

(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
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/162042 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 29/12 (2006.01) *A61L 27/00* (2006.01)
A61F 2/16 (2006.01) *C08F 20/56* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062537
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 30 日(30.04.2013)
- (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 2012-102960 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) JP
- (71) 出願人: 興和株式会社(KOWA COMPANY, LTD.)
[JP/JP]; 〒4608625 愛知県名古屋市中区錦三丁目
6 番 2 9 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 田村 正宏(TAMURA, Masahiro); 〒
4178650 静岡県富士市大野新田 3 3 2 - 1 興
和株式会社 富士研究所内 Shizuoka (JP). 尾下
隆英(OSHITA, Takahide); 〒4178650 静岡県富士市
大野新田 3 3 2 - 1 興和株式会社 富士研究
所内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki
et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋 3 丁目 4
番 1 0 号 アクロポリス 2 1 ビル 6 階 Tokyo
(JP).

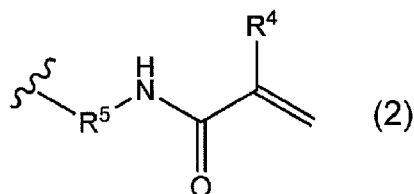
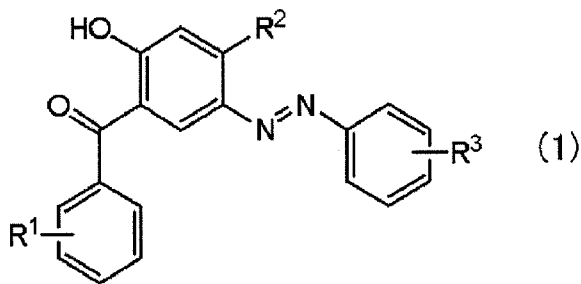
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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, 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, 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, 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: STABLE POLYMERIZABLE UV-ABSORBING COLORANT FOR INTRAOCULAR LENS

(54) 発明の名称: 安定な眼内レンズ用重合性紫外線吸収色素



(57) Abstract: Provided is a polymerizable UV-absorbing colorant monomer which exhibits excellent stability under alkaline conditions and which is for a polymer that is useful as an intraocular lens material. A compound represented by general formula (1) is used as a polymerizable UV-absorbing colorant monomer for a polymer for an intraocular lens material. Formula (1) (In general formula (1), R^1 is a hydrogen atom, a hydroxy group, a carboxy group, an alkyl group having 1-8 carbon atoms, an alkoxy group having 1-8 carbon atoms, a sulfonic acid group or a benzyloxy group, R^2 is a hydrogen atom, a hydroxy group or an alkoxy group having 1-4 carbon atoms, and R^3 is represented by formula (2). Formula (2) (In general formula (2), R^4 is a hydrogen atom or a methyl group. In addition, R^5 is a single bond or an optionally substituted alkylene group having 1-4 carbon atoms).

(57) 要約: アルカリ条件下での安定性に優れる、有用な眼内レンズ用材料ポリマーのための重合性紫外線吸収色素モノマーを提供する。下記一般式(1)で表される化合物を、眼内レンズ用材料ポリマーのための重合性紫外線吸収性モノマーとする。式(1) (一般式(1)中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、スルホン酸基またはベンジル

オキシ基であり、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、または炭素数1~4のアルコキシ基であり、 R^3 は、下記式(2)で表される。)式(2) (一般式(2)中、 R^4 は水素原子またはメチル基である。また、 R^5 は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキレン基である。)

明 細 書

発明の名称： 安定な眼内レンズ用重合性紫外線吸収色素

技術分野

[0001] 本発明は、眼内レンズを着色するための色素に関し、特に紫外線及び青色領域光吸収能を有する重合性の色素に関する。

背景技術

[0002] 白内障は水晶体に混濁及び色素の形成と沈着が生じることにより、視界全体に霧がかかったような状態になる疾病である。その治療方法として、白濁した水晶体を除去し、眼内レンズ（IOL：Intraocular Lens）を水晶体嚢中に挿入・設置する手術が一般的に行われている。治療に用いられる眼内レンズ用材料の多くはアクリル系またはシリコン系ポリマーであり、特にポリメチルメタクリレート（PMMA）等が従前より使用されてきた。

ところが、本来の水晶体は紫外線を透過させない性質を有するのに対し、従前の眼内レンズ用ポリマーは紫外線を透過するため、網膜を損傷する危険性がある。

また、本来の水晶体は若干黄色味を帯びており、青色領域の光の一部を透過抑制する性質を有する。しかし従前の眼内レンズ用透明ポリマーはこの青色領域光をほぼ完全に透過させるため、眼内レンズ挿入術後に患者がまぶしさを訴える例が多かった。また、短波長で高エネルギーの青色領域光が眼内に到達すると黄斑変性症等の網膜由来の疾患を引き起こす危険性もあった。

そこで、眼内レンズ用材料には紫外線吸収能や黄色系色素による着色が求められるようになり、近年は安全性の観点から多くの眼内レンズ用ポリマーには紫外線吸収剤モノマーや黄色系色素モノマーが共重合されている。これまでにそのようなモノマー化合物が種々開発されており（特許文献1～4）、一分子内にアゾ基等の発色団とベンゾフェノン骨格等の紫外線吸収部とを有する、他の眼内レンズ材料用モノマーとの共重合可能なモノマー化合物も開発されている（特許文献5、6）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特許第2685980号公報
特許文献2：特開平10-251537号公報
特許文献3：特公平7-28911号公報
特許文献4：特許第2604799号公報
特許文献5：特開平2-232056号公報
特許文献6：特開2006-291006号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 特許文献5、6に記載の重合性紫外線吸収色素モノマーは、pH変化に対する安定性、とりわけアルカリ性条件下での安定性に乏しく、重合体から色素部位（発色団及び紫外線吸収部）が脱離しやすいという問題点がある。特に、眼内埋植期間が長期にわたる眼内レンズ素材の場合、色素部位の脱離の危険性はさらに増大する。

そこで、本発明は、アルカリ条件下でも安定な重合性紫外線吸収色素モノマーを得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

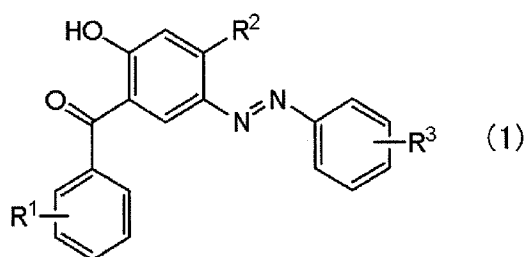
- [0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、pH変化に対する安定性の問題がモノマー中の色素部位と重合性基との間にエステル結合が存在することに起因することを見出した。そして、下記一般式（1）で表される重合性紫外線吸収色素モノマー化合物が上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

本発明の一つの態様は、下記一般式（1）で表される化合物である（以降、本発明の色素化合物ともいう）。

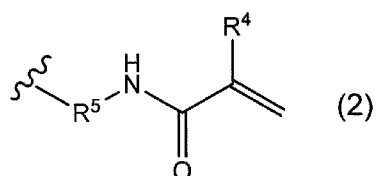
- [0006]

[化1]



(一般式(1)中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、スルホン酸基またはベンジルオキシ基であり、好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基である。 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、または炭素数1～4のアルコキシ基であり、好ましくは水素原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、またはエトキシ基である。 R^3 は、下記式(2)で表される。)

[0007] [化2]



(一般式(2)中、 R^4 は水素原子またはメチル基である。また、 R^5 は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキレン基であり、好ましくは置換基を有さない炭素数1～4のアルキレン基である。)

[0008] また、本発明の別の態様は、前記本発明の色素化合物と他の重合性モノマー一種又は二種以上とを共重合してなるポリマーである(以降、本発明のポリマーともいう)。

[0009] さらに、本発明の別の態様は、前記本発明のポリマーを成形してなる眼内レンズである(以降、本発明の眼内レンズともいう)。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、アルカリ条件下でも安定な重合性紫外線吸収色素モノマ

ーが提供される。一般式（１）で表される化合物は、その分子内に、紫外線吸収性能を有するベンゾフェノン骨格、青色領域光吸収性能を有するアゾベンゼン骨格および重合性基を有するので、他の重合性モノマーと共重合してポリマーを得ることができ、該ポリマーは眼内レンズ用の材料として有用である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１３で得られたポリマーシートの紫外可視吸収スペクトルを表すチャートである。

[図2]実施例１４で得られたポリマーシートの紫外可視吸収スペクトルを表すチャートである。

[図3]ポリマーをアルカリ処理した後のろ液の紫外可視吸収スペクトルを表すチャートである。

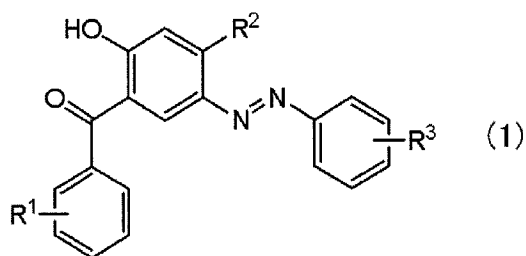
発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0013] ＜１＞本発明の色素化合物

本発明の色素化合物は、下記一般式（１）で表される。

[0014] [化3]



[0015] 一般式（１）中、R¹は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、スルホン酸基またはベンジルオキシ基である。これらのうち、製造における反応効率の観点から、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましい。

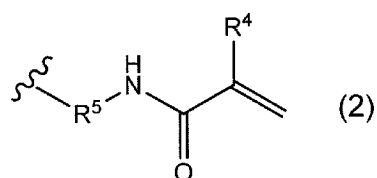
一般式（１）中、R²は水素原子、ヒドロキシ基、または炭素数１～４のア

ルコキシ基である。これらのうち、製造における反応効率の観点から、水素原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、またはエトキシ基が好ましく、光線吸収特性の観点からヒドロキシ基が特に好ましい。

一般式（１）に示されるように、本発明の色素化合物はベンゾフェノン骨格及びアゾベンゼン骨格を有し、これらが色素部位である。

一般式（１）中、 R^3 は、下記式（２）で表される。

[0016] [化4]



[0017] 一般式（２）中、 R^4 は水素原子またはメチル基である。

一般式（２）中、 R^5 は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数１～４のアルキレン基であり、好ましくは置換基を有さない炭素数１～４のアルキレン基である。炭素数１～４のアルキレン基とは、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、又はブチレン基を意味する。かかるアルキレン基は置換基を有さなくても有していてもよく、置換基を有する場合はアルキレン基の炭素に炭素数１～２のアルキル基、ハロゲン基、カルボキシ基、カルボキシ炭素数１～２のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数１～２のヒドロキシアルキル基、アミノ基、炭素数１～２のアミノアルキル基等の置換基が結合している態様が挙げられる。

このように、置換基 R^3 は重合性基である（メタ）アクリロイルアミノ基にスペーサーが結合した基であり、本発明の色素化合物において共重合に関与する部位である。一般式（２）で表される構造であることにより、本発明の色素化合物は他の重合性モノマーとの反応効率が高いという性質を有する。

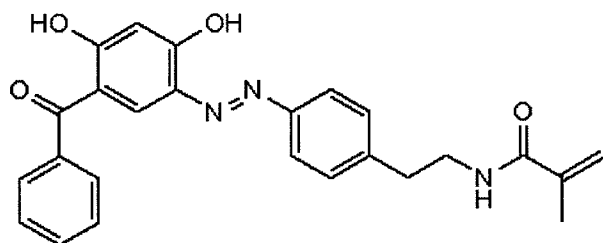
なお、（メタ）アクリロイルとはアクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

また、一般式（１）において置換基 R^3 はアゾフェニル基の３位又は４位に

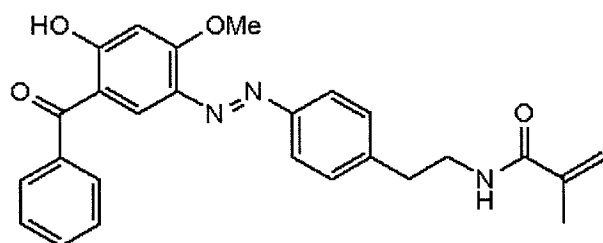
結合していることが好ましい。

[0018] 一般式（１）で表される本発明の色素化合物は、特に限定されないが、例えば以下の構造を有するものが好ましく挙げられる。

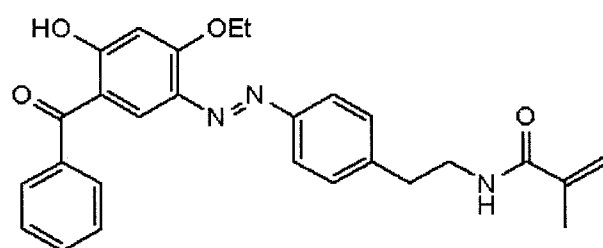
[0019] [化5]



[0020] [化6]

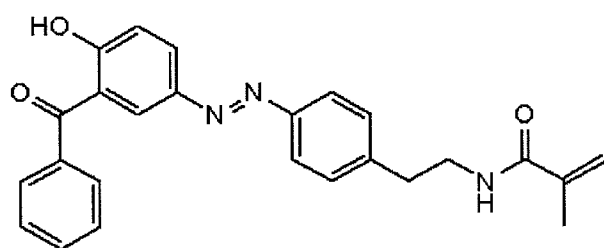


[0021] [化7]

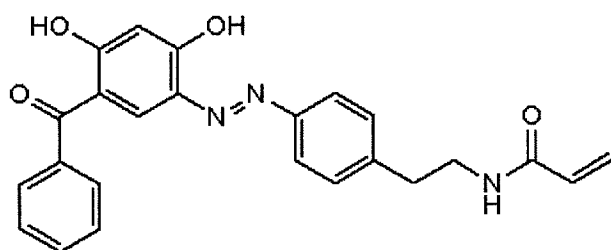


[0022]

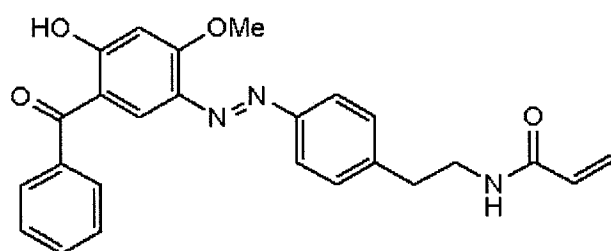
[化8]



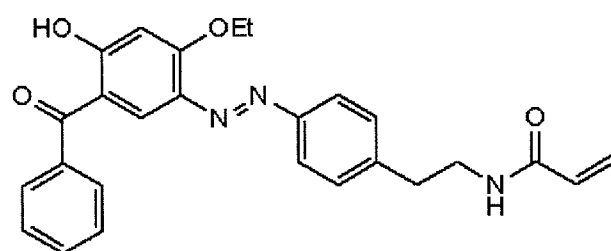
[0023] [化9]



[0024] [化10]

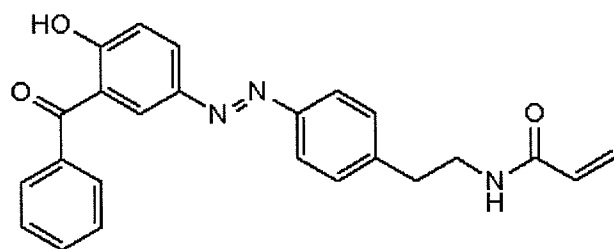


[0025] [化11]

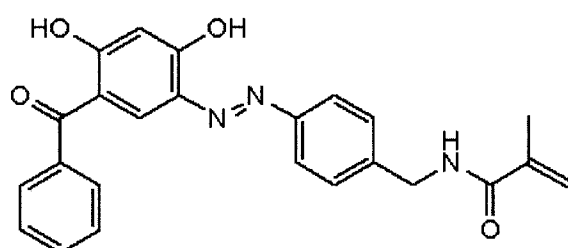


[0026]

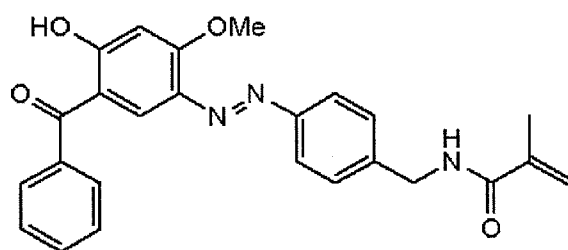
[化12]



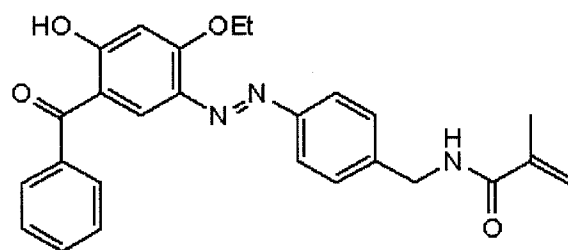
[0027] [化13]



[0028] [化14]

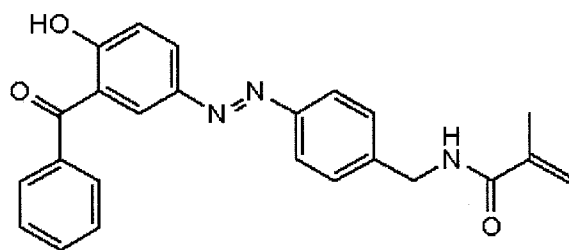


[0029] [化15]

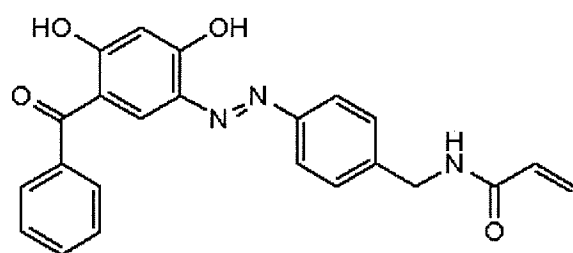


[0030]

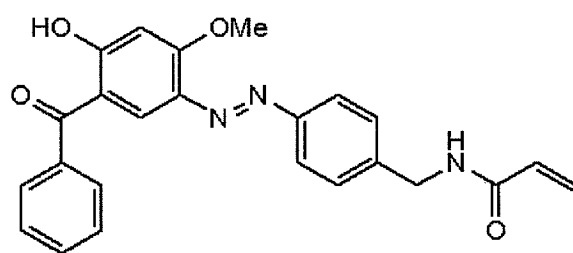
[化16]



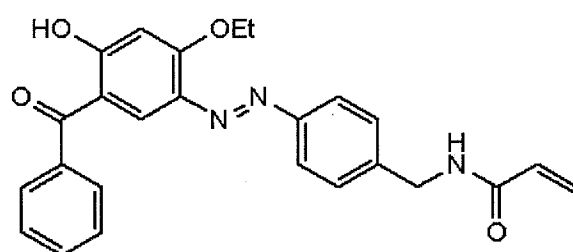
[0031] [化17]



[0032] [化18]

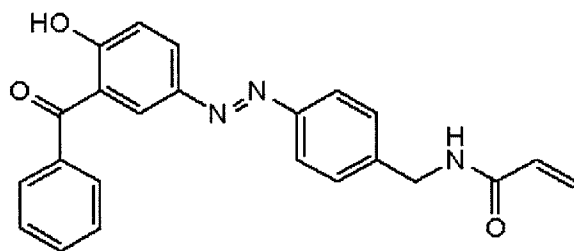


[0033] [化19]



[0034]

[化20]



[0035] 本発明の色素化合物は、一分子内に、紫外線吸収性能を有するベンゾフェノン骨格（紫外線吸収部）と青色領域光吸収性能を有するアゾベンゼン骨格（発色団）とを有する。これら色素部位の存在により本発明の色素化合物は、紫外領域（波長380nm以下）及び青色領域（波長380～500nm）の透過を抑制する性能（光線吸収特性）を有する。本発明の色素化合物は、従来の色素化合物（例えば、特許文献6に記載の2,4ジヒドロキシ-5-（4-（2-（N-2-メタクリロイルオキシエチル）カルバモイルオキシ）エチルフェニルアゾ）ベンゾフェノン（BMAC））に比して、より光線吸収特性に優れる。具体的には、紫外可視吸収スペクトルを測定するとチャートの立ち上がりが420～500nm辺りにシャープに現れ、紫外・青色領域における光線透過抑制能に優れる。

また本発明の色素化合物は、一分子中に紫外線吸収部及び発色団（ひとまとめに色素部位ともいう）が存在するため、発色団が紫外線によりダメージを受けて色素が経時退色してしまうということが生じにくい。

そして、本発明の色素化合物において重合性基と色素部位とはアミド結合でつながっている。かかる結合はアルカリ条件下でも安定であるため、後述する本発明のポリマーから色素部位が脱離することがない。その結果、従来のエステル結合を有する色素化合物やそれを用いた共重合体では乏しかった、アルカリ条件下での安定性が実現される。

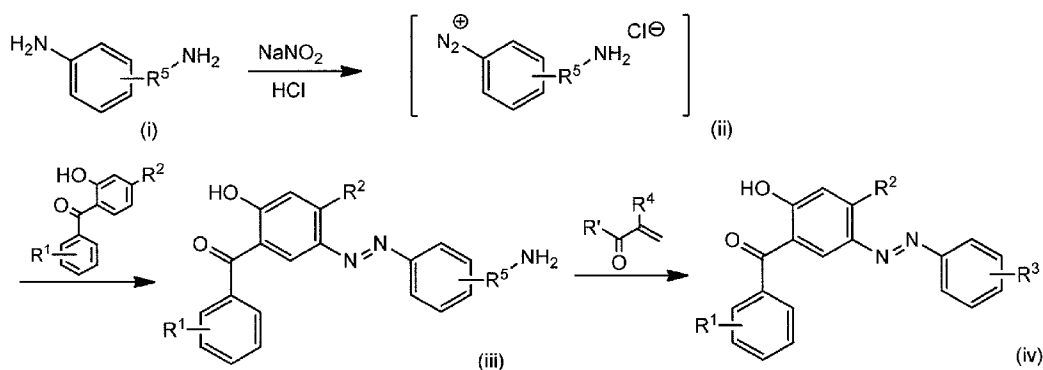
[0036] 本発明の色素化合物を製造する方法は特に制限されないが、例えば、下記の合成方法1～3によって製造することができる。

[0037] （合成方法1）

アミノアリール化合物をジアゾ化してジアゾニウム塩を得るジアゾ化工程、得られたジアゾニウム塩とベンゾフェノン化合物とをジアゾカップリングさせジアゾ化合物を得るジアゾカップリング工程、及び得られたジアゾ化合物にアクリル酸化合物又はメタクリル酸化合物等をアミド化反応により反応させて重合性基を導入するアミド化工程を含む。

合成方法 1 の概略を以下の反応式に示す。なお、式中、R は保護基を表し、R' はヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、R¹～R⁵は前述と同様の置換基を表す。

[0038] [化21]



[0039] (合成方法 2)

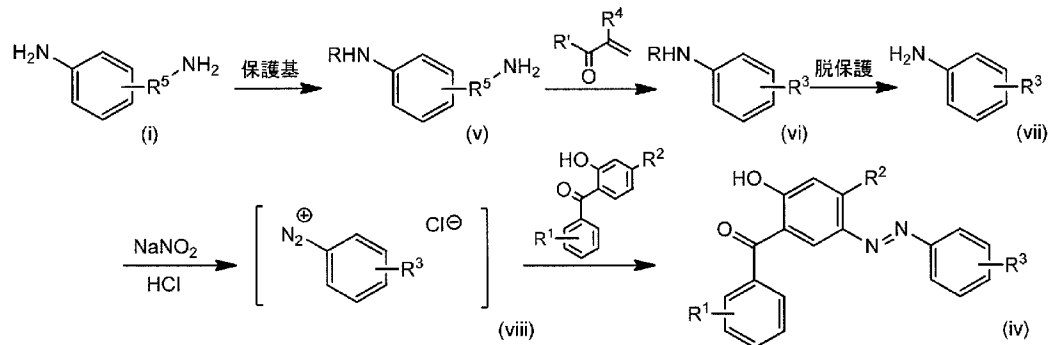
アミノアリール化合物にアクリル酸化合物又はメタクリル酸化合物等をアミド化反応により反応させて重合性基を導入するアミド化工程、得られた重合性アミノアリール化合物をジアゾ化してジアゾニウム塩を得るジアゾ化工程、及び得られたジアゾニウム塩をベンゾフェノン化合物とジアゾカップリングして本発明の色素化合物を得るジアゾカップリング工程を含む。

合成方法 2 の概略を以下の反応式に示す。なお、式中、R は保護基を表し、R' はヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、R¹～R⁵は前述と同様の置換基を表す。

なお、アミノアリール化合物に重合性基を導入するアミド化工程では、芳香族基に結合するアミノ基を保護基で保護するか、予め保護基が導入された化合物を使用し、ジアゾ化工程の前に酸処理等で保護基を外すことが好まし

い。

[0040] [化22]

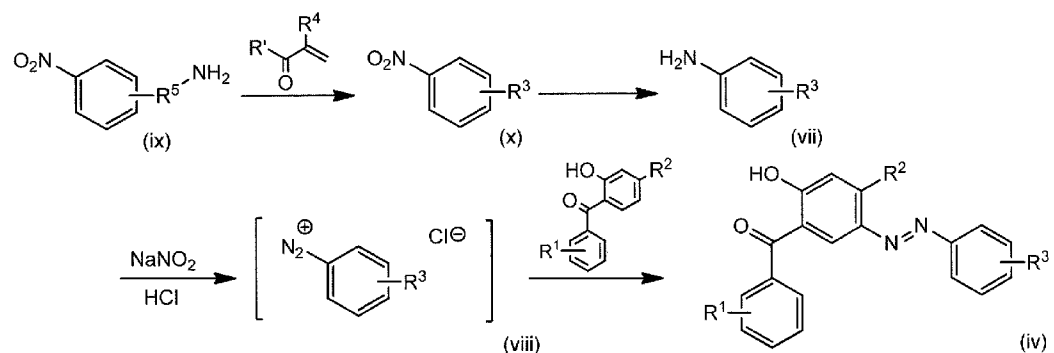


[0041] (合成方法 3)

アミノアリール化合物に代えてニトロアリール化合物を出発物質として使用し、これにアクリル酸化合物又はメタクリル酸化合物等をアミド化反応により反応させて重合性基を導入するアミド化工程、得られた重合性ニトロアリール化合物のニトロ基をアミノ基に還元する還元工程、得られた重合性アミノアリール化合物をジアゾ化してジアゾニウム塩を得るジアゾ化工程、及び得られたジアゾニウム塩をベンゾフェノン化合物とジアゾカップリングして本発明の色素化合物を得るジアゾカップリング工程を含む。

合成方法 3 の概略を以下の反応式に示す。なお、式中、 R' はヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は前述と同様の置換基を表す。

[0042] [化23]



[0043] その他に、本発明の色素化合物は、アミノアリール化合物の脂肪族アミンに保護基を導入する保護工程、脂肪族アミンが保護されたアミノアリール化

合物をジアゾ化してジアゾニウム塩を得るジアゾ化工程、得られたジアゾニウム塩とベンゾフェノン化合物とをジアゾカップリングさせジアゾ化合物を得るジアゾカップリング工程、酸処理等で脂肪族アミンの保護基を外す脱保護工程、及び得られたジアゾ化合物にアクリル酸化合物又はメタクリル酸化合物等をアミド化反応により反応させて重合性基を導入するアミド化工程を含む合成方法等によっても製造することができる。

[0044] なお、上述した各合成方法におけるジアゾ化工程は、公知の方法で行うことができる。

ジアゾ化剤としては、亜硝酸ナトリウム又は亜硝酸ナトリウム水溶液、亜硝酸カリウム又は亜硝酸カリウム水溶液、亜硝酸イソアミル、及び／又はニトロシル硫酸（硫酸溶液）等を用いることができる。ジアゾ化剤の使用量は特に制限はないが、重合性基含有アミノアリール化合物 1 モルあたり 1.00～1.20 モルであることが好ましく、1.02～1.10 モルであることがより好ましい。またジアゾ化工程での反応温度は、 -78°C ～ 50°C の範囲であり、 -20°C ～ 20°C の範囲であることが好ましく、 -20°C ～ 10°C の範囲であることがより好ましい。またジアゾ化工程は中性～酸性の条件で行うことが好ましく、反応溶媒に適宜塩酸等の酸を添加することができる。

[0045] また、前記合成方法 2 及び 3 におけるジアゾカップリング工程では、触媒として弱塩基を使用し、弱塩基条件下で行うことが好ましい。これは、一般的にジアゾカップリング反応で用いられる水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強塩基では、重合性アミノアリール化合物のジアゾニウム塩に含まれるアミド構造が分解又は脱離してしまい、目的物の収率が低下するところ、弱塩基を用いれば分解を顕著に抑制することができ、かつ十分な反応性を確保することができ、結果として反応収率を飛躍的に高くすることができるからである。さらに、ジアゾニウム塩に含まれるビニル基も、前述のような強塩基存在下においては重合することが知られており、収率の著しい低下の原因となるが、強塩基に代えて弱塩基を用いればこれも抑制することができる。

からである。

ここで用いられる弱塩基は、強アルカリと弱酸とからなる塩でかつその水溶液が 1 a t m、0℃～25℃でアミド結合を加水分解せず、ビニル基の重合反応を惹起しないものであれば特に制限されず、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム又は酢酸カリウム等の弱塩基を用いることが好ましい。弱塩基の使用量はナトリウム当量換算でジアゾニウム塩 1 モルあたり 4.0～10.0 モルであることが好ましく、6.0～8.0 モルであることがより好ましい。また、ジアゾカップリング工程における反応温度は -10℃～10℃の範囲であり、-5℃～5℃の範囲であることがより好ましい。

[0046] ジアゾカップリング工程における反応溶媒としては、有機溶媒（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ピリジン、 α -ピコリン、2，6-ルチジン等ピリジン系溶媒等）単独又は複数の種類の混合系として、あるいは更に有機溶媒と水との混合系及び水単独系を用いることができるが、このなかではアルコール系溶媒が好ましく、またこれらに水を混合して用いることも好ましい。さらに、反応によってはアルコール系溶媒、水に加えてアミド系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒を添加して用いても良い。

[0047] なお、ここでアミノアリール化合物とは、上記反応式中の (i) 又は (v) で表されるものであり、ニトロアリール化合物とは同 (ix) で表されるものである。また、重合性アミノアリール化合物とは、上記反応式中の (vi) 又は (vii) で現れるものであり、重合性ニトロアリール化合物とは同 (x) で表されるものである。

[0048] 前記重合性アミノアリール化合物又は重合性ニトロアリール化合物は、アミノ置換芳香族アミン又はニトロ置換芳香族アミンと（メタ）アクリル酸とのアミド化反応、アミノ置換芳香族アルキルアミン又はニトロ置換芳香族アルキルアミンと（メタ）アクリル酸とのアミド化反応、アミノ置換芳香族アミン又はニトロ置換芳香族アミンと（メタ）アクリル酸クロライドとのアミド化反応、アミノ置換芳香族アルキルアミン又はニトロ置換芳香族アルキルアミンと（メタ）アクリル酸クロライドとのアミド化反応等によって得ることができる。

前記アミノ置換芳香族化合物は、そのアミノ基が *t*-ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、*p*-トルエンスルホニル基、2-ニトロベンゼンスルホニル基等の保護基で置換されているものを使用することができる。

[0049] 前記重合性アミノアリール化合物としては、N-（4-アミノフェニル）（メタ）アクリルアミド、N-〔（4-アミノフェニル）メチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（4-アミノフェニル）エチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔3-（4-アミノフェニル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔4-（4-アミノフェニル）ブチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔（3-アミノフェニル）メチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3-アミノフェニル）エチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔3-（3-アミノフェニル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔4-（3-アミノフェニル）ブチル〕（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

また、前記重合性ニトロアリール化合物としては、N-（4-ニトロフェニル）（メタ）アクリルアミド、N-〔（4-ニトロフェニル）メチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（4-ニトロフェニル）エチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔3-（4-ニトロフェニル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔4-（4-ニトロフェニル）ブチル〕（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

リルアミド、N－〔（３－ニトロフェニル）メチル〕（メタ）アクリルアミド、N－〔２－（３－ニトロフェニル）エチル〕（メタ）アクリルアミド、N－〔３－（３－ニトロフェニル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N－〔４－（３－ニトロフェニル）ブチル〕（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0050] 本発明の色素化合物の製造方法としては、前記合成方法２又は合成方法３のようにジアゾカップリング工程の前にアミド化工程を行う合成方法が好ましい。なぜなら、前記合成方法１のジアゾ化工程では脂肪族アミンのジアゾ化により反応性の高い副生物の生成が懸念されるところ、前記合成方法２又は合成方法３によれば、予め重合性基をアミド化反応等で導入してからジアゾ化工程を行うため、そのような副生物の生成を回避できるからである。その結果、合成方法２又は合成方法３によれば反応効率が良く、高い収率で本発明の色素化合物を得ることができる。

また、合成方法３で出発物質として使用するニトロアリール化合物は、アミノアリール化合物より安価である。さらに、アミド化反応では通常、重合性基を導入する際に、アミノ基に対して二分子の重合性基が導入された副生物が生成するが、ニトロアリール化合物をアミド化した場合に生じるこの副生物の除去は、例えばアミノアリール化合物をアミド化した場合よりも容易である。よって、このような経済性や操作の簡便性の観点も考慮すると、本発明の色素化合物の製造方法としては、出発物質としてニトロアリール化合物を使用する合成方法３が特に好ましい。

本発明の色素化合物は合成方法２又は合成方法３で製造することにより工業的生産が可能となり、有用な色素又は重合性紫外線吸収色素モノマーとして使用されうる。

[0051] <２>本発明のポリマー

本発明の色素化合物は、他の共重合モノマー一種又は二種以上と共重合させ、ポリマーにすることができる。

本発明の色素化合物は、発色団と重合性基が立体的に離れているので、重

合を阻害することがない。そのため他の共重合モノマーとの反応性のよい共重合モノマーとして使用することができる。

前記他の共重合モノマーとしては、通常用いられるものであれば特に制限されないが、例えば以下のものが挙げられる。

[0052] メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、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、ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、*tert*-ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート等の直鎖状、分岐鎖状及び環状のアルキル（メタ）アクリレート類；

ペンタメチルジシロキサニルメチル（メタ）アクリレート、ペンタメチルジシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ（メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ）ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、モノ（メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ）ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキサニルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレ

ート、トリメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、ペンタメチルジシロキサニルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキサニルメチル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート等のシリコン含有（メタ）アクリレート類；

トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、テトラフルオロ-*tert*-ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロ-*tert*-ヘキシル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、2, 3, 4, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ペンチル（メタ）アクリレート、ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシオクタフルオロ-6-トリフルオロメチルヘプチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシドデカフルオロ-8-トリフルオロメチルノニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシヘキサデカフルオロ-10-トリフルオロメチルウンデシル（メタ）アクリレート等のフッ素含有（メタ）アクリレート類；

スチレン、ペンタフルオロスチレン、メチルスチレン、トリメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、（ペンタメチル-3, 3-ビス（トリメチルシロキシ）トリシロキサニル）スチレン、（ヘキサメチル-3-トリメチルシロキシトリシロキサニル）スチレン、ジメチルアミノスチレン等のスチレン誘導体類；

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ

(メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等のヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレート類；

(メタ) アクリル酸；

N-ビニルピロリドン、 α -メチレン-N-メチルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-(メタ) アクリロイルピロリドン等のビニルラクタム類；

(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル-N-アミノエチル (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド類；

アミノエチル (メタ) アクリレート、N-メチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノアルキル (メタ) アクリレート類；

メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート等のアルコキシ基含有 (メタ) アクリレート類；

ベンジル (メタ) アクリレート等の芳香環含有 (メタ) アクリレート類；

イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等のアルキル基、フッ素含有アルキル基、シロキサニルアルキル基で置換されていても良いアルキルエステル類；

グリシジル (メタ) アクリレート；

テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート；

4-ビニルピリジン；

ビニルイミダゾール、N-ビニルピペリドン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルサクシンイミド等のヘテロ環式N-ビニルモノマー；

N-(メタ) アクリロイルピペリジン；

N-(メタ) アクリロイルモルホリン。

なお、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を意味し、これは(メタ)アクリル酸誘導体についても同様である。

また、上記の共重合モノマーを一種又は二種以上選択して重合してマクロモノマーとし、それをポリマー製造用の共重合モノマーの1つとして用いることもできる。

[0053] 本発明のポリマーは、本発明の色素化合物と他の共重合モノマー一種又は二種以上とを、任意の分量で配合して、均一に混合した後、共重合させることで得ることができる。

本発明のポリマーの共重合の際に、本発明の色素化合物を配合する割合は、ポリマーの用途、例えば眼内レンズであればその厚みにも影響されるが、全ての共重合モノマー混合物100重量部に対して、0.001～5重量部であることが好ましく、0.005～2重量部であることがより好ましく、0.01～0.06重量部であることがさらに好ましい。0.001重量部未満ではポリマーの発色が悪くなるおそれがある。また、5重量部を超えると、ポリマーの着色が濃くなりすぎて透明性が低下したり、ポリマーの物性（たとえば、強度等）が低下したり、本発明の色素化合物がポリマーから溶出しやすくなったりするおそれがある。

[0054] 本発明のポリマーは、当該技術分野において通常行なわれている方法によって合成することができる。例えば、本発明の色素化合物と他の共重合モノマー一種又は二種以上とを均一に混合し、及び必要に応じて重合開始剤を添加して、室温～約130℃の温度範囲で徐々に加熱したり、あるいはマイクロ波、紫外線、放射線（ガンマ線）等の電磁波を照射したりすることにより重合することができる。なお、重合は、ラジカル重合、塊状重合または溶媒重合等の当業者にとって広く一般的に使用されている種々の方法を採用することができ、また加熱重合させる場合は、温度を段階的に昇温させてもよい。

上記重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス

ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル等のラジカル重合開始剤が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を使用することができる。その使用量は、全ての共重合モノマー混合物100重量部に対して、約0.01~1重量部の範囲で使用することが好ましい。また、光線等を利用して重合する場合には、光重合開始剤や増感剤をさらに添加することが好ましい。

[0055] 本発明のポリマーを合成する際には、公知の重合性紫外線吸収剤（主に紫外線部分を吸収するもの）や重合性色素（紫外線吸収性能のない主に青色領域の光を吸収するもの）、あるいは重合性紫外線吸収性色素を併用することもできる。これらの重合性紫外線吸収剤や重合性色素や重合性紫外線吸収性色素の併用により、最終的に得られるポリマーの紫外線吸収性能と青色領域光吸収性能のバランスを微調整することが可能となる。特に、後述のように本発明のポリマーを眼内レンズ用材料に供する場合、眼内レンズの色調を調整したり、紫外線吸収能を十分に付与したりするためにこのような併用は有用である。

添加量としては、全ての共重合モノマー混合物100重量部に対して好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上となるように調整し、また十分な重合速度や重合度を確保するために全ての共重合モノマー100重量部に対して好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下となるように調整する。

[0056] 上記目的のため併用し得る重合性紫外線吸収剤としては、例えば特開2003-253248号公報に開示のベンゾフェノン系重合性紫外線吸収剤や特許第2685980号公報に開示のベンゾトリアゾール系重合性紫外線吸収剤を使用することができる。具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-5-tert-ブチルベンゾフェノン、2-ヒドロキ

シー４－（メタ）アクリロイルオキシ－２’，４’－ジクロロベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－（２’－ヒドロキシ－３’－（メタ）アクリロイルオキシプロポキシ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系重合性紫外線吸収剤；２－（２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル）－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシプロピルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシプロピル－３’－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－（２”－メタクリロイルオキシエトキシ）－３’－ｔ－ブチルフェニル）－５－メチル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系重合性紫外線吸収剤；２－ヒドロキシ－４－メタクリロイルオキシメチル安息香酸フェニル等のサリチル酸誘導体系重合性紫外線吸収剤；２－シアノ－３－フェニル－３－（３’－（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロペニル酸メチルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

[0057] また上記のような目的のため併用し得る重合性色素としては、例えば特開１０－２５１５３７号公報に開示のアゾ系、アントラキノン系、ニトロ系、フタロシアニン系の重合性色素を使用することができる。これらは単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

重合性アゾ系色素の具体例としては、例えば、１－フェニルアゾ－４－（メタ）アクリロイルオキシナフタレン、１－フェニルアゾ－２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイルオキシナフタレン、１－ナフチルアゾ－２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイルオキシナフタレン、１－（ α －アントリルアゾ）－２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイルオキシナフタレン、１－（（４’－（フェニルアゾ）－フェニル）アゾ）－２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイルオキシナフタレン、１－（２’，４’－キシリルアゾ）－２－（メタ）アクリロイルオキシナフタレン、１－（ α －トリルアゾ）

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

イソプロペニル-1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4-(p-フェニルアゾアニリノ)-6-イソプロペニル-1, 3, 5-トリアジン、4-フェニルアゾ-7-(メタ)アクリロイルアミド-1-ナフトール等が挙げられる。

[0058] 重合性アントラキノ系色素の具体例としては、例えば、1, 5-ビス(メタ)アクリロイルアミノ-9, 10-アントラキノ、1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、4-アミノ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、5-アミノ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、8-アミノ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、4-ニトロ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、4-ヒドロキシ-1-(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1-(3'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1-(2'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1-(4'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1-(3'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1-(2'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1, 4-ビス(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1, 4-ビス(4'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1, 5'-ビス(4'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1, 5-ビス(4'-イソプロペニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1-メチルアミノ-4-(3'-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノ、1-メチルアミノ-4-(4'-ビニルベンゾイルオキシエチルアミノ)-9, 10-アントラキノ、1-アミノ-4-(3'-ビニルフェニルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1-アミノ-4-(4'-ビニルフェニルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1-アミノ-4-(2'-ビニルベンジルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1-

アミノ-4-(3'-(メタ)アクリロイルアミノフェニルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1-アミノ-4-(3'-(メタ)アクリロイルアミノベンジルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1-(β -エトキシカルボニルアリルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1-(β -カルボキシアリルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1, 5-ジ-(β -カルボキシアリルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、1-(β -イソプロポキシカルボニルアリルアミノ)-5-ベンゾイルアミド-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、2-(3'-(メタ)アクリロイルアミド-アニリノ)-4-(3'-(3''-スルホ-4''-アミノアントラキノ-1''-イル)-アミノ-アニリノ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン、2-(3'-(メタ)アクリロイルアミド-アニリノ)-4-(3'-(3''-スルホ-4''-アミノアントラキノ-1''-イル)-アミノ-アニリノ)-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス-(4''-メトキシアントラキノ-1''-イル)-アミノ-6-(3'-ビニルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-ビニルフェノキシ)-4-(4'-(3''-スルホ-4''-アミノアントラキノ-1''-イル)-アミノ)-アニリノ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

[0059] 重合性ニトロ系色素の具体例としては、例えば、*o*-ニトロアニリノメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

重合性フタロシアニン系色素の具体例としては、例えば(メタ)アクリロイル化テトラアミノ銅フタロシアニン、(メタ)アクリロイル化(ドデカノイル化テトラアミノ銅フタロシアニン)等が挙げられる。

[0060] 上記のような目的のため併用し得る重合性紫外線吸収性色素の具体例としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシー-3-(*p*-スチレノアゾ)ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシー-5-(*p*-スチレノアゾ)ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシー-3-(*p*-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシー-5-(*p*-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロ

キシ-3-(p-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾ
フェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(メタ)アクリロイルオキシ
エチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-
(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,
4-ジヒドロキシ-5-(p-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニ
ルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アク
リロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキ
シ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフ
ェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシエ
チルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(
メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-
ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルア
ゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロ
イルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ
-3-(p-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェ
ニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N,N-
ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェ
ノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイル
オキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキ
シ-5-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルエチルアミノ)フェニル
アゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N-エチルー
N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェ
ノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N-エチルーN-(メタ)アク
リロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジ
ヒドロキシ-3-(o-(N-エチルーN-(メタ)アクリロイルオキシエ
チルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-
(o-(N-エチルーN-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェ
ニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N-エチ

ルーN－（メタ）アクリロイルアミノ）フェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4－ジヒドロキシ－5－（p－（N－エチルーN－（メタ）アクリロイルアミノ）フェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4－ジヒドロキシ－3－（o－（N－エチルーN－（メタ）アクリロイルアミノ）フェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4－ジヒドロキシ－5－（o－（N－エチルーN－（メタ）アクリロイルアミノ）フェニルアゾ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系重合性紫外線吸収色素や、2－ヒドロキシ－4－（p－スチレノアゾ）安息香酸フェニル等の安息香酸系重合性紫外線吸収色素等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0061] また、本発明のポリマーの共重合の際に架橋剤を配合したり、共重合モノマーとして分子内に2個以上の重合性基を有するマクロモノマーを用いたりすることにより、得られるポリマー内に三次元架橋構造を形成することができる。これにより、ポリマーの機械的強度や硬度を向上させたり、ポリマーからモノマー（本発明の色素化合物を含む）の溶出を抑制したりすることができる。また、本発明のポリマーを後述のように眼内レンズ用材料に供する場合に、均一で透明で歪みのない光学性に優れた眼内レンズを得ることができたり、眼内レンズに耐久性（耐薬品性、耐熱性、耐溶媒性）を付与したりすることもできる。

架橋剤やマクロモノマーを配合する場合、その配合割合は全ての共重合モノマー混合物100重量部あたり、0.01～10重量部の割合の範囲内で使用することが好ましい。0.01重量部未満ではその効果が得られにくく、また10重量部を超えると得られるポリマーが脆くなる傾向がある。

また、上記のようなマクロモノマーとしては、例えば、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジアリルフマレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（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、メタクリロイルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アジピン酸ジアリル、トリアリルジイソシアネート、 α -メチレン-N-ビニルピロリドン、4-ビニルベンジル（メタ）アクリレート、3-ビニルベンジル（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、1, 4-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 3-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 2-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 3-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 2-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシイソプロピル）ベンゼン等が挙げられる。

[0062] また、適当な共重合モノマーを選択して、本発明のポリマーに種々の機能性を付与することもできる。

本発明のポリマーに酸素透過性を付与する場合は、共重合モノマーとしてシリコン含有（メタ）アクリレート類、シリコン含有スチレン誘導体類等のシリコン含有モノマーやフッ素含有アルキル（メタ）アクリレート類等を選択すればよい。

ポリマーの強度を高めたり硬度を調節したりする場合は、共重合モノマーとしてアルキル（メタ）アクリレート類やスチレンを含めたスチレン誘導体類または（メタ）アクリル酸等を選択すればよい。

共重合モノマーとしてフッ素含有アルキル（メタ）アクリレート類やフッ素含有スチレン誘導体類等のフッ素含有モノマーを選択すれば、後述のように本発明のポリマーを眼内レンズ用材料とする場合に抗脂質汚染機能が付与されたものとすることができる。

本発明のポリマーに親水性を付与する場合は、共重合モノマーとしてヒドロキシ（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリルアミド類、アミノアルキ

ル（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリレート、N-ビニルラクタム類等の親水性基を有するモノマーを選択すればよく、後述のように本発明のポリマーを眼内レンズ用材料とする場合に含水性の柔軟な眼内レンズを得ることができる。

共重合モノマーとして芳香族環を含有するモノマー、例えば、スチレン系モノマーや芳香族環含有（メタ）アクリレート類等を選択すれば、本発明のポリマーを高屈折率のレンズ用材料とすることができる。

上記のように本発明のポリマーに種々の機能性を付与するための共重合モノマーを選択して配合する場合は、全ての共重合モノマー混合物100重量部に対して好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上とし、また全ての共重合モノマー混合物100重量部に対して好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下となるように適宜調整する。

[0063] 前述のように本発明の色素化合物は、紫外領域（波長380nm以下）及び青色領域（波長380～500nm）の光線吸収特性を有するため、本発明のポリマーは紫外光を遮断し及び青色領域光の強度を減じることができる。具体的には500nm付近より光線透過率が減少し、400nm以下では光線透過率が0%となることが好ましい。さらに好ましくは、紫外可視吸収スペクトルを測定するとチャートの立ち上がりが420～500nm辺りにシャープに現れ、従来色素化合物（BMAC等）よりも紫外・青色領域における光線透過抑制能に優れる。さらには、400nm以下の波長光を透過させないために、他の紫外線吸収剤を使用することが好ましい。従って、後述のように眼内レンズ用材料とした場合に、眼に対する光線の悪影響を抑えることができる。

[0064] 本発明のポリマーにおいては、本発明の色素化合物は共重合によりポリマー鎖に直接結合するため、本発明のポリマーから本発明の色素化合物が溶出することがない。これは40℃のエタノールに本発明のポリマーを24時間浸漬した前後で光線透過率のスペクトルに変化が生じないことで確認することができる。

また、前述のように本発明の色素化合物において、重合性基と色素部位とをつなぐアミド結合はアルカリ条件下（例えばpH 12以上）でも安定であるため、本発明のポリマーから色素部位が脱離することがない。その結果、従来のエステル結合を有する色素化合物を用いた共重合体では乏しかった、アルカリ条件下での安定性が実現され、アルカリ処理後のポリマーにおいても高い光線吸収特性を維持する。これは、4 Nの水酸化ナトリウム水溶液に本発明のポリマーを室温下で4時間浸漬した後の、浸漬液における光線透過率が実質的に100%であることで確認することができる。

[0065] <3>本発明の眼内レンズ

本発明のポリマーは、眼内レンズ用材料とすることができる。

一般に色素化合物は、ポリマーに添加した場合にその硬度を上げてしまうところ、本発明の色素化合物は柔軟性に優れるため、本発明のポリマーを眼内レンズ用材料として用いて成形した本発明の眼内レンズは柔軟性を保持することが期待でき、施術時の取扱いが容易となる。

また、本発明のポリマーは、光や化学薬剤に優れた耐性を示し、堅牢性も高く、ポリマーから色素部位が溶出することもないため、安全性が高く、脱色や変色のない、優れた眼内レンズを得ることができる。

その他に、本発明のポリマーはメガネ、サングラス、コンタクトレンズ等の材料とすることもでき、また、塗料や建材等にも使用できる。

また、本発明のポリマーは、化学的に安定な色素部位を有しており、温度変化やpH変化が激しいことが予想される戸外や過酷な環境下でも劣化なく使用することができる。

[0066] 本発明のポリマーを眼内レンズ用材料とする場合は、公知の方法により成形することができる。例えば適当な型又は容器中で重合反応を行い、棒状、ブロック状、板状のポリマーを得た後、切削加工、研磨加工等の機械的加工により所望の形状に加工したり、あるいは所望の形状に対応した型の中で重合反応を行ってポリマー成形物を得た後、必要に応じて機械的に仕上げ加工を施したりする手法が挙げられる。

また、眼内レンズの支持部を、眼内レンズとは別に作製して後から取り付けでも良いし、眼内レンズと同時に（一体的に）成形しても差支えない。

[0067] 本発明のポリマーを成形して眼内レンズとする場合、レンズの表面を親水性化するために、必要に応じて表面改質処理を施してもよく、プラズマ処理または紫外線による処理が好ましく、コロナ放電処理、グロー放電処理または紫外線／オゾン処理がより好ましい。その際の処理装置及び処理方法としては、従来から知られている通常の装置及び方法を用いることができる。

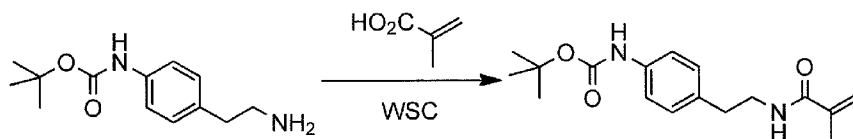
実施例

[0068] <重合性アミノアリール化合物の合成1>

本発明の色素化合物を合成するに際して用いた重合性アミノアリール化合物の合成例において、アミノアリール化合物を出発物質として用いた例を以下に示す。

[0069] [合成例1] N-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]メタクリルアミドの合成

[0070] [化24]



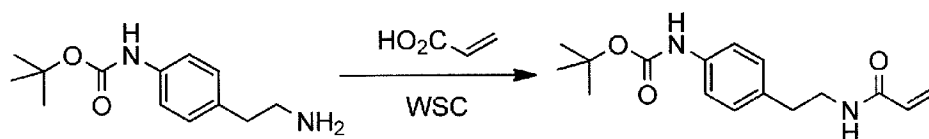
[0071] 2-[4-(tert-ブトキシカルボニル)フェニル]エチルアミン（3.54 g）とメタクリル酸（1.57 g）をクロロホルム（80 mL）に溶解し、氷冷下水溶性カルボジイミド（2.88 g）を加えた。混合物を4℃で1時間、次いで室温で一夜攪拌し、減圧濃縮をした。残査を5%硫酸水素カリウム、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して減圧濃縮し、得られた残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにてヘキサノー酢酸エチル（体積比、2：1）次いでヘキサノー酢酸エチル（体積比、1：1）を用いて溶出し、目的物を白色針状晶として得た。収量は2.92 gであった。得られた化合物について、¹H-NMR（

400 MHz、CDCl₃) のスペクトルデータを示す。

δ : 1.52 (s, 9H), 1.91 (s, 3H), 2.80 (t, 2H, $J=6.8$ Hz), 3.54 (q, 2H, $J=6.8$ Hz), 5.28 (t, 1H, $J=1.4$ Hz), 5.59 (s, 1H), 5.76 (br. s, 1H), 6.46 (br. s, 1H), 7.12 (d, 2H, $J=8.3$ Hz), 7.31 (d, 2H, $J=8.3$ Hz).

[0072] [合成例2] N-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]アクリルアミドの合成

[0073] [化25]



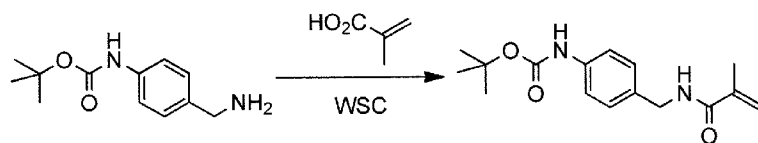
[0074] 2-[4-(tert-ブトキシカルボニル)フェニル]エチルアミン (2.36 g) とアクリル (0.84 g) を合成例1と同様に反応させ、目的物を白色針状晶として得た。収量は2.02 gであった。得られた化合物について、¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃) のスペクトルデータを示す。

δ : 1.52 (s, 9H), 2.80 (t, 2H, $J=6.8$ Hz), 3.57 (q, 2H, $J=6.8$ Hz), 5.51 (br. s, 1H), 5.62 (dd, 1H, $J=10.5$ Hz, 0.9 Hz), 6.01 (dd, 1H, $J=17.4$ Hz, 10.5 Hz), 6.26 (dd, 1H, $J=17.4$ Hz, 0.9 Hz), 6.45 (br. s, 1H), 7.12 (d, 2H, $J=8.2$ Hz), 7.30 (d, 2H, $J=8.2$ Hz).

[0075] [合成例3] N-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)ベンジル]メタクリルアミドの合成

[0076]

[化26]



[0077] 4- (tert-ブトキシカルボニルアミノ) ベンジルアミン (5.38 g) とメタクリル (1.89 g) を合成例1と同様に反応させ、目的物を白色針状晶として得た。収量は4.15 gであった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

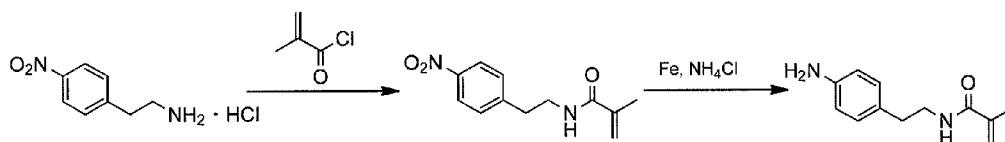
δ : 1.50 (s, 9H), 1.96 (s, 3H), 4.43 (d, 2H, $J=5.4\text{ Hz}$), 5.32 (t, 1H, $J=0.3\text{ Hz}$), 5.68 (s, 1H), 5.96 (br. s, 1H), 6.46 (br. s, 1H), 7.21 (d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$), 7.32 (d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$).

[0078] <重合性アミノアリアル化合物の合成2>

本発明の色素化合物を合成するに際して用いた重合性アミノアリアル化合物の合成例において、ニトロアリアル化合物を出発物質として用いた例を以下に示す。

[0079] [合成例4] N-[2-(4-アミノフェニル)エチル]メタクリルアミドの合成

[0080] [化27]



[0081] 2-(4-ニトロフェニル)エチルアミン塩酸塩 (1.72 g) と炭酸水素ナトリウム (5.00 g) を水 (25 mL) に溶かし、酢酸エチル (25 mL) を加え、氷浴中で攪拌を行った。そこに、メタクリロイルクロリド (1.79 g) を滴下した。10分間攪拌後、酢酸エチルで抽出を行い、水及

び飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥を行い、吸引ろ過で乾燥剤を除去した。ヘキサンと酢酸エチルの混和溶媒を用いて、再結晶を行った。N-[2-(4-ニトロフェニル)エチル]メタクリルアミドを黄白色の結晶として得た。収量は1.25 g (63%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

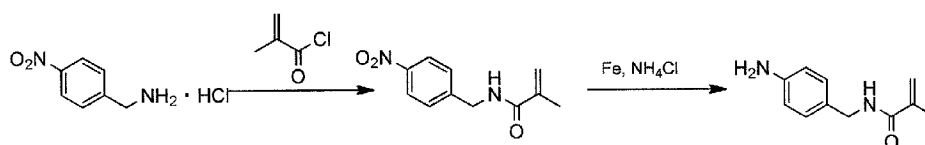
δ : 1.93 (s, 3H), 2.99 (t, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.60 (q, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 5.32 (t, 1H, $J=1.2\text{ Hz}$), 5.61 (s, 1H), 5.82 (br. s, 1H), 7.37 (d, 2H, $J=8.6\text{ Hz}$), 8.17 (d, 2H, $J=8.6\text{ Hz}$).

次いで、N-[2-(4-ニトロフェニル)エチル]メタクリルアミド (1.20 g) を、エタノール (15 mL) と水 (5 mL) に溶解させた。塩化アンモニウム (364 mg) と鉄粉 (933 mg) を加え80℃で4時間還流を行った。鉄粉をろ取し、ロータリーエバポレーターにて濃縮を行った。水および酢酸エチルを加え、抽出操作を行い、水及び飽和食塩水で洗浄を行った。硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ取後、濃縮操作を行い、目的物を淡赤色の油状物として得た。収量は1.01 g (97%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

δ : 1.91 (s, 3H), 2.74 (t, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.51 (q, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.61 (br. s, 2H), 5.27 (t, 1H, $J=1.4\text{ Hz}$), 5.59 (s, 1H), 5.76 (br. s, 1H), 6.64 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$), 6.98 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$).

[0082] [合成例5] N-(4-アミノベンジル)メタクリルアミドの合成

[0083] [化28]



[0084] 4-ニトロベンジルアミン塩酸塩 (1.51 g) と炭酸水素ナトリウム (4.13 g) を水 (25 mL) に溶かし、酢酸エチル (25 mL) を加え、氷浴中で攪拌を行った。そこに、メタクリロイルクロリド (1.26 g) を滴下した。10分間攪拌後、酢酸エチルで抽出を行い、水及び飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥を行い、吸引ろ過で乾燥剤を除去した。その後、ヘキサンと酢酸エチルの混和溶媒を用いて、再結晶を行った。N-(4-ニトロベンジル)メタクリルアミドを黄白色の結晶として得た。収量は1.05 g (60%) であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

δ : 2.01 (s, 3H), 4.61 (d, 2H, $J=6.0\text{ Hz}$), 5.41 (t, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$), 5.76 (t, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$), 6.29 (br. s, 1H), 7.45 (d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$), 8.17 (d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$).

次いで、N-(4-ニトロベンジル)メタクリルアミド (811 mg) を、エタノール (12 mL) と水 (4 mL) に溶解させた。塩化アンモニウム (183 mg) と鉄粉 (573 mg) を加え80℃で4時間還流を行った。鉄粉をろ取し、ロータリーエバポレーターにて濃縮を行った。水および酢酸エチルを加え、抽出操作を行い、水及び飽和食塩水で洗浄を行った。硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥剤をろ取後、濃縮操作を行い、目的物を淡赤色の油状物として得た。収量は580 mg (89%) であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

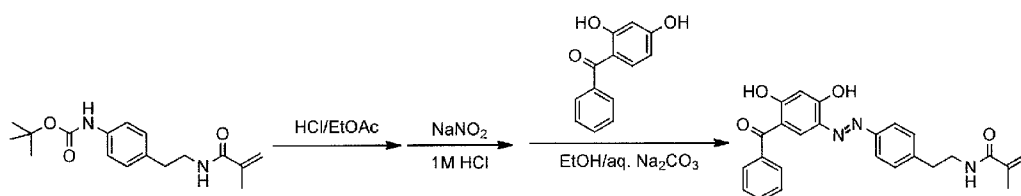
δ : 1.97 (t, 3H, $J=1.3\text{ Hz}$), 3.67 (br. s, 2H), 4.37 (d, 2H, $J=5.6\text{ Hz}$), 5.31 (t, 1H, $J=1.4\text{ Hz}$), 5.68 (br. t, 1H), 5.92 (br. s, 1H), 6.65 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.09 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$).

[0085] <重合性紫外線吸収色素の合成>

上記のように合成した重合性アミノアリール化合物を用い、本発明の重合性紫外線吸収色素を合成した。以下、実施例 1～12 として示す。

[0086] [実施例 1] 2, 4-ジヒドロキシ-5-[4-[2-(メタクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]ベンゾフェノン (以下、HBZ-PHM の略称を用いる) の合成

[0087] [化 29]



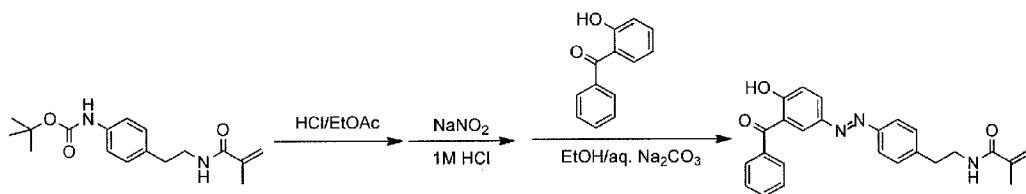
[0088] N-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]メタクリルアミド (609 mg) を酢酸エチル (2 mL) に溶解し、4 M 塩化水素の酢酸エチル溶液 (5 mL) を加えた。混合物を室温で 40 分間攪拌後、減圧濃縮した。この濃縮残渣を 1 M 塩酸 (4 mL) に溶解し、氷冷下で亜硝酸ナトリウム (145 mg) の水 (10 mL) 溶液を滴下し、40 分間 4℃ にて攪拌し、ジアゾニウム塩を調製した。次いで 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン (428 mg) をエタノール (20 mL) に溶解し、炭酸ナトリウム (423 mg) の水 (20 mL) 溶液を加えた。この混合物に氷冷下、前述のジアゾニウム塩を含む溶液を滴下した。混合物を 4℃ で 1 時間、次いで室温で 4 時間攪拌し、4 M 塩酸を滴下して pH を 6 に調節した。この混合物に水 (40 mL) を加え、析出物をろ取し、水で洗浄した。この析出物を乾燥させることなくクロロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧濃縮した。この濃縮残渣にメタノールを加えて 4℃ で一夜放置した後、析出した目的物を橙色結晶として得た。収量は 326 mg (38%) であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.93 (t, 3H, $J=1.0$ Hz), 2.94 (t, 2H, $J=6.8$ Hz), 3.61 (q, 2H,

J = 6.8 Hz), 5.31 (t, 1H, J = 1.0 Hz), 5.61 (t, 1H, J = 1.0 Hz), 5.80 (br. t, 1H), 6.58 (s, 1H), 7.33 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.56 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 7.64 (tt, 1H, J = 7.3 Hz, 2.4 Hz), 7.73–7.76 (m, 4H), 8.23 (s, 1H), 12.89 (s, 1H), 13.94 (s, 1H).

[0089] [実施例2] 2-ヒドロキシ-5-[4-[2-(メタクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]ベンゾフェノン(以下、NBZ-PHMの略称を用いる)の合成

[0090] [化30]

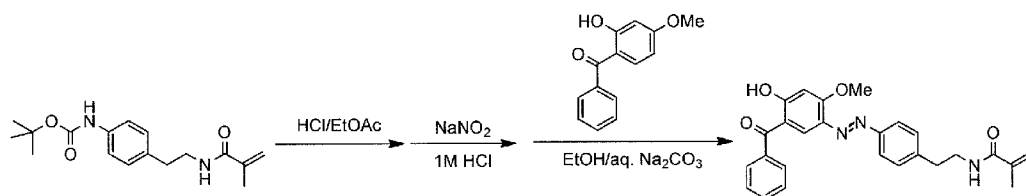


[0091] 実施例1と同様にN-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]メタクリルアミド(609mg)を酸処理の後にジアゾニウム塩化し、2-ヒドロキシベンゾフェノン(396mg)とジアゾカップリングを行い、目的物を橙色結晶として得た。収量は630mg(76%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3)のスペクトルデータを示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 1.92 (s, 3H), 2.93 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 3.61 (q, 2H, J = 6.8 Hz), 5.29 (t, 1H, J = 1.2 Hz), 5.61 (s, 1H), 5.79 (br. t, 1H), 7.20 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 7.32 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.57 (t, 2H, J = 7.3 Hz), 7.66 (t, 1H, J = 7.3 Hz), 7.77–7.81 (m, 4H), 8.15 (dd, 1H, J = 9.3 Hz, 2.4 Hz), 8.26 (d, 1H, J = 2.4 Hz), 12.44 (s, 1H).

[0092] [実施例3] 2-ヒドロキシ-5-[4-[2-(メタクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]-4-メトキシベンゾフェノン (以下、MBZ-PHMの略称を用いる) の合成

[0093] [化31]



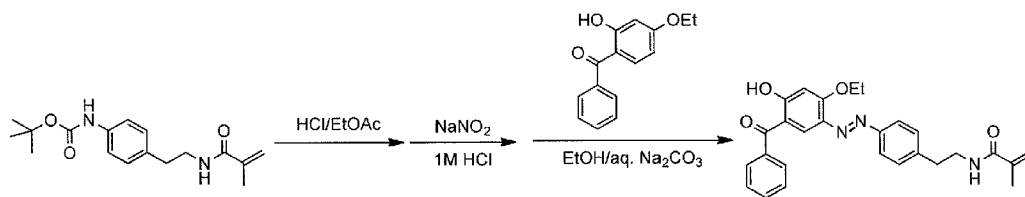
[0094] 実施例1と同様にN-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]メタクリルアミド(609mg)を酸処理の後にジアゾニウム塩化し、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(456mg)とジアゾカップリングを行い、目的物を橙色結晶として得た。収量は553mg(62%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3)のスペクトルデータを示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ : 1.92 (s, 3H), 2.92 (t, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.60 (q, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 4.09 (s, 3H), 5.29 (t, 1H, $J=1.4\text{ Hz}$), 5.60 (s, 1H), 5.76 (br. t, 1H), 6.71 (s, 1H), 7.29 (d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$), 7.53 (t, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$), 7.61 (t, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.71 (d, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 7.76 (d, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 8.03 (s, 1H), 12.91 (s, 1H).

[0095] [実施例4] 4-エトキシ-2-ヒドロキシ-5-[4-[2-(メタクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]ベンゾフェノン (以下、EBZ-PHMの略称を用いる) の合成

[0096]

[化32]

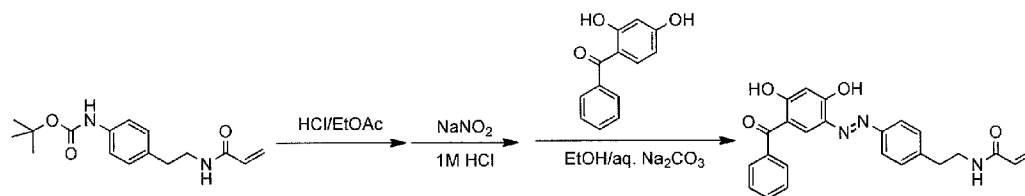


[0097] 実施例1と同様にN-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]メタクリルアミド(609mg)を酸処理の後にジアゾニウム塩化し、4-エトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン(485mg)とジアゾカップリングを行い、目的物を橙色結晶として得た。収量は652mg(71%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3)のスペクトルデータを示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ : 1.59 (t, 3H, $J=6.8\text{ Hz}$), 1.92 (s, 3H), 2.92 (t, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.60 (q, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 4.33 (q, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 5.29 (t, 1H, $J=1.2\text{ Hz}$), 5.60 (s, 1H), 5.77 (br. t, 1H), 6.68 (s, 1H), 7.30 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.53 (t, 2H, $J=7.3\text{ Hz}$), 7.61 (t, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$), 7.71 (d, 2H, $J=7.3\text{ Hz}$), 7.78 (d, 2H, $J=8.4\text{ Hz}$), 8.03 (s, 1H), 12.90 (s, 1H).

[0098] [実施例5] 5-[4-[2-(アクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]-2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(以下、HBZ-PHAの略称を用いる)の合成

[0099] [化33]

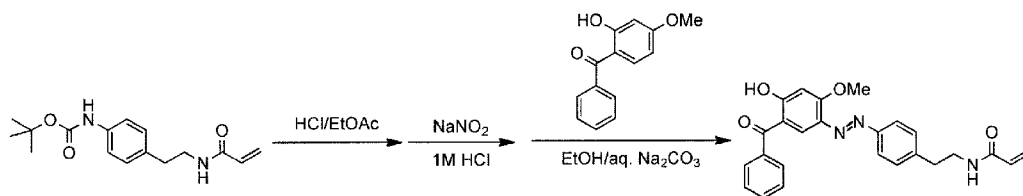


[0100] N- [2- [4- (t e r t-ブトキシカルボニルアミノ) フェニル] エチル] アクリルアミド (581 mg) を実施例1と同様に酸処理の後にジアゾニウム塩化し、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン (428 mg) とジアゾカップリングを行い、目的物を得た。収量は313 mg (38%) であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

δ : 2.94 (t, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.64 (q, 2H, $J=6.4\text{ Hz}$), 5.56 (br. t, 1H), 5.64 (dd, 1H, $J=10.8\text{ Hz}$, 1.5 Hz), 6.03 (dd, 1H, $J=17.1\text{ Hz}$, 10.8 Hz), 6.28 (dd, 1H, $J=17.1\text{ Hz}$, 1.5 Hz), 6.58 (s, 1H), 7.33 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.54-7.59 (m, 2H), 7.65 (t, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.73-7.76 (m, 4H), 8.23 (s, 1H), 12.90 (s, 1H), 13.94 (s, 1H).

[0101] [実施例6] 5- [4- [2- (アクリルアミド) エチル] フェニルアゾ]-2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (以下、MBZ-PHAの略称を用いる) の合成

[0102] [化34]

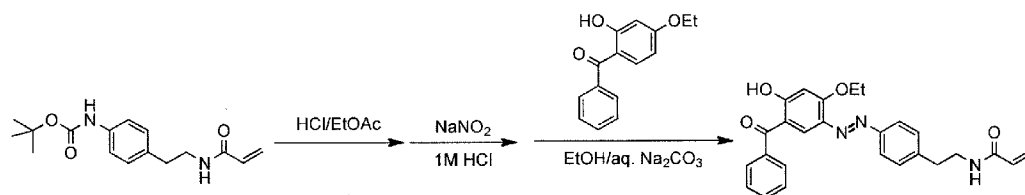


[0103] 実施例5と同様にN- [2- [4- (t e r t-ブトキシカルボニルアミノ) フェニル] エチル] アクリルアミド (581 mg) を酸処理の後にジアゾニウム塩化し、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (456 mg) とジアゾカップリングを行い、目的物を得た。収量は510 mg (59%) であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

δ : 2.92 (t, 2H, $J=6.8$ Hz), 3.62 (q, 2H, $J=6.8$ Hz), 4.09 (s, 3H), 5.56 (br. t, 1H), 5.63 (dd, 1H, $J=10.2$ Hz, 1.5 Hz), 6.02 (dd, 1H, $J=17.1$ Hz, 10.2 Hz), 6.26 (dd, 1H, $J=17.1$ Hz, 1.5 Hz), 6.70 (s, 1H), 7.29 (d, 2H, $J=8.3$ Hz), 7.53 (t, 2H, $J=7.3$ Hz), 7.61 (t, 1H, $J=7.8$ Hz), 7.70–7.76 (m, 4H), 8.03 (s, 1H), 12.92 (s, 1H).

[0104] [実施例7] 5-[4-[2-(アクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]-4-エトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン (以下、EBZ-PHAの略称を用いる) の合成

[0105] [化35]



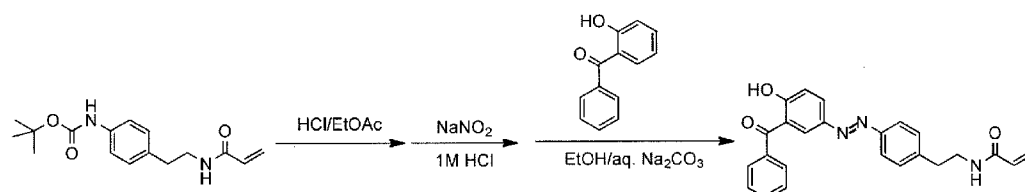
[0106] 実施例5と同様にN-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]アクリルアミド (581 mg) を酸処理の後にジアゾニウム塩化し、4-エトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン (485 mg) とジアゾカップリングを行い、目的物を得た。収量は583 mg (66%) であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

δ : 1.59 (t, 3H, $J=7.1$ Hz), 2.93 (t, 2H, $J=6.9$ Hz), 3.64 (q, 2H, $J=6.9$ Hz), 4.33 (q, 2H, $J=7.1$ Hz), 5.52 (br. t, 1H), 5.63 (dd, 1H, $J=10.4$ Hz, 1.3 Hz), 6.02 (dd, 1H, $J=16.9$ Hz, 10.4 Hz), 6.27 (dd, 1H, $J=16.9$ Hz, 1.3 Hz), 6.68 (s, 1H), 7.29 (d, 2H, $J=8.5$ Hz),

7.50–7.55 (m, 2H), 7.61 (t, 1H, $J=7.4$ Hz),
 , 7.69–7.72 (m, 2H), 7.96 (d, 2H, $J=8.3$ Hz),
), 8.02 (s, 1H), 12.89 (s, 1H).

[0107] [実施例8] 5-[4-[2-(アクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]-
 2-ヒドロキシベンゾフェノン (以下、NBZ-PHAの略称を用いる)
 の合成

[0108] [化36]

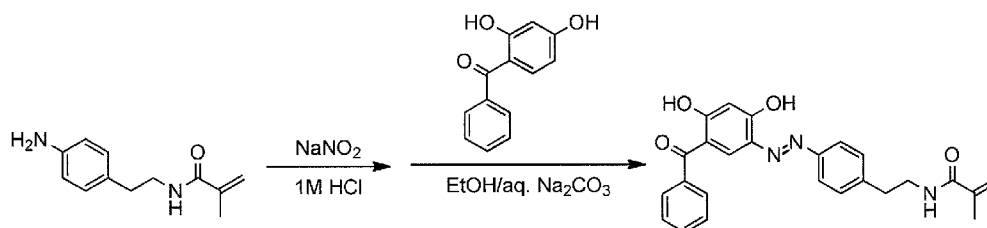


[0109] 実施例5と同様にN-[2-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)フェニル]エチル]アクリルアミド (581 mg) を酸処理の後にジアゾニウム塩化し、2-ヒドロキシベンゾフェノン (396 mg) とジアゾカップリングを行い、目的物を得た。収量は525 mg (66%) であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

δ : 2.94 (t, 2H, $J=6.8$ Hz), 3.64 (q, 2H, $J=6.8$ Hz), 5.56 (br. t, 1H), 5.63 (dd, 1H, $J=10.3$ Hz, 1.5 Hz), 6.02 (dd, 1H, $J=17.1$ Hz, 10.3 Hz), 6.27 (dd, 1H, $J=17.1$ Hz, 1.5 Hz),
 7.20 (d, 1H, $J=9.3$ Hz), 7.32 (d, 2H, $J=8.3$ Hz), 7.57 (tt, 2H, $J=7.3$ Hz, 1.5 Hz), 7.66 (t, 1H, $J=7.8$ Hz), 7.77–7.81 (m, 4H), 8.15 (dd, 1H, $J=9.3$ Hz, 2.4 Hz), 8.26 (d, 1H, $J=2.4$ Hz), 12.45 (s, 1H).

[0110] [実施例9] 2,4-ジヒドロキシ-5-[4-[2-(メタクリルアミド)エチル]フェニルアゾ]ベンゾフェノン (HBZ-PHM) の合成

[0111] [化37]



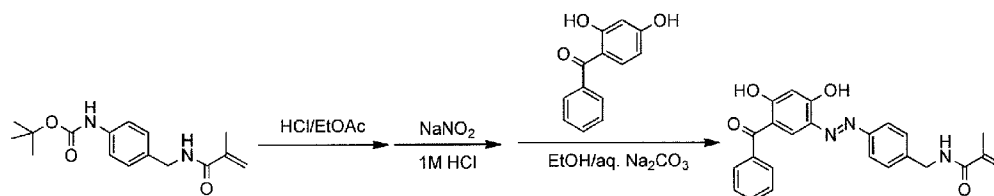
[0112] 実施例 1 とは異なる以下の方法で、HBZ-PHMを合成した。

N-[2-[4-アミノフェニル]エチル]メタクリルアミド(930 mg)に、1 M塩酸(15 mL)を加え、氷冷下で亜硝酸ナトリウム(355 mg)の水(5 mL)溶液を滴下し1時間4℃にて攪拌し、ジアゾニウム塩を調製した。次いで、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(975 mg)をエタノール(40 mL)に溶解し、炭酸ナトリウム(970 mg)の水(40 mL)溶液を加えた。この混合物に氷冷下、前述のジアゾニウム塩を含む溶液を滴下した。混合物を4℃で1時間、次いで室温で2時間攪拌し、4 M塩酸を滴下してpHを6に調節した。この混合物に水(40 mL)を加え、析出物をろ取し、水で洗浄した。乾燥させた後にクロロホルムに溶解させ、シリカゲルに吸着させ、酢酸エチルでカラムクロマトグラフィーを行い精製し、橙色の結晶を得た。この結晶にメタノールを加え還流を行い、室温で一晩放置し、析出した目的物を橙色結晶として得た。収量は774 mg(40%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3)のスペクトルデータを示す。

δ : 1.93 (t, 3H, $J=1.0\text{ Hz}$), 2.94 (t, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.61 (q, 2H, $J=6.8\text{ Hz}$), 5.31 (t, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$), 5.61 (t, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$), 5.81 (br. t, 1H), 6.58 (s, 1H), 7.33 (d, 2H, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.56 (t, 2H, $J=7.2\text{ Hz}$), 7.64 (tt, 1H, $J=7.2\text{ Hz}$, 2.4 Hz), 7.72–7.76 (m, 4H), 8.22 (s, 1H), 12.89 (s, 1H), 13.93 (s, 1H).

[0113] [実施例10] 5-[4-[2-(メタクリルアミド)メチル]フェニルアゾ]-2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(以下、HBZ-BZMの略称を用いる)の合成

[0114] [化38]

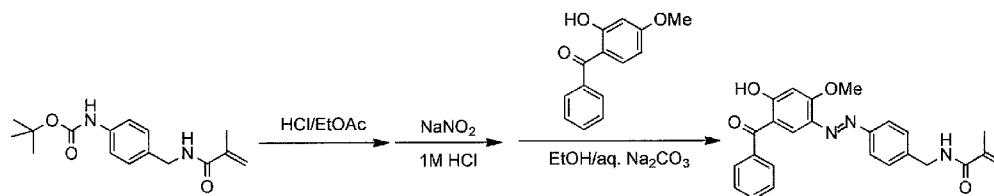


[0115] N-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)ベンジル]メタクリルアミド(581mg)を実施例1と同様に酸処理の後にジアゾニウム塩化し、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(428mg)とジアゾカップリングを行い、目的物を得た。収量は470mg(57%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3)のスペクトルデータを示す。

δ : 1.99 (s, 3H), 4.56 (d, 2H, $J=5.9\text{ Hz}$), 5.37 (s, 1H), 5.73 (s, 1H), 6.13 (br. t, 1H), 6.57 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.41 (d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$), 7.53-7.57 (m, 2H), 7.63 (t, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$), 7.72-7.76 (m, 4H), 8.22 (s, 1H), 12.88 (s, 1H), 13.89 (s, 1H).

[0116] [実施例11] 5-[4-[2-(メタクリルアミド)メチル]フェニルアゾ]-2-ヒドロキシー-4-メトキシベンゾフェノン(以下、MBZ-BZMの略称を用いる)の合成

[0117] [化39]

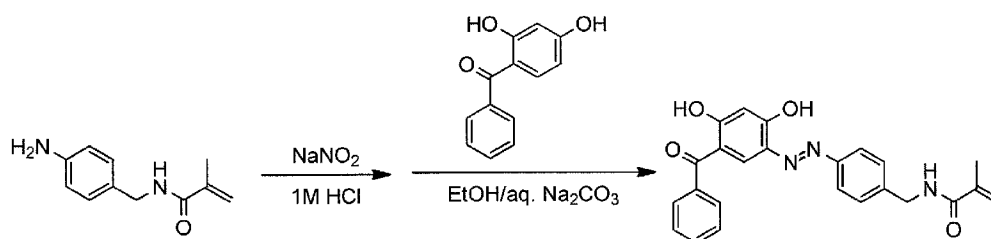


[0118] 実施例10と同様にN-[4-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)ベンジル]メタクリルアミド(581mg)を酸処理の後にジアゾニウム塩化し、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(456mg)とジアゾカップリングを行い、目的物を得た。収量は511mg(59%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3)のスペクトルデータを示す。

δ : 2.00 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.56 (d, 2H, $J=5.9\text{ Hz}$), 5.37 (s, 1H), 5.73 (s, 1H), 6.10 (br. t, 1H), 6.70 (s, 1H), 7.39 (d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$), 7.51–7.55 (m, 2H), 7.61 (t, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.69–7.72 (m, 2H), 7.78 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$), 8.03 (s, 1H), 12.92 (s, 1H).

[0119] [実施例12] 5-[4-[2-(メタクリルアミド)メチル]フェニルアゾ]-2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(HBZ-BZM)の合成

[0120] [化40]



[0121] 実施例11とは異なる以下の方法で、MBZ-BZMを合成した。

N-[4-アミノベンジル]メタクリルアミド(574mg)に、1M塩酸(9mL)を加え、氷冷下で亜硝酸ナトリウム(210mg)の水(3mL)溶液を滴下し1時間4℃にて攪拌し、ジアゾニウム塩を調製した。次いで2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(637mg)をエタノール(25mL)に溶解し、炭酸ナトリウム(644mg)の水(25mL)溶液を加えた。この混合物に氷冷下、前述のジアゾニウム塩を含む溶液を滴下した。

混合物を4℃で1時間、次いで室温で2時間攪拌し、4 M塩酸を滴下してpHを6に調節した。この混合物に水(25 mL)を加え、析出物をろ取し、水で洗浄した。乾燥させた後にクロロホルムに溶解させ、シリカゲルに吸着させ、酢酸エチルでカラムクロマトグラフィーを行い精製し、橙色の結晶を得た。この結晶にメタノールを加え還流を行い、室温で一晩放置し、析出した目的物を橙色結晶として得た。収量は370 mg (29%)であった。得られた化合物について、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) のスペクトルデータを示す。

δ : 2.00 (t, 3H, $J=1.1\text{ Hz}$), 4.57 (d, 2H, $J=6.0\text{ Hz}$), 5.38 (t, 1H, $J=1.4\text{ Hz}$), 5.73 (br. t, 1H), 6.16 (br. s, 1H), 6.57 (s, 1H), 7.41 (d, 2H, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.56 (t, 2H, $J=7.4\text{ Hz}$), 7.63 (tt, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$, 2.4 Hz), 7.71–7.78 (m, 4H), 8.22 (s, 1H), 12.88 (s, 1H), 13.89 (s, 1H).

[0122] <重合性紫外線吸収色素と他の重合性モノマーとの共重合例>

実施例で得られた重合性紫外線吸収色素を他の重合性モノマーと共重合させた。

[実施例13]

実施例1にて得られた重合性紫外線吸収色素(HBZ-PHM) 0.03質量部、アクリル酸2-フェノキシエチル60質量部、アクリル酸エチル40質量部、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5質量部を均一に配合し、80℃で40分間重合させ、厚さ1 mmのポリマーシートを作製した。得られたポリマーシートをサンプルとして、波長220～800 nmの光線透過率を測定した。結果を図1に示す。

さらに、このサンプルを40℃のエタノールに24時間浸漬して溶出処理を行った後、再度、光線透過率を測定したところ、溶出処理前後でスペクトルは変化しなかった。このことは、重合性紫外線吸収色素が材料中に化学的

に結合していることを示しており、本発明の色素化合物を他の紫外線吸収剤と併用してポリマー合成に用いても、重合後に溶出することはないことが確認できた。なお、光線透過率の測定には紫外可視分光光度計を用いた（以降、同じ）。

[0123] <重合性紫外線吸収色素、重合紫外線吸収剤および他の重合性モノマーとの共重合例>

実施例にて得られた重合性紫外線吸収色素を他の重合性紫外線吸収剤とともに他の重合性モノマーと共重合性させた。

[実施例 14]

紫外線吸収剤として 2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2''-メタクリロイルオキシエトキシ)-3'-t-ブチルフェニル]-5-メチル-2H-ベンゾトリアゾールをさらに 0.15 質量部配合した以外は実施例 13 と同様にポリマーシートを作製した。得られたシートをサンプルとして、実施例 13 と同様に波長 220~800 nm の光線透過率を測定した。その結果を図 2 に示す。溶出処理前後での光線透過率のスペクトルは変化せず、本発明の重合性紫外線吸収色素を他の重合性紫外線吸収剤と併用しても、共重合体成分として重合体中に取り込まれ、重合後に溶出することはないことが確認できた。

[0124] <アルカリ条件下での安定性比較>

実施例 1 にて得られた HBZ-PHM（1 重量部）とメタクリル酸メチル（26 重量部）を、ジオキサン（52 重量部）、N,N-ジメチルホルムアミド（22 重量部）及び水（20 重量部）の混合溶媒中に仕込み、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）2.4 重量部を加え、アルゴン雰囲気下 75℃で 5 時間重合して、HBZ-PHM 共重合体を得た。

対照例として、HBZ-PHM に代えて特許文献 6（特開 2006-291006 号公報）の合成例 1 に開示の手順に従い合成した 2,4-ジヒドロキシ-5-(4-(2-(N-2-メタクリロイルオキシエチル)カルバモイルオキシ)エチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン（BMAC）を用いて同

様に重合反応を行い、BMAC共重合体を得た。

得られた各共重合体の粉末をエタノールで12時間ソクスレー抽出した後の、粉末ポリマー(200mg)をそれぞれエタノール(5mL)に懸濁し、4N-NaOH(5mL)を加えて室温で4時間攪拌した。なお、このときの試験溶液は、pH試験紙でpH12~14であることを示していた。攪拌終了後、4N-HClで中和しさらにエタノール(15mL)を加えた。不溶物をろ去してろ液を観察したところ、HBZ-PHM共重合体では無色透明であった。一方、BMAC共重合体では、ろ液は黄色に着色した。さらに、それぞれのろ液の波長220~800nmの光線透過率を測定した結果を図3に示す。BMAC共重合体のアルカリ処理後のろ液はBMAC共重合体と同様の透過率パターンを示した。このことは、BMACの色素部位がアルカリ処理により共重合体から脱離したことを強く示唆している。一方、HBZ-PHM共重合体のアルカリ処理後のろ液はいずれの波長の光線も透過し、アルカリ処理によってpH12以上の条件にした時でも共重合体から色素成分が遊離せず、すなわちBMAC共重合体よりもpH変化に対して安定であり、さらにpH変化に対してほとんど影響を受けないことが確認された。

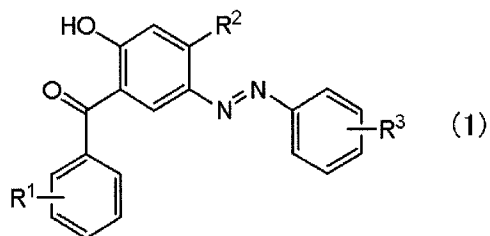
産業上の利用可能性

[0125] 本発明によれば、アルカリ条件下でも安定な重合性紫外線吸収色素モノマーを提供される。本発明の色素化合物は、その分子内に、紫外線吸収性能を有するベンゾフェノン骨格、青色領域光吸収性能を有するアゾベンゼン骨格および重合性基を有するので、他の重合性モノマーと共重合してポリマーを得ることができ、該ポリマーは眼内レンズ等の材料として有用である。

請求の範囲

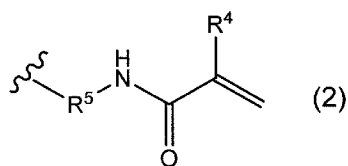
[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化1]



（一般式（１）中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、スルホン酸基またはベンジルオキシ基であり、 R^2 は水素原子、ヒドロキシ基、または炭素数１～４のアルコキシ基であり、 R^3 は、下記式（２）で表される。）

[化2]



（一般式（２）中、 R^4 は水素原子またはメチル基である。また、 R^5 は単結合又は置換基を有していてもよい炭素数１～４のアルキレン基である。）

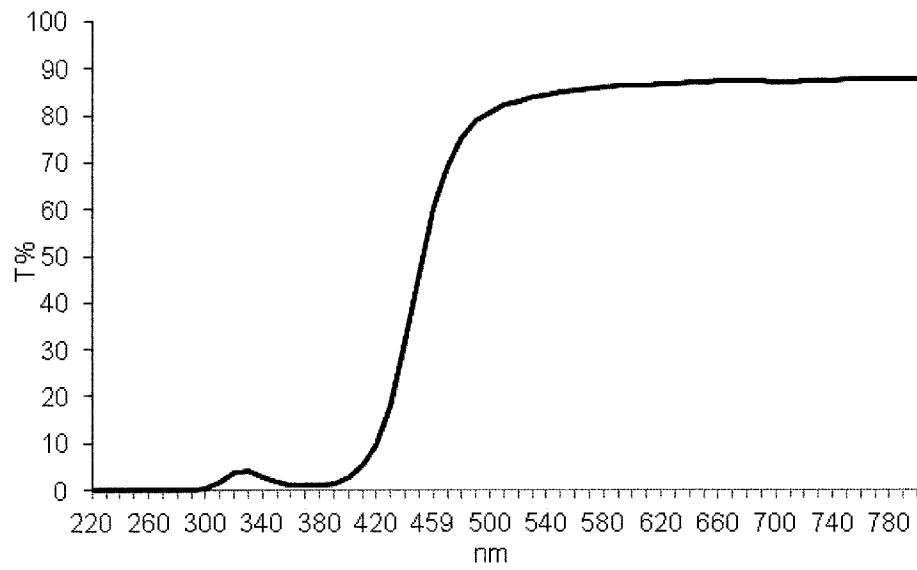
[請求項2] R^1 が水素原子、メチル基又はエチル基である請求項１に記載の化合物。

[請求項3] R^2 が水素原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、またはエトキシ基である、請求項１又は２に記載の化合物。

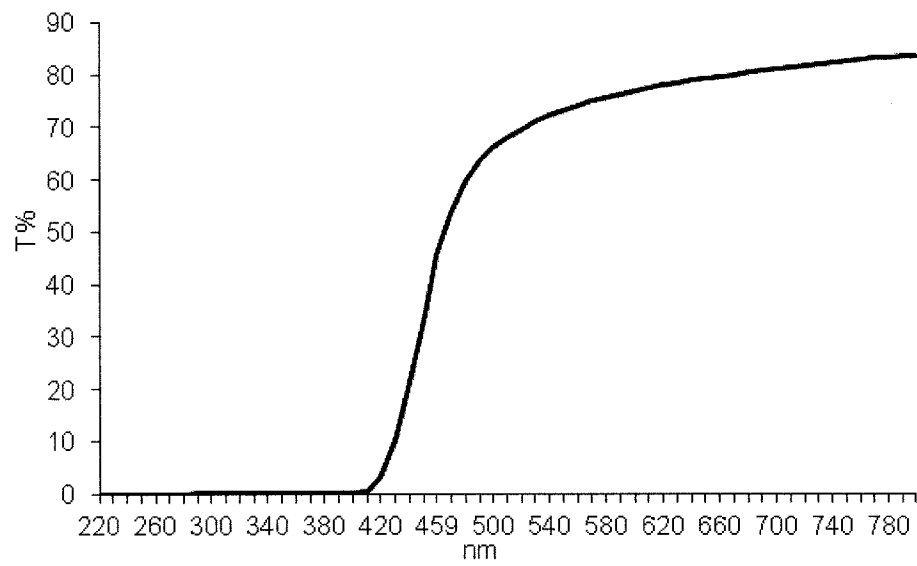
[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の化合物と、他の重合性モノマー一種又は二種以上とを共重合してなるポリマー。

[請求項5] 請求項４に記載のポリマーを成形してなる眼内レンズ。

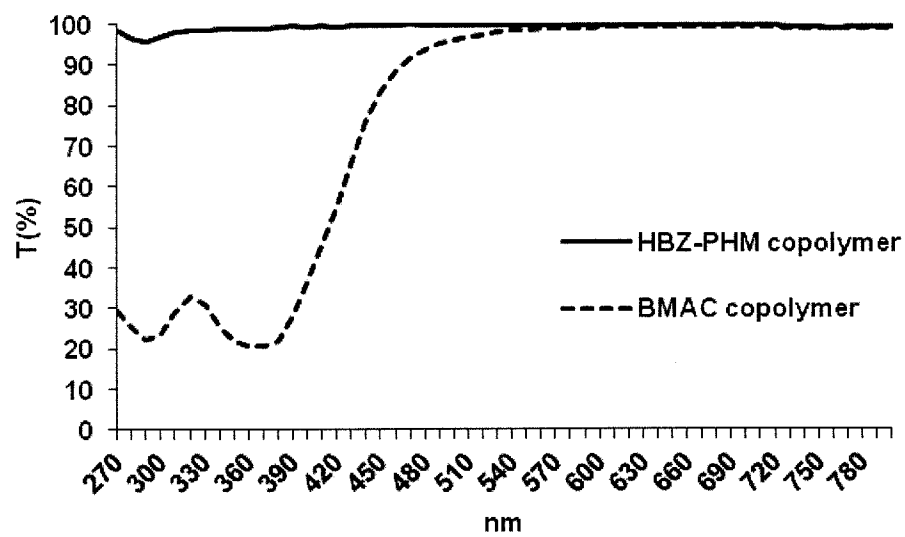
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B29/12(2006.01)i, A61F2/16(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, C08F20/56(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)

C09B29/12, A61F2/16, A61L27/00, C08F20/56

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-291006 A (Menicon Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims; paragraphs [0002], [0024]; examples & US 2009/0082553 A1 & EP 1867683 A1 & WO 2006/112173 A1	1-5
Y	JP 2-232056 A (Menicon Co., Ltd.), 14 September 1990 (14.09.1990), claims; page 3, upper right column, lines 12 to 20; page 4, upper right column, lines 9 to 14; examples (Family: none)	1-5

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2013 (19.07.13)Date of mailing of the international search report
30 July, 2013 (30.07.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062537

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 5-88120 A (Kabushiki Kaisha Tokyo Keikaku), 09 April 1993 (09.04.1993), claims; paragraphs [0001] to [0005], [0015]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 2009-34999 A (Millipore Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), claims; paragraphs [0001], [0072] & EP 1390087 A1 & WO 2003/008011 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B29/12(2006.01)i, A61F2/16(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, C08F20/56(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 (I P C))

Int.Cl. C09B29/12, A61F2/16, A61L27/00, C08F20/56

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	JP 2006-291006 A (株式会社メニコン) 2006. 10. 26, 特許請求の範囲、段落【0002】、【0024】、実施例 & US 2009/0082553 A1 & EP 1867683 A1 & WO 2006/112173 A1	1-5
Y	JP 2-232056 A (株式会社メニコン) 1990. 09. 14, 特許請求の範囲、第3頁右上欄12-20行目、第4頁右上欄9- 14行目、実施例 (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

1 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

三上 晶子

4 H

5 2 8 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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 5-88120 A (株式会社東京計画) 1993.04.09, 特許請求の範囲、段落【0001】－【0005】、【0015】、 実施例 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2009-34999 A (ミリポア・コーポレーション) 2009.02.19, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0072】 & EP 1390087 A1 & WO 2003/008011 A1	1-5