

(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  
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/018425 A1

- (51) 国際特許分類:  
A61L 27/00 (2006.01) A61L 31/00 (2006.01)  
A61L 29/00 (2006.01) G02C 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071908
- (22) 国際出願日: 2016年7月26日(26.07.2016)
- (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 2015-147643 2015年7月27日(27.07.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP). JSR ライフサイエンス株式会社 (JSR LIFE SCIENCES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 日向寺 慧 (HYUUGAJI, Satoshi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR ライフサイエンス株式会社内 Tokyo (JP). 磯和宏 (ISO, Kazuhiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR ライフサイエンス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反
- 田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MEDICAL DEVICE AND MEDICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 医療器材の製造方法および医療器材

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a medical device and a medical device. The production method comprises a step for heating a device together with a liquid containing a polymer having repeating units (A) and repeating units (B) or a step for bringing a device into contact with a heated solution containing a polymer having repeating units (A) and repeating units (B). Repeating units (A) are hydrophilic repeating units and repeating units (B) are repeating units having polyoxyalkylene groups in the side chain formed from C5-30 alkyl groups, C5-30 alkanoyl groups, or C6-30 aryl groups.

(57) 要約: 本発明は、医療器材の製造方法および医療器材に関し、該製造方法は、器材を、下記繰り返し単位(A)と下記繰り返し単位(B)とを有する重合体を含む溶液と共に加熱する工程、または、器材を、下記繰り返し単位(A)と下記繰り返し単位(B)とを有する重合体を含む溶液の加熱物と接触させる工程を含む。(A)親水性繰り返し単位 (B)側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が炭素数5~30のアルキル基、炭素数5~30のアルカノイル基または炭素数6~30のアリール基で構成される繰り返し単位



WO 2017/018425 A1

## 明 細 書

発明の名称：医療器材の製造方法および医療器材

### 技術分野

[0001] 本発明は、医療器材の製造方法および医療器材に関する。

### 背景技術

[0002] コンタクトレンズは含水性コンタクトレンズ（ソフトコンタクトレンズが含まれる）と非含水性コンタクトレンズ（ハードコンタクトレンズとソフトコンタクトレンズが含まれる）とに大別され、含水性コンタクトレンズは、一般に、非含水性コンタクトレンズよりも装着感が良好であるという利点がある。

しかしながら、従来の含水性コンタクトレンズは含水性が高いため、レンズの乾燥が早く、酸素透過性が低下する場合がある等の問題があった。

[0003] そこで、低含水性でありながら高い酸素透過性をもつシリコーンハイドロゲルコンタクトレンズが開発され、近年ではこれがコンタクトレンズの主流となっている。しかしながら、シリコーンハイドロゲルは、これに含まれるシリコーン鎖が疎水性を示すため、装着感に優れないという問題があった。これらを放置してそのまま継続使用した場合、眼精疲労、発赤、痛み、視力矯正力の低下、角膜に対する悪影響等が生じる恐れがある。

[0004] 斯様な背景の下、レンズ表面の親水性を向上させること、脂質等の汚れの付着を防止すること、或いは潤滑性を付与することなどを目的として、レンズ材料の改質技術が開発されている。例えば、特許文献1には、眼用レンズ表面に高周波プラズマまたはエキシマ光を照射し、親水性モノマー溶液を接触させた後、紫外線を照射して、親水性モノマーを眼用レンズ表面へ固定化（グラフト重合）させる技術が開示されている。また、特許文献2では、プラズマ重合反応により眼用レンズ表面を炭素被覆し、更に親水性モノマーをグラフト重合させることにより、レンズ表面を改質している。

[0005] また、特許文献3では、重合後のレンズを浸潤剤を含む溶液中で加熱する

ことで、コンタクトレンズの装用感改善を図っている。

[0006] その他、コンタクトレンズ表面の親水性改善のため、コンタクトレンズ用の洗浄液や保存液、コーティング剤が種々提案されている。例えば、コンタクトレンズ用洗浄液として、ノニオン性界面活性剤であるポリ（オキシエチレン）-ポリ（オキシプロピレン）ブロックコポリマー（ポロキサマーやポロキサミン）が、これまで広く使用されてきた（特許文献4）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2001-337298号公報  
特許文献2：特表2003-500507号公報  
特許文献3：特許第5154231号公報  
特許文献4：米国特許第6037328号明細書

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1および2に記載の技術では、プラズマ照射装置や紫外線照射装置などの整備が必要であり、製造工程数も増加するため、コスト増は不可欠である。また、このような表面改質工程の後には未反応モノマーを除去するための洗浄工程も必要となる。この洗浄の際には、微生物繁殖に対する防御手段が不可欠で、細心の注意が必要である。従って、特許文献1および2に記載の技術では、コスト上大きな問題となりうる。

また、特許文献3に記載の手法で改質されたレンズは、潤滑性の点で満足できるものではなかった。

さらに、特許文献4に記載のノニオン性界面活性剤は、レンズ表面を親水性化する性能、潤滑性を付与する性能については十分なものでなかった。

[0009] 本発明は、前記課題に鑑みてなされたものであり、親水性および潤滑性に優れる医療器材を容易に製造することができる方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0010] そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、親水性繰り返し単位と、ポリオキシアルキレン基を側鎖に有し、かつ、その側鎖末端に特定の基を有する繰り返し単位とを有する重合体を含む溶液と共に、器材を加熱する、または、前記溶液の加熱物と、器材を接触させることで、該器材に高い親水性および潤滑性を付与できることを見出し、本発明を完成した。

本発明の構成例は以下のとおりである。

[0011] [1] 器材を、下記繰り返し単位(A)と下記繰り返し単位(B)とを有する重合体を含む溶液と共に加熱する工程、または、

器材を、下記繰り返し単位(A)と下記繰り返し単位(B)とを有する重合体を含む溶液の加熱物と接触させる工程、を含む、医療器材の製造方法。

(A) 親水性繰り返し単位

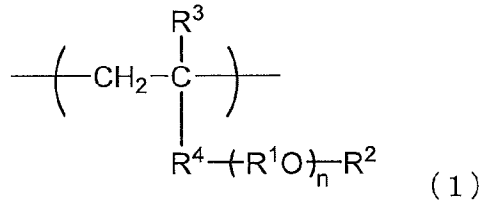
(B) 側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が炭素数5～30のアルキル基、炭素数5～30のアルカノイル基または炭素数6～30のアリール基で構成される繰り返し単位

[0012] [2] 繰り返し単位(A)が、側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が水素原子または炭素数1～4のアルキル基で構成される繰り返し単位(A-1)、側鎖末端にアンモニオアルキルホスフェート基を有する繰り返し単位(A-2)、側鎖にアミド基を有する繰り返し単位(A-3)、側鎖末端に窒素および酸素を含むヘテロ環を有する繰り返し単位(A-4)、側鎖にラクタムを有する繰り返し単位(A-5)、側鎖末端にペタイン性基を有する繰り返し単位(A-6)、アニオン性繰り返し単位(A-7)、ならびに、カチオン性繰り返し単位(A-8)から選ばれる1種以上である、[1]に記載の医療器材の製造方法。

[0013] [3] 前記繰り返し単位(A)が、下記式(1)で表される繰り返し単位(A-1)、下記式(2)で表される繰り返し単位(A-2)、下記式(3)で表される繰り返し単位(A-3)、下記式(4)で表される繰り返し

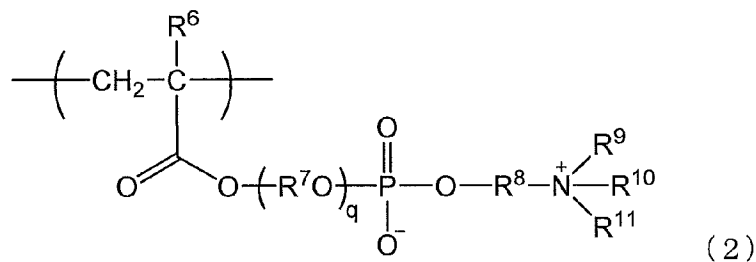
単位 (A-4)、下記式 (5) で表される繰り返し単位 (A-5)、下記式 (6) で表される繰り返し単位 (A-6)、アニオン性繰り返し単位 (A-7)、および、下記式 (8) で表される繰り返し単位 (A-8) から選ばれる 1 種以上である、[1] または [2] に記載の医療器材の製造方法。

[0014] [化1]



[式 (1) 中、R<sup>1</sup>は、炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、R<sup>2</sup>は、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup>は、-O-、\*- (C=O) -O-、\*- (C=O) -NR<sup>5</sup>-、\*-NR<sup>5</sup>- (C=O) - (R<sup>5</sup>は、水素原子または炭素数 1～10 の有機基を示し、\*は、式 (1) 中の R<sup>3</sup> が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、n は、平均値で 2～100 を示す。]

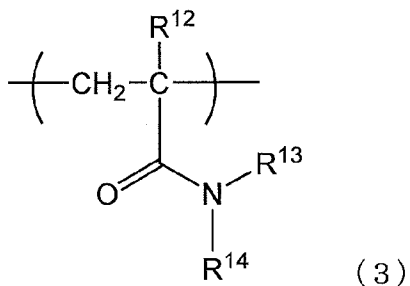
[0015] [化2]



[式 (2) 中、R<sup>6</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>7</sup>は、炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、R<sup>8</sup>は、炭素数 1～10 のアルキレン基を示し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～8 の炭化水素基を示し、q は、平均値で 1～10 を示す。]

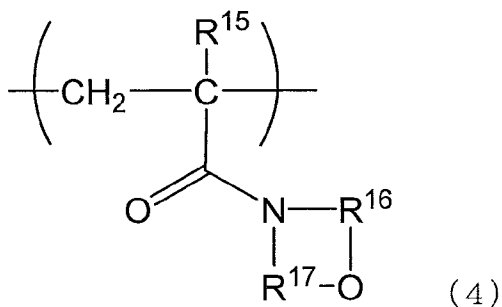
[0016]

[化3]



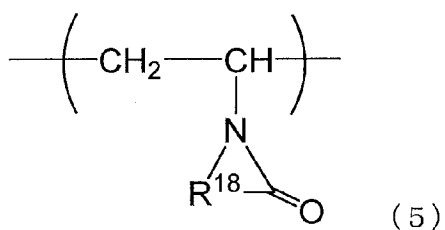
[式(3)中、R<sup>12</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す。]

[0017] [化4]



[式(4)中、R<sup>15</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～3のアルキレン基を示す。]

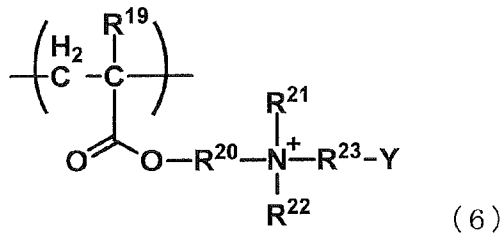
[0018] [化5]



[式(5)中、R<sup>18</sup>は、炭素数1～5のアルキレン基を示す。]

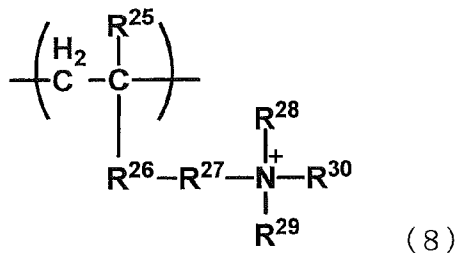
[0019]

[化6]



[式(6)中、Yは、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{O}(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-(\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{O}(\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{24})\text{O}^-$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{R}^{24})\text{O}^-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{24})\text{O}^-$ または $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^{24})\text{O}^-$ を示し( $\text{R}^{24}$ は、炭素数1~3のアルキル基を示す)、 $\text{R}^{19}$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{20}$ は、炭素数1~10の2価の有機基を示し、 $\text{R}^{21}$ および $\text{R}^{22}$ はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基を示し、 $\text{R}^{23}$ は、炭素数1~10の2価の有機基を示す。]

[0020] [化7]



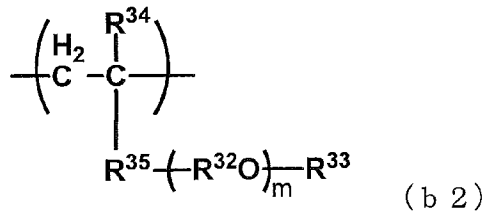
[式(8)中、 $\text{R}^{25}$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{26}$ は、 $-\text{O}-$ 、 $*-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $*-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^{31}-$ 、 $*-\text{NR}^{31}-(\text{C}=\text{O})-$ ( $\text{R}^{31}$ は、水素原子または炭素数1~10の有機基を示し、 $*$ は、式(8)中の $\text{R}^{25}$ が結合している炭素原子と結合する位置を示す)またはフェニレン基を示し、 $\text{R}^{27}$ は、炭素数1~10の2価の有機基を示し、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ および $\text{R}^{30}$ はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基を示す。]

[0021] [4] 前記繰り返し単位(B)がエチレン性不飽和結合を有するモノマーに由来する繰り返し単位である、[1]~[3]のいずれかに記載の医療器材の製造方法。

[0022] [5] 前記繰り返し単位(B)が下記式(b2)で表される、[1]~

[4] のいずれかに記載の医療器材の製造方法。

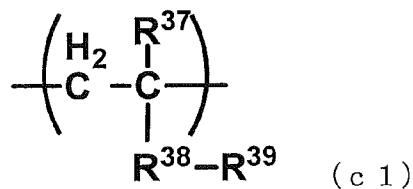
[0023] [化8]



[式 (b 2) 中、R<sup>32</sup>は、炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、R<sup>33</sup>は、炭素数 5～30 のアルキル基、炭素数 5～30 のアルカノイル基または炭素数 6～30 のアリール基を示し、R<sup>34</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>35</sup>は、-O-、\*\*- (C=O) -O-、\*\*- (C=O) -NR<sup>36</sup>-、\*\*-NR<sup>36</sup>- (C=O) - (R<sup>36</sup>は、水素原子または炭素数 1～10 の有機基を示し、\*\*は、式 (b 2) 中の R<sup>34</sup> が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、m は、平均値で 2～100 を示す。]

[0024] [6] 前記重合体が、下記式 (c 1) で表される繰り返し単位 (C-1) および下記式 (c 2) で表される基を側鎖末端に有する繰り返し単位 (C-2) から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位 (C) を更に有する、[1]～[5] のいずれかに記載の医療器材の製造方法。

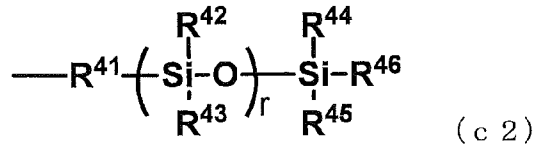
[0025] [化9]



[式 (c 1) 中、R<sup>37</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>38</sup>は、-O-、\*\*\*- (C=O) -O-、\*\*\*- (C=O) -NR<sup>40</sup>-、\*\*\*-NR<sup>40</sup>- (C=O) - (R<sup>40</sup>は、水素原子または炭素数 1～10 の有機基を示し、\*\*\*は、式 (c 1) 中の R<sup>37</sup> が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、R<sup>39</sup>は、炭素数 4～30 の炭化水素基を示す。]

[0026]

[化10]



[式(c 2)中、R<sup>41</sup>は、炭素数1～10の2価の有機基を示し、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～10の有機基を示し、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>およびR<sup>46</sup>はそれぞれ独立して、 $\text{---OSi(R}^{49}\text{)}_3$  (R<sup>49</sup>はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～8の有機基を示す) または炭素数1～10の有機基を示し、rは、平均値で0～200を示す。]

[0027] [7] 前記重合体が水溶性である、[1]～[6]のいずれかに記載の医療器材の製造方法。

[0028] [8] 前記器材がシリコンを含有する、[1]～[7]のいずれかに記載の医療器材の製造方法。

[9] 前記器材がシリコンハイドロゲルである、[1]～[8]のいずれかに記載の医療器材の製造方法。

[10] 前記器材がシリコンハイドロゲルコンタクトレンズである、[1]～[9]のいずれかに記載の医療器材の製造方法。

[0029] [11] [1]～[10]のいずれかに記載の製造方法で製造された医療器材。

[12] 下記繰り返し単位(A)と下記繰り返し単位(B)とを有する重合体を含む溶液の加熱物を少なくとも表面の一部に有する医療器材。

(A) 親水性繰り返し単位

(B) 側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が炭素数5～30のアルキル基、炭素数5～30のアルカノイル基または炭素数6～30のアリール基で構成される繰り返し単位

## 発明の効果

[0030] 本発明の製造方法によれば、親水性、潤滑性に優れた医療器材を容易に製造することができ、また、これらの効果の持続性に優れた医療器材を容易に

製造することができる。

従って、本発明の医療器材の製造方法によれば、前記効果を奏する医療器材、特に、シリコンを含有する医療器材、シリコンハイドロゲルである医療器材、シリコンハイドロゲルコンタクトレンズを簡便かつ低コストに製造することができる。

### 発明を実施するための形態

#### [0031] 《医療器材の製造方法》

本発明の医療器材の製造方法は、器材を下記重合体を含む溶液と共に加熱する工程、または、器材を下記重合体を含む溶液の加熱物と接触させる工程、を含む。

このように、特定の溶液を用い、さらに、該溶液と器材とを接触させた状態で加熱する、または、該溶液の加熱物と器材とを接触させることだけで、親水性、潤滑性および防汚性に優れる医療器材、特に、シリコンを含有する医療器材、シリコンハイドロゲルである医療器材、シリコンハイドロゲルコンタクトレンズを簡便かつ低コストで製造することができる。

[0032] 特に、下記重合体は、繰り返し単位（A）と共に特定の繰り返し単位（B）を有するため、LCST（下限臨界溶液温度）を示し、加熱により固相に相転移し、この際に器材に吸着しやすく、本発明によれば、理由は不明であるが、さらに冷却しても、前記重合体の器材への吸着状態が保たれ、潤滑性を形成できていると考えられる。本発明では、特定の溶液を用いることと加熱工程を経るということで初めて所望の効果が発揮されるが、LCSTを示すものは、通常、冷却すると液相に戻ってしまい、このような効果が生じることが予想もできないため、本発明の効果は、従来から想像できない顕著な効果である。

[0033] なお、本発明で得られる医療器材は、その構造等を直接特定することはおよそ实际的ではない。

[0034] 器材を前記重合体を含む溶液と共に加熱する際には、前記溶液と器材とを接触させて加熱すればよく、加熱条件としては、温度は、好ましくは30～

150℃、より好ましくは30～135℃、さらに好ましくは35～135℃であり、時間は、好ましくは20分～72時間、より好ましくは20分～24時間である。加熱条件は、用いる器材や重合体に応じて決めればよく、さらに、温度が低い場合には、時間を長くするなど、加熱温度に応じて加熱時間を選択すればよく、または、加熱時間に応じて加熱温度を選択すればよい。

[0035] 前記加熱条件は、より具体的には、下記常圧下条件および滅菌条件のどちらか、あるいは組み合わせて実施してもよい。

[0036] 前記常圧下条件としては、常圧下30～80℃で30分～72時間が好ましく、常圧下35～70℃で1時間～24時間がより好ましく、常圧下35℃～60℃で1時間～24時間が更に好ましい。

[0037] また、前記加熱は、器材をオートクレーブ滅菌する際に行ってもよく、この場合の好ましい滅菌条件は、115℃で30分間から135℃で20分間の範囲である。より好ましい滅菌条件は、120℃で30分間から135℃で20分間の範囲である。

なお、本明細書におけるオートクレーブ滅菌とは、第十六改正日本薬局方に記載の高圧蒸気法を指し、同方に記載の通例と同様、またはさらに長時間の条件で行うことができる。

[0038] 本発明の製造方法は、前記工程以外は通常の医療器材の製造方法と同様にして製造すればよく、例えば、前記工程を行った後、必要に応じて洗浄や乾燥工程を行ってもよい。

[0039] また、器材を下記重合体を含む溶液の加熱物と接触させる工程における、加熱物としては、前記溶液を前述の条件と同様の条件で加熱したものが挙げられ、該加熱物を器材と接触させる際には、常温常圧下で行ってもよいし、前記と同様の条件などの加熱下で行ってもよい。

[0040] <器材>

前記溶液とともに加熱される器材、または、加熱された前記溶液と接触させる器材としては、特に制限されないが、本発明の効果がより発揮できる等

の点から、シリコーンを含有する器材が好ましく、シリコーンハイドロゲルである器材がより好ましく、シリコーンハイドロゲルコンタクトレンズがさらに好ましい。前記器材は前記溶液とともに加熱処理される工程、または、加熱された前記溶液と接触する工程を経て医療器材となる。

[0041] 前記シリコーンを含有する器材としては、シリコーンを含有していれば特に制限されないが、例えば、シリコーンを含有するコンタクトレンズ、医療用カテーテル、医療用バルーン等が挙げられる。

前記シリコーンハイドロゲルである器材としては、シリコーンハイドロゲル製の器材が好ましく、シリコーンハイドロゲルコンタクトレンズがより好ましい。本発明の製造方法によれば、特に、シリコーンハイドロゲルである器材に対し、より前記効果を付与できるため、このような器材を用いることが好ましい。

[0042] 前記器材としては、プラズマ処理、UVオゾン処理、内部浸潤剤処理等がされていてもよい。

[0043] <重合体>

前記溶液に含まれる重合体は、下記繰り返し単位（A）と、下記繰り返し単位（B）とを有する。

（A）親水性繰り返し単位

（B）側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が炭素数5～30のアルキル基、炭素数5～30のアルカノイル基または炭素数6～30のアリール基で構成される繰り返し単位

[0044] [繰り返し単位（A）]

繰り返し単位（A）は、親水性繰り返し単位であり、前記繰り返し単位（B）以外の繰り返し単位であれば特に制限されないが、側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が水素原子または炭素数1～4のアルキル基で構成される繰り返し単位（A-1）、側鎖末端にアンモニオアルキルホスフェート基を有する繰り返し単位（A-2）、側鎖にアミド基を有する繰り返し単位（A-3）、側鎖末端に窒素および酸素を含むヘテロ環を有する

繰り返し単位（A-4）、側鎖にラクタムを有する繰り返し単位（A-5）、側鎖末端にベタイン性基を有する繰り返し単位（A-6）、アニオン性繰り返し単位（A-7）、ならびに、カチオン性繰り返し単位（A-8）から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0045] 前記重合体が、このような繰り返し単位（A）を含有することで、表面親水性および潤滑性に優れる医療器材を容易に得ることができ、器材としてコンタクトレンズを用いた場合には、装着感に優れ、眼精疲労、発赤、痛み、視力矯正力の低下、角膜に対する悪影響等の生じ難いコンタクトレンズを容易に得ることができる。

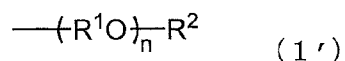
[0046] なお、本明細書において、親水性繰り返し単位とは、水との親和力が強い性質を有する繰り返し単位のことを意味する。具体的には、重合体を構成するある繰り返し単位と同じ繰り返し単位1種のみからなるホモポリマー（実施例の測定法による数平均分子量が1万程度のもの）の、常温（25℃）における純水100gに対する溶解度が1g以上である場合、その繰り返し単位は親水性であるという。

[0047] （繰り返し単位（A-1））

繰り返し単位（A-1）は、側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が水素原子または炭素数1～4のアルキル基で構成されるものである。

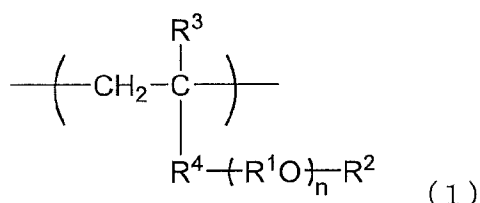
繰り返し単位（A-1）としては、下記式（1'）で表される構造を側鎖末端に有する繰り返し単位が好ましい。式（1'）で表される構造を側鎖末端に有する繰り返し単位としては公知の繰り返し単位が挙げられ、中でも、（メタ）アクリレート系の繰り返し単位、（メタ）アクリルアミド系の繰り返し単位、スチレン系の繰り返し単位等が好ましい。これらの中でも、下記式（1）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0048] [化11]



[式(1')中、R<sup>1</sup>は、炭素数2～4のアルキレン基を示し、R<sup>2</sup>は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、nは、平均値で2～100を示す。]

[0049] [化12]



[式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびnは、式(1')と同義であり、R<sup>3</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup>は、-O-、\*- (C=O) -O-、\*- (C=O) -NR<sup>5</sup>-、\*-NR<sup>5</sup>- (C=O) - (R<sup>5</sup>は、水素原子または炭素数1～10の有機基を示し、\*は、式(1)中のR<sup>3</sup>が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示す。]

[0050] n個のR<sup>1</sup>は同一でも異なってもよく、繰り返し単位中に含まれる複数のR<sup>1</sup>は同一でも異なってもよい。以下、各構造単位中の他の符号も同様に、繰り返し単位中に含まれる複数の同一符号の基は同一でも異なってもよい。つまり、例えば、繰り返し単位中に含まれる複数のR<sup>2</sup>は同一でも異なってもよい。

[0051] R<sup>1</sup>で示されるアルキレン基の炭素数は、好ましくは2または3であり、より好ましくは2である。

また、R<sup>1</sup>で示されるアルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、具体的には、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性、親水性化性能に優れる等の観点から、エタン-1, 2-ジイル基が好ましい。

[0052] R<sup>2</sup>におけるアルキル基の炭素数は、入手容易性、親水性化性能に優れる等の観点から、好ましくは1～3であり、より好ましくは1または2であり、

更に好ましくは1である。また、 $R^2$ で示されるアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

斯様な $R^2$ の中でも、入手容易性、親水性化性能に優れる等の観点から、水素原子または炭素数1~3のアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数1もしくは2のアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0053]  $R^4$ におけるフェニレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基が挙げられる。

[0054]  $R^5$ における有機基の炭素数は、好ましくは1~6である。該有機基としては、炭化水素基が挙げられる。斯かる炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基を包含する概念である。

[0055]  $R^5$ における脂肪族炭化水素基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基が挙げられる。

[0056] 脂環式炭化水素基は、単環の脂環式炭化水素基と橋かけ環炭化水素基に大別される。前記単環の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。また、橋かけ環炭化水素基としては、イソボルニル基等が挙げられる。

[0057] 芳香族炭化水素基としては、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

[0058]  $R^4$ の中では、親水性化性能に優れる等の観点から、\*-(C=O)-O-またはフェニレン基が好ましく、\*-(C=O)-O-が特に好ましい。

[0059] *n*は、好ましくは平均値で4~90であり、より好ましくは平均値で8~90であり、更に好ましくは平均値で8~60であり、更に好ましくは平均値で8~40であり、特に好ましくは平均値で9~25である。

[0060] なお、本明細書における各「平均値」はNMRで測定できる。例えば、前記式(1)の構造について、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、 $\text{R}^1$ の炭素数2~4のアルキレン基と、 $\text{R}^2$ の炭素数1~4のアルキル基の末端のメチル基との、それぞれのプロトンピークの積分値を比較することで、 $n$ の平均値を算出可能である。

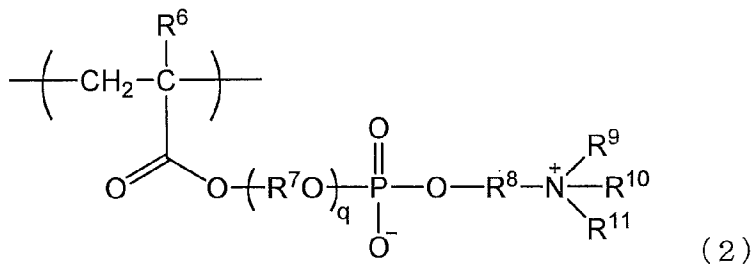
[0061] 斯様な繰り返し単位(A-1)を誘導するモノマーとしては、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの中でも、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートが好ましい。

繰り返し単位(A-1)としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0062] (繰り返し単位(A-2))

繰り返し単位(A-2)は、側鎖末端にアンモニオアルキルホスフェート基を有する繰り返し単位である。繰り返し単位(A-2)としては、下記式(2)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0063] [化13]



[式(2)中、 $\text{R}^6$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^7$ は、炭素数2~4のアルキレン基を示し、 $\text{R}^8$ は、炭素数1~10のアルキレン基を示し、 $\text{R}^9$ 、

R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を示し、qは、平均値で1～10を示す。]

[0064] R<sup>7</sup>におけるアルキレン基の炭素数は、好ましくは2または3であり、より好ましくは2である。

R<sup>7</sup>におけるアルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、R<sup>1</sup>で例示した基と同様の基等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性、親水性化性能に優れる等の観点から、エタン-1, 2-ジイル基が好ましい。

なお、R<sup>7</sup>が複数ある場合、R<sup>7</sup>は同一でも異なってもよい。

[0065] R<sup>8</sup>におけるアルキレン基の炭素数は、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～4であり、更に好ましくは2または3であり、特に好ましくは2である。

R<sup>8</sup>におけるアルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好適な具体例としては、R<sup>7</sup>におけるアルキレン基と同様の基が挙げられる。

[0066] R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～8の炭化水素基が好ましい。斯かる炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは1または2であり、特に好ましくは1である。

該炭化水素基としては、アルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基などが挙げられるが、アルキル基が好ましい。

このアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好適な具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。

[0067] qは、好ましくは平均値で1～7であり、より好ましくは平均値で1～4であり、特に好ましくは1である。

[0068] なお、繰り返し単位(A-2)は、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、水素イオン、水酸化物イオン等の対イオンを有していてもよい。

[0069] 斯様な繰り返し単位(A-2)を誘導するモノマーとしては、2-(メタ

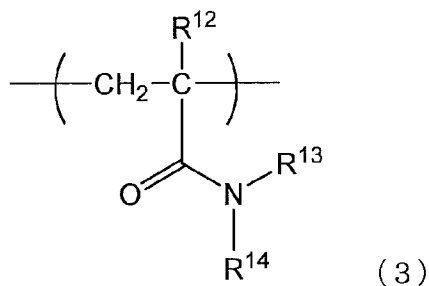
) アクリロイルオキシエチル-2' - (トリメチルアンモニオ) エチルホスフェート (2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)、3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピル-2' - (トリメチルアンモニオ) エチルホスフェート、4 - (メタ) アクリロイルオキシブチル-2' - (トリメチルアンモニオ) エチルホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシジエトキシエチル-2' - (トリメチルアンモニオ) エチルホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシジエトキシエチル-2' - (トリメチルアンモニオ) エチルホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル-2' - (トリエチルアンモニオ) エチルホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル-2' - (トリブチルアンモニオ) エチルホスフェート等が挙げられる。

繰り返し単位 (A-2) としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0070] (繰り返し単位 (A-3))

繰り返し単位 (A-3) は、側鎖にアミド基を有する繰り返し単位である。繰り返し単位 (A-3) としては、下記式 (3) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0071] [化14]



[式 (3) 中、R<sup>12</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す。]

[0072] R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>におけるアルキル基の炭素数は、好ましくは1~3である。

また、該アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好適な具体例として

は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

[0073] R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>におけるヒドロキシアルキル基の炭素数は、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～3である。ヒドロキシアルキル基に含まれるアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、ヒドロキシアルキル基の好適な具体例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシイソプロピル基が挙げられる。なお、ヒドロキシアルキル基におけるヒドロキシ基の置換位置は任意である。

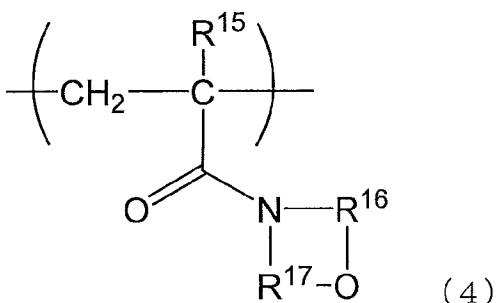
[0074] 斯様な繰り返し単位 (A-3) を誘導するモノマーとしては、ジメチル (メタ) アクリルアミド、ジエチル (メタ) アクリルアミド、*N*-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、*N*- (ヒドロキシメチル) (メタ) アクリルアミド、*N*- (2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

繰り返し単位 (A-3) としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0075] (繰り返し単位 (A-4))

繰り返し単位 (A-4) は、側鎖末端に窒素および酸素を含むヘテロ環を有する繰り返し単位である。繰り返し単位 (A-4) としては、下記式 (4) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0076] [化15]



[式 (4) 中、R<sup>15</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～3のアルキレン基を示す。]

[0077] R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>におけるアルキレン基の炭素数は、好ましくは1～2である

。

また、該アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、直鎖状が好ましい。好適な具体例としては、メタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 2-ジイル基が挙げられる。

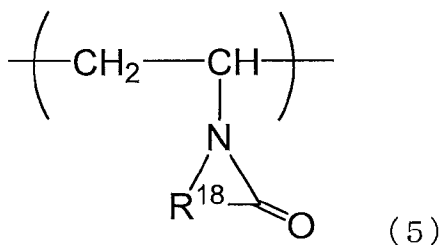
[0078] 斯様な繰り返し単位 (A-4) を誘導するモノマーとしては、4-(メタ)アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

繰り返し単位 (A-4) としては、前記モノマーを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0079] (繰り返し単位 (A-5))

繰り返し単位 (A-5) は、側鎖にラクタムを有する繰り返し単位である。繰り返し単位 (A-5) としては、下記式 (5) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0080] [化16]



[式 (5) 中、R<sup>18</sup>は、炭素数1~5のアルキレン基を示す。]

[0081] R<sup>18</sup>におけるアルキレン基の炭素数は、好ましくは3~5である。

また、該アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、直鎖状が好ましい。好適な具体例としては、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基が挙げられる。

[0082] 斯様な繰り返し単位 (A-5) を誘導するモノマーとしては、1-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム等が挙げられる。

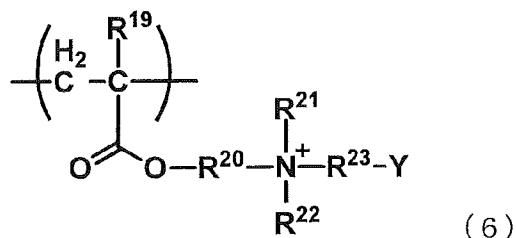
繰り返し単位 (A-5) としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0083] (繰り返し単位 (A-6))

繰り返し単位 (A-6) は、側鎖末端にベタイン性基を有する繰り返し単

位である。繰り返し単位 (A-6) としては、下記式 (6) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0084] [化17]



[式 (6) 中、Y は、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{O}(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-(\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{O}(\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{24})\text{O}^-$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{R}^{24})\text{O}^-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{24})\text{O}^-$  または  $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^{24})\text{O}^-$  を示し ( $\text{R}^{24}$  は、炭素数 1~3 のアルキル基を示す)、 $\text{R}^{19}$  は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{20}$  は、炭素数 1~10 の 2 価の有機基を示し、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  はそれぞれ独立して、炭素数 1~10 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^{23}$  は、炭素数 1~10 の 2 価の有機基を示す。]

[0085] Y としては、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}^-$  が好ましい。なお、 $\text{R}^{24}$  におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

[0086]  $\text{R}^{20}$  および  $\text{R}^{23}$  における 2 価の有機基の炭素数は、好ましくは 1~8、より好ましくは 1~6 である。

また、2 価の有機基としては、2 価の炭化水素基が好ましく、2 価の脂肪族炭化水素基がより好ましい。当該 2 価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。また、2 価の脂肪族炭化水素基としては、アルカンジール基が好ましい。例えば、メタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基が挙げられる。

[0087] R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>における炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～6、より好ましくは1～4である。

R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>における炭化水素基としては、アルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基などが挙げられるが、アルキル基が好ましい。当該アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

[0088] なお、繰り返し単位（A-6）は、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、水素イオン、水酸化物イオン等の対イオンを有していてもよい。

[0089] 斯様な繰り返し単位（A-6）を誘導するモノマーとしては、N-（メタ）アクリロイルオキシエチル-N，N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン、N-（メタ）アクリロイルオキシエチル-N，N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-プロピルスルホベタイン等の（メタ）アクリレート系モノマー等が挙げられる。

繰り返し単位（A-6）としては、これらを単独でまたは2種以上用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0090] （繰り返し単位（A-7））

繰り返し単位（A-7）は、アニオン性繰り返し単位である。

繰り返し単位（A-7）としては、酸性基を有する繰り返し単位が挙げられる。

また、繰り返し単位（A-7）としては、導入の容易さ、安全性に優れる等の観点から、エチレン性不飽和結合を含有するモノマーに由来する単位が好ましい。

[0091] 前記酸性基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基またはこれらの塩の基などが挙げられ、これらを1個有していてもよく、2個以上有していてもよい。なお、塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属

塩；マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；有機アンモニウム塩等が挙げられる。

[0092] 繰り返し単位（A-7）を誘導するモノマーとしては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその塩；（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸またはその塩；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホ基含有重合性不飽和モノマーまたはその塩；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等のリン酸基含有重合性不飽和モノマーまたはその塩が挙げられる。また、繰り返し単位（A-7）は、アクリル酸エステルの加水分解物；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸の酸無水物の加水分解物；グリシジルメタクリレートや（4-ビニルベンジル）グリシジルエーテル等のエポキシ基への酸性基含有チオールの付加物などを用いて得ることもできる。

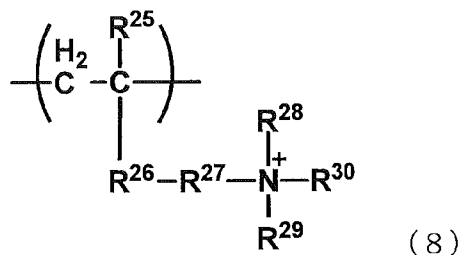
これらの中でも、導入の容易さ、反応性に優れる等の観点から、（メタ）アクリル酸が好ましい。

繰り返し単位（A-7）は、これらを単独でまたは2種以上用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0093] （繰り返し単位（A-8））

繰り返し単位（A-8）は、カチオン性繰り返し単位である。繰り返し単位（A-8）としては、下記式（8）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0094] [化18]



[式(8)中、 $R^{25}$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $R^{26}$ は、 $-O-$ 、 $*-(C=O)-O-$ 、 $*-(C=O)-NR^{31}-$ 、 $*-NR^{31}-(C=O)-$ ( $R^{31}$ は、水素原子または炭素数1~10の有機基を示し、 $*$ は、式(8)中の $R^{25}$ が結合している炭素原子と結合する位置を示す)またはフェニレン基を示し、 $R^{27}$ は、炭素数1~10の2価の有機基を示し、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ および $R^{30}$ はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基を示す。]

[0095]  $R^{26}$ におけるフェニレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基が挙げられる。

[0096] また、 $R^{31}$ における有機基の炭素数は、好ましくは1~6である。該有機基としては、炭化水素基が挙げられる。斯かる炭化水素基としては、 $R^5$ で例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0097]  $R^{27}$ における2価の有機基の炭素数は、好ましくは1~8、より好ましくは1~6である。

該2価の有機基としては、2価の炭化水素基が好ましく、2価の脂肪族炭化水素基がより好ましい。当該2価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。2価の脂肪族炭化水素基としては、 $R^{20}$ および $R^{23}$ で例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0098]  $R^{28}$ 、 $R^{29}$ および $R^{30}$ における炭化水素基の炭素数は、好ましくは1~6、より好ましくは1~4である。

$R^{28}$ 、 $R^{29}$ 及び $R^{30}$ における炭化水素基としては、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ における炭化水素基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0099] なお、繰り返し単位(A-8)は対イオンを有していてもよい。対イオンとしては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン；硫酸水素イオン；メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン等のアルキル硫酸イオン；アルキルスルホン酸イオン；ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオン等のアリアルスルホン酸イオン；2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム等のアルケニルスルホン酸イオン；酢酸イオン等のカルボン酸イオンなどが挙げられる。

[0100] 繰り返し単位 (A-8) を誘導するモノマーの好適な具体例としては、(メタ) アクリレート類、(メタ) アクリルアミド類が挙げられる。

(メタ) アクリレート類のモノマー種としては、((メタ) アクリロイルオキシエチル) トリメチルアンモニウムクロライド等の((メタ) アクリロイルオキシ $C_{1-10}$ アルキル) トリ $C_{1-10}$ アルキルアンモニウムクロライド、((メタ) アクリロイルオキシエチル) ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の((メタ) アクリロイルオキシ $C_{1-10}$ アルキル) ジ $C_{1-10}$ アルキル $C_{6-10}$ アラキルアンモニウムクロライドが挙げられる。(メタ) アクリルアミド類のモノマー種としては、(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等の(3-(メタ) アクリルアミド $C_{1-10}$ アルキル) トリ $C_{1-10}$ アルキ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等の(3-(メタ) アクリルアミド $C_{1-10}$ アルキル) ジ $C_{1-10}$ アルキル $C_{6-10}$ アラキルアンモニウムクロライド等が挙げられる。これらの中でも、導入の容易さ、反応性に優れる等の観点から、(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が好ましい。

繰り返し単位 (A-8) としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0101] 前記繰り返し単位 (A-1) ~ (A-8) の中でも、親水性化性能および潤滑性付与効果に優れる等の観点から、繰り返し単位 (A-1)、繰り返し単位 (A-2)、繰り返し単位 (A-3)、繰り返し単位 (A-4)、繰り返し単位 (A-6) が好ましく、繰り返し単位 (A-1)、繰り返し単位 (A-2)、繰り返し単位 (A-3)、繰り返し単位 (A-6) がより好ましい。中でも、繰り返し単位 (A) としては、親水性化性能および潤滑性付与効果により優れる観点からは、以下の (i) ~ (ii) が好ましく、(ii) が特に好ましい。

[0102] (i) 繰り返し単位 (A-1) および (A-3) から選ばれる1種以上、好ましくは繰り返し単位 (A-3)

(i i) 繰り返し単位 (A-1) および (A-3) から選ばれる 1 種以上と、繰り返し単位 (A-2) および (A-6) から選ばれる 1 種以上との組み合わせ、好ましくは繰り返し単位 (A-3) と、繰り返し単位 (A-2) および (A-6) から選ばれる 1 種以上との組み合わせ

[0103] 繰り返し単位 (A) の合計含有量は、前記重合体の全繰り返し単位に対して、好ましくは 2.5~95 質量%であり、器材への親水性化性能および潤滑性付与効果により優れるなどの観点から、5~95 質量%がより好ましく、20~95 質量%が更に好ましく、30~95 質量%が更に好ましく、40~90 質量%が特に好ましい。

なお、繰り返し単位 (A) の含有量は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR等により測定可能である。

[0104] [繰り返し単位 (B)]

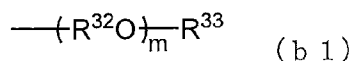
繰り返し単位 (B) は、側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が炭素数 5~30 のアルキル基、炭素数 5~30 のアルカノイル基または炭素数 6~30 のアリアル基で構成される繰り返し単位であり、重合体は、繰り返し単位 (B) に該当する繰り返し単位を 1 種または 2 種以上有してよい。

[0105] 前記重合体が、このような繰り返し単位 (B) を含有することで、重合体の、器材、特にシリコーン含有器材、さらにはシリコーンハイドロゲル製器材への付着力が高くなり、繰り返し単位 (A) との相互作用により、表面親水性および潤滑性に優れる医療器材、さらにこの効果の持続性に優れる医療器材を容易に得ることができる。

[0106] 斯様な繰り返し単位 (B) としては、合成容易性などの点から、エチレン性不飽和結合を有するモノマーに由来する繰り返し単位であることが好ましく、下記式 (b1) で表される構造を側鎖末端に有する繰り返し単位が好ましい。式 (b1) で表される構造を側鎖末端に有する繰り返し単位としては公知の繰り返し単位が挙げられ、中でも、(メタ)アクリレート系の繰り返し単位、(メタ)アクリルアミド系の繰り返し単位、スチレン系の繰り返し

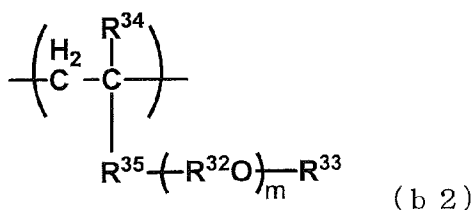
単位等が好ましい。これらの中でも、下記式 (b 2) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0107] [化19]



[式 (b 1) 中、 $\text{R}^{32}$ は、炭素数 2~4 のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{33}$ は、炭素数 5~30 のアルキル基、炭素数 5~30 のアルカノイル基または炭素数 6~30 のアリール基を示し、 $m$ は、平均値で 2~100 を示す。]

[0108] [化20]



[式 (b 2) 中、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ および $m$ は、式 (b 1) と同義であり、 $\text{R}^{34}$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{35}$ は、 $-\text{O}-$ 、 $**-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $**-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^{36}-$ 、 $**-\text{NR}^{36}-(\text{C}=\text{O})-$  ( $\text{R}^{36}$ は、水素原子または炭素数 1~10 の有機基を示し、 $**$ は、式 (b 2) 中の $\text{R}^{34}$ が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示す。]

[0109]  $\text{R}^{32}$ におけるアルキレン基の炭素数は、好ましくは 2 または 3 であり、より好ましくは 2 である。

$\text{R}^{32}$ で示されるアルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、具体的には、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性等の観点から、エタン-1, 2-ジイル基が好ましい。

なお、 $m$ 個の $\text{R}^{32}$ は同一でも異なってもよい。

[0110]  $\text{R}^{33}$ におけるアルキル基、アルカノイル基の炭素数は、入手容易性等の観点

から、好ましくは6～25であり、より好ましくは7～20であり、更に好ましくは8～18であり、更に好ましくは9～18であり、特に好ましくは10～18である。

[0111] R<sup>33</sup>におけるアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、具体的には、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、パルミチル基、ステアリル基等が挙げられる。これらの中でも、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基が好ましく、ラウリル基、ステアリル基がより好ましい。

また、R<sup>33</sup>におけるアルカノイル基としては、2-エチルヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基が挙げられる。

[0112] また、R<sup>33</sup>におけるアリアル基の炭素数は、好ましくは6～12である。具体的には、フェニル基が挙げられる。

また、該アリアル基は、炭素数1～24のアルキル基を置換基として有していてもよい。斯かるアルキル基の炭素数としては、3～24が好ましく、5～16がより好ましい。なお、斯かる置換アルキル基の置換位置および置換個数は任意であるが、好適な置換個数は1または2個である。

また、斯様な炭素数1～24のアルキル基を置換基として有するアリアル基としては、ノニルフェニル基が挙げられる。

[0113] 前述のR<sup>33</sup>の中でも、入手容易性等の観点から、炭素数5～30のアルキル基、炭素数6～30のアリアル基が好ましく、炭素数5～30のアルキル基がより好ましい。

[0114] R<sup>35</sup>におけるフェニレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基が挙げられる。

また、R<sup>36</sup>における有機基の炭素数は、好ましくは1～6である。該有機基としては、炭化水素基が挙げられる。斯かる炭化水素基としては、R<sup>5</sup>で例示した炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

R<sup>35</sup>の中では、\*\*-(C=O)-O-またはフェニレン基が好ましく、\*\*-(C=O)-O-が特に好ましい。

[0115] mは、好ましくは平均値で2～90であり、より好ましくは平均値で4～90であり、更に好ましくは平均値で9～60であり、特に好ましくは平均値で10～40である。

[0116] 斯様な繰り返し単位（B）を誘導するモノマーとしては、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコールポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの中でも、ラウロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートが好ましい。

繰り返し単位（B）としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0117] 繰り返し単位（B）の合計含有量は、前記重合体の全繰り返し単位に対して、好ましくは2.5～95質量%であり、親水性化性能および潤滑性付与効果により優れるなどの観点から、2.5～80質量%がより好ましく、5～70質量%が更に好ましく、5～60質量%が特に好ましい。

なお、繰り返し単位（B）の含有量は、繰り返し単位（A）の含有量と同様に測定すればよい。

[0118] [繰り返し単位（C）]

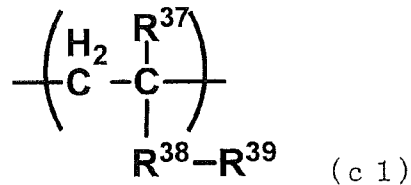
本発明で用いる重合体としては、下記式（c1）で表される繰り返し単位（C-1）および下記式（c2）で表される基を側鎖末端に有する繰り返し単位（C-2）から選ばれる1種以上の繰り返し単位（C）を含有することが好ましい。前記重合体が、斯様な繰り返し単位（C）を備えることにより、重合体の器材への吸着力が更に強くなり、親水性化性能および潤滑性付与

効果がより向上する。

[0119] (繰り返し単位 (C-1))

繰り返し単位 (C-1) は、下記式 (c1) で表される繰り返し単位である。

[0120] [化21]



[式 (c1) 中、R<sup>37</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>38</sup>は、-O-、\*\*\*-(C=O)-O-、\*\*\*-(C=O)-NR<sup>40</sup>-、\*\*\*-NR<sup>40</sup>-(C=O)- (R<sup>40</sup>は、水素原子または炭素数1~10の有機基を示し、\*\*\*は、式 (c1) 中のR<sup>37</sup>が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、R<sup>39</sup>は、炭素数4~30の炭化水素基を示す。]

[0121] R<sup>38</sup>におけるフェニレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基が挙げられる。

[0122] また、R<sup>40</sup>における有機基の炭素数は、好ましくは1~6である。該有機基としては、炭化水素基が挙げられる。斯かる炭化水素基としては、R<sup>5</sup>で例示した炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

[0123] R<sup>38</sup>の中では、親水性化性能、防汚性付与効果および潤滑性付与効果に優れる等の観点から、\*\*\*-(C=O)-O-、\*\*\*-(C=O)-NR<sup>40</sup>- またはフェニレン基が好ましく、\*\*\*-(C=O)-O-、\*\*\*-(C=O)-NR<sup>40</sup>-がより好ましく、\*\*\*-(C=O)-O-、\*\*\*-(C=O)-NH-が更に好ましく、\*\*\*-(C=O)-NH-が特に好ましい。

[0124] R<sup>39</sup>における炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、環構造を含んでいてもよいが、好ましくはアルキル基である。

R<sup>39</sup>における炭化水素基の炭素数は、親水性化性能、防汚性付与効果および

潤滑性付与効果に優れる等の観点から、好ましくは6～24であり、より好ましくは8～18であり、更に好ましくは8～14であり、特に好ましくは10～14である。

前記アルキル基としては、例えば、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、パルミチル基、ステアリル基等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性、防汚性付与効果等の観点から、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基が好ましく、2-エチルヘキシル基、ラウリル基がより好ましい。

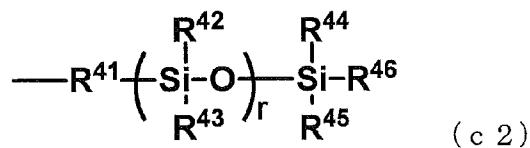
[0125] 斯様な繰り返し単位 (C-1) を誘導するモノマーとしては、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、N-ドデシル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

繰り返し単位 (C-1) としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0126] (繰り返し単位 (C-2))

繰り返し単位 (C-2) は、下記式 (c2) で表される繰り返し単位である。式 (c2) で表される基を側鎖末端に有する繰り返し単位としては公知の繰り返し単位が挙げられ、中でも、(メタ) アクリレート系の繰り返し単位、(メタ) アクリルアミド系の繰り返し単位、スチレン系の繰り返し単位等が好ましい。これらの中でも、下記式 (c3) で表される繰り返し単位が好ましい。

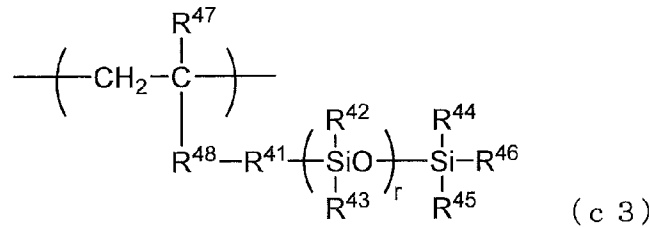
[0127] [化22]



[式 (c2) 中、R<sup>41</sup>は、炭素数1～10の2価の有機基を示し、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～10の有機基を示し、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>およびR<sup>46</sup>はそれぞれ独立して、-OSi(R<sup>49</sup>)<sub>3</sub> (R<sup>49</sup>はそれぞれ独立して、水素原

子または炭素数 1～8 の有機基を示す) または炭素数 1～10 の有機基を示し、 $r$  は、平均値で 0～200 を示す。]

[0128] [化23]



[式 (c 3) 中、 $\text{R}^{47}$  は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{48}$  は、 $-\text{O}-$ 、 $*-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $*-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{50}-$ 、 $*-\text{NR}^{50}-\text{C}(\text{O})-$  ( $\text{R}^{50}$  は、水素原子または炭素数 1～10 の有機基を示し、 $*$  は、式 (c 3) 中の  $\text{R}^{47}$  が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、その他の符号は式 (c 2) 中の符号と同義である。]

[0129]  $\text{R}^{41}$  における 2 価の有機基の炭素数は、好ましくは 2～8 であり、より好ましくは 2～6 であり、更に好ましくは 2～4 である。

該 2 価の有機基としては、2 価の炭化水素基が挙げられる。2 価の炭化水素基は、好ましくは 2 価の脂肪族炭化水素基であり、直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、より好ましくはアルカンジイル基である。斯かるアルカンジイル基の好適な具体例としては、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基が挙げられる。

[0130] また、 $\text{R}^{42}$  および  $\text{R}^{43}$  における有機基の炭素数は、好ましくは 1～6 であり、より好ましくは 1～4 であり、更に好ましくは 1 または 2 である。

該有機基としては、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、好ましくはアルキル基である。斯かるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基が挙げられる。

なお、 $R^{42}$ および $R^{43}$ が複数ある場合、 $R^{42}$ は同一でも異なっていてもよく、 $R^{43}$ も同一でも異なっていてもよい。

[0131]  $R^{44}$ 、 $R^{45}$ および $R^{46}$ における有機基の炭素数は、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～4であり、更に好ましくは1または2である。また、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ および $R^{49}$ における有機基としては、 $R^{42}$ および $R^{43}$ における有機基と同様の基が挙げられる。

[0132]  $R^{44}$ 、 $R^{45}$ および $R^{46}$ は、親水性化性能に優れるなどの観点から、 $-\text{OSi}(R^{49})_3$ が好ましい。また、 $R^{49}$ の中では、親水性化性能の観点から、炭素数1～8の有機基が好ましく、該炭素数は、より好ましくは1～6であり、さらに好ましくは1～4であり、特に好ましくは1または2である。

[0133]  $r$ は、親水性化性能に優れるなどの観点から、平均値で0～100が好ましく、平均値で0～50がより好ましく、平均値で0～25が更に好ましく、平均値で0～10が特に好ましい。

[0134] なお、 $R^{48}$ は前記 $R^{38}$ と、 $R^{50}$ は前記 $R^{40}$ と、それぞれ同様の基が挙げられる。

[0135] 斯様な繰り返し単位(C-2)を誘導するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル、(メタ)アクリル酸3-[ビス(トリメチルシロキシ)(メチル)シリル]プロピル、シリコーン(メタ)アクリレート(X-22-2475(信越シリコーン社製)、FM-0711(JNC社製)など)等が挙げられる。

繰り返し単位(C-2)としては、これらを単独でまたは2種以上を用いて得られた繰り返し単位が挙げられる。

[0136] これら繰り返し単位(C-1)～(C-2)の中でも、親水性化性能、防汚性付与効果および潤滑性付与効果に優れるなどの観点から、繰り返し単位(C-1)のうち $R^{38}$ が\*\*\*-(C=O)-NH-である繰り返し単位、および、式(c3)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0137] 繰り返し単位(C)の合計含有量は、親水性化性能および潤滑性付与効果に優れるなどの観点から、重合体の全繰り返し単位に対して、40質量%以

下が好ましく、0.1～30質量%がより好ましく、0.5～20質量%が更に好ましく、1.0～10質量%が特に好ましい。

なお、繰り返し単位（C）の含有量は、繰り返し単位（A）の含有量と同様にして測定すればよい。

[0138] 〔架橋用繰り返し単位（D）〕

本発明で用いる重合体は、架橋剤を用いて架橋させてもよい。前記繰り返し単位（A）～（C）に架橋剤と反応する反応性官能基がない場合、または、反応性が弱く架橋反応が十分に進まない場合には、本発明で用いる重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記繰り返し単位（A）～（C）以外の他の繰り返し単位として、側鎖に反応性官能基を有する繰り返し単位（D）を含有してもよい。

前記重合体が、繰り返し単位（D）を備え、かつ、医療器材上で前記重合体を架橋させることで、重合体（架橋体）の医療器材からの耐剥離性が更に強くなり、優れた潤滑性付与効果がより長期間持続する。

[0139] 前記反応性官能基としては、特に制限されないが、繰り返し単位（D）に含まれる反応性官能基を架橋させる際に、前記繰り返し単位（A）～（C）に含まれ得るカルボキシ基やヒドロキシ基等の官能基が同時に反応しない選択性の高い反応性官能基を選択することが好ましい。好ましい反応性官能基としては、前記繰り返し単位（A）～（C）として何を選択するかによるが、例えば、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、酸無水物基、ケトン基、アルデヒド基、イソシアネート基、エチレン性不飽和基などが挙げられる。これらの中でも、反応性官能基としては、導入の容易さ、反応性の観点から、エポキシ基、ケトン基、エチレン性不飽和基が好ましい。

[0140] 前記繰り返し単位（D）は、前記反応性官能基を有するモノマーを用いて導入することができる。これら反応性官能基は、該モノマーの中に1種単独で存在してもよいし、また、2種以上存在してもよい。

[0141] 繰り返し単位（D）を誘導するモノマーとしては、具体的には、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシ

ジエーテルなどのエポキシ基を分子内に有する単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの酸無水物基を分子内に有する単量体；ジアセトンアクリルアミド、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレートなどのケトン基を分子内に有する単量体；（メタ）アクリルアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、メタクロレインなどのアルデヒド基を分子内に有する単量体；（メタ）アクリロイルオキシメチルイソシアネート、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネートなどのイソシアネート基を分子内に有する単量体；（メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸アリルなどのエチレン性不飽和基を分子内に有する単量体；などが挙げられる。繰り返し単位（D）は、これらを単独でまたは2種以上を用いることで導入することができる。

これらの中でも、導入の容易さ、反応性の観点から、グリシジル（メタ）アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、メタクリル酸アリルが好ましい。

[0142] 〔重合体の構成等〕

本発明で用いる重合体に含まれる繰り返し単位（A）と繰り返し単位（B）との質量比〔（A）：（B）〕としては、親水性化性能および潤滑性付与効果に優れる等の観点から、20：80～95：5が好ましく、30：70～95：5がより好ましく、40：60～95：5が更に好ましく、50：50～95：5が更に好ましく、55：45～95：5が特に好ましい。

[0143] 前記重合体が繰り返し単位（C）を有する場合、質量比〔（（A）＋（B））：（C）〕としては、親水性化性能、防汚性付与効果および潤滑性付与効果に優れ、透明性に優れる医療器材が得られる等の観点から、60：40～99：1が好ましく、70：30～99：1がより好ましく、75：25～99：1が更に好ましく、80：20～99：1が更に好ましく、85：15～99：1が特に好ましい。

また、質量比〔（A）：（B）〕が前記質量比〔（A）：（B）〕の範囲

であり、かつ、質量比〔(A) + (B)〕 : (C)〕が前記質量比〔(A) + (B)〕 : (C)〕の範囲であることが特に好ましい。

[0144] 前記重合体が繰り返し単位 (D) を有する場合、繰り返し単位 (A)、繰り返し単位 (B) および繰り返し単位 (C) と、繰り返し単位 (D) との比率は特に制限されないが、潤滑性付与性能、医療器材への吸着性向上および架橋強度の観点から、質量比 (A) + (B) + (C) : (D) は、好ましくは 50 : 50 ~ 99 : 1、より好ましくは 80 : 20 ~ 99 : 1、さらに好ましくは 90 : 10 ~ 98 : 2 である。

[0145] 前記重合体は共重合体であればよく、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。

[0146] 前記重合体の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) としては、その下限は、好ましくは 3 千、より好ましくは 5 千、更に好ましくは 8 千、特に好ましくは 1 万であり、その上限は、好ましくは 1000 万、より好ましくは 500 万、更に好ましくは 300 万、特に好ましくは 200 万である。重量平均分子量が斯様な範囲にあると、潤滑性付与効果、器材への吸着性およびハンドリング性が向上する。

[0147] 前記重合体の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) としては、その下限は、好ましくは 2 千、より好ましくは 3 千、更に好ましくは 5 千、より好ましくは 8 千、特に好ましくは 1 万であり、その上限は、好ましくは 1000 万、より好ましくは 500 万、更に好ましくは 300 万、より好ましくは 200 万、特に好ましくは 50 万である。

また、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) としては、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 7 がより好ましく、1 ~ 5 が特に好ましい。

なお、前記重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布は、後述する実施例に記載の方法に従い測定すればよい。

[0148] 前記重合体は、水溶性であることが好ましい。重合体が水溶性であることで、器材、特にシリコンハイドロゲル製器材の特性を損なうことなく、表面親水性および潤滑性に優れた医療器材を容易に製造することができる。

なお、本明細書において、水溶性の重合体とは、重合体濃度が0.5質量%となるように重合体を水（25℃）に添加、混合したときに、目視で透明な溶液が得られることをいう。

[0149] 前記重合体は、例えば、各繰り返し単位を誘導するモノマーを混合し、この混合物を、必要に応じて、水、アセトニトリル、*t*-ブチルアルコール等の溶媒に溶解させ、重合開始剤を加えてラジカル重合することにより得ることができる。

[0150] 前記ラジカル重合を行う際に用いられる重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤であれば特に限定されないが、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシジイソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソジメチルバレロニトリル、過硫酸塩、過硫酸塩-亜硫酸水素塩系等が挙げられる。

[0151] 前記重合開始剤の仕込み量は、モノマー成分100質量部に対して0.001~10質量部が好ましく、0.01~5質量部がより好ましい。また、重合温度は20~100℃が好ましく、重合時間は0.5~48時間が好ましい。

[0152] [重合体を含む溶液]

本発明の製造方法では、前記重合体を含む溶液を用いる。

該溶液中の前記重合体の含有量は、親水性化性能および潤滑性付与効果に優れる等の観点から、0.001~20質量%が好ましく、0.01~10質量%がより好ましく、0.01~5質量%が更に好ましい。

[0153] 前記溶液は、前記重合体の他に、溶剤、前記重合体以外の界面活性剤、等張化剤、キレート化剤、pH調整剤、緩衝剤、増粘剤、安定化剤、タンパク質分解酵素、薬理活性成分、生理活性成分や、医薬品添加物事典2007（日本医薬品添加剤協会編集）に記載された各種添加物等を本発明の効果を損なわない範囲で含んでいてもよい。これらは、1種を単独で含んでいてもよ

く、また2種以上を含んでいてもよい。

- [0154] 前記溶剤としては、水；リン酸緩衝液、グリシン緩衝液、グッド緩衝液、トリス緩衝液、アンモニア緩衝液等の各種緩衝液などが挙げられる。
- [0155] 前記界面活性剤としては、アルキルジアミノエチルグリシンまたはその塩（例えば、塩酸塩）等の両性界面活性剤；塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等の陽イオン性界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、脂肪族 $\alpha$ -スルホメチルエステル、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸等の陰イオン性界面活性剤が挙げられる。
- [0156] 前記等張化剤としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、グリセリン、プロピレングリコール等が挙げられる。
- [0157] 前記キレート化剤としては、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、エチレンジアミン四酢酸・2ナトリウム（EDTA・2Na）、エチレンジアミン四酢酸・3ナトリウム（EDTA・3Na）等のエチレンジアミン四酢酸の塩、クエン酸、グルコン酸、酒石酸、これらの塩（例えば、ナトリウム塩）等が挙げられる。
- [0158] 前記pH調整剤としては、塩酸、ホウ酸、イプシロン-アミノカプロン酸、クエン酸、酢酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ砂、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、硫酸、リン酸、ポリリン酸、プロピオン酸、シュウ酸、グルコン酸、フマル酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、コハク酸、グルコノラクトン、酢酸アンモニウム等が挙げられる。

pH調整剤は、前記溶液のpH値が、4.0～9.0程度、好ましくは6

、0～8.0程度、より好ましくは7.0付近になるように調整して用いられ  
ばよい。

[0159] 前記緩衝剤としては、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、アスコルビン酸、マレ  
イン酸、グルコン酸、リン酸、ホウ酸、オキシカルボン酸、グリシン、グル  
タミン酸等のアミノ酸、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（T r i  
s）等の酸やその塩（例えば、ナトリウム塩）、タウリンやその誘導体を含  
むグッド緩衝液、ビス（2-ヒドロキシエチル）イミノトリス（ヒドロキシ  
メチル）メタン（B i s - t r i s）等のヒドロキシアルキルアミンなどが  
挙げられる。

[0160] 前記増粘剤、安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニ  
ルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ  
アクリルアミド等の合成有機高分子化合物、ヒドロキシエチルセルロース、  
ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の  
セルロース誘導体、カルボキシメチルスターチナトリウム、ヒドロキシエチ  
ルスターチ等のスターチ誘導体、コンドロイチン硫酸塩、ヒアルロン酸塩等  
が挙げられる。

[0161] 前記タンパク質分解酵素としては、パパイン、ブロメライン、フィシン、  
トリプシン、キモトリプシン、パンクレアチン等の生体由来のプロテアーゼ  
が挙げられる。

[0162] 前記薬理活性成分、生理活性成分としては、例えば、一般用医薬品製造（  
輸入）承認基準2000年版（薬事審査研究会監修）に記載された眼科用薬  
における有効成分が挙げられる。具体的には、イプロヘプチン、塩酸ジフェ  
ンヒドラミン、マレイン酸クロルフェニラミン、フマル酸ケトチフェン、ペ  
ミロラストカリウム等の抗ヒスタミン剤；塩酸テトラヒドロゾリン、塩酸ナ  
ファゾリン、硫酸ナファゾリン、塩酸エピネフリン、塩酸エフェドリン、塩  
酸メチルエフェドリン等の充血除去剤；セチルピリジニウム、塩化ベンザル  
コニウム、塩化ベンゼトニウム、塩酸クロルヘキシジン、グルコン酸クロル  
ヘキシジン等の殺菌剤；フラビンアデニンジヌクレオチドナトリウム、シア

ノコバラミン、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール、塩酸ピリドキシン、パンテノール、パントテン酸カルシウム、酢酸トコフェロール等のビタミン類；アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸マグネシウム等のアミノ酸類；グリチルリチン酸二カリウム、プラノプロフェン、アラントイン、アズレン、アズレンスルホン酸ナトリウム、グアイアズレン、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、塩化ベルベリン、硫酸ベルベリン、塩化リゾチーム、甘草等の消炎剤の他、クロモグリク酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、スルファメトキサゾール、スルファメトキサゾールナトリウム等が挙げられる。

- [0163] 前記重合体を架橋させる場合、前記繰り返し単位（A）～（C）に含まれる官能基や繰り返し単位（D）の反応性官能基等と反応しうる多官能化合物等の架橋剤や、重合開始剤を含んでいてもよい。

該多官能化合物としては、例えば、ポリオール、多官能アミン、多官能チオール、多官能イソシアネート、ヒドラジド化合物、多官能エチレン性不飽和化合物が挙げられる。これらのうち1種を単独で使用してもよく、また2種以上を使用してもよい。

- [0164] 前記ポリオールとしては、例えば、炭素数2～20の2価アルコール（脂肪族ジオール〔例：エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-または1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール〕、脂環式ジオール〔例：シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等のシクロアルキレングリコール〕）；炭素数3～20の3価アルコール（脂肪族トリオール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール等のアルカントリオール）；炭素数5～20の4～8価またはそれ以上の多価アルコール（脂肪族ポリオール〔例：ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ソルピタン、ジグリセリン、ジペンタエリスリトール等のアルカンポリオール〕、アルカントリオールまたはアルカンポリオールの分子内もしくは分子間脱水物、糖類およびその誘導体〔例：ショ糖、

グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド] ) ; が挙げられる。

[0165] 前記多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアルキレントリアミン、トリアルキレンテトラミン、テトラアルキレンペンタミン、ペンタアルキレンヘキサミン、ヘキサアルキレンヘプタミンが挙げられる。

[0166] 前記多官能チオールとしては、例えば、エチレンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、3, 6-ジオキサー1, 8-オクタンジチオールが挙げられる。

[0167] 前記多官能イソシアネートとしては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-フェレンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4'-または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

[0168] 前記ヒドラジド化合物としては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド、エチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 2-ジヒドラジン、ブチレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 4-ジヒドラジン、ブチレン-2, 3-ジヒドラジンが挙げられる。

[0169] 前記多官能エチレン性不飽和化合物としては、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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス [4-（（メタ）アクリロキシ・エトキシ）フェニル] プロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。

[0170] 前記重合体を含む溶液中にエチレン性不飽和基を有する化合物が含まれる場合、重合開始剤を使用してもよく、該重合開始剤としては、公知の光重合開始剤、熱重合開始剤を使用することができる。

重合開始剤は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を使用してもよい。

[0171] 光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン化合物、アセトフェノン化合物、ベンジル化合物、ビミダゾール化合物、トリアジン化合物、O-アシルオキシム化合物、オニウム塩化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾフェノン化合物、 $\alpha$ -ジケトン化合物、多核キノン化合物、ジアゾ化合物、イミドスルホナート化合物等を挙げることができる。

具体的には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、ベンジル、ベンジルジメチルケタ

ール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイン、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-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

[0172] 熱重合開始剤としては前記重合体を合成する際に用いてもよいラジカル重合開始剤と同様の開始剤が挙げられる。

### 実施例

[0173] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0174] 各分析条件は以下に示すとおりである。

[0175] <分子量測定>

重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) は、東ソー社製 TSKgel α-Mカラムを用い、流量：0.5ミリリットル/分、溶出溶媒：N-メチル-2-ピロリドン溶媒 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>：0.016M、LiBr：0.030M)、カラム温度：40℃の分析条件で、ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

[0176] <NMRスペクトル>

以下で得られた共重合体の構造 (繰返し単位の含有量) は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルに基づいて測定した。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、溶媒および内部標準物質としてd<sub>6</sub>-DMSOを用いて、BRUKER製モデルAVANCE500 (500MHz) により測定した。

## [0177] [合成例1] 共重合体(N-1)の合成

メトキシポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート(M-230G(新中村化学社製)、以下「MPEGM」と称する。なお、「ポリエチレングリコール(23)」は、「 $(OC_2H_4)_{23}$ 」を意味する。以下同様の表現は同様の意味を有する。)8.5gと、N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン(GLBT(大阪有機化学工業社製)、以下「GLBT」と称する。)0.25gと、ラウロキシポリエチレングリコール(30)モノメタクリレート(PL-1300(日油社製)、以下「LPEGM」と称する。)1.25gと、重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)((和光純薬工業社製)、以下「AIBN」と称する。)0.1gと、溶媒として純水27gおよびアセトニトリル63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-1)の水溶液を得た。

[0178] 得られた共重合体(N-1)において、MPEGM由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-1)の重量平均分子量は235000であり、数平均分子量は58000であり、分子量分布は4.1であった。

## [0179] [合成例2] 共重合体(N-2)の合成

アクリロイルモルホリン(ACMO(KJケミカルズ社製)、以下「ACM」と称する。)8.5gと、GLBT0.25gと、LPEGM1.25gと、AIBN0.1gと、純水27gおよびアセトニトリル63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-2)の水溶液を得た。

[0180] 得られた共重合体 (N-2) において、ACM由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体 (N-2) の重量平均分子量は455000であり、数平均分子量は137000であり、分子量分布は3.3であった。

[0181] [合成例3] 共重合体 (N-3) の合成

ジメチルアクリルアミド (DMAA (KJケミカルズ社製)、以下「DMAA」と称する。) 8.5gと、GLBT 0.25gと、LPEGM 1.25gと、AIBN 0.1gと、純水27gおよびアセトニトリル63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体 (N-3) の水溶液を得た。

[0182] 得られた共重合体 (N-3) において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体 (N-3) の重量平均分子量は499000であり、数平均分子量は125000であり、分子量分布は4.0であった。

[0183] [合成例4] 共重合体 (N-4) の合成

N-ビニルピロリドン ((和光純薬工業社製)、以下「NVP」と称する。) 8.5gと、GLBT 0.25gと、LPEGM 1.25gと、AIBN 0.1gと、純水27gおよびアセトニトリル63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体 (N-4) の水溶液を得た。

[0184] 得られた共重合体 (N-4) において、NVP由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%

%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-4)の重量平均分子量は208000であり、数平均分子量は43000であり、分子量分布は4.8であった。

[0185] [合成例5] 共重合体(N-5)の合成

DMA 8.5gと、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(東京化成工業社製)、以下「MPC」と称す) 0.25gと、LPEGM 1.25gと、AIBN 0.1gと、純水27gおよびアセトニトリル63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-5)の水溶液を得た。

[0186] 得られた共重合体(N-5)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、MPC由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-5)の重量平均分子量は494000であり、数平均分子量は153000であり、分子量分布は3.2であった。

[0187] [合成例6] 共重合体(N-6)の合成

DMA 8.5gと、アクリル酸(日本触媒社製)、以下「AA」と称す。) 0.25gと、LPEGM 1.25gと、AIBN 0.1gと、純水27gおよびアセトニトリル63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液に炭酸水素ナトリウム0.31gを加えて溶解させた後、純水で透析することで、共重合体(N-6)の水溶液を得た。

[0188] 得られた共重合体(N-6)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、AA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-6)の重量平均分子量は436000であ

り、数平均分子量は103000であり、分子量分布は4.2であった。

[0189] [合成例7] 共重合体(N-7)の合成

DMA 8.5gと、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩(DMAPAA-Q(KJケミカルズ社製)、以下「QA」と称す。) 0.25gと、LPEGM 1.25gと、AIBN 0.1gと、純水 27gおよびアセトニトリル 63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-7)の水溶液を得た。

[0190] 得られた共重合体(N-7)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、QA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-7)の重量平均分子量は549000であり、数平均分子量は172000であり、分子量分布は3.2であった。

[0191] [合成例8] 共重合体(N-8)の合成

MPC 8.75gと、LPEGM 1.25gと、AIBN 0.1gと、t-ブタノール((和光純薬工業社製)、以下「TBA」と称す。) 90gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-8)の水溶液を得た。

[0192] 得られた共重合体(N-8)において、MPC由来の繰り返し単位の含有量は87.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-8)の重量平均分子量は153000であり、数平均分子量は39000であり、分子量分布は3.9であった。

[0193] [合成例9] 共重合体(N-9)の合成

GLBT 8.75gと、LPEGM 1.25gと、AIBN 0.1gと、TBA 90gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60

℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-9)の水溶液を得た。

[0194] 得られた共重合体(N-9)において、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は87.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-9)の重量平均分子量は197000であり、数平均分子量は44000であり、分子量分布は4.5であった。

[0195] [合成例10] 共重合体(N-10)の合成

DMA 8.5gと、GLBT 0.25gと、ステアロキシポリエチレングリコール(30)モノメタクリレート(PSE-1300(日油社製)、以下「SPEGM」と称する。) 1.25gと、AIBN 0.1gと、純水 27gおよびアセトニトリル 63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-10)の水溶液を得た。

[0196] 得られた共重合体(N-10)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、SPEGM由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-10)の重量平均分子量は484000であり、数平均分子量は122000であり、分子量分布は4.0であった。

[0197] [合成例11] 共重合体(N-11)の合成

DMA 8.5gと、GLBT 0.25gと、LPEGM 1.0gと、2-エチルヘキシルアクリレート((東京化成工業社製)、以下「EHA」と称す。) 0.25gと、AIBN 0.1gと、純水 27gおよびアセトニトリル 63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。

[0198] 得られた溶液にメチルイソブチルケトン((和光純薬工業社製)、以下「

MIBK」と称す。) 12.5gとアセトン(和光純薬工業社製) 87.5gとを加えて攪拌した後、室温で1時間静置することで、共重合体(N-11)を含む下層と上層とに分離した。該上層を除去した後、再度同様の操作を行って上層を除去した。残った共重合体(N-11)層にMIBK 75gを加え、攪拌して均一化した。さらにジイソプロピルエーテル((東京化成工業社製)、以下「DIP E」と称す。) 75gを加えて攪拌し、共重合体(N-11)を析出させた。ろ過と、40℃、8時間の真空乾燥とを実施し、共重合体(N-11)を得た。

[0199] 得られた共重合体(N-11)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は10質量%であり、EHA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-11)の重量平均分子量は513000であり、数平均分子量は145000であり、分子量分布は3.5であった。

[0200] [合成例12] 共重合体(N-12)の合成

DMA 8.5gと、GLBT 0.25gと、LPEGM 1.0gと、ラウリルメタクリレート(ライトエステルL(共栄社化学社製)、以下「LMA」と称す。) 0.25gと、AIBN 0.1gと、TBA 90gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。

[0201] 得られた溶液にMIBK 100gを加えて攪拌して均一化した。DIP E 1100gを入れた容器に、攪拌しながら前記MIBKで希釈した重合液を滴下し、共重合体(N-12)を析出させた。ろ過と、40℃、8時間の真空乾燥とを実施し、共重合体(N-12)を得た。

[0202] 得られた共重合体(N-12)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は10質量%であり、LMA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であった。

また、得られた共重合体 (N-12) の重量平均分子量は 465000 であり、数平均分子量は 119000 であり、分子量分布は 3.9 であった。

[0203] [合成例 13] 共重合体 (N-13) の合成

DMA 8.5 g と、GLBT 0.25 g と、LPEGM 1.0 g と、ドデシルアクリルアミド ( (東京化成工業社製)、以下「DDAA」と称す。) 0.25 g と、AIBN 0.1 g と、純水 27 g とアセトニトリル 63 g とをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。

[0204] 得られた溶液にMIBK 12.5 g とアセトン 87.5 g とを加えて攪拌した後、室温で1時間静置することで、共重合体 (N-13) を含む下層と上層とに分離した。該上層を除去した後、再度同様の操作を行って上層を除去した。残った共重合体 (N-13) 層にMIBK 75 g を加え、攪拌して均一化した。さらにDIP 75 g を加えて攪拌し、共重合体 (N-13) を析出させた。ろ過と、40℃、8時間の真空乾燥とを実施し、共重合体 (N-13) を得た。

[0205] 得られた共重合体 (N-13) において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は10質量%であり、DDAA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であった。

また、得られた共重合体 (N-13) の重量平均分子量は 497000 であり、数平均分子量は 130000 であり、分子量分布は 3.8 であった。

[0206] [合成例 14] 共重合体 (N-14) の合成

DMA 8.5 g と、GLBT 0.25 g と、LPEGM 1.0 g と、下記式 (X) で示されるシリコンメタクリレート ( (東京化成工業社製)、以下「SiMA」と称す。) 0.25 g と、AIBN 0.1 g と、純水 27 g およびアセトニトリル 63 g とをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。

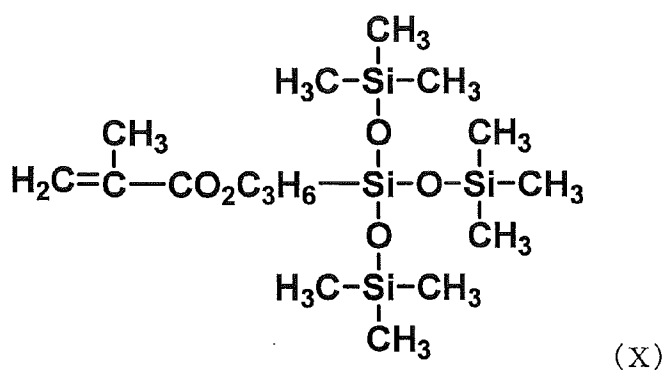
[0207] 得られた溶液にMIBK 12.5 g とアセトン 87.5 g とを加えて攪拌

した後、室温で1時間静置することで、共重合体(N-14)を含む下層と上層とに分離した。該上層を除去した後、再度同様の操作を行って上層を除去した。残った共重合体(N-14)層にMIBK75gを加え、攪拌して均一化した。さらにDPE75gを加えて攪拌し、共重合体(N-14)を析出させた。ろ過と、40℃、8時間の真空乾燥とを実施し、共重合体(N-14)を得た。

[0208] 得られた共重合体(N-14)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は10質量%であり、SiMA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-14)の重量平均分子量は462000であり、数平均分子量は108000であり、分子量分布は4.3であった。

[0209] [化24]



[0210] [合成例15] 共重合体(N-15)の合成

DMA8.5gと、GLBT0.25gと、LPEGM1.0gと、シリコンメタクリレート(サイラプレーンFM-0711(JNC社製)、以下「DMSMA」と称す。)0.25gと、AIBN0.1gと、純水27gおよびアセトニトリル63gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。

[0211] 得られた溶液にMIBK12.5gとアセトン87.5gとを加えて攪拌した後、室温で1時間静置することで、共重合体(N-15)を含む下層と

上層とに分離した。該上層を除去した後、再度同様の操作を行って上層を除去した。残った共重合体（N-15）層にMIBK 75 gを加え、攪拌して均一化した。さらにDIP 75 gを加えて攪拌し、共重合体（N-15）を析出させた。ろ過と、40℃、8時間の真空乾燥とを実施し、共重合体（N-15）を得た。

[0212] 得られた共重合体（N-15）において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は10質量%であり、DMSMA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であった。

また、得られた共重合体（N-15）の重量平均分子量は497000であり、数平均分子量は103000であり、分子量分布は4.8であった。

[0213] [合成例16] 共重合体（N-16）の合成

DMA 7.75 gと、GLBT 0.5 gと、LPEGM 1.0 gと、DDAA 0.25 gと、ジアセトンアクリルアミド（（日本化成社製）、以下「DAAM」と称す。）0.5 gと、AIBN 0.1 gと、純水 27 gおよびアセトニトリル 63 gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。

[0214] 得られた溶液にMIBK 12.5 gとアセトン 87.5 gとを加えて攪拌した後、室温で1時間静置することで、共重合体（N-16）を含む下層と上層とに分離した。該上層を除去した後、再度同様の操作を行って上層を除去した。残った共重合体（N-16）層にMIBK 75 gを加え、攪拌して均一化した。さらにDIP 75 gを加えて攪拌し、共重合体（N-16）を析出させた。ろ過と、40℃、8時間の真空乾燥とを実施し、共重合体（N-16）を得た。

[0215] 得られた共重合体（N-16）において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は77.5質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は5質量%であり、LPEGM由来の繰り返し単位の含有量は10質量%であり、DDAA由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、DAAM由来

の繰り返し単位の含有量は5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-16)の重量平均分子量は408000であり、数平均分子量は106000であり、分子量分布は3.8であった。

[0216] [参考例1] 共重合体(N-17)の合成

DMA 8.5 gと、GLBT 0.25 gと、EHA 1.25 gと、AIBN 0.1 gと、純水 27 gおよびアセトニトリル 63 gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で透析することで、共重合体(N-17)の水溶液を得た。

[0217] 得られた共重合体(N-17)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、EHA由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-17)の重量平均分子量は398000であり、数平均分子量は95000であり、分子量分布は4.2であった。

[0218] [参考例2] 共重合体(N-18)の合成

DMA 8.5 gと、GLBT 0.25 gと、LMA 1.25 gと、AIBN 0.1 gと、純水 27 gおよびアセトニトリル 63 gとをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で再沈殿し、乾燥することで、共重合体(N-18)を得た。

[0219] 得られた共重合体(N-18)において、DMA由来の繰り返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰り返し単位の含有量は2.5質量%であり、LMA由来の繰り返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体(N-18)の重量平均分子量は354000であり、数平均分子量は83000であり、分子量分布は4.3であった。

[0220] [参考例3] 共重合体(N-19)の合成

DMA 8.5 g と、GLBT 0.25 g と、DDAA 1.25 g と、AIBN 0.1 g と、純水 27 g およびアセトニトリル 63 g とをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で再沈殿し、乾燥することで、共重合体 (N-19) を得た。

[0221] 得られた共重合体 (N-19) において、DMA 由来の繰り返し単位の含有量は 85 質量% であり、GLBT 由来の繰り返し単位の含有量は 2.5 質量% であり、DDAA 由来の繰り返し単位の含有量は 12.5 質量% であった。

また、得られた共重合体 (N-19) の重量平均分子量は 438000 であり、数平均分子量は 101000 であり、分子量分布は 4.3 であった。

[0222] [参考例 4] 共重合体 (N-20) の合成

DMA 8.5 g と、GLBT 0.25 g と、SiMA 1.25 g と、AIBN 0.1 g と、純水 27 g およびアセトニトリル 63 g とをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で再沈殿し、乾燥することで、共重合体 (N-20) を得た。

[0223] 得られた共重合体 (N-20) において、DMA 由来の繰り返し単位の含有量は 85 質量% であり、GLBT 由来の繰り返し単位の含有量は 2.5 質量% であり、SiMA 由来の繰り返し単位の含有量は 12.5 質量% であった。

また、得られた共重合体 (N-20) の重量平均分子量は 406000 であり、数平均分子量は 81000 であり、分子量分布は 5.0 であった。

[0224] [参考例 5] 共重合体 (N-21) の合成

DMA 8.5 g と、GLBT 0.25 g と、DMSMA 1.25 g と、AIBN 0.1 g と、純水 27 g およびアセトニトリル 63 g とをフラスコに入れ、混合した。これに窒素を吹き込み、60℃まで昇温し、4時間重合させ、その後室温まで冷却した。得られた溶液を純水で再沈殿し、乾燥するこ

とで、共重合体（N-21）を得た。

[0225] 得られた共重合体（N-21）において、DMA由来の繰返し単位の含有量は85質量%であり、GLBT由来の繰返し単位の含有量は2.5質量%であり、DMSMA由来の繰返し単位の含有量は12.5質量%であった。

また、得られた共重合体（N-21）の重量平均分子量は360000であり、数平均分子量は95000であり、分子量分布は3.8であった。

[0226] なお、各合成例および参考例で得た共重合体（N-1）～（N-21）を精製水と、各共重合体の濃度が0.5質量%となるように25℃で混合した。共重合体（N-1）～（N-17）、（N-19）および（N-20）は精製水に溶解していた。

[0227]



[0228] [表1-2]

	合成例11 N-11	合成例12 N-12	合成例13 N-13	合成例14 N-14	合成例15 N-15	合成例16 N-16	参考例1 N-17	参考例2 N-18	参考例3 N-19	参考例4 N-20	参考例5 N-21
MPEGM											
ACM											
DMA	85	85	85	85	85	77.5	85	85	85	85	85
NVP											
MPC											
GLBT	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
AA											
GA											
LPEGM	10	10	10	10	10	10					
SPEGM											
EHA	2.5						12.5				
LMA		2.5						12.5			
DDAA			2.5			2.5			12.5		
SiMA				2.5						12.5	
DMSMA					2.5						12.5
DAAM						5					
Mw	513000	465000	497000	462000	497000	408000	398000	354000	438000	406000	360000
Mw/Mn	3.5	3.9	3.8	4.3	4.8	3.8	4.2	4.3	4.3	5.0	3.8
水溶性(0.5質量%)	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	x

[0229] [処理剤の調製]

合成例1～16および参考例1～5の各共重合体（水溶液）、コンタクト

レンズの親水化剤として一般的に用いられる親水性ポリマーであるポリビニルピロリドンK-90（（東京化成工業社製）、以下「PVP」と称す。）  
、または、コンタクトレンズ洗浄剤として一般的に用いられる非イオン性界面活性剤であるポロキサマー407（（SIGMA-ALDRICH社製）  
、以下「ポロキサマー」と称す。）を用い、表2に記載の通りの水溶液濃度に調製し、実施例1～19および比較例1～9の処理剤を得た。調製溶媒は全て純水を用いた。

なお、該処理剤は、前記繰り返し単位（A）と繰り返し単位（B）とを有する重合体を含む溶液のことである。

[0230] [実施例20]

合成例16で得られた共重合体（N-16）を用い、0.5質量%の水溶液を調製した。さらに、該水溶液に共重合体の10分の1質量のアジピン酸ジヒドラジドを添加、溶解させることで処理剤を得た。

[0231] [試験例1] 親水性試験

まず、試験に先立ちシリコンハイドロゲルを調製した。

SiMA50質量部、DMA45質量部、ポリエチレングリコールジメタクリラート  $n \approx 4$ （東京化成工業社製）5質量部および2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1質量部を混合し、ガラスシャーレに流し込み、大気中にてUV照射量が $1.5 \text{ J/cm}^2$ となるようにUV照射を行い、透明重合体を得た。純水で重合体を膨潤させることでシリコンハイドロゲルを得た。得られたシリコンハイドロゲルを、 $\phi 12 \text{ mm}$ 、厚さ $5 \text{ mm}$ のサイズに切り出した後、純水中に保存した。

[0232] 次いで、作製したシリコンハイドロゲルを、純水で3回洗浄した後、各実施例および比較例の処理剤2 mL中にそれぞれ完全に浸漬し、表2に記載の処理時温度に加熱して、表2に記載の処理時間静置した。

ただし、実施例14のみ、処理剤2 mLを表2に記載の処理時温度に加熱し、該温度に達したところで調製したシリコンハイドロゲルを完全に浸漬し、該温度で表2に記載の処理時間静置した。また、実施例18および19

の加熱処理は、HVE-50LB（平山製作所社製）を用いたオートクレーブ滅菌である。さらに、実施例20のみ、表2に記載の処理時間静置した後、シリコンハイドロゲルを処理剤から取り出し、60℃に設定したオーブンで4時間以上加熱乾燥し、次いで、シリコンハイドロゲルを純水に10分間浸漬して膨潤させることで、架橋処理を行った。

[0233] その後、各処理剤で処理したシリコンハイドロゲルを純水で3回洗浄した。処理したシリコンハイドロゲルを、純水に10秒間浸漬し、取り出した後、下記の基準にて評価を行なった。評価基準のランクが高いほど表面親水性に優れるといえる。

試験結果を表2の親水性の欄に示す。なお、表中のコントロールは、各処理剤の代わりに純水を用いて試験した結果を示す。

[0234] （表面親水性評価基準）

ランク

- 1・・・シリコンハイドロゲル表面が殆ど濡れず、水を弾いている
- 2・・・シリコンハイドロゲル表面の面積の半分以上の濡れが不均一であり、若干水を弾いている
- 3・・・シリコンハイドロゲル表面の面積の半分以上が均一に濡れている
- 4・・・シリコンハイドロゲル表面が均一に濡れている

[0235] [試験例2] 潤滑性試験

親水性試験と同様の方法で調製したシリコンハイドロゲルを、純水で3回洗浄した後、各実施例および比較例の処理剤2mL中にそれぞれ完全に浸漬し、表2に記載の処理時温度に加熱して、表2に記載の処理時間静置した。ただし、実施例14のみ、処理剤2mLを表2に記載の処理時温度に加熱し、該温度に達したところで調製したシリコンハイドロゲルを完全に浸漬し、該温度で表2に記載の処理時間静置した。また、実施例20のみ、前記と同様の手順に従い架橋処理を行った。その後、各処理剤で処理したシリコンハイドロゲルを純水で3回洗浄した。

洗浄後のシリコーンハイドロゲルを5名の被験者が乾燥した指で触り、その潤滑性ランクの平均値で評価した。潤滑性は下記の判断基準で評価した。

試験結果を表2の潤滑性の欄に示す。

[0236] (潤滑性評価基準)

ランク

- 1 . . . コントロールと同等
- 2 . . . コントロールに比べ僅かに潤滑性がある
- 3 . . . 全体に軋みなく潤滑性がある
- 4 . . . 非常に潤滑性がある

[0237] [試験例3] 擦り洗い後の潤滑性試験

親水性試験と同様の方法で調製したシリコーンハイドロゲルを、純水で3回洗浄した後、各実施例および比較例の処理剤2 mL中にそれぞれ完全に浸漬し、表2に記載の処理時温度に加熱して、表2に記載の処理時間静置した。ただし、実施例14のみ、処理剤2 mLを表2に記載の処理時温度に加熱し、該温度に達したところで調製したシリコーンハイドロゲルを完全に浸漬し、該温度で表2に記載の処理時間静置した。また、実施例20のみ、前記と同様の手順に従い架橋処理を行った。その後、各処理剤で処理したシリコーンハイドロゲルを、市販のコンタクトレンズ洗浄液（オプティフリープラス（アルコン社製））を使って擦り洗い10回とすすぎを行った後、リン酸緩衝生理食塩水で3回洗浄した。

洗浄後のシリコーンハイドロゲルを5名の被験者が乾燥した指で触り、その潤滑性ランクの平均値で評価した。潤滑性は下記の判断基準で評価した。

試験結果を表2の擦り洗い後の潤滑性の欄に示す。

[0238] (潤滑性評価基準)

ランク

- 1 . . . コントロールと同等
- 2 . . . コントロールに比べ僅かに潤滑性がある
- 3 . . . 全体に軋みなく潤滑性がある

4 . . . 非常に潤滑性がある

[0239] [表2]

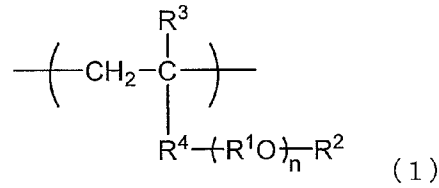
	ポリマー	水溶液濃度 (wt%)	溶液への器材の浸漬	処理時温度 (°C)	処理時間 (min)	架橋処理	親水性	潤滑性	擦り洗い後の潤滑性
コントロール	—	—	加熱前	35	240	—	1	1.0	1.0
実施例	N-1	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.0	2.8
	N-2	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.0	2.6
	N-3	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.2	2.8
	N-4	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.0	2.8
	N-5	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.0	2.8
	N-6	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.2	3.0
	N-7	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.0	3.0
	N-8	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.4	3.2
	N-9	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.4	3.4
	N-10	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.2	3.2
実施例	N-11	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.8	3.8
	N-12	0.5	加熱前	35	240	なし	4	4.0	3.8
	N-13	0.5	加熱前	35	240	なし	4	4.0	3.6
	N-13	0.5	加熱後	35	240	なし	4	4.0	4.0
	N-14	0.5	加熱前	35	240	なし	4	3.6	3.4
	N-15	0.5	加熱前	35	240	なし	3	3.6	3.6
	N-16	0.5	加熱前	35	240	なし	3	3.7	3.3
	N-3	0.5	加熱前	120	20	なし	4	4.0	3.8
	N-13	0.5	加熱前	120	20	なし	4	4.0	4.0
	N-16	0.5	加熱前	35	240	あり (アジピン酸ジヒドラジド)	4	4.0	4.0
比較例	N-16	0.5	加熱前	35	240	なし	2	2.0	1.2
	N-18	0.5	加熱前	35	240	なし	3	2.2	1.4
	N-19	0.5	加熱前	35	240	なし	3	2.0	1.4
	N-3	0.5	加熱前	25	240	なし	3	2.6	1.8
	N-13	0.5	加熱前	25	240	なし	3	2.6	2.0
	PVP	0.5	加熱前	35	240	なし	2	1.4	1.0
	PVP	0.5	加熱前	120	20	なし	2	1.8	1.4
	ポロキサマー	0.5	加熱前	35	240	なし	2	1.8	1.0
	ポロキサマー	0.5	加熱前	120	20	なし	2	2.0	1.0

[0240] 表2に示すとおり、本発明の医療器材の製造方法によれば、親水性および潤滑性に優れた医療器材を得ることができた。

## 請求の範囲

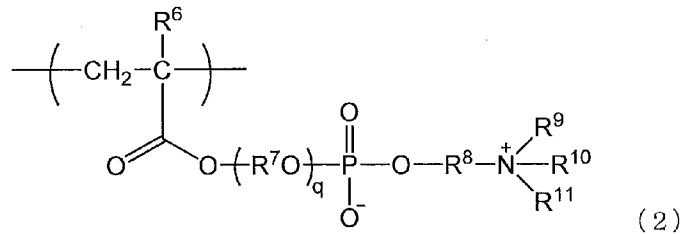
- [請求項1] 器材を、下記繰り返し単位（A）と下記繰り返し単位（B）とを有する重合体を含む溶液と共に加熱する工程、または、器材を、下記繰り返し単位（A）と下記繰り返し単位（B）とを有する重合体を含む溶液の加熱物と接触させる工程、を含む、医療器材の製造方法。
- （A）親水性繰り返し単位
- （B）側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が炭素数5～30のアルキル基、炭素数5～30のアルカノイル基または炭素数6～30のアリール基で構成される繰り返し単位
- [請求項2] 繰り返し単位（A）が、側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が水素原子または炭素数1～4のアルキル基で構成される繰り返し単位（A-1）、側鎖末端にアンモニオアルキルホスフェート基を有する繰り返し単位（A-2）、側鎖にアミド基を有する繰り返し単位（A-3）、側鎖末端に窒素および酸素を含むヘテロ環を有する繰り返し単位（A-4）、側鎖にラクタムを有する繰り返し単位（A-5）、側鎖末端にベタイン性基を有する繰り返し単位（A-6）、アニオン性繰り返し単位（A-7）、ならびに、カチオン性繰り返し単位（A-8）から選ばれる1種以上である、請求項1に記載の医療器材の製造方法。
- [請求項3] 前記繰り返し単位（A）が、下記式（1）で表される繰り返し単位（A-1）、下記式（2）で表される繰り返し単位（A-2）、下記式（3）で表される繰り返し単位（A-3）、下記式（4）で表される繰り返し単位（A-4）、下記式（5）で表される繰り返し単位（A-5）、下記式（6）で表される繰り返し単位（A-6）、アニオン性繰り返し単位（A-7）、および、下記式（8）で表される繰り返し単位（A-8）から選ばれる1種以上である、請求項1または2に記載の医療器材の製造方法。

[化1]



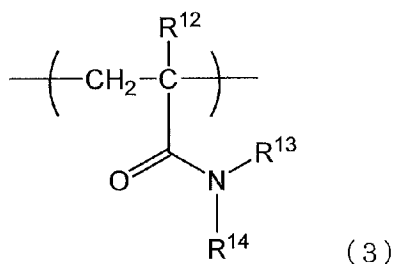
〔式（１）中、 $\text{R}^1$ は、炭素数２～４のアルキレン基を示し、 $\text{R}^2$ は、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示し、 $\text{R}^3$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^4$ は、 $-\text{O}-$ 、 $*-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $*-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^5-$ 、 $*-\text{NR}^5-\text{C}(\text{O})-$ （ $\text{R}^5$ は、水素原子または炭素数１～１０の有機基を示し、 $*$ は、式（１）中の $\text{R}^3$ が結合している炭素原子と結合する位置を示す）またはフェニレン基を示し、 $n$ は、平均値で２～１００を示す。〕

[化2]



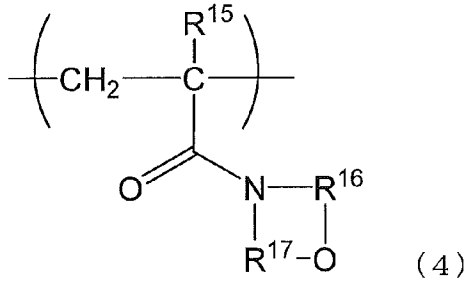
〔式（２）中、 $\text{R}^6$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^7$ は、炭素数２～４のアルキレン基を示し、 $\text{R}^8$ は、炭素数１～１０のアルキレン基を示し、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ および $\text{R}^{11}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数１～８の炭化水素基を示し、 $q$ は、平均値で１～１０を示す。〕

[化3]



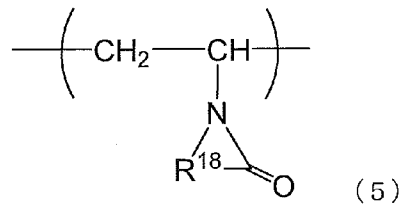
〔式（３）中、 $R^{12}$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $R^{13}$ および  
 $R^{14}$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基または  
 ヒドロキシアルキル基を示す。〕

[化4]



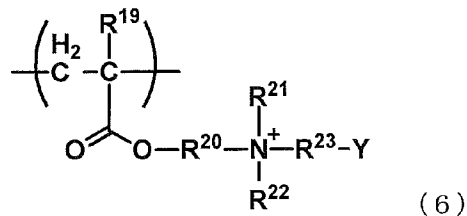
〔式（４）中、 $R^{15}$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $R^{16}$ および  
 $R^{17}$ はそれぞれ独立して、炭素数１～３のアルキレン基を示す。〕

[化5]



〔式（５）中、 $R^{18}$ は、炭素数１～５のアルキレン基を示す。〕

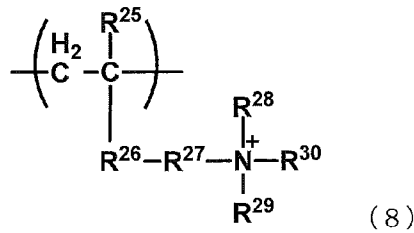
[化6]



〔式（６）中、 $Y$ は、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{O}$   
 $(\text{O}=\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-(\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{O}(\text{S}=\text{O})\text{O}^-$ 、 $-\text{OP}(\text{O}=\text{O})$   
 $(\text{OR}^{24})\text{O}^-$ 、 $-\text{OP}(\text{O}=\text{O})(\text{R}^{24})\text{O}^-$ 、 $-\text{P}(\text{O}=\text{O})(\text{O}$   
 $\text{R}^{24})\text{O}^-$ または $-\text{P}(\text{O}=\text{O})(\text{R}^{24})\text{O}^-$ を示し（ $\text{R}^{24}$ は、炭素数１～  
 ３のアルキル基を示す）、 $R^{19}$ は、水素原子またはメチル基を示し、  
 $R^{20}$ は、炭素数１～１０の２価の有機基を示し、 $R^{21}$ および $R^{22}$ はそれ

それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、R<sup>23</sup>は、炭素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基を示す。]

[化7]

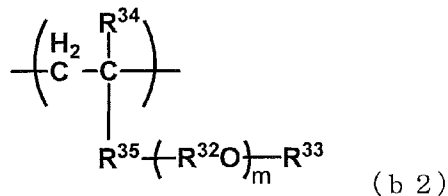


[式 (8) 中、R<sup>25</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>26</sup>は、—O—、\*—(C=O)—O—、\*—(C=O)—NR<sup>31</sup>—、\*—NR<sup>31</sup>—(C=O)—(R<sup>31</sup>は、水素原子または炭素数 1 ～ 10 の有機基を示し、\*は、式 (8) 中の R<sup>25</sup> が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、R<sup>27</sup>は、炭素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基を示し、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup> および R<sup>30</sup> はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示す。]

[請求項4] 前記繰り返し単位 (B) がエチレン性不飽和結合を有するモノマーに由来する繰り返し単位である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の医療器材の製造方法。

[請求項5] 前記繰り返し単位 (B) が下記式 (b 2) で表される、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の医療器材の製造方法。

[化8]



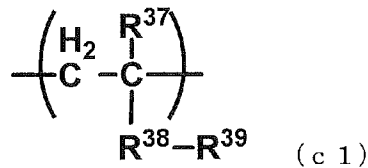
[式 (b 2) 中、R<sup>32</sup>は、炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を示し、R<sup>33</sup>は、炭素数 5 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 30 のアルカノイル基または炭素数 6 ～ 30 のアリール基を示し、R<sup>34</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>35</sup>は、—O—、\*\*—(C=O)—O—、\*\*—

(C=O) - NR<sup>36</sup>-、\*\* - NR<sup>36</sup>- (C=O) - (R<sup>36</sup>は、水素原子または炭素数1～10の有機基を示し、\*\*は、式(b2)中のR<sup>34</sup>が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、mは、平均値で2～100を示す。]

[請求項6]

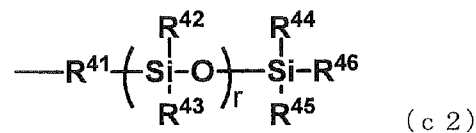
前記重合体が、下記式(c1)で表される繰り返し単位(C-1)および下記式(c2)で表される基を側鎖末端に有する繰り返し単位(C-2)から選ばれる1種以上の繰り返し単位(C)を更に有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の医療器材の製造方法。

[化9]



[式(c1)中、R<sup>37</sup>は、水素原子またはメチル基を示し、R<sup>38</sup>は、-O-、\*\*\* - (C=O) - O-、\*\*\* - (C=O) - NR<sup>40</sup>-、\*\*\* - NR<sup>40</sup>- (C=O) - (R<sup>40</sup>は、水素原子または炭素数1～10の有機基を示し、\*\*\*は、式(c1)中のR<sup>37</sup>が結合している炭素原子と結合する位置を示す) またはフェニレン基を示し、R<sup>39</sup>は、炭素数4～30の炭化水素基を示す。]

[化10]



[式(c2)中、R<sup>41</sup>は、炭素数1～10の2価の有機基を示し、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1～10の有機基を示し、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>およびR<sup>46</sup>はそれぞれ独立して、-OSi(R<sup>49</sup>)<sub>3</sub> (R<sup>49</sup>はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～8の有機基を示す) または炭素数1～10の有機基を示し、rは、平均値で0～200を示す。]

- [請求項7] 前記重合体が水溶性である、請求項1～6のいずれか1項に記載の医療器材の製造方法。
- [請求項8] 前記器材がシリコンを含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の医療器材の製造方法。
- [請求項9] 前記器材がシリコンハイドロゲルである、請求項1～8のいずれか1項に記載の医療器材の製造方法。
- [請求項10] 前記器材がシリコンハイドロゲルコンタクトレンズである、請求項1～9のいずれか1項に記載の医療器材の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の製造方法で製造された医療器材。
- [請求項12] 下記繰り返し単位（A）と下記繰り返し単位（B）とを有する重合体を含む溶液の加熱物を少なくとも表面の一部に有する医療器材。
- （A）親水性繰り返し単位
- （B）側鎖にポリオキシアルキレン基を有し、その側鎖末端が炭素数5～30のアルキル基、炭素数5～30のアルカノイル基または炭素数6～30のアリール基で構成される繰り返し単位

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/071908

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
A61L27/00(2006.01)i, A61L29/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, G02C7/04(2006.01)i

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)  
A61L27/00, A61L29/00, A61L31/00, G02C7/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2002-542317 A (Surgidev Corp.), 10 December 2002 (10.12.2002), claim 33; paragraphs [0027], [0028] & JP 2009-544447 A & US 6281319 B1 & US 2001/0056165 A1 & US 2002/0007032 A1 & US 2002/0128417 A1 & US 2007/0010883 A1 & WO 2000/061646 A1 claim 33; table 1; page 14, 1st paragraph & WO 2008/013950 A2 & EP 1177227 A1 & EP 2049923 A2 & DE 60005660 D & DE 60005660 T	11, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 October 2016 (17.10.16)	Date of mailing of the international search report 25 October 2016 (25.10.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071908

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-532060 A (Johnson & Johnson Vision Care, Inc.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims 1, 2, 17; paragraph [0006] & JP 5154231 B & US 2007/0010595 A1 & US 2011/0021656 A1 & US 2014/0185005 A1 & US 2013/0208236 A1 & US 2015/0219928 A1 & WO 2006/088758 A2 claims 1, 2, 17; page 2, 2nd paragraph & EP 1863543 A2 & CA 2597672 A & KR 10-2007-0114130 A & CN 101119754 A	1-12
Y	JP 2006-512425 A (Noveon IP Holdings Corp.), 13 April 2006 (13.04.2006), paragraphs [0015], [0030], [0057], [0110], [0164], [0177]; table 2 & JP 2007-527946 A & US 2004/0052746 A1 & US 2004/0241130 A1 & US 2008/0233069 A1 & US 2008/0014160 A1 & WO 2004/024779 A2 page 5, 2nd paragraph; page 10, 3rd paragraph; page 17, 2nd paragraph; page 18, 2nd paragraph; page 34, the last paragraph; page 58, the last paragraph; example 1; table 2 & WO 2005/092276 A1 & EP 1581568 A2 & EP 1729852 A1 & DE 60306687 D & DE 60306687 T & CA 2498529 A	1-12
Y	JP 2012-501311 A (BASF SE), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraph [0135]; examples 1 to 4 & US 2010/0056647 A1 & WO 2010/026097 A1 page 31, 2nd paragraph; examples 1 to 4 & EP 2328547 A1 & KR 10-2011-0067114 A & MX 2011002127 A & CN 102202639 A & ES 2456494 T	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61L27/00(2006.01)i, A61L29/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, G02C7/04(2006.01)i

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. A61L27/00, A61L29/00, A61L31/00, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2002-542317 A（サージデヴ コーポレイション）2002.12.10, 請求項33、[0027]、[0028] & JP 2009-544447 A & US 6281319 B1 & US 2001/0056165 A1 & US 2002/0007032 A1 & US 2002/0128417 A1 & US 2007/0010883 A1 & WO 2000/061646 A1 (claim 33, Table1, 第14頁第1段落) & WO 2008/013950 A2 & EP 1177227 A1 & EP 2049923 A2 & DE 60005660 D & DE 60005660 T	11, 12

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

17.10.2016

国際調査報告の発送日

25.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）  
 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）

菊池 美香

電話番号 03-3581-1101 内線 3439

4U

3954

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 請求項の番号
Y	JP 2008-532060 A (ジョンソン・アンド・ジョンソン・ビジョン・ケア・インコーポレイテッド) 2008.08.14, 請求項1、2及び17、[0006] & JP 5154231 B & US 2007/0010595 A1 & US 2011/0021656 A1 & US 2014/0185005 A1 & US 2013/0208236 A1 & US 2015/0219928 A1 & WO 2006/088758 A2 (claims 1,2 and 17, 第2頁第2段落) & EP 1863543 A2 & CA 2597672 A & KR 10-2007-0114130 A & CN 101119754 A	1-12
Y	JP 2006-512425 A (ノベオン アイピー ホールディングス コーポレーション) 2006.04.13, [0015],[0030],[0057],[0110],[0164],[0177]、表2 & JP 2007-527946 A & US 2004/0052746 A1 & US 2004/0241130 A1 & US 2008/0233069 A1 & US 2008/0014160 A1 & WO 2004/024779 A2 (第5頁第2段落、第10頁3段落、第17頁第2段落、第18頁第2段落、第34頁最終段落、第58頁最終段落、Example1, Table2) & WO 2005/092276 A1 & EP 1581568 A2 & EP 1729852 A1 & DE 60306687 D & DE 60306687 T & CA 2498529 A	1-12
Y	JP 2012-501311 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2012.01.19, [0135]、実施例1～4 & US 2010/0056647 A1 & WO 2010/026097 A1 (第31頁第2段落、Examples 1-4)& EP 2328547 A1 & KR 10-2011-0067114 A & MX 2011002127 A & CN 102202639 A & ES 2456494 T	1-12