

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年4月17日 (17.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/032051 A1

- (51) 国際特許分類: G02C 7/04, C08F 220/22, 230/08 隆 (MAKABE, Takashi) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10345
- (22) 国際出願日: 2002年10月4日 (04.10.2002) (74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目7番31号 OMMビル5階私書箱26号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (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2001-311107 2001年10月9日 (09.10.2001) JP (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北 純子 (KITA, Junko) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 真壁 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OXYGEN-PERMEABLE HARD CONTACT LENS

(54) 発明の名称: 酸素透過性ハードコンタクトレンズ

(57) Abstract: An oxygen-permeable hard contact lens capable of supplying sufficient oxygen to a cornea physiologically and excellent in durability. The lens is made of a polymer having an oxygen permeability of  $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  above and the center thickness of the lens is 0.010 to 0.125 mm, and the vertex power is over -6.00 D.

(57) 要約:

角膜に生理学的に十分な酸素を供給することができ、かつ耐久性に優れた酸素透過性ハードコンタクトレンズ。酸素透過係数が  $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  以上である重合体からなり、かつレンズの中心厚みが 0.010~0.125 mm である頂点屈折力の値が -6.00 D 以上の酸素透過性ハードコンタクトレンズ。



WO 03/032051 A1

## 明 細 書

### 酸素透過性ハードコンタクトレンズ

#### 技術分野

本発明は、酸素透過性ハードコンタクトレンズに関する。本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズは、レンズの中心厚みが薄く、角膜への酸素供給能が高く、安全性に優れるばかりでなく、使用中の破損が少なく、耐久性が高い。

#### 背景技術

コンタクトレンズは、眼（角膜）に直接接触させて使用する視力矯正用具であることから、光学特性が優れていることはもちろんのこと、十分な安全性を有することが必須条件となる。角膜は、無血組織であり、角膜細胞の代謝活動を維持するためには、大気中からの酸素の供給が不可欠である。そこで、酸素透過性の向上を目的とした素材開発が進められた結果、高い酸素透過係数を有する種々のコンタクトレンズ材料およびコンタクトレンズが開発されている。例えば、特開平6-41242号公報には、シリコン含有スチレン誘導体およびフッ素化アルキルエステル含有スチレン誘導体を必須成分とする眼用レンズ材料が提案されている。

しかしながら、従来の酸素透過係数の高いコンタクトレンズは、酸素透過係数が高くなるに伴い、衝撃や曲げに対する破壊強度が低下し、レンズが破損しやすくなるという欠点を有している。

このような欠点を改善するために、圧縮破壊強度が従来のレンズに比べて高く破損しにくい酸素透過性コンタクトレンズを製造する方法が提案されている（特開平11-314283号公報）。しかしながら、この方法により得られるコンタクトレンズにおいては、強度が改善されているものの、耐久性は満足しうるレ

ベルに達していない。特に、傷の付いたレンズについては、レンズの着脱時、取扱い時などに応力が繰り返しかかることにより破損に至る場合がある。

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、角膜に生理学的に十分な酸素を供給することができ、かつ耐久性に優れた酸素透過性ハードコンタクトレンズを提供することにある。

### 発明の開示

本発明は、酸素透過係数が  $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  以上である重合体からなり、かつレンズの中心厚みが  $0.010 \sim 0.125 \text{ mm}$  であることを特徴とする頂点屈折力の値が  $-6.00 \text{ D}$  以上の酸素透過性ハードコンタクトレンズに関する。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズは、そのレンズの中心厚みが  $0.010 \sim 0.125 \text{ mm}$  の範囲内であり、頂点屈折力の値が  $-6.00 \text{ D}$  以上であるものである。

本明細書にいう「レンズの中心厚み」とは、レンズの光学部の中心部分（光学中心）の厚みを意味し、「頂点屈折力の値」とは、レンズの屈折度のことを意味する。球面レンズの場合、頂点屈折力の値が小さくなるに従って、レンズの前面と後面との曲率の差が大きくなっていくため、必然的にレンズの周辺部の厚みが大きくなる。したがって、レンズ全体の厚みを薄くするために、中心厚みを薄くしたとしても、周辺部の厚みによってレンズの強度は保持される。一方、頂点屈折力の値が大きくなるに従って、レンズの前面と後面との曲率の差が小さくなるため、レンズ全体の厚みを薄くするために中心厚みを薄くすると、周辺部の厚みも薄くなり、レンズの強度低下を生じる。したがって、一般に市販されている頂点屈折力の値が  $-6.00 \text{ D}$  以上の酸素透過性コンタクトレンズは、強度の観点

から、0.150mm以上の中心厚みを有している。

本発明においては、このレンズの中心厚みに着目し、酸素透過係数が $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ 以上である素材からなるコンタクトレンズの中心厚みを上記の範囲に設定したところ、実使用上問題となるような強度不足は生じず、むしろレンズが撓みやすくなり、応力がレンズ全体に分散しやすくなるため、レンズに繰り返し加わる応力に対するレンズの耐久性（実際の使用環境での耐久性）が著しく向上することが見出された。

レンズの中心厚みが0.125mmを超える場合には、レンズの剛直性が高くなり、歪みが多い箇所（応力的に弱い箇所）に応力が集中するため、繰り返し応力に対する耐久性が低下し、0.010mm未満の場合には、レンズの形状保持能力が低下するため視力矯正能が低下する。レンズの中心厚みは、視力矯正能および繰り返し応力に対する耐久性の観点から、0.050～0.120mmの範囲内であるのが好ましく、0.070～0.105mmの範囲内であるのがより好ましい。

本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズにおいては、視力矯正能および繰り返し応力に対する耐久性の観点から、レンズの撓みやすさ（レンズの剛直性）の指標であるビッカース硬度が5～15の範囲内であるのが好ましく、5～10の範囲内であるのがより好ましい。また、同様の観点から、本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズの圧縮弾性率としては、10～100gfの範囲内であるのが好ましく、20～90gfの範囲であるのがより好ましい。なお、圧縮弾性率とは、レンズの撓みやすさの指標であり、この値が小さくなるとレンズが撓みやすくなり、大きくなるとレンズの剛直性が高くなる。

本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズに用いられる重合体の酸素透過係数は、 $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ 以上である。

本明細書にいう「酸素透過係数」とは、重合体への酸素の溶解度係数と重合体中の酸素の拡散係数との積で表され、具体的には、コンタクトレンズ協会標準測

定法「ハードコンタクトレンズの酸素透過性測定法」により測定された値を意味する。

重合体の酸素透過係数が  $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  未満の場合には、角膜に生理学的に十分な酸素を供給することができなくなり、角膜での酸素不足が生じ、眼障害に至る場合がある。また、重合体の酸素透過係数が高くなると耐汚染性が低下する傾向にある。したがって、レンズの酸素透過性および耐汚染性の観点から、重合体の酸素透過係数は  $20 \times 10^{-11} \sim 200 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  の範囲内が好ましく、 $20 \times 10^{-11} \sim 150 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  の範囲内がより好ましく、 $20 \times 10^{-11} \sim 100 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  の範囲内がさらに好ましい。

本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズを構成する重合体は、酸素透過性ハードコンタクトレンズに使用されている公知のものの中から、適宜選択して用いればよいが、酸素透過係数を高くする観点からシロキサニル基を有する単量体単位を含有するものが好ましい。このような単量体としては、例えば、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、ヘプタメチルトリシロキサニルエチル（メタ）アクリレート、ペンタメチルジシロキサニル（メタ）アクリレート、イソブチルヘキサメチルトリシロキサニル（メタ）アクリレート、メチルジ（トリメチルシロキシ）-（メタ）アクリルオキシメチルシラン、*n*-プロピルオクタメチルテトラシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、ペンタメチルジ（トリメチルシロキシ）-（メタ）アクリルオキシメチルシラン、*t*-ブチルテトラメチルジシロキサニルエチル（メタ）アクリレート等のシロキサニル基を有する（メタ）アクリレート；N-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル〕（メタ）アクリルアミド、N-（ヘプタメチルトリシロキサニルエチル）（メタ）アクリルアミド、N-（ペンタメチルジシロキサニル）（メタ）アクリルアミド、N-（イソブチルヘキサメチルトリシロキサニル）（メ

タ) アクリルアミド、N-(n-プロピルオクタメチルテトラシロキサニルプロピル) (メタ) アクリルアミド、N-(t-ブチルテトラメチルジシロキサニルエチル) (メタ) アクリルアミド等のシロキサニル基を有する (メタ) アクリルアミドなどが挙げられる。それらの中では、繰り返し応力に対する耐久性および耐汚染性の観点から、シロキサニル基を有する (メタ) アクリルアミドが好ましく、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル] (メタ) アクリルアミドがより好ましい。上記のシロキサニル基を有する単量体は、1種類のみを使用しても、2種類以上を併用してもよい。

なお、本明細書において、「(メタ) アクリレート」とは、「アクリレート」および/または「メタクリレート」を意味する。「(メタ) アクリルオキシメチルシラン」とは、「アクリルオキシメチルシラン」および/または「メタクリルオキシメチルシラン」を意味する。また、「(メタ) アクリルアミド」とは、「アクリルアミド」および/または「メタクリルアミド」を意味する。

前記シロキサニル基を有する単量体単位に加えて、フッ素原子を有する単量体単位を含有する重合体を用いることにより、酸素透過係数および酸素透過率が高く、かつ耐汚染性にも優れており、トータルバランスに優れたコンタクトレンズが得られる。

フッ素原子を有する単量体としては、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロニル (メタ) アクリレート等のフルオロアルキル (メタ) アクリレートなどが挙げられ、これらのうち1種類または2種類以上を用いることができる。所望の酸素透過係数を有する重合体を得るために、シロキサニル基を有する単量体単

位とフッ素原子を有する単量体単位との重量比を70:30~30:70の範囲内にするのが好ましく、シロキサニル基を有する単量体単位とフッ素原子を有する単量体単位の合計量が重合体の全重量に対して30~70重量%であるのが好ましい。

本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズを構成する重合体は、形状安定性の観点から、分子中に重合性基を少なくとも2つ有する単量体単位を含むのが好ましい。

分子中に重合性基を少なくとも2つ有する単量体としては、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)アクリレート等のアルキレングリコールジ(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のテトラまたはトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの重合基を少なくとも2つ有する単量体は1種類のみを使用しても、2種類以上を併用してもよい。重合体中に重合基を少なくとも2つ有する単量体単位を含有させる場合は、該単量体単位の含有量を重合体の全重量の0.1~20重量%にするのが好ましい。該単量体単位の含有量が0.1重量%未満の場合には、得られるレンズの形状安定性が低下する傾向があり、20重量%を超える場合には、得られるレンズが脆くなる傾向がある。

また、本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズを構成する重合体は、水に対する濡れ性を向上させる観点から、親水性単量体単位を含むのが好ましい。

親水性単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-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)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート;アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マイレン酸、ケイ皮酸等の不飽和カルボン酸;アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド;グリシジル(メタ)アクリレート等のアルキレンオキシド(メタ)アクリレート;ポリエチレングリコールモノ(メタ)アク

リレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコール（メタ）アクリレート；N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-ヘキサシランラクタム、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-ピペリドン、N-ビニル-3-メチル-6-ヘキサシランラクタム、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-4-メチル-6-ヘキサシランラクタム、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-5-メチル-6-ヘキサシランラクタム、N-ビニル-6-メチル-6-ヘキサシランラクタム、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-5-メチル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3, 4, 5-トリメチル-3-エチル-2-ピロリドン、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-5-エチル-6-ヘキサシランラクタム、N-ビニル-3, 5-ジメチル-6-ヘキサシランラクタム、N-ビニル-4, 6-ジメチル-6-ヘキサシランラクタム、N-ビニル-2, 4, 6-トリメチル-6-ヘキサシランラクタム等のN-ビニルラクタム；ビニルピリジンなどが挙げられる。これらの親水性単量体は1種類のみを使用しても、2種類以上を併用してもよい。重合体中に親水性単量体単位を含有させる場合は、該単量体単位の含有量を重合体の全重量の0.1~20重量%にするのが好ましい。該単量体単位の含有量が0.1重量%未満の場合には得られるレンズの水濡れ性が低下する傾向があり、20重量%を超える場合には得られるレンズの吸水性が高くなり、強度が低下する。

さらに、本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズを構成する重合体は、強度を高くする観点から、アルキル（メタ）アクリレート単位を含むのが好ましい

。アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらアルキル（メタ）アクリレートは1種類のみを使用しても、2種類以上を併用してもよい。重合体中にアルキル（メタ）アクリレート単位を含有させる場合は、該アルキル（メタ）アクリレート単位の含有量を重合体の全重量の0.1~20重量%にするのが好ましい。該単量体単位の含有量が0.1重量%未満の場合には得られるレンズの強度が低下する傾向があり、20重量%を超える場合には得られるレンズの酸素透過性が低下する。

本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズを構成する重合体は、上記した単量体単位と共に、本発明の目的を阻害しない範囲内で、必要に応じて上記以外の単量体単位を含有していてもよい。そのような単量体単位の例としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル等の脂肪酸ビニル；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチルなどのイタコン酸ジエステルなどから誘導される単位を挙げることができ、これらの単量体単位は1種類のみを用いても、または2種類以上を用いてもよい。重合体中にこれらの単量体単位を含有させる場合は、該単量体単位の含有量を重合体の全重量の約10重量%以下にするのが、上記した優れた特性を有する重合体および酸素透過性ハードコンタクトレンズを得る上で好ましい。

また、本発明では、着色した酸素透過性ハードコンタクトレンズを得る目的で、色素を含有していてもよい。

上記の単量体を所望の割合で含む重合性組成物を重合し、コンタクトレンズ形状に成形することにより、酸素透過性ハードコンタクトレンズを製造することができる。重合方法としては、重合性単量体を重合させるのに通常用いられている

方法を採用すればよく、一般的には熱活性化重合開始剤およびエネルギー線（光など）活性化重合開始剤の一方または両方を重合性組成物に添加して、加熱重合または光重合する方法が用いられる。これらのうちでも、光学的に歪みのないコンタクトレンズを得る観点から、熱活性化重合開始剤を用いて上記重合性組成物を加熱重合するのが好ましい。

熱活性化重合開始剤を用いて重合性組成物を加熱重合するに当たっては、温度調節が容易な恒温槽、熱風循環式加熱装置などを使用するのが好ましい。熱活性化重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等のパーオキシド系熱活性化重合開始剤；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスメチルイソブチレート、2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ系熱活性化重合開始剤を挙げることができ、これらの熱活性化重合開始剤の1種類または2種類以上を用いることができる。

また、重合開始剤の量は、特に限定されないが、通常、重合に供される全重合性組成物100重量部に対して0.001~2重量部程度である。

コンタクトレンズの製造に当たっては、プラスチック製コンタクトレンズの製造に従来から用いられている方法、例えば（1）重合性組成物を重合、成形し、得られた成形品を切削、研磨してコンタクトレンズを製造するレースカット法、（2）重合性組成物を、コンタクトレンズに相当する型キャビティーを有する型内に充填して型内で重合・成形してコンタクトレンズを製造するモールド法、（3）回転軸の周りに高速回転する型面に重合性組成物を滴下し、重合性組成物を型面上で放射状に流延拡散させると同時に重合・成形してコンタクトレンズを製造するスピンキャスト法、（4）コンタクトレンズの一方の面を成形することができる型キャビティーを有する型内に重合性組成物を充填して型内で重合・成形し、他方の面を切削、研磨してコンタクトレンズを製造するブランクモールド法

のいずれも採用することができ、特に制限されない。

また、本発明の酸素透過性ハードコンタクトレンズでは、レンズの中心厚みを0.010～0.125mmにする以外は、レンズの直径、レンズの光学部の直径、光学中心以外の光学部の厚み、フロントカーブ側のレンズ周辺部の半径（曲率半径）、ベースカーブ側の半径（曲率半径）、ベベルカーブ半径（曲率半径）、ベベル幅などの寸法は特に制限されず、適宜決定することができる。一般的には、レンズの直径を8.0～11.0mm、光学部の直径を5.0～10.5mmとし、さらにフロントカーブ側のレンズ周辺部の半径（曲率半径）を6.0～10.0mm、ベースカーブ側の半径（曲率半径）を7.0～10.0mm、ベベルカーブ半径（曲率半径）を8.0～12.0mm、ベベル幅を0～2mmにするのが好ましい。

以下に本発明について実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれらにより何ら限定されない。以下の例において、酸素透過性ハードコンタクトレンズのビッカース硬度、酸素透過係数、酸素透過率、圧縮弾性率、圧縮折り曲げ強度および繰り返し応力に対する耐久性は、次のようにして測定または評価した。

#### 〔ビッカース硬度〕

下記の実施例および比較例で得られた酸素透過性ハードコンタクトレンズのビッカース硬度をビッカース硬度計（AKASHI社製）により測定した。

#### 〔酸素透過係数および酸素透過率〕

下記の実施例および比較例で得られた共重合体の酸素透過係数を、製科研式フィルム酸素透過率計（理科精機工業株式会社製）を用いてコンタクトレンズ協会標準試験法「ハードコンタクトレンズの酸素透過性の測定法」に準拠して測定した。また、このようにして得られた酸素透過係数をレンズの中心厚みで割った値を酸素透過率とした。

### 〔圧縮弾性率〕

下記の実施例および比較例で得られたコンタクトレンズについて、圧縮速度を200 mm/分から10 mm/分に変更した以外は、コンタクトレンズ協会標準試験法「コンタクトレンズの圧縮折り曲げ試験方法」に準じて圧縮折り曲げ試験を行った。圧縮折り曲げ試験を実施した際に得られる応力-歪み曲線の変形開始点の接線をレンズの直径まで延長したときの応力を圧縮弾性率とした。なお、試験には、(株)島津製作所製「オートグラフ IM-100型」を使用した。

### 〔圧縮折り曲げ強度〕

下記の実施例および比較例で得られた酸素透過性ハードコンタクトレンズをコンタクトレンズ協会標準試験法「コンタクトレンズの圧縮折り曲げ試験方法」に準じて圧縮折り曲げ試験を行った。なお、試験には、(株)島津製作所製「オートグラフ IM-100型」を使用した。

### 〔繰り返し応力に対する耐久性〕

コンタクトレンズは、毎日着脱するのが一般的であり、その際の取扱い等によりレンズに傷が入ったり、繰り返しの応力が加わる。このような、使用環境を考慮した耐久性試験として、本発明では新たな評価方法を開発した。下記の実施例および比較例で得られた酸素透過性ハードコンタクトレンズを粒子径20 μmの研磨剤で15秒間手擦りしたものを試験片とした。この試験片をJIS K-7119「硬質プラスチック平板の平面曲げ疲れ試験方法」に準じて、圧縮速度100 mm/分、振幅幅3 mmで繰り返し応力に対する耐久性試験を行い、それぞれのレンズの破断に至るまでの回数を測定した。なお、1000回の繰り返し応力を加えても破断に至らない場合には1000回とした。

下記の実施例、比較例および表で用いた重合性単量体の略号の内容を表1に示す。

表 1

重 合 性 単 量 体	
略 号	化 合 物
N-TRIS	N- [トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル] メタクリルアミド
O-TRIS	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
3FM	2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート
6FM	2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート
MMA	メチルメタクリレート
DMAA	N, N-ジメチルアクリルアミド
EGDMA	メチレングリコールジメタクリレート

## 実施例 1～8 および比較例 1～2

(1) 表 2 に示す重合性組成物 10.0 g に熱活性化重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.01 g を添加した後、ポリプロピレン製の試験管 (容量 20 mL) に入れて、窒素置換後に密封した。これを 55℃ の恒温水槽中に 24 時間浸漬して重合させた後、100℃ の熱風循環式加熱装置に移して 2 時間保持して重合を完結させた。冷却後、試験管より重合体を取り出した。

(2) 上記 (1) で得られた重合体を用いて、切削研磨法により、表 3 に示す直径、ベースカーブ、頂点屈折力の値 (度数) および中心厚みを有する酸素透過性ハードコンタクトレンズを作製し、ビッカース硬度、酸素透過係数、酸素透過率、圧縮弾性率、圧縮折り曲げ強度および耐久性を上記の方法にしたがって測定または評価した。その結果を表 4 に示す。

## 比較例 3～4

表 2 および表 3 に示す市販の酸素透過性ハードコンタクトレンズ (比較例 3 :

シロキサニル基を有するメタクリレートとメチルメタクリレートを主成分とする共重合体から構成される酸素透過性ハードコンタクトレンズA、比較例4：シリコン含有スチレン誘導体とフルオロメタクリレートを主成分とする共重合体から構成される連続装用型酸素透過性ハードコンタクトレンズB)について、ビッカース硬度、圧縮弾性率、圧縮折り曲げ強度および耐久性を上記の方法にしたがって測定または評価した。その結果を表4に示す。なお、酸素透過係数については、カタログに記載されている値を転記した。

表 2

	重合体における単量体単位の割合 (重量%)						
	N-TRIS	O-TRIS	3FM	6FM	MMA	DMAA	EGDMA
実施例 1	40	—	30	—	10	10	10
実施例 2	40	—	30	—	10	10	10
実施例 3	40	—	30	—	10	10	10
実施例 4	50	—	20	—	10	10	10
実施例 5	30	—	40	—	10	10	10
実施例 6	40	—	—	30	10	10	10
実施例 7	—	40	30	—	10	10	10
実施例 8	—	40	—	30	10	10	10
比較例 1	40	—	30	—	10	10	10
比較例 2	—	40	30	—	10	10	10
比較例 3	酸素透過性ハードコンタクトレンズA (シロキサニル基を有するメタクリレートとメチルメタクリレートを主成分とする重合体)						
比較例 4	連続装用型酸素透過性ハードコンタクトレンズB (シリコン含有スチレン誘導体とフルオロメタクリレートを主成分とする重合体)						

表 3

	直径 (mm)	ベ-スカーフ (mm)	度数 (D)	中心厚み (mm)
実施例 1	8.8	7.75	-3.00	0.080
実施例 2	8.8	7.75	-3.00	0.090
実施例 3	8.8	7.75	-3.00	0.100
実施例 4	8.8	7.75	-3.00	0.100
実施例 5	8.8	7.75	-3.00	0.100
実施例 6	8.8	7.75	-3.00	0.100
実施例 7	8.8	7.75	-3.00	0.100
実施例 8	8.8	7.75	-3.00	0.100
比較例 1	8.8	7.75	-3.00	0.150
比較例 2	8.8	7.75	-3.00	0.150
比較例 3	8.8	7.75	-3.00	0.110
比較例 4	9.2	7.75	-3.00	0.130

表 4

	ピッカーズ 硬度	Dk* <sup>1</sup>	Dk/L* <sup>2</sup>	圧縮 弾性率 (gf)	圧縮折り 曲げ強度 (gf)	耐久性 (回)
実施例 1	8.5	53	66	20	200	1000
実施例 2	8.5	53	59	24	240	1000
実施例 3	8.5	53	53	45	250	1000
実施例 4	7.5	66	66	34	230	1000
実施例 5	8.9	47	47	47	350	1000
実施例 6	8.9	60	60	45	215	1000
実施例 7	9.5	51	51	83	375	800
実施例 8	9.9	55	55	85	320	800
比較例 1	8.5	53	35	120	380	400
比較例 2	9.5	51	34	150	250	300
比較例 3	11.7	12	11	40	370	1000
比較例 4	7.4	250	192	120	120	100

(注)

\*1: 酸素透過係数、単位:  $\times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> · cm/cm<sup>2</sup> · sec · mmHg\*2: 酸素透過率、単位:  $\times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup> · cm/cm<sup>2</sup> · sec · mmHg · cm

表2～4に示された結果から、酸素透過係数が $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ 以上である重合体からなり、かつ中心厚みが $0.010 \sim 0.125 \text{ mm}$ の範囲内にあり、頂点屈折力の値が $-6.00 \text{ D}$ 以上である実施例1～8の酸素透過性ハードコンタクトレンズは、800回以上の繰り返し応力に耐え、また酸素透過率についても、終日装用に必要な $30 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{cm}$ より高い値が得られている。

これに対して、レンズの中心厚みが本発明の範囲から外れる比較例1および2では耐久性が明らかに劣っている。

また、酸素透過係数が本発明の範囲から外れる比較例3では、明らかに終日装用に必要な酸素透過率である $30 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{cm}$ を下回っている。

また、レンズの中心厚みが本発明の範囲から外れる比較例4では、圧縮折り曲げ強度が低く、耐久性も明らかに劣っている。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、角膜に生理学的に十分な酸素を供給することができ、かつ耐久性に優れた酸素透過性ハードコンタクトレンズが提供される。

## 請求の範囲

1. 酸素透過係数が  $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  以上である重合体からなり、かつレンズの中心厚みが  $0.010 \sim 0.125 \text{ m}$  であることを特徴とするレンズの頂点屈折力の値が  $-6.00 \text{ D}$  以上の酸素透過性ハードコンタクトレンズ。
2. 重合体がシロキサニル基を有する単量体単位を含有する請求項1に記載の酸素透過性ハードコンタクトレンズ。
3. 重合体がシロキサニル基を有する単量体単位とフッ素原子を有する単量体単位を含有する請求項1に記載の酸素透過性ハードコンタクトレンズ。
4. シロキサニル基を有する単量体単位がシロキサニル基を有する(メタ)アクリルアミド単位である請求項2または3に記載の酸素透過性ハードコンタクトレンズ。
5. ビッカース硬度が  $5 \sim 15$  であり、かつ圧縮弾性率が  $10 \sim 100 \text{ gf}$  である請求項1～4のいずれか1項に記載の酸素透過性ハードコンタクトレンズ。

040363311P

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/10345

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02C7/04, C08F220/22, C08F230/08

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))

Int. Cl<sup>7</sup> G02C7/04, C08F220/22, C08F230/08

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 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002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 請求の範囲の番号
Y	JP 9-43549 A (株式会社東京計画) 1997. 02. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	US 5194542 A (Hoya Corporation) 1993. 03. 16, 全文 & WO 91/05285 A1	1-5
Y	JP 4-360120 A (株式会社東京計画) 1992. 12. 14, 全文全図 (ファミリーなし)	1-5

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  
 「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矛盾するものではなく、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 13. 12. 02

国際調査報告の発送日 24. 12. 02

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 横井 康真  
 2V 9611  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3271



C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	US 6190651 B1 (Menicon Co., Ltd.,) 2001. 02. 20, 第7欄第57-63行 & JP 2000-56277 A	1-5
Y	JP 5-100190 A (株式会社東京計画) 1993. 10. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 5-34647 A (株式会社東京計画) 1993. 02. 12, 全文全図 (ファミリーなし)	1-5
Y	US 5162391 A (Kuraray Co., Ltd.,) 1992. 11. 10, 全文全図 & JP 3-15019 A	1-5

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G02C 7/04

C08F220/22 C08F230/08



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815051.1

[43] 公开日 2004 年 10 月 13 日

[11] 公开号 CN 1537249A

[22] 申请日 2002.10.4 [21] 申请号 02815051.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.9 [33] JP [31] 311107/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/010345 2002.10.4

[87] 国际公布 WO2003/032051 日 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.30

[71] 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县仓敷市

[72] 发明人 北纯子 真壁隆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 透氧性硬接触透镜

[57] 摘要

本发明涉及能够向角膜供给生理学上足够的氧且耐久性优良的透氧性硬接触透镜。一种顶点折射力的值为 -6.00D 以上的透氧性硬接触透镜,其含有透氧系数为  $20 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mm Hg}$  以上的聚合物,且透镜的中心厚度为 0.010 ~ 0.125mm。

ISSN 1008-4274

1. 一种透镜的顶点折射力的值为  $-6.00D$  以上的透氧性硬接触透镜，其特征在于，含有透氧系数为  $20 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  以上的聚合物，且透镜的中心厚度为  $0.010 \sim 0.125\text{mm}$ 。
- 5        2. 权利要求 1 所述的透氧性硬接触透镜，聚合物含有具有硅氧烷基的单体单元。
3. 权利要求 1 所述的透氧性硬接触透镜，聚合物含有具有硅氧烷基的单体单元和具有氟原子的单体单元。
4. 权利要求 2 或 3 所述的透氧性硬接触透镜，具有硅氧烷基的单体单元是具有硅氧烷基的（甲基）丙烯酰胺单元。
- 10        5. 权利要求 1~4 任一项所述的透氧性硬接触透镜，维氏硬度为  $5 \sim 15$ ，且压缩弹性率为  $10 \sim 100\text{gf}$ 。

## 透氧性硬接触透镜

## 技术领域

- 5 本发明涉及透氧性硬接触透镜。对于本发明的透氧性硬接触透镜，透镜的中心厚度薄，向角膜供氧的能力高，安全性优异，而且使用过程中的破损少，耐久性高。

## 背景技术

- 接触透镜是和眼（角膜）直接接触使用的视力矫正用具，因此光学特性优良，具有充分的安全性当然是必要条件。角膜是无血组织，  
10 为了维持角膜细胞的代谢活动，供给来自大气中的氧是不可或缺的。因此，为了提高透氧性，大力发展材料开发，结果，开发出各种具有高透氧系数的接触透镜材料和接触透镜。例如，在特开平 6-41242 号公报中，提出了把含硅的苯乙烯衍生物和含有氟化烷基酯的苯乙烯衍  
15 生物作为必要成分的眼用透镜材料。

但是，以往的透氧系数高的接触透镜随着透氧系数增加，对冲击或者弯曲的破坏强度降低，具有透镜易于破损的缺点。

- 为了改进该缺点，提出了制备压缩破损强度比以往的透镜高且难以破损的透氧性接触透镜的方法（特开平 11-314283 号公报）。但是，  
20 对于由该方法得到的接触透镜，虽然强度得到改进，但是没有达到能够满足耐久性的水平。特别是对于受损的透镜，在装卸透镜、操作等时，有时反复受到应力而破损。

- 本发明是鉴于前述现有技术而提出的，本发明的目的在于提供可以向角膜供给生理学上足够的氧，且耐久性优良的透氧性硬接触透  
25 镜。

## 发明公开

本发明涉及顶点折射力的值为  $-6.00D$  以上的透氧性硬接触透镜，其特征在于，含有透氧系数为  $20 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  以上的聚合物，且透镜的中心厚度为  $0.010 \sim 0.125\text{mm}$ 。

- 30 实施发明的最佳方式

对于本发明的透氧性硬接触透镜，其透镜的中心厚度在  $0.010 \sim 0.125\text{mm}$  的范围内，顶点折射力的值为  $-6.00D$  以上。

本说明书中所谓的“透镜的中心厚度”是指透镜的光学部的中心部分（光学中心）的厚度，“顶点折射力的值”是指透镜的折射率。球面透镜的场合，随着顶点折射力的值减小，透镜的前面和后面的曲率差增加，所以透镜边缘部的厚度必然增加。因而，即使为了使整个透镜的厚度变薄，而使中心厚度变薄，也可由边缘部的厚度保持透镜的强度。另一方面，随着顶点折射力的值增加，透镜的前面和后面的曲率差减小，因此为了使整个透镜的厚度变薄而使中心厚度变薄的话，边缘部的厚度也变薄，出现透镜的强度降低。因此，从强度的观点看，一般市售的顶点折射力的值为 $-6.00D$ 以上的透氧性接触透镜具有 $0.150\text{mm}$ 以上的中心厚度。

在本发明中，着眼于该透镜的中心厚度，将由透氧系数为 $20 \times 10^{-11} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ 以上的原料构成的接触透镜的中心厚度设定在上述范围时，发现不会产生实际使用时出现问题的强度不足，透镜易于弯曲，应力易于分散在整个透镜中，因此透镜对反复向透镜施加的应力的耐久性（在实际使用环境下的耐久性）显著提高。

透镜的中心厚度超过 $0.125\text{mm}$ 的场合，透镜的刚性增加，在变形多的地方（应力弱的地方）应力集中，所以对反复应力的耐久性降低，低于 $0.010\text{mm}$ 的场合，透镜的形状保持能力降低，从而视力矫正能力降低。从视力矫正能力和对反复应力的耐久性的观点来看，透镜的中心厚度优选在 $0.050 \sim 0.120\text{mm}$ 的范围内，更优选在 $0.070 \sim 0.105\text{mm}$ 的范围内。

对于本发明的透氧性硬接触透镜，从视力矫正能力和对反复应力的耐久性的观点来看，作为透镜的弯曲难易度（透镜的刚性）的指标的维氏硬度优选在 $5 \sim 15$ 的范围内，更优选在 $5 \sim 10$ 的范围内。另外，根据同样的观点，作为本发明的透氧性硬接触透镜的压缩弹性率，优选在 $10 \sim 100\text{gf}$ 的范围内，更优选在 $20 \sim 90\text{gf}$ 的范围内。另外，压缩弹性率是透镜弯曲难易度的指标，该值如果减小，则透镜易于弯曲，如果增加，则透镜的刚性就会增加。

用于本发明的透氧性硬接触透镜中的聚合物的透氧系数为 $20 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ 以上。

本说明书中所谓的“透氧系数”由氧在聚合物中的溶解度系数和氧在聚合物中的扩散系数的积表示，具体地是指用接触透镜协会标准

测定法“硬接触透镜的透氧性测定法”测定的值。

聚合物的透氧系数低于  $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  的场合，不能向角膜提供生理学上足够的氧，使角膜上的氧不足，有时导致眼睛障碍。另外，聚合物的透氧系数如果增加，则耐污染性有降低的倾向。因此，从透镜的透氧性和耐污染性的观点来看，聚合物的透氧系数优选在  $20 \times 10^{-11} \sim 200 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  的范围内，更优选在  $20 \times 10^{-11} \sim 150 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  的范围内，进一步优选在  $20 \times 10^{-11} \sim 100 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  的范围内。

构成本发明的透氧性硬接触透镜的聚合物可以从用于透氧性硬接触透镜的公知的聚合物中适当选择使用，但从提高透氧系数的观点来看，优选含有具有硅氧烷基（シロキサンル）的单体单元的聚合物。作为这种单体，可以举出三（三甲基甲硅烷氧基）甲硅烷基丙基（甲基）丙烯酸酯、七甲基三硅氧烷基乙基（甲基）丙烯酸酯、五甲基二硅氧烷基（甲基）丙烯酸酯、异丁基六甲基三硅氧烷基（甲基）丙烯酸酯、甲基二（三甲基甲硅烷氧基）-（甲基）丙烯酰氧基甲基硅烷、正丙基八甲基四硅氧烷基丙基（甲基）丙烯酸酯、五甲基二（三甲基甲硅烷氧基）-（甲基）丙烯酰氧基甲基硅烷、叔丁基四甲基二硅氧烷基乙基（甲基）丙烯酸酯等具有硅氧烷基的（甲基）丙烯酸酯；N-[三（三甲基甲硅烷氧基）甲硅烷基丙基]（甲基）丙烯酰胺、N-（七甲基三硅氧烷基乙基）（甲基）丙烯酰胺、N-（五甲基二硅氧烷基）（甲基）丙烯酰胺、N-（异丁基六甲基三硅氧烷基）（甲基）丙烯酰胺、N-（正丙基八甲基四硅氧烷基丙基）（甲基）丙烯酰胺、N-（叔丁基四甲基二硅氧烷基乙基）（甲基）丙烯酰胺等具有硅氧烷基的（甲基）丙烯酰胺等。其中，从对反复应力的耐久性和耐污染性的观点来看，优选具有硅氧烷基的（甲基）丙烯酰胺，更优选 N-[三（三甲基甲硅烷氧基）甲硅烷基丙基]（甲基）丙烯酰胺。上述具有硅氧烷基的单体可以仅使用 1 种，也可以 2 种以上合并使用。

另外，在本说明书中，“（甲基）丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和/或“甲基丙烯酸酯”。“（甲基）丙烯酰氧基甲基硅烷”是指“丙烯酰氧基甲基硅烷”和/或“甲基丙烯酰氧基甲基硅烷”。另外，“（甲基）丙烯酰胺”是指“丙烯酰胺”和/或“甲基丙烯酰胺”。

除了前述具有硅氧烷基的单体单元之外，还可通过使用含有具有

氟原子的单体单元的聚合物，得到透氧系数和透氧率高且耐污染性优良、总平衡优良的接触透镜。

作为具有氟原子的单体，可以举出(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2,2',2',2'-六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬酯等(甲基)丙烯酸氟代烷基酯等，可以使用其中的1种或2种以上。为了得到具有所希望的透氧系数的聚合物，优选使具有硅氧烷基的单体单元和具有氟原子的单体单元的重量比在70:30~30:70的范围内，相对于聚合物的总重量，具有硅氧烷基的单体单元和具有氟原子的单体单元的合计量优选是30~70重量%。

从形状稳定性的观点来看，构成本发明的透氧性硬接触透镜的聚合物优选含有在分子中具有至少2个聚合性基团的单体单元。

作为在分子中具有至少2个聚合性基团的单体，可以举出二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯等二(甲基)丙烯酸烷二醇酯；三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯；季戊四醇的四或三(甲基)丙烯酸酯等。这些具有至少2个聚合基的单体可以只使用1种，也可以2种以上合并使用。在聚合物中含有具有至少2个聚合基的单体单元的场所，优选使该单体单元的含量为聚合物总重量的0.1~20重量%。该单体单元的含量低于0.1重量%的场所，所得透镜的形状稳定性有降低的倾向，超过20重量%的场所，所得透镜有变脆的倾向。

另外，从提高对水的湿润性的观点来看，优选构成本发明的透氧性硬接触透镜的聚合物含有亲水性单体单元。

作为亲水性单体，可以举出(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸、肉桂酸等不饱和羧酸；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等烯化氧(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等烷二醇(甲基)丙烯酸酯；N-乙烯基-2-吡啶酮、N-乙

烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-6-己内酰胺、N-乙烯基-3-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-3-甲基-哌啶酮、N-乙烯基-3-甲基-6-己内酰胺、N-乙烯基-4-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-4-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-4-甲基-6-己内酰胺、N-乙烯基-5-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-5-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-5-甲基-6-己内酰胺、N-乙烯基-6-甲基-6-己内酰胺、N-乙烯基-3-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-4,5-二甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-5,5-二甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-3,3,5-三甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-5-甲基-5-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-3,4,5-三甲基-3-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-6-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-6-乙基-2-哌啶酮、N-乙烯基-3,5-二甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-4,4-二甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-5-乙基-6-己内酰胺、N-乙烯基-3,5-二甲基-6-己内酰胺、N-乙烯基-4,6-二甲基-6-己内酰胺、N-乙烯基-2,4,6-三甲基-6-己内酰胺等N-乙烯基内酰胺；乙

烯基吡啶等。这些亲水性单体可以只使用1种，也可以2种以上合并使用。聚合物中含有亲水性单体单元の場合，优选使该单体单元的含量为聚合物总重量的0.1~20重量%。该单体单元的含量低于0.1重量%の場合，所得透镜的水湿润性有降低的倾向，超过20重量%の場合，所得透镜的吸水性增加，强度降低。

而且，从提高强度的观点来看，构成本发明的透氧性硬接触透镜的聚合物优选含有(甲基)丙烯酸烷基酯单元。作为(甲基)丙烯酸烷基酯，可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等，这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以只使用1种，也可以2种以上合并使用。

聚合物中含有(甲基)丙烯酸烷基酯单元の場合，优选使该(甲基)丙烯酸烷基酯单元的含量为聚合物总重量的0.1~20重量%。该单体单元的含量低于0.1重量%の場合，所得透镜的强度有降低的倾向，超过20重量%の場合，所得透镜的透氧性降低。

构成本发明的透氧性硬接触透镜的聚合物在不妨碍本发明目的的

范围内, 根据需要, 也可以和上述单体单元一起, 含有除了上述以外的单体单元。作为这样的单体单元的例子, 可以举出衍生自醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯; 衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯等衣康酸二酯等的单元, 这些单体单元可以只使用 1 种, 也可以使用 2 种以上。聚合物中含有这些单体单元的场所, 使该单体单元的含量为聚合物总重量的约 10 重量% 以下, 在得到具有上述优良特性的聚合物和透氧性硬接触透镜方面, 是优选的。

另外, 在本发明中, 为了得到着色的透氧性硬接触透镜, 也可以含有色素。

10 通过将含有所希望比例的上述单体的聚合性组合物聚合, 使之成形为接触透镜形状, 可以制备透氧性硬接触透镜。作为聚合方法, 可以采用通常用于使聚合性单体聚合的方法, 一般可以使用下述方法, 即, 往聚合性组合物中添加热活性化聚合引发剂和能量线(光等)活性化聚合引发剂中的 1 种或 2 种, 进行加热聚合或者光聚合的方法。  
15 在这些方法中, 从得到没有光学变形的接触透镜的观点来看, 优选使用热活性化聚合引发剂, 将上述聚合性组合物加热聚合。

使用热活性化聚合引发剂将聚合性组合物加热聚合时, 优选使用温度调节容易的恒温槽、热风循环式加热装置等。作为热活性化聚合引发剂, 可以举出过氧化苯甲酰、异丙基过氧化物、过氧化月桂酰、  
20 过氧化甲乙酮等过氧化物类热活性化聚合引发剂; 2, 2'-偶氮二异丁腈、异丁酸 2, 2'-偶氮二甲酯、2, 2'-偶氮双二甲基戊腈、2, 2'-偶氮二异丁基酰胺、2, 2'-偶氮二异丁酸二甲酯等偶氮类热活性化聚合引发剂, 可以使用这些热活性化聚合引发剂的 1 种或 2 种以上。

另外, 对聚合引发剂的量没有特别的限定, 通常相对于供给聚合的总聚合性组合物 100 重量份, 为 0.001~2 重量份。  
25

在制备接触透镜时, 可以采用以往用于制造塑料制接触透镜的方法, 例如 (1) 将聚合性组合物聚合, 成形, 将所得成形品切削、研磨, 制备接触透镜的レスカット法; (2) 将聚合性组合物填充到模具内, 该模具具有相当于接触透镜的模具腔, 在模具内聚合·成形, 制备接触透镜的模塑法; (3) 将聚合性组合物滴加到绕旋转轴高速旋转的模具表面上, 在模具表面上, 使聚合性组合物放射状流延扩散的同时, 聚合·成形, 制备接触透镜的旋转铸造法; (4) 将聚合性组合物填充  
30

到具有能够成形接触透镜一个面的模具腔的模具内，在模具内聚合·成形，将另一面切削、研磨，制备接触透镜的坯模法，对此没有特别的限定。

另外，对于本发明的透氧性硬接触透镜，除了使透镜的中心厚度为 0.010~0.125mm 以外，对透镜的直径、透镜的光学部的直径、光学中心以外的光学部的厚度、前弯曲侧的透镜周边部的半径（曲率半径）、基础弯曲侧的半径（曲率半径）、斜面弯曲半径（曲率半径）、斜面宽度等的大小没有特别的限定，可以适当确定。一般来说，使透镜的直径为 8.0~11.0mm、光学部的直径为 5.0~10.5mm，而且使前弯曲侧的透镜周边部的半径（曲率半径）为 6.0~10.0mm，基础弯曲侧的半径（曲率半径）为 7.0~10.0mm，斜面弯曲半径（曲率半径）为 8.0~12.0mm，斜面宽度为 0~2mm 为优选。

下面，用实施例等具体说明本发明，但本发明丝毫不受这些实施例的限定。在以下的例子中，如下测定或者评价透氧性硬接触透镜的维氏硬度、透氧系数、透氧率、压缩弹性率、压缩弯曲强度和对反复应力的耐久性。

#### [维氏硬度]

用维氏硬度计（AKASHI 社制）测定下述实施例和比较例中得到的透氧性硬接触透镜的维氏硬度。

#### [透氧系数和透氧率]

使用制造科研式膜透氧率计（理科精机工业株式会社制），按照接触透镜协会标准试验法“硬接触透镜的透氧性的测定法”，测定下述实施例和比较例中得到的共聚物的透氧系数。另外，把如此得到的透氧系数除以透镜的中心厚度得到的值作为透氧率。

#### [压缩弹性率]

对于下述实施例和比较例中得到的接触透镜，除了将压缩速度由 200mm/分改变为 10mm/分之外，按照接触透镜协会标准试验法“接触透镜的压缩弯曲试验方法”，进行压缩弯曲试验。把实施压缩弯曲试验时所得的应力-变形曲线的变性开始点的切线延长至透镜的直径时的应力作为压缩弹性率。另外，在试验中，使用（株）岛津制作所制的“自动绘图仪 IM-100 型”。

#### [压缩弯曲强度]

按照接触透镜协会标准试验法“接触透镜的压缩弯曲试验方法”，对下述实施例和比较例中得到的透氧性硬接触透镜进行压缩弯曲试验。另外，在试验中，使用（株）岛津制作所制的“自动绘图仪 IM-100 型”。

5 [对反复应力的耐久性]

接触透镜通常每天装卸，由此时的操作，使透镜受损，或者反复施加应力。作为这种考虑了使用环境的耐久性试验，在本发明中开发了新的评价方法。把用粒径 20 $\mu$ m 的研磨剂将下述实施例和比较例中得到的透氧性硬接触透镜摩擦 15 秒得到的透镜作为试验片。按照 JIS K  
10 - 7 119“硬质塑料平板的平面弯曲疲劳试验方法”，以压缩速度 100mm/分，振幅 3mm，对该试验片进行对反复应力的耐久性试验，测定各透镜直至断裂的次数。另外，在即使施加了 1000 次反复应力也没有断裂的场合，记为 1000 次。

下述实施例、比较例和表中使用的聚合性单体的简写的内容如表 1  
15 所示。

表 1

聚合性单体	
简写	化合物
N-TRIS	N-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基]甲基丙烯酰胺
O-TRIS	甲基丙烯酸三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙酯
3FM	甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯
6FM	甲基丙烯酸 2, 2, 2, 2', 2', 2'-六氟异丙酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
DMAA	N, N-二甲基丙烯酰胺
EGDMA	二甲基丙烯酸亚甲基二醇酯

实施例 1~8 和比较例 1~2

(1) 往表 2 所示的聚合性组合物 10.0g 中添加偶氮二异丁腈 0.01g 作为热活性化聚合引发剂后，放入聚丙烯制的试验管（容量  
20 20mL）中，氮气置换后密封。将其浸渍在 55℃ 的恒温水槽中 24 小时，进行聚合后，移至 100℃ 的热风循环式加热装置中，保持 2 小时完成聚合。冷却后，从试验管中取出聚合物。

(2) 使用在上述(1)中得到的聚合物,用切削研磨法,制作具有表3所示的直径、基础弯曲、顶点折射力的值(度数)和中心厚度的透氧性硬接触透镜,按照上述方法,测定或者评价维氏硬度、透氧系数、透氧率、压缩弹性率、压缩弯曲强度和耐久性。其结果示于表4  
5 中。

#### 比较例3~4

对于表2和表3所示的市售的透氧性硬接触透镜(比较例3:由以具有硅氧烷基的甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯为主要成分的共聚物构成的透氧性硬接触透镜A,比较例4:由以含硅的苯乙烯衍生物和氟代甲基丙烯酸酯为主要成分的共聚物构成的连续装用型透氧性硬接触  
10 透镜B),按照上述方法,测定或者评价维氏硬度、压缩弹性率、压缩弯曲强度和耐久性。其结果示于表4中。另外,关于透氧系数,转载了商品目录中记载的值。

表2

	聚合物中的单体单元的比例 (重量%)						
	N-TRIS	O-TRIS	3FM	6FM	MMA	DMAA	EGDMA
实施例1	40	-	30	-	10	10	10
实施例2	40	-	30	-	10	10	10
实施例3	40	-	30	-	10	10	10
实施例4	50	-	20	-	10	10	10
实施例5	30	-	40	-	10	10	10
实施例6	40	-	-	30	10	10	10
实施例7	-	40	30	-	10	10	10
实施例8	-	40	-	30	10	10	10
比较例1	40	-	30	-	10	10	10
比较例2	-	40	30	-	10	10	10
比较例3	透氧性硬接触透镜A (以具有硅氧烷基的甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯为主要成分的聚合物)						
比较例4	连续装用型透氧性硬接触透镜B (以含硅的苯乙烯衍生物和氟代甲基丙烯酸酯为主要成分的聚合物)						

表3

	直径 (mm)	基础曲度 (mm)	度数 (D)	中心厚度 (mm)
实施例1	8.8	7.75	-3.00	0.080
实施例2	8.8	7.75	-3.00	0.090
实施例3	8.8	7.75	-3.00	0.100
实施例4	8.8	7.75	-3.00	0.100
实施例5	8.8	7.75	-3.00	0.100
实施例6	8.8	7.75	-3.00	0.100
实施例7	8.8	7.75	-3.00	0.100
实施例8	8.8	7.75	-3.00	0.100
比较例1	8.8	7.75	-3.00	0.150
比较例2	8.8	7.75	-3.00	0.150
比较例3	8.8	7.75	-3.00	0.110
比较例4	9.2	7.75	-3.00	0.130

表4

	维氏硬度	Dk <sup>*1</sup>	Dk/L <sup>*2</sup>	压缩 弹性率 (gf)	压缩弯 曲强度 (gf)	耐久性 (次)
实施例1	8.5	53	66	20	200	1000
实施例2	8.5	53	59	24	240	1000
实施例3	8.5	53	53	45	250	1000
实施例4	7.5	66	66	34	230	1000
实施例5	8.9	47	47	47	350	1000
实施例6	8.9	60	60	45	215	1000
实施例7	9.5	51	51	83	375	800
实施例8	9.9	55	55	85	320	800
比较例1	8.5	53	35	120	380	400
比较例2	9.5	51	34	150	250	300
比较例3	11.7	12	11	40	370	1000
比较例4	7.4	250	192	120	120	100

(注)

\*1: 透氧系数, 单位:  $\times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$ \*2: 透氧率, 单位:  $\times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{cm}$

从表 2~4 所示的结果可以看出, 含有透氧系数  $20 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$  以上的聚合物, 且中心厚度在  $0.010 \sim 0.125 \text{mm}$  的范围内、顶点折射力的值为  $-6.00\text{D}$  以上的实施例 1~8 的透氧性硬接触透镜能够经受 800 次以上的反复应力, 另外, 对于透氧率, 也可以得到比整日安装使用所需的  $30 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{cm}$  高的值。

与此相对, 透镜的中心厚度在本发明范围之外的比较例 1 和比较例 2 耐久性明显差。

另外, 透氧系数在本发明范围之外的比较例 3 明显低于整日安装使用所需的透氧率  $30 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{cm}$ 。

再者, 透镜的中心厚度在本发明范围之外的比较例 4 压缩弯曲强度降低, 耐久性也明显差。

#### 工业实用性

根据本发明, 提供了能够向角膜供给生理学上足够的氧, 且耐久性优良的透氧性硬接触透镜。