毒性も考慮すると、前述した重合性紫外線吸収剤等の配合量は少ない方が好ましいからである。

40

【0069】

なお、上述した各成分を用いて、本発明の眼用レンズの一種である含水性コンタクトレンズを製造するに際しては、最終的に得られるコンタクトレンズの含水率が10~60%となるように、重合性組成物における各成分の配合割合が決定されることが好ましい。コンタクトレンズの含水率が10%に満たないと、レンズと角膜との間に涙液層が存在していても、瞬きによってレンズが角膜に押し付けられて、レンズと角膜との間隔が小さくなり、最終的に、レンズが角膜に吸盤のようについてしまう危険性があり、その一方、含水率が60%を超えると、酸素透過性が低下する恐れがある。より好ましくは、10~

50

60%の範囲の中でも、特に12~55%の含水率となるように、重合性組成物における各成分の配合割合は決定される。

【0070】

ここで、本明細書におけるコンタクトレンズの含水率とは、以下の如くして算出されるものである。即ち、先ず、コンタクトレンズを、20の水の中に2時間浸漬せしめた後、レンズ表面の余分な水分を吸湿紙にて拭き取り、含水状態のレンズ重量(W_1)を測定する。その後、コンタクトレンズを、60の乾燥機中に一昼夜、放置することにより、レンズを乾燥させ、その乾燥状態のレンズ重量(W_2)を測定する。そして、得られた含水状態のレンズ重量： W_1 及び乾燥状態のレンズ重量： W_2 の数値を用いて、下記式より、含水率が算出されるのである。

$$\text{含水率(重量\%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

【0071】

かくして、本発明に係る眼用レンズを製造するに際しては、上記の如き各成分の中から、目的とする眼用レンズに応じたものが適宜に選択されて、それら各成分を含む重合性組成物が調製される。そして、調製された重合性組成物を、従来より公知の各種の重合法に従って共重合せしめることにより、目的とする眼用レンズが得られるのである。例えば、含水性コンタクトレンズは、以下の如き手法にて製造することが可能である。

【0072】

含水性コンタクトレンズを製造する際の重合性組成物の重合手法としては、重合性組成物に熱重合開始剤を添加した後、室温~約150の温度範囲にて徐々に、或いは段階的に加熱して重合せしめる方法(熱重合法)や、光重合開始剤(及び光増感剤)を重合性組成物に添加した後、適当な光線(例えば、紫外線や電子線等)を照射して、重合を行なう方法(光重合法)、更には、それら熱重合法と光重合法とを組み合わせることで重合を行なう方法等、例示することが出来る。また、重合形式としては、塊状重合法や溶液重合法を挙げることが出来るが、その他公知の各種の手法であっても、何等差し支えない。

【0073】

また、コンタクトレンズを成形する方法(加工方法)としては、特に限定されるものではなく、重合性組成物を適当な重合型内又は重合容器内に収容して、かかる重合型内又は重合容器内で重合を行ない、重合性組成物の重合体からなる、棒状、ブロック状、板状等のコンタクトレンズ材料(眼用レンズ材料)を得た後、切削加工、研磨加工等の機械的加工によって所望の形状に成形する切削加工法や、所望とするコンタクトレンズ形状を与える重合型を用意し、この重合型の成形キャピティ内に、所定の重合性モノマー組成物を収容して、型内で前記した重合成分の重合を行なって成形物を得る鋳型(モールド)法、更に必要に応じて、機械的に仕上げ加工を施すモールド法と切削加工法を組み合わせる方法等、当業者に従来から公知の各種の手法が、何れも採用可能である。上記した方法の中でも、特に、モールド法が、生産コストを効果的に低減せしめることが出来ることから、好適に採用されることとなる。

【0074】

なお、重合性組成物を熱重合法に従って重合せしめる場合、使用される熱重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシヘキサノエート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド等を、例示することが出来る。これらの熱重合開始剤は単独で、又は2種以上を混合して、使用することが可能である。熱重合開始剤の使用量は、上記重合性組成物の全モノマー成分の100質量部に対して、好ましくは0.001~2質量部、より好ましくは0.01~1質量部である。

【0075】

また、熱重合法に際して、重合性組成物の加熱温度は、好ましくは50~150であり、より好ましくは60~140である。また、重合性組成物の加熱時間は、好ましくは10~120分、より好ましくは20~60分である。重合性組成物の加熱温度を50

10

20

30

40

50

以上とすることで、重合時間の短縮化を図ることが出来、また、加熱時間を10分以上とすることによって、残留モノマー成分の低減を図ることが可能となる。一方、加熱温度を150以下とし、加熱時間を120分以下とすることによって、各モノマー成分の揮発を効果的に抑制することが出来る。

【0076】

一方、重合性組成物を光重合法に従って重合せしめる場合、使用される光重合開始剤としては、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド (TPO)、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド系光重合開始剤；メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルベンゾイルフォルメート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン - n - ブチルエーテル等のベンゾイン系光重合開始剤；2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (HMPPPO)、p - イソプロピル - ヒドロキシイソブチルフェノン、p - t - ブチルトリクロロアセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、ジクロロ - 4 - フェノキシアセトフェノン、N, N - テトラエチル - 4, 4 - ジアミノベンゾフェノン等のフェノン系光重合開始剤；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム；2 - クロロチオキサゾン、2 - メチルチオキサゾン等のチオキサゾン系光重合開始剤；ジベンゾスパロン；2 - エチルアンスラキノン；ベンゾフェノンアクリレート；ベンゾフェノン；ベンジル等を、例示することが出来る。これらの光重合開始剤は単独で、又は2種以上を混合して、使用することが可能である。また、光重合開始剤と共に光増感剤を用いてもよい。これら光重合開始剤及び光増感剤の使用割合は、上記重合性組成物の全モノマー成分の100質量部に対して、好ましくは0.001 ~ 2質量部、より好ましくは0.01 ~ 1質量部である。

【0077】

なお、光重合法にて重合性組成物を重合せしめる場合には、照射する光の波長域によって、使用する光重合開始剤の種類を選択する必要がある。光照度は、好ましくは0.1 ~ 100 mW / cm² の範囲内とされる。光重合を実施するに際しては、異なる照度の光を段階的に照射してもよく、また、光の照射時間は1分以上が好ましい。このような光照度及び照射時間とすることによって鑄型材料（又は重合容器材料）の劣化を防ぎつつ、重合性組成物を十分に硬化させることができる。さらに、光の照射と同時に、重合性組成物を加熱してもよく、これによって重合反応が促進され、容易に共重合体を形成することが可能ならしめられる。光重合に供される鑄型又は重合容器は、重合性組成物の重合（硬化）に必要な光を透過しうる材質である限り、特に限定されるものではないが、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリエステル等の汎用樹脂からなるものが好ましい。

【0078】

上述の如くして得られた共重合体に対しては、通常、共重合体内の残留物の除去処理が施される。これは、例えば塊状重合法においては、重合反応の進行と共に系の粘度が上昇し、高粘度の系中でモノマー成分が拡散出来ず、重合反応に関与出来ないモノマーが未重合の状態でも重合体に残留することが多く、また、溶液重合法においては、重合反応に関与しない溶媒が共重合体に残留することが多いところ、そのような残留物は、医療機器であるコンタクトレンズにおいては、極力、減量させる必要があるからである。具体的には、共重合体を、水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒に浸漬し、好ましくはこれを繰り返すことによって、重合体より残留物を溶出させる。なお、かかる処理の溶媒としては、生理食塩水等の、無機化合物を溶解させた水溶液や、そのような水溶液と有機溶媒との混合溶液を用いることも可能である。

【0079】

そして、残留物の除去処理が施された共重合体は、水の中に浸漬せしめられることによって水和処理が施され、これによって、目的とする含水性コンタクトレンズが製造されるのである。なお、かかるコンタクトレンズには、生体に対する十分な安全性が確保される

ように、滅菌処理等が適宜に実施されることは、言うまでもないところである。

【0080】

また、必要に応じて、上述せる如きモールド法や切削加工法等による成形加工の後に、乾燥状態又は含水状態のコンタクトレンズに対して、表面特性の改善を図るための種々の処理が施される。かかる処理としては、低温プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ放電等を例示することが出来る。例えば、低温プラズマ処理を施すことによって、水濡れ性及び/又は耐汚染性により優れたコンタクトレンズを得ることが可能である。具体的に、低温プラズマ処理は、炭素数1~6のアルカン及びフッ素置換されたアルカン、窒素、酸素、二酸化炭素、アルゴン、水素、空気、水、シラン又はこれらの混合物等の希薄気体雰囲気下において、実施可能である。特に、イオンエッチングによる物理的な表面改質効果と、ラジカルのイオンプランテーションによる化学的な表面改質効果が期待されるという理由より、酸素単独、二酸化炭素単独、或いは、酸素と水、テトラフルオロメタン、有機シラン、メタン、窒素等との混合物の希薄気体雰囲気下において、低温プラズマ処理を実施することが好ましい。低温プラズマ処理は、減圧下及び大気圧下の何れにおいても、実施可能である。低温プラズマ処理においては、高周波RF(例えば13.65MHz)、低周波AF(例えば15.0~40.0KHz)、マイクロ波(例えば2.45GHz)にて、出力、処理時間、ガス濃度を適宜、調整することにより、表面改質効果を制御することが可能である。加えて、紫外線、エキシマレーザー、電子線等による表面処理や、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジメチルアクリルアミド等の親水性剤による表面コーティングが実施されて、コンタクトレンズ表面を親水性化せしめて、更に優れた水濡れ性を付与することも、有効である。

【実施例】

【0081】

以下に、本発明の実施例を幾つか示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記した具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等が加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0082】

なお、以下の記載において、略称にて示した各化合物は以下の通りである。

- ・TRIS: 3-トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート
- ・DMAA: ジメチルアクリルアミド
- ・N-MMP: 1-メチル-3-メチレン-2-ピロリジノン
- ・TPO: ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド
- ・HMEPBT: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール
- ・HMPPPO: 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
- ・EDMA: エチレングリコールジメタクリレート
- ・MTA: 2-メトキシエチルアクリレート
- ・AMA: アリルメタクリレート

【0083】

先ず、各々、以下に示す手法に従って、15種類のポリシロキサン系マクロモノマー(マクロモノマーA~マクロモノマーK、比較マクロモノマーa~比較マクロモノマーd)を合成した。

【0084】

- マクロモノマーAの合成 -

500mLナスフラスコに、信越化学株式会社製の両末端ポリプロピレンオキサイド変性シリコーン(商品名:X-22-4952、オキシプロピレン基の繰り返し数:10、ジメチル

10

20

30

40

50

シロキサンの繰返し数：20)の107.48g(官能基当量が1120g/molであることから、95.96mmol)と、イソホロンジイソシアネートの26.64g(119.85mmol)とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、X-22-4952をイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.1427gをアセトニトリルの1.8248gに溶解させてなる溶液を加え、室温下で30分間、攪拌した。さらに、X-22-4952の26.78g(官能基当量が1120g/molであることから、23.91mmol)を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70で2時間、攪拌した。

【0085】

p-メトキシフェノール(MEHQ)の0.4265gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均分子量：360)の86.29g(239.69mmol)と、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.1413gとを、アセトニトリルの1.8882gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70で約3時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する2350cm⁻¹のピークが消失していることを確認した。

【0086】

反応液を800mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800mLのヘキサンを加え、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。更に、200mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。さらにまた、200mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール(MNT)の0.0117gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い薄黄色液体状のポリシロキサン系マクロモノマー(マクロモノマーA)を103.55g得た。このマクロモノマーAは、上記一般式(VIII)において、R：CH₃-(メチル基)、a=6、b=10、n=19で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は2.72である。

【0087】

-マクロモノマーBの合成-

500mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン(オキシプロピレン基の繰返し数：5、ジメチルシロキサンの繰返し数：20)の88.30g(官能基当量が974g/molであることから、90.66mmol)と、イソホロンジイソシアネートの50.37g(226.61mmol)とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.1750gをアセトニトリルの2.1474gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70で1.5時間、攪拌した。

【0088】

p-メトキシフェノール(MEHQ)の0.8220gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均分子量：360)の163.28g(453.56mmol)と、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.0886gとを、アセトニトリルの1.5612gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70で3時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する2350cm⁻¹のピークが消失していることを確認した。

【0089】

反応液を600mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に600mLのヘキサンを加え、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。更に、300mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した3層のう

10

20

30

40

50

ち、最下層を廃棄した。さらにまた、150 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール(MNT)の0.0093 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い薄黄色液体状のポリシロキサン系マクロモノマー(マクロモノマーB)を67.67 g得た。このマクロモノマーBは、上記一般式(VIII)において、R:CH₃- (メチル基)、a = 6、b = 5、n = 19で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は3.19である。

【0090】

- マクロモノマーCの合成 -

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン(オキシプロピレン基の繰り返し数: 16、ジメチルシロキサンの繰り返し数: 20)の163.39 g(官能基当量が1355 g/molであることから、120.58 mmol)と、イソホロンジイソシアネートの67.01 g(301.47 mmol)とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.3147 gをアセトニトリルの3.1922 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 °Cで1.5時間、攪拌した。

【0091】

p-メトキシフェノール(MEHQ)の1.09 gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均分子量: 360)の218.70 g(607.5 mmol)と、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.1043 gとを、アセトニトリルの1.5178 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 °Cで2時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する2350 cm⁻¹のピークが消失していることを確認した。

【0092】

反応液を800 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。さらにまた、200 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した3層のうち、最下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール(MNT)の0.0122 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い薄黄色液体の67.67 gを得た。

【0093】

この薄黄色液体について、SEC(サイズ排除クロマトグラフィー)分析を実施したところ、反応試薬又は副生成物と思われるピークが、マクロモノマーのピークの後に観察された。それ故に再度、600 mLのヘキサンと、600 mLのアセトニトリルとを用いて、分液した。その結果、それまでの分液においては、3層のうちの間層(薄黄色で、粘性が高い層)であった層が、最下層となった。最上層はヘキサン層であるから、中間層はアセトニトリル層である。

【0094】

そして、アセトニトリル層を廃棄した後に、再度、400 mLのアセトニトリルを加えて、分液した。最下層のものを回収し、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い薄黄色液体状のポリシロキサン系マクロモノマー(マクロモノマーC)を76.76 g得た。このマクロモノマーCは、上記一般式(VIII)において、R:CH₃- (メチル基)、a = 6、b = 16、n = 19で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は2.30である。

【0095】

- マクロモノマーDの合成 -

10

20

30

40

50

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキサイド変性シリコーン（オキシプロピレン基の繰返し数：16、ジメチルシロキサンの繰返し数：40）の152.56 g（官能基当量が1905 g/molであることから、80.08 mmol）と、イソホロンジイソシアネートの44.53 g（200.33 mmol）とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.2989 gをアセトニトリルの3.1234 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 で1.5時間、攪拌した。

【0096】

p-メトキシフェノール（MEHQ）の0.72 gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（平均分子量：360）の144.26 g（400.72 mmol）と、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.1059 gとを、アセトニトリルの1.7584 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 で1.5時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する2350 cm⁻¹のピークが消失していることを確認した。

【0097】

反応液を1000 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に1000 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した2層のうち、下層（アセトニトリル層）を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。さらにまた、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール（MNT）の0.0120 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い液体状のポリシロキサン系マクロモノマー（マクロモノマーD）を100.24 g得た。このマクロモノマーDは、上記一般式（VIII）において、R：CH₃-（メチル基）、a=6、b=16、n=39で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は1.74である。

【0098】

- マクロモノマーEの合成 -

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキサイド変性シリコーン（オキシプロピレン基の繰返し数：5、ジメチルシロキサンの繰返し数：40）の112.30 g（官能基当量が1522 g/molであることから、73.78 mmol）と、イソホロンジイソシアネートの41.01 g（184.50 mmol）とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.2009 gをアセトニトリルの1.9901 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 で1.5時間、攪拌した。

【0099】

p-メトキシフェノール（MEHQ）の0.67 gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（平均分子量：360）の132.76 g（368.78 mmol）と、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.1013 gとを、アセトニトリルの1.4989 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 で3時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する2350 cm⁻¹のピークが消失していることを確認した。

【0100】

反応液を800 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した2層のうち、下層（アセトニトリル層）を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した

10

20

30

40

50

。分離した2層のうち、下層を廃棄した。さらにまた、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール(MNT)の0.0120 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い液体状のポリシロキサン系マクロモノマー(マクロモノマーE)を110.44 g得た。このマクロモノマーEは、上記一般式(VIII)において、R: CH₃- (メチル基)、a = 6、b = 5、n = 39で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は2.21である。

【0101】

- マクロモノマーFの合成 -

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン(オキシプロピレン基の繰り返し数: 10、ジメチルシロキサンの繰り返し数: 40)の115.53 g(官能基当量が1711 g/molであることから、67.52 mmol)と、イソホロンジイソシアネートの37.52 g(168.80 mmol)とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス(2, 4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.2035 gをアセトニトリルの2.5868 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 で1.5時間、攪拌した。

【0102】

p-メトキシフェノール(MEHQ)の0.61 gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均分子量: 360)の121.27 g(336.86 mmol)と、テトラキス(2, 4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.1089 gとを、アセトニトリルの1.7292 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 で約1時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する2350 cm⁻¹のピークが消失していることを確認した。

【0103】

反応液を800 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した2層のうち、下層(アセトニトリル層)を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。さらにまた、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール(MNT)の0.0114 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い液体状のポリシロキサン系マクロモノマー(マクロモノマーF)を105.13 g得た。このマクロモノマーFは、上記一般式(VIII)において、R: CH₃- (メチル基)、a = 6、b = 10、n = 39で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は1.97である。

【0104】

- マクロモノマーGの合成 -

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン(オキシプロピレン基の繰り返し数: 10、ジメチルシロキサンの繰り返し数: 60)の121.95 g(官能基当量が2257 g/molであることから、54.03 mmol)と、イソホロンジイソシアネートの30.10 g(135.41 mmol)とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス(2, 4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.2130 gをアセトニトリルの2.6731 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 で1.5時間、攪拌した。

【0105】

p-メトキシフェノール(MEHQ)の0.48 gと、ポリエチレングリコールモノメ

10

20

30

40

50

タクリレート（平均分子量：360）の99.90 g（277.50 mmol）と、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.1092 gとを、アセトニトリルの2.0494 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 で1時間、撹拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する 2350 cm^{-1} のピークが消失していることを確認した。

【0106】

反応液を800 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した2層のうち、下層（アセトニトリル層）を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。さらにまた、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール（MNT）の0.0119 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い液体状のポリシロキサン系マクロモノマー（マクロモノマーG）を121.29 g得た。このマクロモノマーGは、上記一般式（VIII）において、R：CH₃-（メチル基）、a = 6、b = 10、n = 59で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は1.54である。

【0107】

- マクロモノマーHの合成 -

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン（オキシプロピレン基の繰り返し数：10、ジメチルシロキサンの繰り返し数：40）の115.11 g（官能基当量が1711 g/molであることから、67.27 mmol）と、イソホロンジイソシアネートの37.38 g（168.17 mmol）とを投入し、スターラーを用いて室温下で撹拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.2001 gをアセトニトリルの2.5765 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 で1.5時間、撹拌した。

【0108】

p-メトキシフェノール（MEHQ）の0.61 gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（平均分子量：526）の152.69 g（336.32 mmol）と、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.1079 gとを、アセトニトリルの1.8233 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 で約1時間、撹拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する 2350 cm^{-1} のピークが消失していることを確認した。

【0109】

反応液を800 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した2層のうち、下層（アセトニトリル層）を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。さらにまた、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール（MNT）の0.0112 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い液体状のポリシロキサン系マクロモノマー（マクロモノマーH）を100.13 g得た。このマクロモノマーHは、上記一般式（VIII）において、R：CH₃-（メチル基）、a = 10、b = 10、n = 39で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は3.08である。

【0110】

- マクロモノマーIの合成 -

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン（オキシ

10

20

30

40

50

プロピレン基の繰返し数：5、ジメチルシロキサンの繰返し数：20)の98.20 g (官能基当量が974 g/molであることから、100.82 mmol)と、イソホロンジイソシアネートの56.03 g (252.07 mmol)とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.1730 gをアセトニトリルの2.2347 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 で1.5時間、攪拌した。

【0111】

p-メトキシフェノール(MEHQ)の1.32 gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均分子量：526)の265.18 g (504.14 mmol)と、テトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)の0.0986 gとを、アセトニトリルの1.8672 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 で約1時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NC O基に相当する2350 cm⁻¹のピークが消失していることを確認した。

10

【0112】

反応液を800 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した2層のうち、下層(アセトニトリル層)を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。さらにまた、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール(MNT)の0.0134 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い液体状のポリシロキサン系マクロモノマー(マクロモノマーI)を74.48 g得た。このマクロモノマーIは、上記一般式(VIII)において、R：CH₃-(メチル基)、a=10、b=5、n=19で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は4.81である。

20

【0113】

-マクロモノマーJの合成-

両末端Si H基含有ジメチルポリシロキサン(Si原子数：40)の294.6 g (0.1 mol)と、末端アリルデカプロピレンオキサイド-ヘキサエチレンオキサイドの216.5 g (0.24 mol)と、イソプロピルアルコールの200 gとを、1 Lフラスコに投入し、塩化白金酸中和物ビニルシロキサン錯体3%エタノール溶液の0.03 gを触媒として用いて、イソプロピルアルコール還流下、4時間、反応を実施した。なお、かかる反応の後、ジメチルポリシロキサンのSi H基は完全に消失していることを確認した。

30

【0114】

イソプロピルアルコールを減圧下で除去し、500 gの反応物を得た。次いで、残存する末端アリルデカプロピレンオキサイド-ヘキサエチレンオキサイドを除去する目的で、600 gのアセトニトリルで再沈させた。その後、下層のシロキサン層を回収し、更に2回、アセトニトリルで再沈させた。これにより、未反応ポリエーテルを含まない両末端ポリエーテルシリコンの420 gを得た。

40

【0115】

得られた両末端ポリエーテルシリコンの237.5 g (0.05 mol)と、鉄アセチルアセトンの0.03 gと、ジブチルヒドロキシルエン(BHT)の0.15 gと、p-メトキシフェノールの0.6 gとを、500 mLフラスコに投入し、室温下で1時間、攪拌し、鉄アセチルアセトンをシリコンに分散させた。次いで、フラスコ内に、アクリロイルエチルイソシアネート(昭和電工株式会社製、商品名：カレンズAOI)の28.2 g (0.2 mol)を、滴下ロートにて滴下した。そして、40 で3時間、フラスコを放置することにより、ウレタン化反応を完結させた。

【0116】

50

その後、反応液内に残存するアクリロイルエチルイソシアネートを、メタノールにて失活させ、得られたシリコーン溶液を、それと同量のヘキサンに溶解し、次いで、そのヘキサン溶液を、先に用いたヘキサンと同量のアセトニトリルで3回洗浄した。そして、かかる洗浄後の反応液の上層（ヘキサン層）にジブチルヒドロキシルエン（BHT）の0.03 gを添加し、ヘキサンを減圧留去することにより、無色透明な液体状のポリシロキサン系マクロモノマー（マクロモノマーJ）を203 g得た。このマクロモノマーJは、上記一般式（IX）において、 $a' = 6$ 、 $b' = 10$ 、 $n = 39$ で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は2.10である。

【0117】

- マクロモノマーKの合成 -

500 mLナスフラスコに、両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン（オキシプロピレン基の繰り返し数：10、ジメチルシロキサンの繰り返し数：40）の122.97 g（官能基当量が1711 g/molであることから、71.87 mmol）と、イソホロンジイソシアネートの39.94 g（179.68 mmol）とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、シリコーンをイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.2113 gをアセトニトリルの3.1027 gに溶解させてなる溶液を加え、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス中において、70 °Cで1.5時間、攪拌した。

【0118】

p-メトキシフェノール（MEHQ）の0.65 gと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（平均分子量：300）の153.17 g（510.57 mmol）と、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.1089 gとを、アセトニトリルの1.7292 gに溶解させてなる溶液を、フラスコ内に加え、70 °Cで約1時間、攪拌した。その後、フラスコ内より少量の反応液を採取し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、NCO基に相当する 2350 cm^{-1} のピークが消失していることを確認した。

【0119】

反応液を800 mLのアセトニトリルに溶解させ、分液ロートに移した。次いで、分液ロート内に800 mLのヘキサンを加え、分液した。分離した2層のうち、下層（アセトニトリル層）を廃棄した。更に、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。さらにまた、400 mLのアセトニトリルを加えて、再度、分液した。分離した2層のうち、下層を廃棄した。そして、残った層を回収し、4-メトキシ-1-ナフトール（MNT）の0.0122 gを加え、溶媒を減圧留去することにより、粘性の高い液体状のポリシロキサン系マクロモノマー（マクロモノマーK）を98.04 g得た。このマクロモノマーKは、上記一般式（VIII）において、 $R^{51} : \text{CH}_3$ -（メチル基）、 $a = 4$ 、 $b = 10$ 、 $n = 39$ で示される構造を呈するものであり、上記式より算出されるHLB値は1.51である。

【0120】

- 比較マクロモノマーaの合成 -

500 mLナスフラスコに、信越化学株式会社製の両末端ポリプロピレンオキシド変性シリコーン（商品名：X-22-4952、オキシプロピレン基の繰り返し数：10、ジメチルシロキサンの繰り返し数：20）の110.79 g（官能基当量が1120 g/molであることから、98.91 mmol）と、イソホロンジイソシアネートの33.08 g（148.8 mmol）とを投入し、スターラーを用いて室温下で攪拌し、X-22-4952をイソホロンジイソシアネートに溶解させた。次いで、同フラスコに、テトラキス（2,4-ペンタンジオナト）ジルコニウム（IV）の0.1799 gをアセトニトリルの1.74 gに溶解させてなる溶液を加え、室温下で30分間、攪拌した。さらに、X-22-4952の33.55 g（官能基当量が1120 g/molであることから、29.96 mmol）を加え、室温下で25分間、攪拌した後、フラスコにジムロート冷却管を装着し、オイルバス

10

20

30

40

50

の 0.03 g を触媒として用いて、イソプロピルアルコール還流下、4 時間、反応を実施した。なお、かかる反応の後、ジメチルポリシロキサンの Si H 基は完全に消失していることを確認した。

【0125】

イソプロピルアルコールを減圧下で除去し、280 g の反応物を得た。次いで、残存する末端アリルデカプロピレンオキサイドを除去する目的で、500 g のアセトニトリルで再沈させた。その後、下層のシロキサン層を回収し、更に 2 回、アセトニトリルで再沈させた。これにより、未反応ポリエーテルを含まない両末端ポリエーテルシリコーンの 220 g を得た。

【0126】

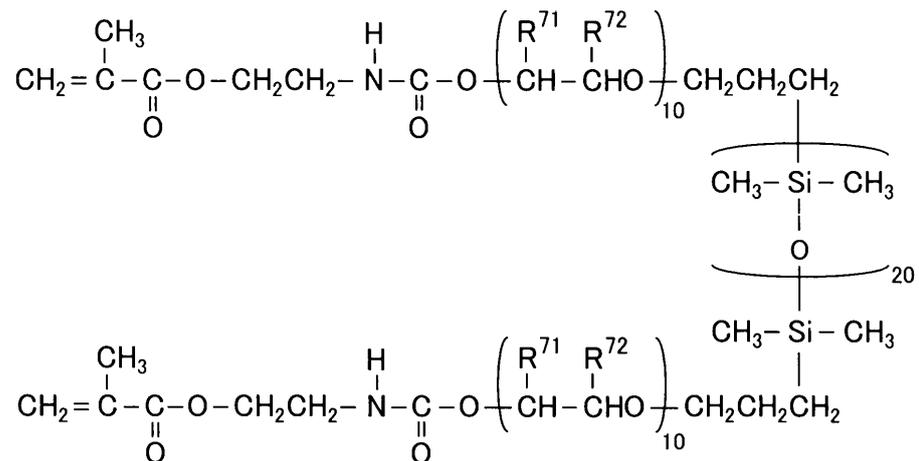
得られた両末端ポリエーテルシリコーンの 137.1 g (0.05 mol) と、鉄アセチルアセトンの 0.02 g と、ジブチルヒドロキシルトルエン (BHT) の 0.1 g と、p-メトキシフェノールの 0.4 g とを、500 mL フラスコに投入し、室温下で 1 時間、攪拌し、鉄アセチルアセトンをシリコーンに分散させた。次いで、フラスコ内に、アクリロイルエチルイソシアネート (昭和電気株式会社製、商品名: カレンズ A01) の 28.2 g (0.2 mol) を、滴下ポートにて滴下した。そして、40℃ で 3 時間、フラスコを放置することにより、ウレタン化反応を完結させた。

【0127】

その後、反応液内に残存するアクリロイルエチルイソシアネートを、メタノールにて失活させ、得られたシリコーン溶液を、1 回当たり 450 g のメタノールと 90 g の水を用いて、3 回、再沈させた。そして、かかる再沈後の最下層を除去することにより、無色透明な液体状のポリシロキサン系マクロモノマー (比較マクロモノマー d) を 100 g 得た。この比較マクロモノマー d は、下記構造式 (XI) にて表わされるものであり、上記式より算出される HLB 値は 0.57 である。

【化 12】

構造式 (XI) :



(但し、上記式中、 R^{71} 及び R^{72} は水素原子又はメチル基であり、 R^{71} が水素原子である場合には、 R^{72} はメチル基であり、 R^{71} がメチル基である場合には、 R^{72} は水素原子である。)

【0128】

- 比較マクロモノマー d の合成 -

1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - メタクリロキサプロピル - ジシロキサンの 193 g (0.5 mol) と、オクタメチルシクロテトラシロキサンの 1480 g (5 mol) と、トリフロロメタンスルホン酸の 0.28 g を、3 L フラスコに投入し、室温下で 5 時間、反応させた。その後、フラスコに 56 g の重曹を加え、室温下で 2 時間、中和し

10

20

30

40

50

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
マクロモノマーの種類	マクロモノマーA	マクロモノマーB	マクロモノマーC	マクロモノマーD	マクロモノマーE	マクロモノマーF	マクロモノマーG	マクロモノマーH
配合割合	22	22	22	22	22	22	22	22
TRIS	33	33	33	33	33	33	33	33
N-MMP	25	25	25	25	25	25	25	25
DMAA	20	20	20	20	20	20	20	20
HMEPBT	2	2	2	2	2	2	2	2
TPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
配合割合 (重量部)								

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
マクロモノマーの種類	マクロモノマーF	マクロモノマーH	マクロモノマーI	マクロモノマーJ	マクロモノマーK
配合割合	17	17	22	28	22
TRIS	39	39	33	28	33
N-MMP	—	—	25	34	25
DMAA	44	44	20	10	20
HMEPBT	2	2	2	2	2
TPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

配合割合 (重量部)

【 0 1 3 4 】

10

20

30

【表 3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
マクロモノマーの種類	比較マクロモノマー-a	比較マクロモノマー-b	比較マクロモノマー-c	比較マクロモノマー-d	比較マクロモノマー-b	比較マクロモノマー-b	比較マクロモノマー-c
配合割合	35	35	28	28	22	35	22
TRIS	25	25	28	28	33	20	33
N-MMP	25	25	34	34	25	33	25
DMAA	15	15	10	10	20	12	20
HMEPBT	2	2	2	2	2	—	2
TPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3
HMPPO	—	—	—	—	—	0.4	—
EDMA	—	—	—	—	—	0.4	—

配合割合（重量部）

【0135】

重合後、型内より重合体を取り出し、プレート状の試料（実施例1～実施例13、比較例1～比較例7）を得た。得られた各試料を室温下、蒸留水中に一晩、浸漬せしめて水和させ、かかる水和後の試料の外観を目視で観察したところ、実施例1～実施例13、比較例6に係る各重合体は、眼用レンズとして使用可能な程度に透明であった。その一方、比較例1～比較例5、比較例7に係る各重合体は、白濁乃至はやや白濁したものであり、眼用レンズとして不適切なものであることが認められた。

【0136】

目視によって透明であると認められた、実施例1～実施例13、比較例6に係る各試料について、上記した水和の後、さらに蒸留水を入れ替えて4時間以上、浸漬せしめた。その後、プレート状の試料を生理食塩水に浸漬し、オートクレーブ滅菌を実施した。

【0137】

10

20

30

40

50

水和及び滅菌後の試料を、JIS-K-7162-1994『プラスチック-引張特性の試験方法 第2部：型成形、押出成形及び注型プラスチックの試験条件』の図A.2に記載の形状（ダンベル状）に加工した。なお、得られたダンベル状の試料の厚さは約0.34mmであった。そして、ダンベル状の試料について、生理食塩水中にて引張試験（引張速度：20mm/min）を実施し、各試料のヤング率及び緩和率を求め、さらに（ヤング率/緩和率）を算出した。その結果を、下記表4に示す。

【0138】

【表4】

	マクロモノマー		重合体			
	β	HLB値	ヤング率 [Mpa]	緩和率 [%]	α	外観
実施例1	1.25	2.72	0.73	14.9	0.0490	透明
実施例2	1.82	3.19	0.93	14.1	0.0660	透明
実施例3	0.91	2.30	0.64	15.0	0.0427	透明
実施例4	1.82	1.74	0.57	14.7	0.0388	透明
実施例5	3.64	2.21	0.64	14.6	0.0438	透明
実施例6	2.50	1.97	0.55	14.8	0.0372	透明
実施例7	3.75	1.54	0.42	15.3	0.0275	透明
実施例8	2.00	3.08	0.50	15.0	0.0333	透明
実施例9	2.50	1.97	0.48	17.4	0.0276	透明
実施例10	2.00	3.08	0.44	18.1	0.0243	透明
実施例11	1.33	4.81	0.83	14.7	0.0565	透明
実施例12	2.50	2.10	0.55	14.0	0.0393	透明
実施例13	2.86	1.51	0.61	12.1	0.0504	透明
比較例1	—	0.65	—	—	—	白濁
比較例2	20.0	0.46	—	—	—	白濁
比較例3	—	0.57	—	—	—	白濁
比較例4	—	0.52	—	—	—	白濁
比較例5	20.0	0.46	—	—	—	白濁
比較例6	20.0	0.46	1.17	9.7	0.1206	透明
比較例7	—	0.57	—	—	—	やや白濁

【0139】

かかる表4からも明らかなように、本発明に係る眼用レンズを構成する重合体の如く、所定のポリシロキサン系マクロモノマーを用いることによって、重合体のヤング率及び緩和率を所定範囲内とすると共に、幅広い配合組成を組むことが可能であることが認められる。一方、そのような所定のポリシロキサン系マクロモノマーとは異なるポリシロキサン系マクロモノマーを使用した重合体であっても、同一の配合組成を採用しても白濁したり、また、重合体が、眼用レンズとして使用可能な程度に透明となるような配合組成を採用した場合であっても、重合体のヤング率及び緩和率を眼用レンズとして適切な範囲内とす

10

20

30

40

50

ることが困難であることが認められるのである。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/063795(WO, A1)

特開2001-311917(JP, A)

特開2007-070405(JP, A)

特開平06-230320(JP, A)

特開平08-208761(JP, A)

特開平08-227001(JP, A)

特開平10-075971(JP, A)

特開2004-037811(JP, A)

特開2005-089654(JP, A)

特開2011-219512(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

CAplus/REGISTRY(STN)

G02C 1/00 - 13/00

A61F 2/02 - 2/80

C08F 290/00 - 290/14

C08G 18/00 - 18/87

C08G 77/00 - 77/62