

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4676768号  
(P4676768)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int. Cl. F I  
**G02C 7/04 (2006.01)** G O 2 C 7/04  
**A61L 27/00 (2006.01)** A 6 1 L 27/00 D  
**C08F 290/06 (2006.01)** C O 8 F 290/06

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-10382 (P2005-10382)	(73) 特許権者	000131245 株式会社シード
(22) 出願日	平成17年1月18日(2005.1.18)		東京都文京区本郷2丁目40番2号
(65) 公開番号	特開2006-201263 (P2006-201263A)	(74) 代理人	100149032 弁理士 森本 敏明
(43) 公開日	平成18年8月3日(2006.8.3)	(72) 発明者	神谷 武久 東京都文京区本郷2丁目40番2号 株式 会社シード内
審査請求日	平成20年1月8日(2008.1.8)	(72) 発明者	小林 和則 東京都文京区本郷2丁目40番2号 株式 会社シード内
		(72) 発明者	宇野 憲治 東京都文京区本郷2丁目40番2号 株式 会社シード内

最終頁に続く

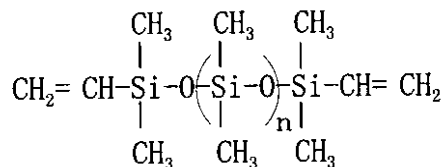
(54) 【発明の名称】 非含水性軟質眼用レンズ材料およびそれを用いた非含水性軟質眼用レンズ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される両末端ビニルポリジメチルシロキサン、カルボン酸ビニルエステルおよびトリアリルイソシアヌレートとの共重合体からなることを特徴とする非含水性軟質眼用レンズ材料。

【化1】



10

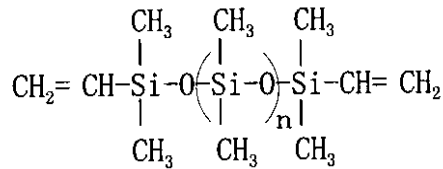
(式中、nは200~1000の整数である。)

【請求項2】

下記一般式(1)で示される両末端ビニルポリジメチルシロキサン、カルボン酸ビニルエステルおよびトリアリルイソシアヌレートを、有機過酸化物系重合開始剤を用いて重合した共重合体にプラズマ照射処理を施して得られる非含水性軟質眼用レンズ。

20

## 【化 2】



(式中、nは200～1000の整数である。)

10

## 【請求項 3】

前記有機過酸化物系重合開始剤が、ターシャリーパーオキシエステルであることを特徴とする請求項 2 記載の非含水性軟質眼用レンズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は非含水性軟質コンタクトレンズや眼内レンズなどの非含水性軟質眼用レンズ材料およびそれを用いた非含水性軟質眼用レンズに関する。詳しくは、粘着性が極めて小さいため良好な表面処理が行えるレンズ材料、およびそのレンズ材料に表面処理を施してなる非含水性軟質眼用レンズに関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、非含水性軟質眼用レンズ材料としてはアクリル酸エステル系が主流であった。

## 【0003】

この材料は、眼組織に重篤な問題を及ぼす繁殖菌が少なく、また適度な形状回復性を有する特徴がある(特許文献 1 参照)。しかし、このアクリル系材料は表面がべたつき易く、取り扱い上の課題として、素材自体の水濡れ性が不足することやレンズ表面に汚れが付着し易いこと等が指摘されている。

## 【0004】

このような課題を解決する手段として、アクリル酸エステル系材料にアルカリや酸などでケン化処理を施して、材料表面に親水性を付与する方法が開示されている(特許文献 2 参照)。また、材料表面のべたつきに対しては、不活性ガス等のプラズマ処理による粘着性の低減方法がある(特許文献 3 参照)。しかし、アクリル酸エステル系は材料自体に粘着性を有するため、プラズマ処理等の表面処理を施す準備作業工程で汚れなどが付着するので、その作業環境条件等が煩雑となり効率的ではなかった。

30

## 【0005】

他方、非含水性軟質材料としては、シリコーンラバー製材料がある。この材料は、酸素透過性が高いという特徴を有するが、材料表面の撥水性が高く眼用レンズ材料としては致命的欠点を有していた。

40

## 【0006】

しかし、最近ではウレタン結合を有するポリシロキサンマクロモノマーを用いた軟質眼用材料(特許文献 4 参照)、およびウレタン結合を有するシロキサンマクロモノマーと低級脂肪酸ビニルエステルを必須成分としたシロキサン含有重合体からなる眼用レンズ材料(特許文献 5 参照)が開示されている。これら眼用レンズ材料構造中のウレタン結合が、好適な機械的強度と水濡れ性を付与するので、従来のシリコーンラバー製材料の欠点を改良した材料とされている。

## 【0007】

しかしながら、水濡れ性を付与するウレタン結合は、その吸湿性から経時的に材料構造中に加水分解が生じることもあり、白濁の発生、材料の劣化などの眼用レンズとしての機

50

能が低下することも予測される。更に、主要成分であるシロキサンマクロモノマーの合成などの調製は複雑であり作業は煩雑となるので、重合体の製造工程やコストに課題を有している。

【0008】

非含水性軟質眼用レンズの場合、材料表面のべたつきの課題を解決し、良好な柔軟性と水濡れ性を付与するには、その素材自体を改良した上で表面処理を施すことが最も好ましいと考えられる。

【特許文献1】特開昭62-127823号公報

【特許文献2】特開平5-297330号公報

【特許文献3】特表平7-507356号公報

【特許文献4】特開平3-43711号公報

【特許文献5】W000/70388号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、素材自体のべたつきを抑え、眼用レンズ材料として好適な柔軟性、伸縮性、酸素透過性、透明性および形状回復性に優れ、しかも簡便な方法で得られる非含水性軟質眼用レンズ材料、およびそれを用いた非含水性軟質眼用レンズを提供することにある。

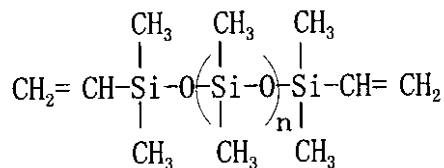
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、下記一般式(1)で示される両末端ビニルポリジメチルシロキサン、カルボン酸ビニルエステルおよびトリアリルイソシアヌレートとの共重合体からなることを特徴とする非含水性軟質眼用レンズ材料である。

【0011】

【化3】



【0012】

(式中、nは200~1000の整数である。)

【0013】

また、本発明は、上記一般式(1)で示される両末端ビニルポリジメチルシロキサン、カルボン酸ビニルエステルおよびトリアリルイソシアヌレートを有機過酸化物系重合開始剤を用いて重合した共重合体にプラズマ照射処理を施して得られる非含水性軟質眼用レンズである。

【0014】

また、本発明は、前記有機過酸化物系重合開始剤が、ターシャリーパーオキシエステルであることを特徴とする非含水性軟質眼用レンズである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、材料自体のべたつきが低減されたので、眼用レンズとして表面処理を施す際にはレンズ表面に汚れが付着することが回避できる。

【0016】

また、本発明によれば、表面のべたつきが極めて小さく、かつ柔軟性、伸縮性、酸素透

10

20

30

40

50

過性、透明性、水濡れ性、形状回復性に優れた非含水性軟質眼用レンズが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明に使用する両末端ビニルポリジメチルシロキサンは、下記一般式(1)で示される。

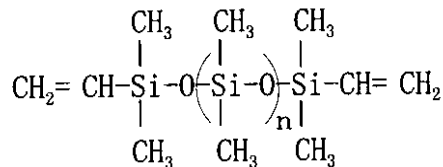
【0018】

この化合物は簡単な化学構造を有し、商業的にも比較的容易に入手できるが、両末端にビニル基を2つ有するので反応性に富み、その取り扱いが難しい。特に、nが200より小さいと得られる重合体の柔軟性、伸縮性および酸素透過性が著しく低下し、また、1000より大きいと形状安定性が低下し、眼用レンズとしての利用が困難となる。したがって本発明では、n = 200 ~ 1000のものを用いる。

10

【0019】

【化4】



20

【0020】

(式中、nは200 ~ 1000の整数である。)

【0021】

両末端ビニルポリジメチルシロキサンの含有量は、好ましくは50 ~ 90重量部であり、特に好ましくは60 ~ 80重量部である。含有量が50重量部未満であると得られる重合体の酸素透過量が低下し易く、また含有量が90重量部を超えると得られる重合体の形状の安定化が困難になる傾向があるため好ましくない。

【0022】

カルボン酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等が挙げられる。本発明の場合、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどの飽和カルボン酸が好ましく用いられる。

30

【0023】

カルボン酸ビニルエステルの含有量は、好ましくは10 ~ 50重量部であり、特に好ましくは20 ~ 40重量部である。含有量が10重量部未満であると、レンズ形状の保持が困難になる傾向があり、また含有量が50重量部を越えると、得られる重合体に白濁が生じ易いためにレンズ材料として好ましくない。

【0024】

通常、耐熱性や機械的特性の向上のために、多官能性の架橋成分を共重合することが行われる。例えば、多官能性の架橋成分として、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエリチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系架橋剤、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、ジアリルフタレート、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、トリアリルホスフェート、トリ

40

50

アリルトリメリテート、ジアリルエーテル、N, N - ジアリルメラミン、ジビニルベンゼンなどのビニル系架橋剤が挙げられる。

【0025】

本発明の場合、両末端ビニルポリジメチルシロキサン、カルボン酸ビニルエステルなどのビニル基を有する化合物との反応性からビニル系架橋剤が好ましい。その中でも、成分間で良好な三次元構造を形成して優れた機械的強度を発揮できる3官能成分が特に好ましい。具体的には、ビニル基を3つ有し、良好な耐熱性の発揮が期待できるトリアリルイソシアヌレート挙げられる。

【0026】

配合量としては、0.5～5重量部が好ましい。含有量が0.5重量部未満であると、重合体表面のべたつきが増加すると共に、架橋効果が発揮できずレンズ形状の保持が困難となる傾向があり好ましくない。また、含有量が5重量部を超えると、架橋密度が高くなり柔軟性が低下するため好ましくない。

10

【0027】

一般的に、熱重合や光重合を行う場合にはラジカル重合開始剤や光増感剤などを添加して行う。ラジカル重合開始剤としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス酪酸ジメチル、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)などのアゾ系重合開始剤、ジイソブチリルパーオキシド、ジ(3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジステアロイルパーオキシド、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(4 - ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(2 - エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(2 - エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(3 - メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーヘキシルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーヘキシルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(2 - ヘキサノイル)パーオキシヘキサン、ターシャリーヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシイソブチレート、ターシャリーヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシマレイン酸、ターシャリーブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(3 - メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネート、ターシャリーヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル 2, 5 - ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ターシャリーブチルパーオキシ酢酸、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物系重合開始剤がある。

20

30

40

【0028】

本発明の組成の場合、比較的低温、具体的には30～60程度で重合反応を開始させることができるパーオキシエステル系が好ましく用いられる。比較的低温で開始することで、各成分間の反応が均一に進行し、本発明の優れた特徴が発揮できる。

【0029】

とりわけ、一般的に揮発性が高く、沸点が低いカルボン酸ビニルエステルを扱う場合には重要である。具体的には、ターシャリーヘキシルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーヘキシルパーオキシピバレート

50

、ターシャリーブチルパーオキシピバレートなどのターシャリーパーオキシエステルが特に好ましく用いられる。

【0030】

重合開始剤の量は、共重合体成分100重量部に対して0.001～1.0重量部が好ましく、より好ましくは0.5～1.0重量部である。

【0031】

本発明の眼用レンズ材料の製造方法としては、レンズ形状の成形型を用いて重合する方法や、チューブ状の容器中で重合した後にレンズ形状に切削、研磨する方法など公知の方法が採用できる。また、本発明の材料を眼内レンズとして利用する場合には、レンズ形成後にレンズ部にレンズ支持部を取り付けることも可能であるし、レンズ部と支持部を一体的に形成することも可能である。

10

【0032】

本発明の材料を眼用レンズ、特に、非含水性のソフトコンタクトレンズとして用いる場合には、親水化表面処理を施して水濡れ性を向上させることが好ましい。親水化表面処理方法としては、不活性ガス等を用いた低温プラズマ処理、紫外線、電子線、熱等を利用した表面処理、低温プラズマ処理後に親水性モノマー溶液に浸漬し、紫外線照射や熱処理によるグラフト重合等の周知の方法を採用できる。

【0033】

本発明の場合、低温プラズマによるレンズ表面の親水化処理が好ましい。低温プラズマ処理に用いられる活性ガスまたは不活性ガスとしては、酸素、窒素、空気、水素、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンが挙げられるが、酸素やアルゴンのプラズマが一般的に好ましく用いられる。処理条件として出力は5～800W、好ましくは30～700Wであり、真空度は0.05～20torr、好ましくは0.2～4torr、処理時間としては30秒～30分程度、好ましくは60秒～5分程度に設定して行う。

20

【0034】

本発明の材料には紫外線吸収剤を導入することも可能である。紫外線吸収剤の具体例としては、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-(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、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-2H-ベンゾトリアゾール、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が挙げられる。

30

【実施例】

【0035】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0036】

(評価方法)

実施例および比較例におけるコンタクトレンズでの評価方法として、以下の試験、評価基準を採用した。

40

【0037】

[酸素透過係数]

コンタクトレンズ成形体の酸素透過量の評価として、コンタクトレンズ製造・輸入承認申請マニュアル(日本コンタクトレンズ協会)に記載の「改良電極法によるDk値測定作業手順書」に基づき酸素透過係数(Dk値)を測定した。

【0038】

[伸縮性および強度]

柔軟性の評価として、「プラスチックの引っ張り試験法(JIS K 7113)」に基づき試験片を作成したものをサンプルとして破断伸度および破断強度を測定した。

【0039】

50

[ レンズ形状回復性およびレンズ表面粘着性 ]

コンタクトレンズ成形体を4つ折にした上に500gの重りをのせ1分間保持、その後重りを外し、その時のレンズ成形体の挙動により以下の評価基準で判定する。

【0040】

< 評価基準 >

：レンズ同士粘着がなく、1分以内で元の形状に戻る。

【0041】

：レンズ同士粘着がなく、10分以内で元の形状に戻る。

【0042】

：レンズ同士粘着ないが、30分以上でも元の形状に戻らない。

10

【0043】

：レンズ同士粘着するが、容易に剥離でき、30分以内で元の形状に戻る。

【0044】

×：レンズ同士完全に付着し、剥離できない。

【0045】

[ レンズ形状保持性および透明性 ]

コンタクトレンズ成形体の形状保持性および透明性を、目視にて評価した。

【0046】

< レンズ形状評価基準 >

コンタクトレンズ成形体のレンズ前面側を下に向けて、手指に載せて横から確認した時に、

：お椀形状を保持している。

20

【0047】

：お椀形状がやや開いた状態である。

【0048】

×：お椀形状が保持できない。

【0049】

< レンズ透明性評価基準 >

：完全透明

：一部白濁（乳白色）あり

×：50%以上白濁

30

【0050】

[ 水濡れ性 ]

親水化処理を施したコンタクトレンズ成形体を純水に1時間浸漬した後に、表面の水分を拭き取り液滴法により接触角を測定した（接触角計 / 協和界面化学製 CONTACT - ANGLE METER）。

【0051】

（実施例1～6）

一般式(1)の両末端ビニルポリジメチルシロキサン(V33 / Gelest社製 / n = 580)、プロピオン酸ビニル(VPr)、酢酸ビニル(VAc)、酪酸ビニル(VBu)およびトリアリルイソシアヌレート(TAIC)を表1に示す配合量で混合した後に、重合開始剤として、ターシャリーヘキシルパーオキシピバレート(p-HePV)もしくはターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、(p-BuND)を各0.5重量部添加した。

40

【0052】

各成分を均一になるように十分攪拌した後、レンズ形状のポリプロピレン製の成形型内に注入し、窒素雰囲気下、95℃で5時間加熱し、レンズ形状の重合体とした。

【0053】

得られたコンタクトレンズ成形体の評価結果を表1に示すが、特に、レンズ成形体表面のべたつきに関しては、形状回復性試験により良好な結果が確認できた。

【0054】

50

(比較例 1 ~ 2)

本発明の必須成分である一般式(1)の両末端ビニルポリジメチルシロキサン(V33、n = 580)の代わりに、一般式(1)の両末端ビニルポリジメチルシロキサン(V46 / Gelest社製 / n = 1500 または V22 / Gelest社製 / n = 120)を用いて、表1に示す組成で実施例1と同様の手順でレンズを作製し評価した。

【0055】

V33よりも分子量の大きいV46を用いた場合、形状回復性と形状保持性が悪く、眼用レンズとしては不相当であった。また、V33よりも分子量の小さいV22を用いた場合は、破断伸度と強度が低下し、また形状回復性にも劣るので眼用レンズとしては不相当であった。

10

【0056】

(比較例 3 ~ 4)

比較例3では、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)を使用せず、その他成分については実施例1と同様とし、また、比較例4では、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)の代わりに、エチレングリコールジメタクリレート(ED)を用いて、表1に示す組成で実施例1と同様の手順でレンズを作製し評価した。両比較例ともに十分な架橋構造を有する重合体が得られないため、柔軟性が乏しく、レンズ形状とならず、眼用レンズ材料として不相当であった。

【0057】

(実施例 7)

実施例1で得られたコンタクトレンズ成形体に、出力50W、真空度1.5 torr、処理時間3分の条件下、酸素ガスを用いての低温プラズマによるレンズ表面の親水化処理を行った。表面処理後のレンズ表面の接触角は54度であり、従来の非含水性眼用レンズに比べて10度程低くなった。

20

【0058】

更に、表面処理を施したコンタクトレンズ成形体を定法に従い汚れ試験を行った結果、レンズ1枚当たりの蛋白吸着量(Micro BCA法)は1.544 μg、脂質吸着量(リン酸バニリン法)は1.562 μg程度であった。

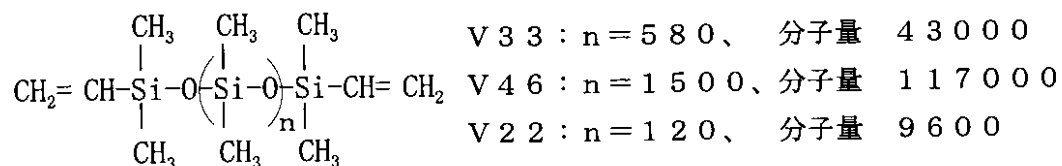
【0059】

なお、表1中の略語は、以下の化合物を示す。V33、V46およびV22の構造および分子量は次の通りである。

30

【0060】

【化5】



40

【0061】

VPr : プロピオン酸ビニル

VAc : 酢酸ビニル

VBu : 酪酸ビニル

TAIC : トリアリルイソシアヌレート

ED : エチレングリコールジメタクリレート

p-HePV : ターシャリーヘキシルパーオキシピバレート (パーヘキシルPV)

p-BuND : ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート (パーブチルND)

【0062】



【 表 1 】

	組成	重合開始剤	実施例										比較例						
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4							
モノ重マ-組成	V33		79	54	89	79	79	79											
	V46												79						
	V22																		
	VPr		20	45	10					20		20	20	20	20	20	20	20	20
	VAc					20													
	VBu								20										
	TAIC		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ED																		
	p-HePV		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	p-BuND														0.5				
評価結果	Dk		878.21	720.39	952.47	804.23	851.33	800.42	850.14	578.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	破断伸度 (%)		450.78	374.11	489.95	381.40	480.90	424.10	587.12	245.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	破断強度 (×10 <sup>5</sup> Pa)		2.77	2.24	3.01	2.54	2.71	2.81	3.87	1.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	形状回復性		○	○	○	○	○	○	○	△	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	形状保持性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
	透明性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
備考																			

10

20

30

【 0 0 6 3 】

Dk : × 10<sup>-11</sup> ( c m<sup>2</sup> · s e c ) · ( m L O<sub>2</sub> / m L x m m H g )

40

---

フロントページの続き

審査官 藤岡 善行

- (56)参考文献 特開平08-245790(JP,A)  
特開昭58-058519(JP,A)  
特開2002-182167(JP,A)  
特開平11-119170(JP,A)  
特開2004-045749(JP,A)  
特開平11-326847(JP,A)  
国際公開第96/000247(WO,A1)  
特開平07-191286(JP,A)  
特開2000-010056(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02C 7/04  
A61L 27/00  
C08F 290/06