

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143214 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) C08F 299/00 (2006.01)
B29C 39/02 (2006.01) G02C 7/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046207

(22) 国際出願日: 2023年12月22日(22.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-209974 2022年12月27日(27.12.2022) JP

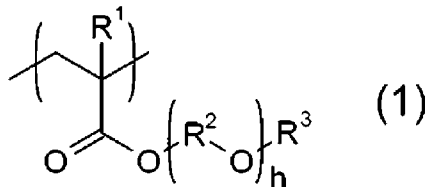
(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内
一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鶴岡 大樹 (TSURUOKA Taiki);

〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番
1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 三
嶋 菜緒里(MISHIMA Shiori); 〒1008251 東京都
千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル
株式会社内 Tokyo (JP). 田畑 大樹(TABATA
Daiki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目
1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
福田 広輝(FUKUTA Hiroki); 〒1008251 東京都
千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル
株式会社内 Tokyo (JP). 大谷 剛(OTANI Go);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1
号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, MOLDED BODY, SILICONE HYDROGEL, AND METHOD FOR PRODUCING SILICONE HYDROGEL

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、成形体、シリコンハイドロゲル及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides: a curable composition that is capable of forming a molded body and a silicone hydrogel, which have excellent surface hydrophilicity and transparency even in cases where a hydrophobic mold such as a polypropylene mold is used; a molded body and a silicone hydrogel, each of which is formed of this curable composition; and a method for producing the silicone hydrogel. A curable composition according to the preset invention contains: a macromonomer (A) that has a structural unit (a1) represented by formula (1); a silicone-based (meth)acrylate (B); a hydrophilic monomer (C); and a surfactant (D). Formula (1) In the formula, R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group, R² represents an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms, R³ represents a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms, and h represents a natural number of 1 to 20.

(57) 要約: 本発明は、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、優れた表面親水性及び透明性を有する成形体及びシリコンハイドロゲルを形成し得る硬化性組成物; 前記硬化性組成物からなる成形体及びシリコンハイドロゲル; 及び前記シリコンハイドロゲルの製造方法を提供する。本発明の硬化性組成物は、下記式(1)で表される構造単位(a1)を有するマクロモノマー(A)と、シリコン系(メタ)アクリレート(B)と、親水性モノマー(C)と、界面活性剤(D)と、を含有する。〔化1〕R¹: 水素原子又はメチル基、R²: 炭素数1~4のアルキレン基、R³: 炭素数1~6の炭化水素基、h: 1~20の自然数。

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、成形体、シリコーンハイドロゲル及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、成形体、シリコーンハイドロゲル及びその製造方法に関する。

本願は、2022年12月27日に日本国特許庁に出願された、特願2022-209974号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] シリコーンハイドロゲルは、その酸素透過性の高さから、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の材料として使用されている。

一般に、ソフトコンタクトレンズはキャストモールド法によって製造される。この方法ではポリプロピレン製のモールドが用いられることが多いが、ポリプロピレンが疎水性であるため、シリコーンモノマーがモールド表面に偏析した状態で重合することで、レンズ表面の親水性が低くなる傾向がある。

レンズ表面の親水性が十分でないと、脂質やタンパク質が付着しやすくなり、レンズの白濁や眼疾患を引き起こす懸念がある。また、涙液の破膜を引き起こしやすいため、眼の乾燥や摩擦といった不快感や、眼瞼炎のような疾患を生じる場合もある。

[0003] このようなシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの表面親水性を向上させる技術として、特許文献1では、親水性モノマーを気化させた後プラズマを発生させ、レンズ表面に親水性重合体膜を形成させる方法が提案されている。

特許文献2では、成形後のコンタクトレンズを界面活性剤及び親水性高分子を含有する保存液に含浸させ、界面活性剤をコンタクトレンズ表面に付着

させる方法が提案されている。

[0004] 特許文献3では、重合性の両親媒性物質を添加して硬化することで、表面に親水基を露出させて親水性を向上する方法が提案されている。

特許文献4では、一部の界面活性剤と強く相互作用する特定の構造を持つモノマーを用いることにより、コンタクトレンズに安定な親水性表面を形成する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭58－216222号公報

特許文献2：特開昭61－69023号公報

特許文献3：特表平6－503373号公報

特許文献4：特開2014－40598号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1で提案されているプラズマ処理は、極めて大がかりな装置が必要である。また、被膜を形成させるための条件設定が複雑である。

特許文献2で提案されている方法では、コンタクトレンズの水濡れ性及び表面潤滑性を長期的に持続できない。

特許文献3で提案されている方法では、両親媒性物質がコンタクトレンズの他の原料と共重合している。そのため、コンタクトレンズの含水率や機械物性に影響を及ぼす。結果、コンタクトレンズに好適な物性を保持できない。

特許文献4で提案されている方法では、長期間の保存や、眼への装用時の摩擦や涙液置換によって、界面活性剤が放出されてコンタクトレンズの表面親水性が低下する。

本発明は、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても

、優れた表面親水性及び透明性を有する成形体及びシリコンハイドロゲルを形成し得る硬化性組成物を提案することを課題とする。

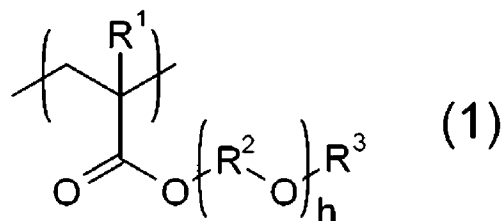
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定の構造単位を有するマクロモノマー（A）と界面活性剤を使用することで、上記課題を解決し得ることを見出した。

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] 下記式（1）で表される構造単位（a 1）を有するマクロモノマー（A）と、シリコン系（メタ）アクリレート（B）と、親水性モノマー（C）と、界面活性剤（D）と、を含有する、硬化性組成物。

[化1]



式（1）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R^3 は炭素数1～6の炭化水素基を表し、 h は1～20の自然数である。

[2] 前記マクロモノマー（A）の含有率が、1～50質量%である、[1]に記載の硬化性組成物。

[3] 前記マクロモノマー（A）の全構造単位のうち、前記構造単位（a 1）の割合が40質量%以上である、[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[4] 前記マクロモノマー（A）の全構造単位のうち、前記構造単位（a 1）の割合が70質量%以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[5] 前記マクロモノマー（A）の数平均分子量が、500～100,000である、[1]～[4]のいずれかに記載の硬化性組成物。

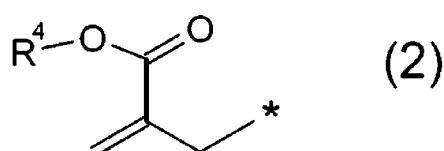
[6] 前記マクロモノマー (A) の数平均分子量が、1,000～5,000である、[1]～[5]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[7] 前記構造単位 (a1) が、モノマー (a'1) 由来であり、

前記モノマー (a'1) が、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシメチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、メトキシプロピルメタクリレート、メトキシブチルメタクリレート及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種である、[1]～[6]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[8] 前記マクロモノマー (A) が、下記式 (2) で表される末端構造 (a2) を有する、[1]～[7]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化2]



式 (2) 中、R⁴は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、脂環式基、アリール基、ヘテロアリール基若しくは非芳香族の複素環式基を表し、*は結合手を表す。

[9] 前記シリコーン系 (メタ) アクリレート (B) が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、[1]～[8]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[10] 前記親水性モノマー (C) が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、アミド構造、アルキレンオキシド構造から選ばれる1種以上を有するモノマーである、[1]～[9]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0009] [11] 前記界面活性剤 (D) のHLB値が、3～19である、[1]～[10]のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１２〕 前記界面活性剤（Ｄ）が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤または、糖系界面活性剤である、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１３〕 前記界面活性剤（Ｄ）が、非重合性の界面活性剤である、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１４〕 前記硬化性組成物の含水率が、０質量％以上１０質量％以下である、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１５〕 〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の硬化性組成物からなる、成形体。

〔１６〕 〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の硬化性組成物からなる、シリコンハイドロゲル。

〔１７〕 〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の硬化性組成物を調製する工程と、

前記硬化性組成物をモールドに充填し、重合反応させて成形体を得る工程と、

前記成形体を水和し、ハイドロゲルを得る工程と、を有する、シリコンハイドロゲルの製造方法。

〔１８〕 前記モールドが疎水性表面を有する、〔１７〕に記載のシリコンハイドロゲルの製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明の硬化性組成物によれば、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、優れた表面親水性及び透明性を有する成形体及びシリコンハイドロゲルを形成できる。

発明を実施するための形態

〔００１１〕 「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの総称である。

「非重合性」とは、硬化時の重合反応において、硬化性組成物中のシリコン系（メタ）アクリレート（Ａ）及び親水性モノマー（Ｂ）をはじめとす

るモノマー成分と化学的に結合して硬化物中に固定化されることがないことを意味する。

数値範囲を示す「～」は、～の前後に記載された数値を下限值および上限値として含むことを意味する。

本明細書に開示の数値範囲は、その下限値および上限値を任意に組み合わせて新たな数値範囲とすることができる。

[0012] 以下、本発明の実施の形態について説明する。以下の実施の形態は、本発明を説明するための単なる例示であって、本発明をこの実施の形態にのみ限定することは意図されない。本発明は、その趣旨を逸脱しない限り、様々な態様で実施することが可能である。

[0013] <硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、特定の構造単位を有するマクロモノマー（A）（以下、単に「マクロモノマー（A）」ともいう。）と、シリコン系（メタ）アクリレート（B）と、親水性モノマー（C）と、界面活性剤（D）とを、少なくとも含有する。

以下、各成分の実施形態について説明する。

[0014] 1. マクロモノマー（A）

本発明における「マクロモノマー」とは、末端の重合性官能基と高分子量骨格成分とを有する高分子単量体である。

マクロモノマー（A）の数平均分子量（ M_n ）は500～100,000が好ましく、700～20,000がより好ましく、1,000～5,000がさらに好ましく、2,000～4,000が特に好ましい。

マクロモノマー（A）の数平均分子量が上記上限値以下であると、マクロモノマー（A）が成形体及びハイドロゲルの表面に濃縮され、偏析されやすくなる。そのため、成形体及びハイドロゲルの内部でサブミクロン～マイクロオーダーの大きな相分離構造が生じにくい。結果、透明性を損ないにくいと考えられる。また、数平均分子量が上記下限値以上であると、親水性モノマー（C）との分子量及び反応性に差が生じやすい。反応誘起相分離を起こ

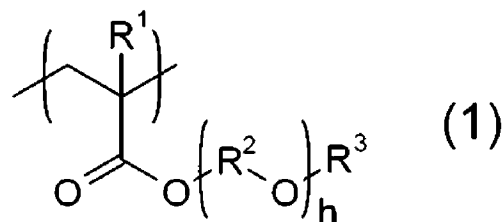
しつつ成形体及びハイドロゲルの表面にマクロモノマー（A）が濃縮され、偏析される。そのため、成形体及びハイドロゲル表面の親水性を高めることができると考えられる。

マクロモノマー（A）の数平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）により、ポリメチルメタクリレートを基準樹脂とした相対分子量として算出される。

[0015] 本発明の硬化性組成物中のマクロモノマー（A）の含有率は1～50質量％が好ましく、5～40質量％がより好ましい。マクロモノマー（A）の含有率が上記範囲であると、成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性が良好となる。

[0016] 本発明のマクロモノマー（A）は、下記式（1）で表される構造単位（a1）を有する。

[0017] [化3]



[0018] 式（1）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R^3 は炭素数1～6の炭化水素基を表し、 h は1～20の自然数である。

[0019] R^2 のアルキレン基としては、例えば、炭素数1～4の分岐又は直鎖アルキレン基が挙げられる。より詳細には、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 i -プロピレン基、 n -ブチレン基、 t -ブチレン基、 i -ブチレン基が挙げられる。

上記の中でも、成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性の観点から、 R^2 はメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基がより好ましい。

[0020] R^3 の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～6の分岐又は直鎖アルキル

基が挙げられる。より詳細には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ブチル基、ペンチル基（アミル基）、*i*-ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。

上記の中でも、成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性の観点から、 R^3 はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ブチル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましい。

[0021] R^1 は、入手容易性の観点から、水素原子が好ましい。

h は1～20の自然数であり、1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～5がさらに好ましい。 h が上記範囲内であると、結晶性が高くなり、にくいため、取扱性が良好になる。

[0022] 構造単位（a1）は、マクロモノマー（A）の全構造単位のうち、40質量%以上100質量%以下が好ましく、70質量%以上100質量%以下がより好ましく、90質量%以上99質量%以下がさらに好ましい。構造単位（a1）の含有率が上記範囲内であると、成形体及びハイドロゲルにタンパク質付着抑制効果を付与できる。

[0023] 硬化性組成物が構造単位（a1）を有するマクロモノマー（A）を含有することで、成形体及びハイドロゲルがタンパク質付着抑制能を有することができるようになる理由は次のように考えられる。

高分子表面に水和する水として、高分子と弱く相互作用する自由水、高分子と中間的な相互作用する中間水、高分子と強く相互作用する不凍水があることが知られている。高分子表面に中間水が存在すると、タンパク質が高分子表面に付着しにくくなる。その結果、タンパク質付着抑制能が付与されることが考えられる。高分子表面に中間水を存在させるには、構造単位（a1）が有効であると考えられる。特に、メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートに基づく構造単位が有効であると考えられる。

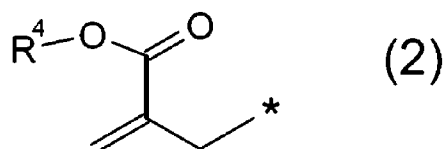
[0024] 構造単位（a1）の重合度は、1～1,000,000の自然数であるこ

とが好ましく、タンパク質付着抑制の点から、2～100,000の自然数であることがより好ましく、5～50,000の自然数であることがさらに好ましい。前記重合度が1以上であると、タンパク質付着抑制効果がより優れる。また、前記重合度が1,000,000以下であると、成形性がより優れる。

[0025] マクロモノマー（A）の末端構造は、重合性官能基を有していれば特に限定されない。例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、2-（ヒドロキシメチル）アクリロイル基、下記式（2）で表される末端構造（a2）、下記式（3）で表される末端構造（a3）が挙げられる。

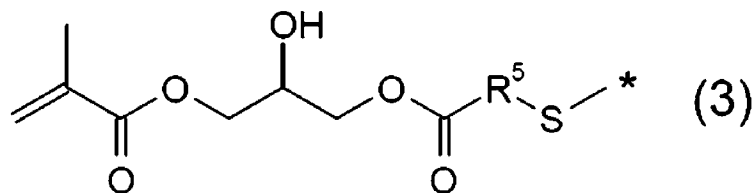
上記の中でも、下記式（2）で表される末端構造（a2）が好ましい。

[0026] [化4]



[0027] 式（2）中、R⁴は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、脂環式基、アリール基、ヘテロアリール基若しくは非芳香族の複素環式基を表し、*は結合手を表す。

[0028] [化5]



[0029] 式（3）中、R⁵は炭素数1～18のアルキレン基を表し、*は結合手を表す。

[0030] 式（2）において、R⁴のアルキル基としては、例えば、炭素数1～22の分岐又は直鎖アルキル基が挙げられる。より詳細には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基（アミル基）、i-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル

基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、i-オクチル基、ノニル基、i-ノニル基、デシル基、i-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基（ラウリル基）、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基（ステアリル基）、i-オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ドコシル基が挙げられる。

[0031] R^4 のアルコキシ基としては、例えば、炭素数1～22の分岐又は直鎖アルコキシ基が挙げられる。より詳細には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。

[0032] R^4 のアルコキシアルキル基としては、例えば、炭素数1～22の分岐又は直鎖アルコキシ基が挙げられる。より詳細には、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシブチル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシブチル基が挙げられる。

[0033] R^4 のアリール基としては、例えば、炭素数6～18のアリール基が挙げられる。より詳細には、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

R^4 のヘテロアリール基としては、例えば、炭素数4～18のヘテロアリール基が挙げられる。より詳細には、ピリジル基、カルバゾリル基が挙げられる。

R^4 の非芳香族の複素環式基としては、例えば、炭素数4～18の複素環式基が挙げられる。より詳細には、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等の酸素原子含有複素環式基、 γ -ブチロラクトン基、 ϵ -カプロラクトン基、ピロリジニル基、ピロリドン基、モルホリノ基等の窒素原子含有複素環式基が挙げられる。

[0034] 上記の中でも、成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性の観点から、 R^4 は非置換の若しくは置換基を有するアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル

基、*i*-ブチル基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい。

[0035] 式(3)において、 R^5 のアルキレン基としては、例えば、炭素数1～18の分岐又は直鎖アルキレン基が挙げられる。より詳細には、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*i*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*t*-ブチレン基、*i*-ブチレン基、ペンチレン基、*i*-ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、2-エチルヘキシレン基、オクチレン基、*i*-オクチレン基、ノニレン基、*i*-ノニレン基、デシレン基、*i*-デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基、*i*-オクタデシレン基が挙げられる。

上記の中でも、成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性の観点から、 R^5 はメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*i*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*t*-ブチレン基、*i*-ブチレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基がより好ましい。

[0036] [マクロモノマー(A)の製造方法]

マクロモノマー(A)は、公知の方法で製造できる。マクロモノマー(A)の製造方法としては、例えば、下記の製法(A1)、製法(A2)が挙げられる。

製法(A1)：(メタ)アクリル酸系モノマー(a)と、後述する化合物(b)と、ラジカル重合開始剤(c)とを用いて製造する方法。

製法(A2)：重合性基を化学的に結合させる方法(特開昭60-133007号公報、米国特許5147952号明細書、特開平06-298921号公報)が挙げられる。

[0037] =製法(A1)=

製法(A1)における(メタ)アクリル酸系モノマー(a)は任意のモノマーであってよく、特に限定されない。例えば、下記に例示するモノマー(a'1)が好ましい。この場合、上記式(1)で表される構造単位(a1)は、モノマー(a'1)由来であることが好ましい。

[0038] モノマー (a' 1) としては、例えば、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート、エトキシブチルアクリレート、プロポキシメチルアクリレート、プロポキシエチルアクリレート、プロポキシプロピルアクリレート、プロポキシブチルアクリレート、ブトキシメチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシプロピルアクリレート、ブトキシブチルアクリレート、メトキシメチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、メトキシプロピルメタクリレート、メトキシブチルメタクリレート、エトキシメチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、エトキシプロピルメタクリレート、エトキシブチルメタクリレート、プロポキシメチルメタクリレート、プロポキシエチルメタクリレート、プロポキシプロピルメタクリレート、プロポキシブチルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ブトキシプロピルメタクリレート、ブトキシブチルメタクリレート、「ブレンマーPME-100」（日油（株）製メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレングリコールの連鎖が2であるもの）、商品名）、「ブレンマーPME-200」（日油（株）製メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレングリコールの連鎖が4であるもの）、商品名）が挙げられる。

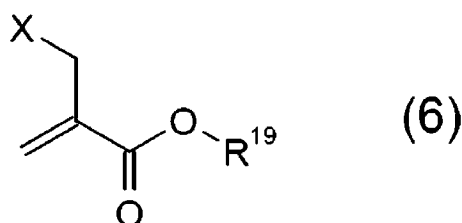
モノマー (a' 1) は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0039] 中でも、タンパク質付着抑制の観点から、モノマー (a' 1) としては、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシメチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、メトキシプロピルメタクリレート、メトキシブチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートが好ましく、メトキシエチルアクリレート、メトキシプロピルアタクリレート、メトキシポリ

エチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートがより好ましく、メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートがさらに好ましい。

[0040] 化合物（b）は、連鎖移動的な役割を果たす化合物である。化合物（b）としては、例えば、下記式（6）で表される化合物が好ましい。

[0041] [化6]



[0042] 上記式（6）中、Xは、塩素、臭素、ヨウ素のいずれかの原子を表す。R¹⁹は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、脂環式基、アリール基、ヘテロアリール基若しくは非芳香族の複素環式基を表し、上記式（2）中のR⁴として説明したものと同様である。

[0043] 化合物（b）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。化合物（b）は、例えば、下記の方法で得ることができる。

（メタ）アクリル酸系モノマーに、そのまま或いは有機溶媒中で、ジアザビスクロウンデセンや、1，4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン存在下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドと反応させて、上記式（6）のXが水酸基である化合物を合成する。次いで、ハロゲン化水素や三ハロゲン化リン等のハロゲン含有化合物と反応させて、水酸基をハロゲン化することで化合物（b）が得られる。

化合物（b）の調製において使用する（メタ）アクリル酸系モノマーは任意のモノマーであってよく、特に限定されない。

[0044] ラジカル重合開始剤（c）としては、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物が挙げられる。

[0045] 有機過酸化物としては、例えば、2，4-ジクロロベンゾイルパーオキサ

イド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*o*-メチルベンゾイルパーオキサイド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドが挙げられる。

[0046] アゾ化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が挙げられる。

[0047] ラジカル重合開始剤(c)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0048] 上記のうち、入手容易性の観点から、ベンゾイルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)及びジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましい。

[0049] ラジカル重合開始剤(c)の添加量は、重合発熱制御の点で、(メタ)アクリル酸系モノマー100質量部に対して0.001~1mol%が好ましく、0.01~0.5mol%がより好ましい。

[0050] 重合温度は、各成分の溶解性及び反応安定性の観点から、0℃以上、ラジカル重合開始剤(c)の10時間半減期温度から15℃を減じた温度以下が好ましい。

重合時間は特に限定されないが、例えば、3~12時間であり、好ましくは5~8時間である。

また、溶液重合は、有機溶媒、(メタ)アクリル酸系モノマー(a)、化

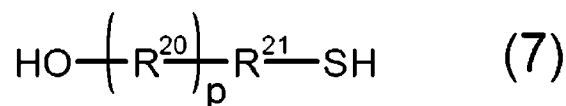
合物（b）及びラジカル重合開始剤（c）を一括に仕込んで重合してもよいし、モノマーを滴下して重合を進めてもよい。

[0051] 製法（A2）＝

重合性基を化学的に結合させる方法としては、例えば、（メタ）アクリル酸系モノマー（a）と、連鎖移動剤（d）と、ラジカル重合開始剤（c）とを用いて重合した後、 α 末端に導入された連鎖移動剤（d）に由来する部位と、反応性を有するモノマー（e）と反応させて製造する方法が挙げられる。

[0052] 連鎖移動剤（d）としては、例えば、下記式（7）で表される化合物が好ましい。

[0053] [化7]



[0054] 上記式（7）中、 R^{20} はカルボニル基を表し、 R^{21} は炭素数1～18のアルキレン基を表し、上記式（3）中の R^5 として説明したものと同様である。 p は0又は1である。

[0055] 連鎖移動剤（d）として、式（7）の R^{20} がカルボニル基であるものとしては、例えば、3-メルカプトプロピオン酸、6-メルカプトヘキサン酸、11-メルカプトウンデカン酸、16-メルカプトヘキサデカン酸が挙げられる。これらの中でも入手しやすい点で、3-メルカプトプロピオン酸が好ましい。

[0056] 式（7）の R^{20} がカルボニル基であり、 p が1である場合、連鎖移動剤（d）はカルボキシ基を有する。そのため、このときに連鎖移動剤（d）と組み合わせる反応性を有するモノマー（e）は、カルボキシ基との反応性を有するグリシジル基等の反応性基を有することが好ましい。

グリシジル基を有するモノマー（e）としては、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。これら

の中でも入手しやすさの点でグリシジルメタクリレートが好ましい。

[0057] また、連鎖移動剤（d）として、式（7）の $p=0$ であるものとしては、例えば、メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、1-メルカプト-2-プロパノール、2-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、4-メルカプト-1-ブタノール、6-メルカプト-1-ヘキサノール、3-メルカプトヘキサノール、3-メルカプト-3-メチル-1-ブタノール、4-ヒドロキシベンゼンチオールが挙げられる。これらの中でも入手しやすさの点でメルカプトエタノールが好ましい。

[0058] 式(7)で $p=0$ の場合、連鎖移動剤(d)は水酸基を有する。そのため、このときに連鎖移動剤(d)と組み合わせる反応性を有するモノマー(e)は、水酸基との反応性を有するイソシアネート基等の反応性基を有することが好ましい。イソシアネート基を有するモノマー(e)としては、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0059] 連鎖移動剤（d）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0060] 2. シリコン系 (メタ) アクリレート (B)

本発明のシリコン系（メタ）アクリレート（Ｂ）は、成形体及びハイドロゲルの酸素透過性、透明性、機械的強度、親水性等に寄与する成分である。

シリコン系（メタ）アクリレート（Ｂ）は、モノマー、マクロモノマー、プレポリマーのいずれであってもよい。

[0061] シリコン系（メタ）アクリレート（B）は、分子内にシロキサニル基を有することが好ましい。

[0062] シリコン系（メタ）アクリレート（B）としては、例えば、トリメチルシロキシジメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキ

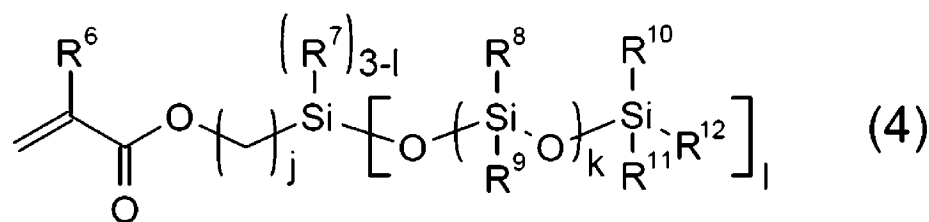
シ) シリルプロピル (メタ) アクリレート、モノ [メチルビス (トリメチルシロキシ) シロキシ] ビス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル (メタ) アクリレート、トリス [メチルビス (トリメチルシロキシ) シロキシ] シリルプロピル (メタ) アクリレート、メチルビス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルグリセリル (メタ) アクリレート、トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルグリセリル (メタ) アクリレート、モノ [メチルビス (トリメチルシロキシ) シロキシ] ビス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルグリセリル (メタ) アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキシプロピルグリセリル (メタ) アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピルグリセリル (メタ) アクリレート、メチルビス (トリメチルシロキシ) シリルエチルテトラメチルジシロキシメチル (メタ) アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル (メタ) アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0063] シリコン系 (メタ) アクリレート (B) としては、さらに、後述する化合物 (B 1) 及び化合物 (B 2) が挙げられる。

[0064] [化合物 (B 1)]

化合物 (B 1) は、下記式 (4) で表されるシリコン系 (メタ) アクリレートである。

[0065] [化8]



[0066] 式 (4) 中、 R^6 は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基を表す。 j は 1 ~ 10 の自然数である。 k は 1 ~ 30 の自然数である

。 l は 1 ～ 3 の自然数である。 l が 1 のとき、複数の R^7 は同じでも異なってもよく、 l が 2 以上のとき、複数の $R^8 \sim R^{12}$ は同じでも異なってもよい。また、 k が 2 以上のとき、複数の R^8 及び R^9 は同じでも異なってもよい。

[0067] R^6 は、入手容易性の観点から、メチル基が好ましい。

[0068] $R^7 \sim R^{12}$ におけるアルキル基、アルコキシ基及びアルコシアルキル基は、上記式 (2) 中の R^4 で説明したものと同様である。

また、 $R^7 \sim R^{12}$ はハロゲン化アルキル基であってもよく、当該ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

中でも、 R^7 は非置換の又は置換基を有するアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 i -ブチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

また、 $R^8 \sim R^{12}$ はアルキル基又はハロゲン化アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 i -ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、2-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1-トリフルオロメチルエチル基がより好ましい。

[0069] 成形体及びハイドロゲルの酸素透過性の観点からは、 $R^8 \sim R^{12}$ のうち少なくとも1つがハロゲン化アルキル基であることが好ましく、フッ化アルキル基であることがより好ましい。

[0070] j は 1 ～ 10 の自然数であり、1 ～ 5 が好ましい。

k は 1 ～ 30 の自然数であり、1 ～ 20 が好ましい。化合物 (B 1) は、 k が異なる複数の化合物の混合物であってもよい。

l は 1 ～ 3 の自然数であり、1 又は 2 が好ましい。

[0071] 中でも、化合物 (B 1) としては、下記の化合物のうち少なくとも1種が好ましい。

・式 (4) の $R^6 \sim R^{11}$ がメチル基であり、 R^{12} が n -ブチル基であり、 j が

3であり、 l が1である化合物（JNC社製「サイラプレーン（登録商標）FM-0711」、「サイラプレーン（登録商標）FM-0721」及び「サイラプレーン（登録商標）FM-0725」、Gelest社製「MCR-M07」及び「MCR-M11」）

・式（4）の R^6 、 R^7 、 R^9 及び R^{11} がメチル基であり、 R^8 及び R^{10} が3,3,3-トリフルオロプロピル基であり、 R^{12} が n -ブチル基であり、 j が3であり、 l が1である化合物（Gelest社製「MFR-M15」）

・式（4）の $R^6 \sim R^{11}$ がメチル基であり、 R^{12} が n -ブチル基であり、 j が3であり、 l が2である化合物（Gelest社製「MCS-M11」）

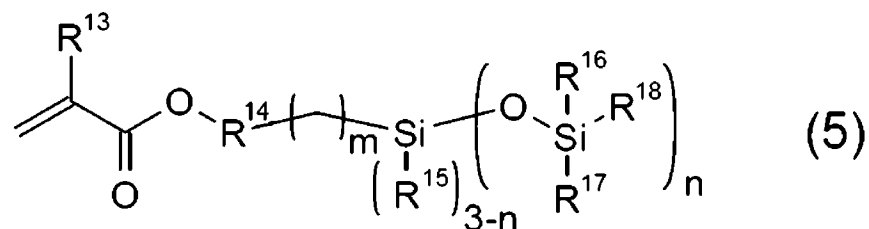
・式（4）の $R^6 \sim R^{11}$ がメチル基であり、 R^{12} がメトキシプロピル基であり、 j が3であり、 l が2である化合物（Gelest社製「MCS-MX11」）

・式（4）の R^6 、 R^7 、 R^9 及び R^{11} がメチル基であり、 R^8 及び R^{10} が3,3,3-トリフルオロプロピル基であり、 R^{12} が n -ブチル基であり、 j が3であり、 l が2である化合物（Gelest社製「MFS-M15」）

[0072] [化合物（B2）]

化合物（B2）は、下記式（5）で表されるシリコーン系（メタ）アクリレートである。

[0073] [化9]



[0074] 式（5）中、 R^{13} は水素原子又はメチル基を表す。 R^{14} は単結合又は置換基を有してもよいアルキレン基、アルキレンオキシド基、ポリアルキレンオキシド基若しくはアルキレン-オキシーアルキレン基を表す。 $R^{15} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基を表す。 m は1～10の自然数であり、 n は1～3の自然

数である。nが1のとき、複数の R^{15} は同じでも異なってもよい。nが2以上のとき、複数の $R^{16} \sim R^{18}$ は同じでも異なってもよい。

[0075] R^{13} は、入手容易性の観点から、メチル基が好ましい。

[0076] R^{14} におけるアルキレン基、アルキレンオキシド基、ポリアルキレンオキシド基及びアルキレンーオキシールキレン基は、上記式(2)中の R^4 で説明したアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシアルキル基と同様のものを二価の置換基としたものである。

成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性の観点から、 R^{14} は単結合又は非置換の若しくは置換基を有するアルキレンオキシド基若しくはアルキレンーオキシールキレン基が好ましく、単結合又は非置換の若しくは置換基を有するアルキレンオキシド基がより好ましい。

[0077] $R^{15} \sim R^{18}$ におけるアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシアルキル基は、上記式(2)中の R^4 で説明したものと同様である。

また、 $R^{15} \sim R^{18}$ はハロゲン化アルキル基であってもよく、当該ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

中でも、 $R^{15} \sim R^{18}$ は非置換の又は置換基を有するアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ブチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0078] *m*は1～10の自然数であり、1～5が好ましい。

また、*n*は1～3の自然数であり、成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性の観点から、2又は3が好ましい。

[0079] 中でも、化合物(B2)としては、下記の化合物のうち少なくとも1種が好ましい。

・式(5)の R^{13} がメチル基であり、 R^{14} が単結合であり、 $R^{16} \sim R^{18}$ がメチル基であり、*m*が3であり、*n*が3である化合物(TRIS、Gelbst社製「SIM6487.6」)

・式(5)の R^{13} がメチル基であり、 R^{14} が $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$ であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ がメチル基であり、*m*が3であり、*n*が2である化合物(S

IMMA、Gelest社製「SIM6481.15」、Bimax社製「BX-SiGMMA」)

[0080] シリコン系(メタ)アクリレート(B)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中では、成形体及びハイドロゲルの表面親水性、透明性及び柔軟性の観点からは、化合物(B1)と(B2)を併用することが好ましい。

[0081] 本組成物中のシリコン系(メタ)アクリレート(B)の含有率は5~50質量%が好ましく、10~40質量%がより好ましい。上記範囲であると、成形体及びハイドロゲルの表面親水性、透明性及び酸素透過性が良好となる。

[0082] 3. 親水性モノマー(C)

本発明で用いる親水性モノマー(C)は、シリコンハイドロゲルの親水性に寄与する成分である。

親水性モノマー(C)は、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、アミド構造、アルキレンオキシド構造から選ばれる1種以上を有することが好ましい。

また、親水性モノマー(C)は、モノマー、マクロモノマー、プレポリマーのいずれであってもよい。ただし、親水性モノマー(C)は、上述したマクロモノマー(A)とは別個の成分である。本発明の硬化性組成物は、マクロモノマー(A)とは独立した別個の成分として、親水性モノマー(C)を追加的に含有する。

[0083] 親水性モノマー(C)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するモノマー；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有するモノマー；(メタ)アクリルオキシエチ

ルコハク酸等のカルボキシル基を有するモノマー；（３－（メタ）アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、３－（（メタ）アクリルアミド）プロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、（メタ）アクロイルコリンクロライド、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン等のイオン性基を有するモノマー；Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、モルフォリル（メタ）アクリルアミド等のアミド構造を有するモノマー；２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルキレンオキシド構造を有するモノマーが挙げられる。

[0084] 親水性モノマー（Ｃ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

上記のうち、親水性、入手性の容易さの理由からは２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく、さらに柔軟性、機械的強度を付与する点の理由からは、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン及び／又はＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドが好ましい。

[0085] 本組成物中の親水性モノマー（Ｃ）の含有率は２０～９０質量％が好ましく、３０～８５質量％がより好ましい。上記範囲であると、成形体及びハイドロゲルの表面親水性及び透明性が良好となる。

[0086] ４．界面活性剤（Ｄ）

本発明で用いる界面活性剤（Ｄ）は、シリコーンハイドロゲルの硬化時に用いる疎水性モールドを疑似的に親水化することができる。界面活性剤（Ｄ）によれば、疎水性を有するシリコーン系（メタ）アクリレート（Ｂ）のシリコーンハイドロゲル表面への偏析を抑制することで、シリコーンハイドロゲル表面の親水性を高めるという作用効果が得られる。

- [0087] 界面活性剤（D）により前述のマクロモノマー（A）の成形体及びハイドロゲルの表面偏析効果を高めることができる。界面活性剤（D）により疎水性モールドが疑似的に親水化されるため、表面側に偏析したマクロモノマー（A）が内部に戻る割合を減らすことができる。界面活性剤（D）とマクロモノマー（A）による相乗効果によって、シリコンハイドロゲル表面の親水性がさらに向上する。
- [0088] 界面活性剤（D）は、非イオン性、イオン性のどちらでもよい。表面親水化性能、及び、シリコンハイドロゲルの洗浄時に溶出することから、HLB値が3～19であることが好ましい。HLB値の下限は、6以上がより好ましい。
- [0089] 界面活性剤（D）としては、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤、糖系界面活性剤、生物由来材料から誘導された界面活性剤が好ましい。
- [0090] ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンポリシロキサンエーテルブロック共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエチレンジアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（例えばポリソルベート80）等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（ポリソルベート）、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、チロキサポール等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンステロール、ポリオキシエチレン水素添加ステロール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン

酸が挙げられる。

[0091] 糖系界面活性剤とは、糖を親水基とする非イオン性界面活性剤である。

糖系界面活性剤としては、例えば、糖と脂肪酸がエステル結合してなる糖脂肪酸エステル、糖と高級アルコールがグリコシド結合してなるアルキルグリコシドが挙げられ、中でも糖脂肪酸エステルが好ましい。

前記糖脂肪酸エステルの脂肪酸は、飽和脂肪酸であることが好ましい。

[0092] 糖脂肪酸エステルとしては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グルコースエステルが挙げられる。中でもショ糖脂肪酸エステルが好ましい。

[0093] 糖脂肪酸エステルの構成脂肪酸の炭素数は特に限定されないが、8～22が好ましく、12～18がより好ましい。脂肪酸は飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよく、これらの混合物であってもよい。

炭素数8～22の脂肪酸としては、例えば、カプリル酸（8）、カプリン酸（10）、ラウリン酸（12）、ミリスチン酸（14）、ペンタデシル酸（15）、パルミチン酸（16）、マルガリン酸（17）、ステアリン酸（18）、オレイン酸（18）、及びベヘニン酸（22）が挙げられる。

ここで（ ）内に記した数値は、各脂肪酸の炭素数である。

[0094] 糖脂肪酸エステルの脂肪酸エステル基数は、親水基である糖の分子構造内にあるエステル結合可能な水酸基の数によってその範囲が変化する。例えば、ショ糖脂肪酸エステルでは1～8個、ソルビタン脂肪酸エステルでは2～4個である。糖脂肪酸エステルは、脂肪酸エステル基数によってHLB値を調整することが可能である。

[0095] 生物由来材料から誘導された界面活性剤とは、ヒアルロン酸やビタミン等の生物由来材料を原料として用いた界面活性剤のことである。

生物由来材料から誘導された界面活性剤としては、例えば、加水分解ヒアルロン酸アルキル（C12～13）グリセリル等の、高分子ヒアルロン酸を加水分解した低分子ヒアルロン酸の親水基の一部にグリセリン骨格を介して疎水基を付与したヒアルロン酸誘導体；

パラミチン酸 L -アスコルビル、ステアリン酸 L -アスコルビル、2, 6-ジブチリル L -アスコルビン酸、2-O- α -D-グルコピラノシル L -アスコルビン酸等のビタミンCの誘導体；

酢酸D L - α -トコフェロール、D L - α -トコフェリルリン酸ナトリウム、D- α -トコフェロールスクシナート等のビタミンEの誘導体が挙げられる。

[0096] なかでも、界面活性剤（D）としては、非重合性の界面活性剤が好ましい。非重合性の界面活性剤（D）であれば、コンタクトレンズの製造時の洗浄で洗い流されるため、コンタクトレンズの組成への影響を低減できる。

[0097] 界面活性剤（D）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0098] また、界面活性剤の含有率は1質量%以上10質量%以下が好ましい。界面活性剤の含有率が1質量%以上であれば、成形されたシリコーンハイドロゲルの親水性が十分である。界面活性剤の含有率が10質量%以下であれば、シリコーンハイドロゲルが白濁することがない。

[0099] 5. 架橋剤（E）

本組成物は、ハイドロゲルの耐溶剤性を高めるために、架橋剤（E）をさらに含有してもよい。

架橋剤（E）は、上記（A）～（D）成分の重合反応時に架橋剤として働く。

架橋剤（E）は、2つ以上の重合性不飽和基を有するのが好ましい。

[0100] 架橋剤（E）としては、例えば、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、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（2-アリルオキシ）エチルメタクリレート、2-（2-ビニルオキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系架橋剤；

エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル系架橋剤；

トリエチレングリコールジアリルエーテル、テトラエチレングリコールジアリルエーテル等のアリルエーテル系架橋剤；

メチレンビスアクリルアミドが挙げられる。

[0101] 本組成物中の架橋剤（E）の含有率は0.1～10質量％が好ましく、0.5～5質量％がより好ましい。架橋剤（E）の含有率が上記範囲であると、成形体及びハイドロゲルの成形性及び耐溶剤性が良好となる。

[0102] 5. 重合開始剤（F）

本組成物は、重合反応を効果的に行うために、重合開始剤（F）をさらに含有することが好ましい。重合開始剤（F）としては、光重合開始剤、熱重合開始剤が挙げられる。

[0103] 光重合開始剤としては、例えば、ベンジル、ベンゾフェノンやその誘導体、チオキサントン類、ベンジルジメチルケタール類、 α -ヒドロキシアルキルフェノン類、 α -ヒドロキシアセトフェノン類、ヒドロキシケトン類、アミノアルキルフェノン類、アシルホスフィンオキサイド類、オキシムエステル化合物が挙げられる。中でも、 α -ヒドロキシアルキルフェノン類は硬化時に黄変を起こしにくく、透明な硬化物が得られるので好ましい。

[0104] 熱重合開始剤としては、上記ラジカル重合開始剤（c）で例示した有機過酸化物及びアゾ化合物が挙げられる。

[0105] 重合開始剤（F）の添加量は、組成物中のモノマー成分の合計を100質量部としたとき、好ましくは0.1～3質量部であり、より好ましくは0.1～2質量部であり、さらに好ましくは0.2～1質量部である。0.1～3質量部であれば、重合率が高くなり、重合開始剤（F）由来の分解物等が残存しにくい。

[0106] 6. その他の成分

本組成物は、上記（A）～（F）成分に加え、本発明の目的を阻害しない

範囲で、重合性紫外線吸収剤、重合性色素（着色剤）等の添加剤を含有していてもよい。重合性紫外線吸収剤や重合性色素も、本発明の「モノマー成分」に包含される。

重合性紫外線吸収剤及び重合性色素の各々の含有割合は好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは0.02～3質量%である。

[0107] <含水率>

硬化性組成物の含水率は0質量%以上10質量%以下が好ましい。含水率が前記数値範囲内であれば、界面活性剤（D）により疑似的に親水化された疎水性モールドに、親水性モノマー（C）が十分に近接して寄ることができる。結果、シリコンハイドロゲル表面の親水性がさらに向上しやすい。

[0108] <成形体及びシリコンハイドロゲル>

本組成物からなる成形体及びシリコンハイドロゲルは、優れた表面親水性及び透明性を有しており、生体適合性及び低タンパク質付着性にも優れる。

そのため、本組成物からなるシリコンハイドロゲルは、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜等の眼用デバイスに特に有用である。

[0109] 眼用デバイスとして用いる場合、シリコンハイドロゲルの膜厚は0.01～4mmが好ましく、0.01～3mmがより好ましく、0.02～2mmがさらに好ましく、0.03～1mmが特に好ましい。

[0110] シリコンハイドロゲルの水滴接触角は80度以下が好ましく、70度以下がより好ましく、55度以下がさらに好ましい。水滴接触角は低いほど好ましく、下限は0度以上であればよい。

[0111] シリコンハイドロゲルの全光線透過率は90%以上が好ましく、92%以上がより好ましく、93%以上がさらに好ましい。全光線透過率は高いほど好ましく、上限は100%以下であればよい。

[0112] <硬化性組成物、成形体及びシリコンハイドロゲルの製造方法>

本発明の硬化性組成物、成形体及びシリコンハイドロゲルの製造方法について説明する。ただし、下記製造方法はあくまで一例であり、これらの例

によって何ら限定されるものではない。

[0113] (硬化性組成物)

本組成物は、例えば、各成分を任意の順又は一括して攪拌（混合）装置に投入し、 $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で、均一になるまで攪拌（混合）することにより製造できる。

[0114] (成形体)

本組成物をモールドに充填して重合反応を行うと、成形体（硬化物）を得ることができる。該モールドとしては、ポリプロピレン等からなる疎水性表面を有するモールドが好ましい。

[0115] 重合反応は、活性エネルギー線を照射するか、組成物を加熱することで行うことができる。

活性エネルギー線によって重合反応させる場合、活性エネルギー線としては、紫外線、電子線等が挙げられる。紫外線源としては、例えば高圧水銀灯が挙げられる。紫外線エネルギー量は、例えば、 $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度であってよい。

加熱によって重合反応させる場合、温度及び加熱時間は特に限定されないが、 $75 \sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で $1 \sim 12$ 時間とするのが好ましい。

[0116] 重合反応は大気中で行ってもよいが、モノマーの重合率を向上させる目的で窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。不活性ガス雰囲気中で重合する場合、重合系内の圧力は 1 kgf/cm^2 以下とするのが好ましい。

[0117] 重合反応後、モールドの変形により、成形体（硬化物）を乾燥状態に取り出すことができる。また、成形体（硬化物）をモールドと共に溶媒（例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、これらの混合物等）中に浸漬し、成形体（硬化物）のみを膨潤させ、自然にモールドから脱離させてもよい。溶媒を使用せず、成形体（硬化物）を乾燥状態で取り出すことが好ましい。

上記重合反応の後、成形体（硬化物）は、未反応のモノマー成分（未反応

物)、各成分の残渣、副生成物等との混合物となる場合があるため、溶媒で洗浄するとよい。洗浄に用いる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、これらの混合物等が挙げられる。

[0118] (シリコンハイドロゲル)

本組成物からなる成形体(硬化物)を水和し、ハイドロゲル状とすることで、シリコンハイドロゲルが得られる。

[0119] 水和は、10～40℃の温度で、成形体(硬化物)を水又は生理食塩水に10分間～5時間浸漬して実施するとよい。

[0120] 一例において、シリコンハイドロゲルの製造方法は、下記の工程を有する。

- ・硬化性組成物を調製する工程。
- ・前記硬化性組成物をモールドに充填し、重合反応させて成形体を得る工程。
- ・前記成形体を水和し、ハイドロゲルを得る工程。

実施例

[0121] 次に、実施例により実施形態をさらに詳しく説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

[0122] <マクロモノマー(A)>

下記方法で調製したマクロモノマーを用いた。

(メタ)アクリル酸系モノマー(a-1)として2-メトキシエチルアクリレートと、化合物(b-1)として2-ブロモメチルアクリル酸エチルと、ラジカル重合開始剤(c-1)として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)とをモル比100:4.0:0.3でトルエンに溶解させ(固形分濃度:40質量%)、70℃に加温して6時間重合を行った。その後、ヘキサンで再沈殿させてポリ(メトキシエチルアクリレート)の構造単位とラジカル重合性官能基とを有するマクロモノマー(A)を得た。得られた化合物(A)のGPCを使用した数平均分子量(M_n^{GPC})は2,700であり、NMRを使用した数平均分子量(M_n^{NMR})は2,700であり、残存モノマー

は1mol%未満だった。

[0123] <シリコン系（メタ）アクリレート（B）>

（B1）：シリコンマクロモノマー（Gelest社製「MFR-M15」）

（B2）：シロキサニルアクリレート（Bimax社製「BX-SiGMA」（メチルジ（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリルメタクリレート））

[0124] <親水性モノマー（C）>

N，N-ジメチルアクリルアミドを用いた。

[0125] <界面活性剤（D）>

（D-1）：シヨ糖脂肪酸ステアリン酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートー（登録商標）シュガーエステル S-570」）

（D-2）：シヨ糖脂肪酸ステアリン酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートー（登録商標）シュガーエステル S-1170」）

（D-3）：シヨ糖脂肪酸ラウリン酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートー（登録商標）シュガーエステル L-1695」）

（D-4）：ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン三元ブロック共重合体（アデカ社製「プルロニック（登録商標）P-85」

[0126] <架橋剤（E）>

エチレングリコールジメタクリレートを用いた。

[0127] <重合開始剤（F）>

2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオフェノンを用いた。

[0128] <硬化性組成物の調製>

上記（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、（E）成分、及び（F）成分を表1及び表2にそれぞれ記載の配合で混合した。その後、室温で攪拌することで、硬化性組成物を得た。表中、「%」は質量%を意味し、「部」は質量部を意味する。

[0129] <成形体（硬化物）及びシリコンハイドロゲルの調製>

上記組成物を汎用ポリプロピレン製のモールドに流し込み、透明な離型PETフィルムで蓋をし、UV照射機（ウシオ電機製、UVC-501/10S4A）を用い、積算照射量が 2.7 J/cm^2 となるよう複数回照射することで成形体（硬化物）を得た。

得られた成形体（硬化物）を十分な量の純水に一晩以上浸漬し、シリコンハイドロゲルを得た。

[0130] <シリコンハイドロゲルの洗浄>

シリコンハイドロゲル中に含有される、界面活性剤を排出させるため、硬化物の乾燥重量に対して少なくとも1000倍量の蒸留水に90℃で30分間浸漬した。

蒸留水を交換し、この洗浄操作を5回実施した。

[0131] <数平均分子量 (M_n) の測定>

数平均分子量 (M_n) は、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC)、核磁気共鳴 (NMR) を使用して2通りの手法で求めた。以下に測定条件を示す。

[GPCを使用した数平均分子量 (M_n^{GPC}) の測定]

装置: HLC-8220 (東ソー社製)

カラム: TSK GUARD COLUMN SUPER H-H (4.6×35 mm、東ソー社製) と2本のTSK-GEL SUPER HM-H (6.0×150 mm、東ソー社製) を直列に接続

溶離液: テトラヒドロフラン

測定温度: 40℃

流速: 0.6 mL/分

M_n^{GPC} は、Polymer Laboratories製のポリメチルメタクリレート (M_p (ピーク分子量) = 141, 500、55, 600、11, 100及び1, 590の4種) を用いて作成した検量線を使用して算出した。

[NMRを使用した数平均分子量 (M_n^{NMR}) の測定]

装置：BBF0400（Bruker社製）

溶媒：CDCl₃

測定法：¹H-NMR

Mn^{NMR}は、生成重合体の末端二重結合基に由来するピークの積算値と、生成重合体を構成するモノマーのエステル構造に由来するピークの積算値を用い、末端二重結合基の導入率が100%として末端二重結合基とモノマーの繰り返し単位数のモル比から算出した。

[0132] ＜膜厚の測定＞

本ハイドロゲルの膜厚については、1/1000mmのダイヤルゲージにて、面内を不特定に3箇所測定し、その平均を膜厚とした。

[0133] ＜水滴接触角の測定＞

接触角計（協和界面科学株式会社製、「DropMaster 500」）を用い、上記実施例に記載の洗浄操作を実施したシリコンハイドロゲルの表面の水分を軽く拭き取り、純水2μgを滴下して10秒後の接触角を測定した。

測定は室温（25℃）で行い、シリコンハイドロゲルの測定面は硬化時にポリプロピレン製のモールドに触れていた面を測定した。

[0134] ＜透明性の測定＞

ヘーズメーター NDH-7000II（日本電色工業社製）を用いて、JIS K7136（2000年）に基づいて、ハイドロゲルの全光線透過率を測定した。

膜厚0.8mmのシリコンハイドロゲルサンプルの全光線透過率を測定し、下記のように透明性を評価した。

A：全光線透過率が93%以上

B：全光線透過率が93%未満

[0135] 結果を表1及び表2に示す。

[0136]

[表1]

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
硬化性組成物						
マクロモノマー(A) [%]		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
シリコン系(メタ) アクリレート [%]	(B1)	5.2	5.2	5.2	5.2	8.7
	(B2)	7.8	7.8	7.8	7.8	17.4
親水性モノマー(C) [%]		72.3	72.3	72.3	72.3	59.2
界面活性剤 [%]	(D-1)	3.0	—	—	—	3.0
	(D-2)	—	3.0	—	—	—
	(D-3)	—	—	3.0	—	—
	(D-4)	—	—	—	3.0	—
架橋剤(E) [%]		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
重合開始剤(F) [部]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水滴接触角 [度]		42	38	43	47	49
透明性		A	A	A	A	A

[0137]

[表2]

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	参考例 1	参考例 2
硬化性組成物							
マクロモノマー(A) [%]	—	—	—	—	—	10.0	10.0
シリコン系(メタ) アクリレート [%]	6.0	10.0	5.8	5.8	9.7	5.4	9.0
	9.0	20.0	8.7	8.7	19.4	8.1	18.0
親水性モノマー(C) [%]	83.0	68.0	80.6	80.6	66.0	74.7	61.2
界面活性剤 [%]	—	—	3.0	—	3.0	—	—
	—	—	—	3.0	—	—	—
架橋剤(E) [%]	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8
重合開始剤(F) [%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水滴接触角 [度]	95	92	61	75	70	58	62
透明性	A	A	A	A	A	A	A

[0138] 実施例 1～5 より、構造単位 (a 1) を有するマクロモノマー (A) と、界面活性剤 (D) をともに用いることで、シリコンハイドロゲルの表面親水性がとりわけ高くなることが確認された。実施例 1～5 のハイドロゲルは全光線透過率が高く、透明性も良好であった。

一方、比較例 1、2 では、マクロモノマー (A) や界面活性剤 (D) を全く用いなかったため、親水化効果が得られなかった。また、比較例 3～5 では、界面活性剤 (D) のみを用いたので、十分な親水化効果が得られなかつ

た。

参考例 1、2 では、マクロモノマー（A）のみを用いたので、実施例 1 ～ 5 に比べると親水化効果に劣っていた。

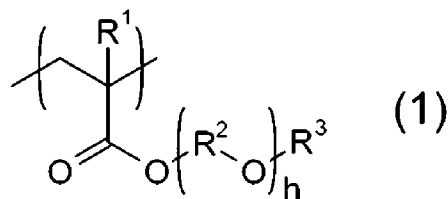
産業上の利用可能性

[0139] 本発明の硬化性組成物によれば、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、優れた表面親水性及び透明性を有する成形体及びシリコーンハイドロゲルを形成できる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記式（１）で表される構造単位（a 1）を有するマクロモノマー（A）と、
シリコン系（メタ）アクリレート（B）と、
親水性モノマー（C）と、
界面活性剤（D）と、
を含有する、硬化性組成物。

[化1]



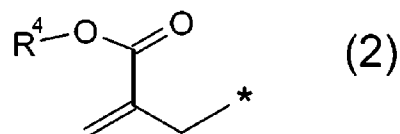
式（１）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数１～４のアルキレン基を表し、 R^3 は炭素数１～６の炭化水素基を表し、 h は１～２０の自然数である。

- [請求項2] 前記マクロモノマー（A）の含有率が、１～５０質量％である、請求項１に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記マクロモノマー（A）の全構造単位のうち、前記構造単位（a 1）の割合が４０質量％以上である、請求項１に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記マクロモノマー（A）の全構造単位のうち、前記構造単位（a 1）の割合が７０質量％以上である、請求項１に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 前記マクロモノマー（A）の数平均分子量が、５００～１００，０００である、請求項１に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 前記マクロモノマー（A）の数平均分子量が、１，０００～５，０００である、請求項１に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] 前記構造単位（a 1）が、モノマー（a' 1）由来であり、

前記モノマー（a' 1）が、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシメチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、メトキシプロピルメタクリレート、メトキシブチルメタクリレート及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記マクロモノマー（A）が、下記式（2）で表される末端構造（a 2）を有する、請求項1に記載の硬化性組成物。

[化2]



式（2）中、R⁴は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、脂環式基、アリール基、ヘテロアリール基若しくは非芳香族の複素環式基を表し、*は結合手を表す。

[請求項9] 前記シリコーン系（メタ）アクリレート（B）が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 前記親水性モノマー（C）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、アミド構造、アルキレンオキシド構造から選ばれる1種以上を有するモノマーである、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 前記界面活性剤（D）のHLB値が、3～19である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 前記界面活性剤（D）が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤または、糖系界面活性剤である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項13] 前記界面活性剤（D）が、非重合性の界面活性剤である、請求項1

に記載の硬化性組成物。

[請求項14] 前記硬化性組成物の含水率が、0質量%以上10質量%以下である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の硬化性組成物からなる、成形体。

[請求項16] 請求項1～14のいずれか1項に記載の硬化性組成物からなる、シリコンハイドロゲル。

[請求項17] 請求項1～14のいずれか1項に記載の硬化性組成物を調製する工程と、

前記硬化性組成物をモールドに充填し、重合反応させて成形体を得る工程と、

前記成形体を水和し、ハイドロゲルを得る工程と、

を有する、シリコンハイドロゲルの製造方法。

[請求項18] 前記モールドが疎水性表面を有する、請求項17に記載のシリコンハイドロゲルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 290/06**(2006.01)i; **B29C 39/02**(2006.01)i; **C08F 299/00**(2006.01)i; **G02C 7/04**(2006.01)n

FI: C08F290/06; C08F299/00; B29C39/02; G02C7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/00-290/08; C08F290/12-290/14; C08F299/00; C08F299/08; G02C7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-503114 A (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 07 April 1994 (1994-04-07) claims, p. 5, upper right column, line 15 to lower left column, line 2, p. 7, upper left column, lines 10-12, p. 12, upper right column, line 1 to p. 22, lower left column, line 16	1-7, 9-12, 14-18
A		8, 13
X	WO 2018/181429 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 04 October 2018 (2018-10-04) claims, paragraphs [0101]-[0108], [0122]-[0124], [0167]-[0202]	1-15
A		16-18
A	WO 2018/181668 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 04 October 2018 (2018-10-04)	1-18
A	JP 2008-3612 A (COOPERVISION INTERNATL HOLDING CO LP) 10 January 2008 (2008-01-10)	1-18
A	US 2017/0183520 A1 (NOVARTIS AG) 29 June 2017 (2017-06-29)	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 March 2024

Date of mailing of the international search report

19 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046207

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-510946 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 19 April 2018 (2018-04-19)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046207

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	6-503114	A	07 April 1994	WO 1992/009639	A2
				claims, p. 6, lines 11-24, p. 12,	
				lines 28-30, p. 37, line 1 to p.	
				76, line 21	
				US 5177165	A
				BR 9107133	A
				SG 59956	A
				HK 1001563	A
				IE 914116	A
				CN 1061978	A
				CN 1144226	A
				KR 10-1993-0702401	A
				CA 2095046	A1
				JP 2001-233922	A
WO	2018/181429	A1	04 October 2018	US 2020/0017617	A1
				claims, paragraphs [0246]-	
				[0261], [0288]-[0295], [0412]-	
				[0480]	
				EP 3604369	A1
KR	10-2019-0115088	A		CN 110506064	A
				TW 201837110	A
WO	2018/181668	A1	04 October 2018	JP 2022-177034	A
				US 2020/0010697	A1
				EP 3604364	A1
				KR 10-2019-0112331	A
				SG 11201908632R	A
				CN 110520452	A
				TW 201840694	A
JP	2008-3612	A	10 January 2008	JP 2008-20918	A
				JP 2008-50576	A
				JP 2014-89477	A
				US 2007/0291223	A1
				US 2007/0296914	A1
				US 2008/0048350	A1
				US 2009/0264553	A1
				US 2013/0031873	A1
				US 2014/0183767	A1
				US 2016/0246071	A1
				WO 2007/146299	A2
				WO 2007/146300	A2
				WO 2007/146312	A2
				EP 1870735	A1
				EP 1870736	A1
				EP 1870737	A1
				EP 3557290	A1
				CA 2654571	A1
				CA 2654862	A1
				KR 10-2009-0018952	A
				KR 10-2009-0018953	A
				CN 101467093	A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046207

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				CN	101467094	A	
				CN	101473263	A	
				MX	2008015848	A	
				MX	2008015849	A	
				HK	1128531	A	
				SG	173311	A	
				TW	200813102	A	
				TW	200815501	A	
				TW	200817471	A	
				MY	145050	A	
				BR	PI0711964	A	
				BR	PI0713419	A	
				HK	1128532	A	
				HK	1128533	A	
				KR	10-2013-0136596	A	
				MY	148884	A	
				TW	201434885	A	
US	2017/0183520	A1	29 June 2017	WO	2017/115167	A1	
				SG	11201803712Q	A	
				CN	108368363	A	
JP	2018-510946	A	19 April 2018	US	2016/0282517	A1	
				US	2018/0120480	A1	
				WO	2016/160488	A1	
				CN	107531847	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; B29C 39/02(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; G02C 7/04(2006.01)n FI: C08F290/06; C08F299/00; B29C39/02; G02C7/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F290/00-290/08; C08F290/12-290/14; C08F299/00; C08F299/08; G02C7/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 6-503114 A (ボシュ アンド ロム インコーポレイテッド) 07.04.1994 (1994 - 04 - 07) 請求の範囲, 第5ページ右上欄第15行-左下欄第2行, 第7ページ左上欄第10行- 第12行, 第12ページ右上欄第1行-第22ページ左下欄第16行	1-7,9-12,14-18 8,13
X A	WO 2018/181429 A1 (三菱ケミカル株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 請求の範囲, 段落0101-0108, 0122-0124, 0167-0202	1-15 16-18
A	WO 2018/181668 A1 (三菱ケミカル株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04)	1-18
A	JP 2008-3612 A (クーパーヴィジョン インターナショナル ホウルディング カンパ ニー リミテッド パートナシップ) 10.01.2008 (2008 - 01 - 10)	1-18
A	US 2017/0183520 A1 (NOVARTIS AG) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29)	1-18
A	JP 2018-510946 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイ テッド) 19.04.2018 (2018 - 04 - 19)	1-18
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.03.2024		国際調査報告の発送日 19.03.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046207

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-503114 A	07.04.1994	WO 1992/009639 A2 特許請求の範囲, 第6ページ 第11行-第24行, 第12ペー ジ第28行-第30行, 第37 ページ第1行-第76ページ第 21行 US 5177165 A BR 9107133 A SG 59956 A HK 1001563 A IE 914116 A CN 1061978 A CN 1144226 A KR 10-1993-0702401 A CA 2095046 A1 JP 2001-233922 A	
WO 2018/181429 A1	04.10.2018	US 2020/0017617 A1 特許請求の範囲, 段落 0246-0261, 0288-0295, 0412-0480 EP 3604369 A1 KR 10-2019-0115088 A CN 110506064 A TW 201837110 A	
WO 2018/181668 A1	04.10.2018	JP 2022-177034 A US 2020/0010697 A1 EP 3604364 A1 KR 10-2019-0112331 A SG 11201908632R A CN 110520452 A TW 201840694 A	
JP 2008-3612 A	10.01.2008	JP 2008-20918 A JP 2008-50576 A JP 2014-89477 A US 2007/0291223 A1 US 2007/0296914 A1 US 2008/0048350 A1 US 2009/0264553 A1 US 2013/0031873 A1 US 2014/0183767 A1 US 2016/0246071 A1 WO 2007/146299 A2 WO 2007/146300 A2 WO 2007/146312 A2 EP 1870735 A1 EP 1870736 A1 EP 1870737 A1 EP 3557290 A1 CA 2654571 A1 CA 2654862 A1 KR 10-2009-0018952 A KR 10-2009-0018953 A	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046207

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
				CN	101467093	A	
				CN	101467094	A	
				CN	101473263	A	
				MX	2008015848	A	
				MX	2008015849	A	
				HK	1128531	A	
				SG	173311	A	
				TW	200813102	A	
				TW	200815501	A	
				TW	200817471	A	
				MY	145050	A	
				BR	PI0711964	A	
				BR	PI0713419	A	
				HK	1128532	A	
				HK	1128533	A	
				KR	10-2013-0136596	A	
				MY	148884	A	
				TW	201434885	A	
US			2017/0183520 A1	29.06.2017	WO	2017/115167 A1	
					SG	11201803712Q	A
					CN	108368363	A
JP			2018-510946 A	19.04.2018	US	2016/0282517 A1	
					US	2018/0120480 A1	
					WO	2016/160488 A1	
					CN	107531847	A