

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第4909615号
(P4909615)**

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.

F 1

G02C 7/04

(2006.01)

G02C 7/04

C08F 30/10

(2006.01)

C08F 30/10

C08L 43/00

(2006.01)

C08L 43/00

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2006-96283 (P2006-96283)

(22) 出願日 平成18年3月31日 (2006.3.31)

(65) 公開番号 特開2007-269939 (P2007-269939A)

(43) 公開日 平成19年10月18日 (2007.10.18)

審査請求日

平成21年2月12日 (2009.2.12)

前置審査

(73) 特許権者 000138082

株式会社メニコン

愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

(74) 代理人 100120329

弁理士 天野 一規

(72) 発明者 松本 昌浩

愛知県春日井市高森台五丁目1番10号

株式会社メニコン総合研究所内

(72) 発明者 加藤 三美

愛知県春日井市高森台五丁目1番10号

株式会社メニコン総合研究所内

審査官 中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガス透過性材料

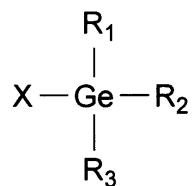
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

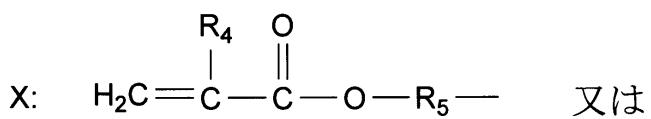
一般式(I)で表される重合性有機ゲルマニウム化合物を重合して得られる眼用レンズ用ガス透過性材料から形成されるコンタクトレンズ。

【化1】

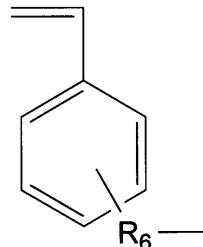
一般式 (I)



10



又は



式中、R₁、R₂、R₃は、それぞれ独立して、炭素数1～6の直鎖状または分枝状のアルキル基、R₄はHまたはCH₃、R₅は炭素数1～6の直鎖状または分枝状のアルキレン基、R₆は直接結合、または炭素数1～6の直鎖状または分枝状のアルキレン基を示す。

20

【請求項2】

前記眼用レンズ用ガス透過性材料が、一般式(I)で表される重合性有機ゲルマニウム化合物、および前記重合性有機ゲルマニウム化合物と共に重合可能なモノマーとを、重合して得られる共重合体を含む請求項1に記載のコンタクトレンズ。

【請求項3】

前記共重合可能なモノマーが、(メタ)アクリレート誘導体、スチレン誘導体、フマレート誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルラクタム誘導体、マレイミド誘導体、及び無水マレイン酸の群から選ばれる一種または二種以上である請求項2に記載のコンタクトレンズ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、すぐれたガス透過性を有するガス透過性材料に関する。さらに詳しくは、すぐれたガス透過性を有するだけではなく、屈折率、硬度、強度等の機械的特性、寸法安定性にすぐれる酸素透過性材料に関する。

【背景技術】

40

【0002】

一般的に、産業界におけるガス透過性材料の用途として、

【特許文献1】にガスセンサーとしてのガス透過膜、あるいは

【特許文献2】に細胞を培養する培養容器等がある。これらは、各種成形方法を用いて成形されるが、ガス透過性を付与させるために、シリコーン成分を導入している。シリコーン成分を導入した場合は、導入しない場合に比較して、成形品の硬度、強度等の機械的特性、寸法安定性等が、必要とされる性能に対して、不充分であることが多く、さまざまな用途への使用に耐えうるものとはなり難く、用途は限定されていた。

【0003】

別途、産業界におけるガス透過性材料の用途の一つとして、コンタクトレンズが挙げられ

50

る。コンタクトレンズは角膜に直接接触して使用される医療機器であり、角膜に酸素を供給する必要があるため、主として酸素透過性に重点をおいて開発されたガス透過性材料である。酸素透過性コンタクトレンズにおいては、従来、シリコーン成分を主成分としており、その他の成分として、耐汚染性、強度、水濡れ性などを付与する目的で、それぞれの目標性能に合わせたモノマーが共重合成分として選択されている。

【0004】

近年、眼用レンズなどの光学材料においては高屈折率化・高強度化によるレンズ厚みの薄型化が求められており、特にコンタクトレンズ材料においては透明性、高い屈折率、高い硬度、すぐれた機械的特性を維持しつつ、高い酸素透過性が求められている。

【0005】

シリコーン成分は酸素透過性を向上させる効果があるため、シリコーン含有量を増加させると酸素透過性は向上する。しかし、その一方で屈折率や硬度、強度等の機械的性質が低下するという問題が存在する。

【0006】

この点を改善するため、具体的にコンタクトレンズを例に取り上げるならば、当初、ガス透過性を向上させるためにシリコーン系(メタ)アクリレートが用いられていたが、ポリマー組成中のシリコーン含有量を増やすことによってガス透過性は向上するものの、一方で屈折率や硬度、強度等の機械的性質が低下してしまうという問題が存在した。この問題を解決するため、

【特許文献3】においては、シリコーン系スチレンが開示された。シリコーン系スチレンを用いた場合は、シリコーン系(メタ)アクリレートを用いた場合に比べると、改善はされたが、シリコーンの導入によって屈折率が低下する問題は変わらず、また機械的特性の向上においても限界があった。別途、有機ゲルマニウム化合物を用いてなる光学材料として、

【特許文献4】では、テトラ(ビニルチオ)ゲルマニウムのごとくイオウ原子を含む化合物が、高屈折率、耐熱性、透明性などに優れた光学材料を与えることができる旨記載されている。しかし、このような構造のものの場合、ガス透過性はほとんどなく、また、(メタ)アクリレート系などの汎用的な各種モノマーとの共重合性が乏しくなるため、使用されるポリマー材料としての応用範囲が限られてしまう。

【特許文献1】特開平07-251045

30

【特許文献2】特許第3761676号

【特許文献3】特公昭6-27910号

【特許文献4】特開2001-174601

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明では、すぐれたガス透過性を有するガス透過性材料を提供することを目的とする。さらに詳しくは、高い屈折率、高い硬度を有する物性バランスのとれたガス透過性材料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】

40

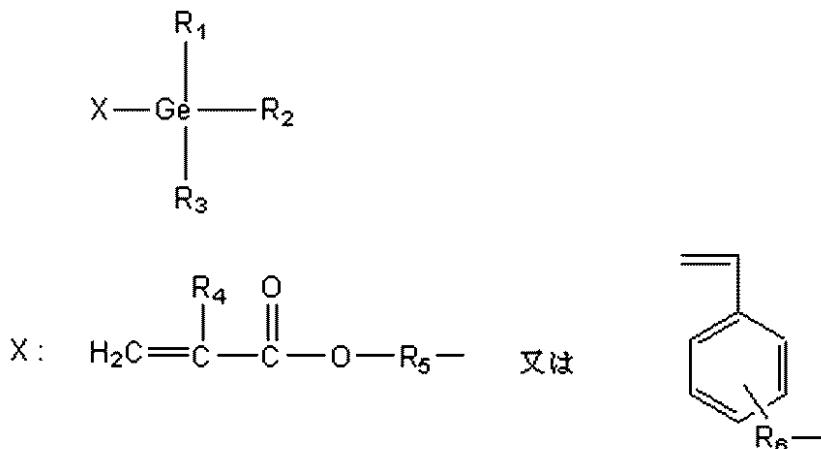
【0008】

本発明は、一般式(I)で表される有機ゲルマニウム化合物を含んでなるガス透過性材料に関する。

【0009】

【化1】

一般式(I)



【0010】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立して、炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキル基、 R_4 はHまたは CH_3 、 R_5 は炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキレン基、 R_6 は直接結合、または炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキレン基を示す。

20

【0011】

一般式(I)表される重合性有機ゲルマニウム化合物、および前記重合性有機ゲルマニウム化合物と共に重合可能なモノマーとを、重合して得られる共重合体を含むガス透過性材料に関する。

【0012】

前記共重合可能なモノマーは、(メタ)アクリレート誘導体、スチレン誘導体、フマレート誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルラクタム誘導体、マレイミド誘導体、及び無水マレイン酸の群から選ばれる一種または二種以上であることが好ましい。

30

【0013】

一般式(I)で表される重合性有機ゲルマニウム化合物を含むポリマー、および前記重合性有機ゲルマニウム化合物を含むポリマーと相溶可能なポリマーとを、相溶させて得られるポリマー・アロイからなるガス透過性材料に関する。

【0014】

前記相溶可能なポリマーが、(メタ)アクリレート誘導体、スチレン誘導体、フマレート誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルラクタム誘導体、マレイミド誘導体、及び無水マレイン酸の群から選ばれる一種または二種以上であることが好ましい。

【0015】

本材料はガス透過性の中でも、特に酸素透過性に着目して用いられることが好ましい。

【0016】

40

前記材料はガス透過膜に用いられることが好ましい。

【0017】

前記材料は細胞を培養する培養容器に用いられることが好ましい。

【0018】

前記材料は眼用レンズに用いられることが好ましい。

【0019】

前記材料は眼用レンズの中でも、特にコンタクトレンズに用いられることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明のガス透過性の材料は、ガスの透過性が高いという効果を有する。さらに高い硬度

50

、高い屈折率にもすぐれているという効果を有し、物性バランスにすぐれることから、従来のガス透過性の材料では、使用困難であった用途、分野でも使用可能となる新規なガス透過性材料である。それだけでなく、従来使用されていた用途、分野においても従来品に比べ、優れた製品を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

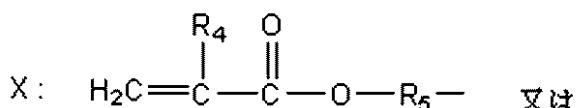
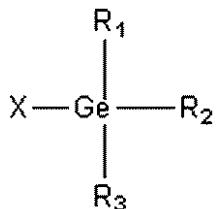
本発明のガス透過性材料は、一般式(I)で表される有機ゲルマニウム化合物を含んでなるものである。

【0022】

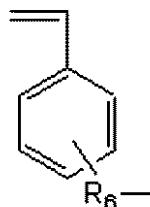
【化1】

10

一般式(I)



又は



20

【0023】

式中、R₁、R₂、R₃は、それぞれ独立して、炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキル基、R₄はHまたはCH₃、R₅は炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキレン基、R₆は直接結合、または炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキレン基を示す。

30

【0024】

前記一般式(I)で表される化合物において、R₅は直接結合すると加水分解しやすく、材料の安定性が損なわれる。また、炭素数が7以上になると得られる材料が硬すぎて、脆くなるため、炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキレン基でなくてはならない。R₆は直接結合でもよい。しかし、置換基がある場合は、R₅と同様の理由で炭素数1~6の直鎖状または分枝状のアルキレン基でなくてはならない。

【0025】

なお、本明細書において、「・・・(メタ)アクリレート」とは、「・・・アクリレート」および「メタクリレート」の2つの化合物を総称するものであり、また、他の(メタ)アクリルアミド誘導体についても同様である。

40

【0026】

一般式(I)で表される有機ゲルマニウム化合物の代表としては、例えば、トリメチルゲルミル(メタ)アクリレート、トリメチルゲルミルメチル(メタ)アクリレート、トリメチルゲルミルエチル(メタ)アクリレート、トリメチルゲルミルプロピル(メタ)アクリレート、トリエチルゲルミル(メタ)アクリレート、トリプロピルゲルミル(メタ)アクリレート、トリイソプロピルゲルミル(メタ)アクリレート、トリス(t e r t - プチル)ゲルミル(メタ)アクリレート、トリペンチルゲルミル(メタ)アクリレート、トリヘキシリルゲルミル(メタ)アクリレート、トリメチルゲルミルスチレン、トリメチルゲルミルメチルスチレン、トリメチルゲルミルエチルスチレン、トリメチルゲルミルプロピルスチレン、トリエチルゲルミルスチレン、トリプロピルゲルミルスチレン、トリイソプロピ

50

ルゲルミルスチレン、トリス(tert-ブチル)ゲルミルスチレン、トリペンチルゲルミルスチレン、トリヘキシルゲルミルスチレンなどがあげられる。

【 0 0 2 7 】

11, 11, 11 - ノナデカフルオロウンデシル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12 - エイコサフルオロドデシル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 4, 4, 5, 5, 6, 7, 7, 7 - 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 - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 9, 9 - 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 - 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9, 9, 10, 11, 11, 11 - 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)アクリレートなどのフッ素含有アルキル(メタ)アクリレートなどがあげられる。特にシリコン含有(メタ)アクリレート、フッ素含有アルキル(メタ)アクリレートはガス透過性の向上にも寄与する。

10

【0028】

スチレン誘導体としては、たとえば、スチレン；o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - エチルスチレン、o - ヒドロキシスチレン、m - ヒドロキシスチレン、p - ヒドロキシスチレン、トリメチルスチレン、t e r t - ブチルスチレン、パープロモスチレン、ジメチルアミノスチレン、- メチルスチレンなどのスチレン誘導体；トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、トリメチルシリルスチレン、ペンタメチルジシロキサンイルスチレン、ヘプタメチルトリシロキサンイルスチレン、ノナメチルテトラシロキサンイルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサンイルスチレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサンイルスチレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサンイルスチレン、ヘントリアコンタメチルペンタデカシロキサンイルスチレン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルスチレン、トリメチルシロキシ(ペンタメチルジシロキシ)メチルシリルスチレン、トリス(ペンタメチルジシロキシ)シリルスチレン、(トリス(トリメチルシロキシ)シロキサンイル)ビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、ビス(ヘプタメチルトリシロキシ)メチルシリルスチレン、トリス(メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、トリメチルシロキシ(ビス(トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、ヘプタキス(トリメチルシロキシ)トリシロキサンイルスチレン、ノナメチルテトラシロキシ(ウンデカメチルペンタシロキシ)メチルシリルスチレン、トリス(トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ)シリルスチレン、(トリス(トリメチルシロキシ)ヘキサメチルテトラシロキシ)(トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、トリメチルシロキシシリルスチレン、ノナキス(トリメチルシロキシ)テトラシロキサンイルスチレン、ビス(トリデカメチルヘキシロキシ)メチルシリルスチレンなどのシリコン含有スチレン誘導体；4 - ビニルベンジル - 2', 2', 2' - トリフルオロエチルエーテル、4 - ビニルベンジル - 2', 2', 3', 3', 4', 4', 4' - ヘプタフルオロブチルエーテル、4 - ビニルベンジル - 3', 3', 3', - トリフルオロプロピルエーテル、4 - ビニルベンジル - 3', 3', 4', 4', 5', 5', 6', 6', 6' - ノナフルオロヘキシルエーテル、4 - ビニルベンジル - 4', 4', 5', 5', 6', 6', 6', 7', 7', 8', 8', 8' - ウンデカフルオロオクチルエーテル、o - フルオロスチレン、m - フルオロスチレン、p - フルオロスチレン、トリフルオロスチレン、パフルオロスチレン、p - トリフルオロメチルスチレン、o - トリフルオロメチルスチレン、m - トリフルオロメチルスチレンなどのフッ素含有スチレン誘導体などがあげられる。特にシリコン含有スチレン誘導体、フッ素含有スチレン誘導体はガス透過性の向上にも寄与する。

20

【0029】

スマレート誘導体としては、たとえば、ビス(トリメチルシリルプロピル)スマレート、ビス(ペンタメチルジシロキサンイルプロピル)スマレート、ビス(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサンイルプロピル)スマレート、ビス((トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサンイル)プロピル)スマレート、トリフルオロエチル(トリメチルシリルメチル)スマレート、トリフルオロエチル(トリメチルシリルプロピル)スマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(トリメチルシリルメチル)スマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(トリメチルシリルプロピル)スマレート、オクタフルオロペンチル(

40

50

トリメチルシリルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル(トリメチルシリルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル(ペンタメチルジシロキサンイルメチル) フマレート、トリフルオロエチル(ペンタメチルジシロキサンイルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(ペンタメチルジシロキサンイルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(ペンタメチルジシロキサンイルプロピル) フマレート、オクタフルオロペンチル(ペンタメチルジシロキサンイルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル(ペンタメチルジシロキサンイルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルメチル) フマレート、トリフルオロエチル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルプロピル) フマレート、オクタフルオロペンチル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル(トリス(トリメチルシリルメチル)シリルメチル) フマレート、トリフルオロエチル(トリス(トリメチルシリルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(トリス(トリメチルシリルメチル)シリルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル(トリス(トリメチルシリルメチル)シリルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル(トリス(トリメチルシリルメチル)シリルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(トリス(トリメチルシリルメチル)シリルメチル) フマレート、シクロヘキシル(トリメチルシリルプロピル) フマレート、イソプロピル(ペンタメチルジシロキサンイルプロピル) フマレート、シクロヘキシル(ペンタメチルジシロキサンイルプロピル) フマレート、イソプロピル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルプロピル) フマレート、シクロヘキシル(テトラメチル(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイルプロピル) フマレート、イソプロピル(トリメチルビス(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイル) プロピル) フマレート、シクロヘキシル(トリメチルビス(トリメチルシリロキシ)ジシロキサンイル) プロピル) フマレートなどのがげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。 10

【0030】

30

(メタ)アクリルアミド誘導体としては、たとえば、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,N-メチル(エチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-メチル(プロピル)(メタ)アクリルアミドなどのがげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0031】

ビニルラクタム誘導体としては、たとえば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-3-メチルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリドンなどのがげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0032】

マレイミド誘導体としては、たとえばトリメチルシリルメチルマレイミド、トリメチルシリルエチルマレイミド、トリメチルシリルプロピルマレイミド、N-トリストリメチルシリロキシシリルメチルマレイミド、N-(3-トリストリメチルシリロキシシリルプロピル)マレイミド、N-(2,2,2-トリフルオロエチル)マレイミド、N-(2-トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、N-(3-トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、N-(4-パーグルオロプロピル)フェニルマレイミド、N-(4-パーグルオロイソプロピル)フェニルマレイミド、N-(4-パーグルオロブチル)フェニルマレイミド 40

50

、N - (4 - パーフルオロオクチル)フェニルマレイミド、N - (3, 5 - ビス(トリフルオロメチル))フェニルマレイミド
 、N - (3, 5 - ビス(トリフルオロメチル))ベンジルマレイミド、N - (パーフルオロオクチル)フェニルマレイミド
 、N - (3, 5 - ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル))フェニルマレイミド、N - フェニルマレイミド
 、N - クロロフェニルマレイミド、N - メチルフェニルマレイミド、N - ヒドロキシフェニルマレイミド、N - メトキシフェニルマレイミド、N - カルボキシフェニルマレイミド、N - ニトロフェニルマレイミド、N - トリブロモフェニルマレイミド、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - プロピルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミドなどのN - アルキルマレイミド、N - ナフチルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、N, N' - エチレンビスマレイミド、N, N' - ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド
 、N, N' - p - フェニレンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド
 、N, N' - メチレンビス(3 - クロロ - p - フェニレン)ビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルスルホンビスマレイミド
 、N, N' - 4, 4' - ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N, N' - , , - 4, 4' - ジメチレンシクロヘキサンビスマレイミド
 、N, N' - 4, 4' - ジフェニルシクロヘキサンビスマレイミド、2 - ヒドロキシエチルマレイミド
 、マレイミドなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0033】

また、相溶可能なポリマーの具体例としては、それぞれ前記の共重合可能なモノマーが単独重合したポリマーがあげられる。その他、相溶可能なポリマーとしてポリエチレン及びその誘導体、ポリプロピレン及びその誘導体、ポリ塩化ビニル及びその誘導体、ポリ酢酸ビニル及びその誘導体、ポリプロピオン酸及びその誘導体、ポリアクリロニトリル及びその誘導体、ポリブタジエン及びその誘導体、ポリアミド及びその誘導体等の一般的な成形材料があげられる。相溶可能なポリマーは1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0034】

ガス透過膜は、ガスを透過することを特徴とし、その特徴を利用して用いられる膜を意味する。ガス分離膜、酸素富化膜等を含む。

【0035】

細胞を培養する培養容器は、酸素供給の装置等を必要とせずに、細胞の代謝に必要な酸素等の気体を定常的かつ充分に供給することができ、細胞汚染がなく、輸送も簡便な細胞培養容器を意味する。容器の少なくとも一部がガス透過性材料によって形成された容器である。

【0036】

眼用レンズは、眼鏡レンズ、眼内レンズ、コンタクトレンズ等の主として眼用に用いられるレンズを意味する。

【0037】

コンタクトレンズは、角膜に直接接触して用いられるレンズであり、硬質及び軟質であるものを含み、また、含水及び非含水であるものを含む。

【0038】

本発明においては、他に架橋剤、重合性および非重合性の紫外線吸収剤、重合性および非重合性の色素、重合開始剤、可塑剤等の一般的に用いられる添加剤を用いることができる。これらは、それぞれ一種または二種以上を用いることができる。製品の付加価値を高めるために必要な、一般的に用いられるものが使用可能であり、特に以下の例示に限定さ

10

20

30

40

50

れるものではない。

【0039】

前記架橋剤の具体例としては、たとえば、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、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、トリアリルイソシアヌレート、¹⁰ -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(p-(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(m-(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(o-(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(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(o-(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、²⁰ 1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼンなどがあげられる。これらの架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0040】

重合性の紫外線吸収剤とは、たとえば、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など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などのベンゾトリアゾール系重合性紫外線吸収剤などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0041】

非重合性の紫外線吸収剤とは、たとえば、ベンゾフェノン系重合性紫外線吸収剤として、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-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)ベンゾフェノンなどがあげられる。ベンゾトリアゾール系重合性紫外線吸収剤としては、2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1,1-ジメチルエチル)-4-メチルフェノール、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)-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、³⁰ 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'-tert-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0042】

重合性の色素とは、たとえば、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などのアゾ系重合性色素；1,5-ビス((メタ)アクリロイルアミノ)-9,10-アントラキノン、1-(4-ビニルベンゾイルアミド)-9,10-アントラキノン、4-

-アミノ-1-(4-ビニルベンゾイルアミド)-9, 10-アントラキノンなどのアントラキノン系重合性色素；o-ニトロアニリノメチル(メタ)アクリレートなどのニトロ系重合性色素；(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)などのフタロシアニン系重合性色素などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0043】

非重合性の色素とは、たとえば、1,4-ビス[(4-メチルフェニル)アミノ]-9, 10-アントラキノン(D & C Green No. 6)、1-[4-(フェニルアゾ)フェニル]アゾ]-2-ナフタレノール(D & C Red No. 17)、1-ヒドロキシ-4-[4-(メチルフェニル)アミノ]-9, 10-アントラキノン(D & C

10

Violet No. 2)、2-(2-キノリル)-1,3-インダンジオン(D & C Yellow No. 11)、4-[2,4-ジメチルフェニル]アゾ]-2,4-ジヒドロ-5-メチル-2-フェニル-3H-ピラゾール-3-オン(C. I. Solvent Yellow 18)、2-(1,3-ジオキソ-2-インダニル)-3-ヒドロキシキノリン(MACROLEX(商標)Yellow-G)などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0044】

重合開始剤のうち、ラジカル重合開始剤の代表例としては、たと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、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイドなどがあげられる。重合開始剤の代表例としては、たとえばメチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルベンゾイルフォルメート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテルなどのベンゾイン系光重合開始剤；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-イソプロピル-2-ヒドロキシイソブチルフェノンなどのフェノン系光重合開始剤；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム；2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系光重合開始剤；ジベンゾスバロン；2-エチルアンスラキノン；ベンゾフェノンアクリレート；ベンゾフェノン；ベンジルなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

20

【0045】

可塑剤とは、たとえば、リン酸トリプチル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル；フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジソデシル、フタル酸ジウンデシル等のフタル酸エステル；アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジイソノニル等のアジピン酸エステルなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

30

【0046】

また、重合方法においては熱重合、紫外線等を用いた光重合等の一般的な重合方法を用いてよく、特に限定されるものではない。成形方法においても、モールド成形、スピンドル成形、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、押出成形等の一般的な成形方法を用いてよく、特に限定されるものではない。必要に応じて、切削、研磨等の二次加工を行ってよい。

40

【0047】

本発明のガス透過性の材料は、高いガス透過性を有している。また、高い屈折率、高い硬度を有する物性バランスにすぐれたものである。したがって、従来のガス透過性の材料では、使用困難であった用途、分野でも使用可能となる。それだけでなく、従来使用されていた用途、分野においても従来品に比べ、優れた製品を得ることが可能となる。特に、センサー等に用いられるガス透過膜、細胞を培養する培養容器、眼用レンズに広く利用する

50

ことができる。その中でも特に、コンタクトレンズに好適に利用することができる。

【0048】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0049】

合成例1 トリメチルゲルミルスチレン(GeSt)の合成

ジムロート冷却管及び滴下ロートを装着した300 mLの三口丸底フラスコに、Mg 3.3 g (0.14 mol)を入れ、窒素置換を行った後、脱水テトラヒドロフランを30 mL, 1,2-ジブロモエタンを2~3滴加えしばらく攪拌した。4-クロロスチレン 16 g (0.12 mol) のテトラヒドロフラン溶液20 mLを滴下ロートに入れ、少量滴下して反応を活性化させた後、50~60 のオイルバス中にて滴下を開始した。滴下終了後、テトラヒドロフランを15 mL加え、60~70 のオイルバス中で2~3時間熟成した。

次に、ジムロート冷却管及び滴下ロートを装着した500 mLの三口丸底フラスコにトリメチルクロロゲルマン 14.9 g (0.097 mol) とテトラヒドロフラン50 mLを入れ、窒素置換を行った。この滴下ロートに先ほど反応させた、グリニヤード試薬を入れ、室温下で滴下した。滴下終了後、室温で2~3時間攪拌を続け反応を終了した。

反応溶液を加水分解後、1 Lの分液ロートを用いて、エーテルで抽出を行った。反応混合物から2回抽出を行い、その後蒸留水で3回洗浄を行った。エーテル層を分取し、無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムで精製を行った。得られた生成物の¹H-NMRを測定し、純度99%以上のトリメチルゲルミルスチレンであることを確認した。

【0050】

実施例1(トリメチルゲルミルスチレン(GeSt)の懸濁重合)

100mL三口フラスコに蒸留水30mLを入れ、分散剤として完全ケン化ポリビニルアルコール0.2g、及び部分ケン化ポリビニルアルコール0.01gを加え加熱して溶解させた。放冷後過酸化ベンゾイル0.05gを溶解させたGeSt 10gを投入し、約200rpmの回転速度で、オイルバス中80 に設定し、5時間重合を行った。重合後得られた粒径ポリマーをろ別し、充分に水洗・乾燥して、GeStポリマーを得た。

サイズ排除クロマトグラフィー(カラム: Shodex製 GPC LF-804 Length 300mm × I.D. 8.0 mm、検出器RI、THF 0.3%溶液)にて分子量を測定した結果、ポリスチレン換算で、重量平均分子量が約38万、分子量分布 約2.8 (Mw/Mn) であった。

次に、圧縮成形機(APPLIED POWER JAPAN製 ENERPAC S.E MODEL ESE-781-00)を使用し、真鍮製のプレート成形型にGeStポリマーを適当量入れ、温度250, 壓力500kgにて圧縮成形し、プレートを得た。

【0051】

実施例2

トリメチルゲルミルスチレン(GeSt)7重量部、スチレン3重量部、及び前記モノマーの合計重量部に対し0.3%の割合で重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレノニトリル)を加えて溶解し、シリコーンコートした内径約13mmのガラス製試験管に調合物を注入した。窒素バージ後密栓して、恒温水槽中で40 で24時間放置し、その後50 で8時間予備重合を行った後、熱風循環式乾燥機に移し、50~120 まで徐々に13時間かけて昇温して重合を完結させた。得られた棒材をダイヤモンド旋盤にて所望の形状に加工し試験試料を得て、各物性値を評価した。

実施例3~6、比較例1~3の配合組成と各物性値を表1、2に示した。実施例3~5および比較例1~2の試験試料は実施例2と同様の方法で調製した。実施例6および比較例3の試験試料は実施例2と同様の方法で調製した後、常温の蒸留水中に24時間浸漬し、その後、60 に温調した生理食塩水中に6時間浸漬して試験試料とした。

10

20

30

40

50

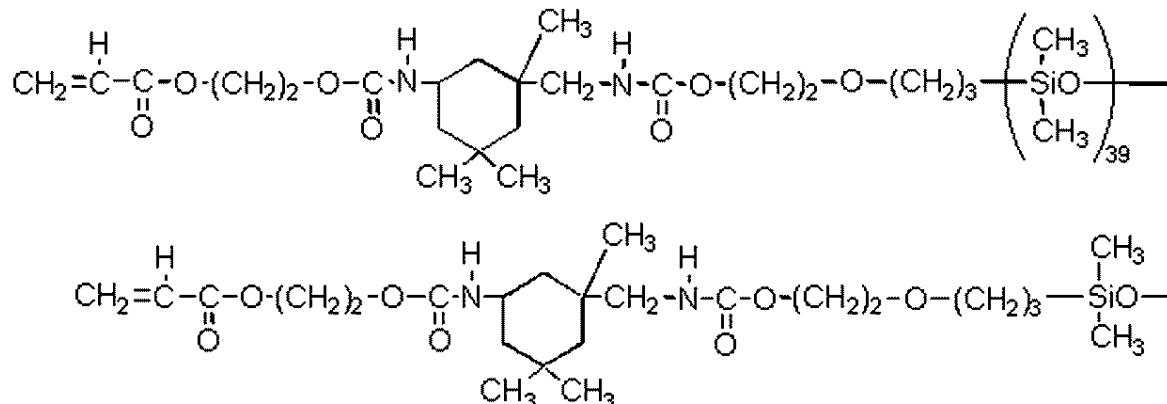
【0052】

なお、表1中及び表2中の略語は、以下の化合物を示す。

M A U S :

【0053】

【化2】



10

【0054】

GeSt : トリメチルゲルミルスチレン

20

GeMA : トリメチルゲルミルメチルメタクリレート GELEST, INC製 試薬グレード

SiSt : トリメチルシリルスチレン

St : スチレン

MMA : メチルメタクリレート

3FEMA : トリフルオロエチルメタクリレート

EDMA : エチレングリコールジメタクリレート

ADVN : 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)

SiMA : トリメチルシリルメチルメタクリレート

NVP : N - ビニル - 2 - ピロリドン

HMPO : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオフェノン

30

【0055】

[透明性]

(株)島津製作所製 紫外・可視分光光度計UV-3150を用いて、380～780nmの範囲での可視光線透過率を測定した。試験試料は旋盤にて加工後、研磨した直径約14mm厚み約0.2mmのプレートを用いた。対照は蒸留水とした。

【0056】

[ガス透過性]

実施例1～5及び比較例1～2については、GTG (Gas to Gas法) ANALYZER (REHDER DEVELOPMENT COMPANY製)を用いて、35における酸素透過係数を測定した。試験試料は旋盤にて直径約12mm、厚み約0.2mm～0.5mmに加工したプレートを用いた。測定時間は5分とした。得られた測定値を、ISO9912-2にて規格化された(株)メニコン製コンタクトレンズ「メニコンEX」(酸素透過係数=64)の測定値を用いて換算した。なお、ガス透過性は酸素透過係数の値(単位:(cm²/sec)・(mLO₂/(mL・mmHg)))を示し、特に酸素透過係数の値に10⁻¹¹を乗じた数値である。

40

実施例6及び比較例3については、理科精機工業(株)製の製科研式フィルム酸素透過率計を用いて、35の生理食塩水中にて酸素透過係数を測定した。試験試料は旋盤にて、含水時に直径約14mm、厚み約0.2mmになるように加工したプレートを用いた。得られた測定値を、同様に測定したテトラフルオロエチレンフィルム(酸素透過係数=14.1)の測定値を用いて換算した。単位は上記と同じである。

【0057】

50

【屈折率】

(株)アタゴ製 アッベ屈折計 TYPE 2Tを用いて、温度25℃、湿度50%での屈折率を測定した。実施例1～5及び比較例1～2については、接触液として1-プロモナフタレンを用いた。試験試料は旋盤にて直径約12mm、厚み約1mmに加工したプレートを用いた。

実施例6及び比較例3については、接触液を使用せずに測定した。試験試料は旋盤にて、含水時に直径約14mm、厚み約0.2mmになるように加工したプレートを用いた。

【0058】

【硬度】

(株)アカシ製 ロックウェルスーパーフィシャル硬度計 形式ASDを用いて、温度25℃、湿度50%での硬度を測定した。試験試料は旋盤にて直径約12mm、厚み約4mmに加工したプロックを用いた。10

【0059】

【含水率】

ザルトリウス(株)製 電子天びんR200Dを用いて35℃における含水率を測定した。試験試料は旋盤にて直径約12mm、厚み約2mmに加工したプレートを用い、含水率(重量%)を次式に基づいて算出した。

$$\text{含水率(重量\%)} = \{ (W - W_0) / W \} \times 100$$

ただし、Wは水和処理後の平衡含水状態での試験片の重量(g)、W₀は水和処理後、乾燥器中に乾燥した乾燥状態での試験片の重量(g)を表わす。

【0060】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| GeSt | 100 | 70 | 80 | 60 | | | |
| GeMA | | | | | 70 | | |
| SiSt | | | | | | | 60 |
| St | | 30 | | | | 100 | |
| MMA | | | 20 | | | | |
| SFEMA | | | | 30 | 25 | | 30 |
| EDMA | | | | 10 | 5 | | 10 |
| ADVN | 0.3 | ← | ← | ← | ← | ← | ← |
| 透明性 | >90% | >90% | >90% | >90% | >90% | >90% | >90% |
| ガス透過性 | 90 | 53 | 39 | 35 | 26 | <1 | 39 |
| 屈折率 | 1.55 | 1.57 | 1.54 | 1.52 | 1.51 | 1.59 | 1.48 |
| 硬度 | 82 | 85 | 90 | 86 | 73 | 68 | 59 |

【0061】

【表2】

| 成 分 | 実施例 6 | 比較例 3 |
|-------|-------|-------|
| GeMA | 30 | — |
| SiMA | — | 40 |
| MAUSS | 20 | 10 |
| NVP | 50 | 50 |
| HMPPO | — | 0.5 |
| ADVN | 0.5 | — |
| 透明性 | >90% | やや白濁 |
| ガス透過性 | 45 | 37 |
| 屈折率 | 1.44 | 1.41 |
| 含水率 | 41% | 50% |

10

【0062】

実施例1は、比較例1と比べ、ガス透過性および硬度にすぐれていることがわかる。実施例2～5は、シリコーン成分を含む比較例2と比べ、ガス透過性および屈折率はほぼ同等であるが、硬度にすぐれていることがわかる。

20

【0063】

表2には、本発明を含水ゲルに応用した場合の物性値比較を示した。通常の含水ゲルの場合、含水率とガス透過性は比例関係にある。つまり、含水率が高いほどガス透過性も高くなる。比較例3はシリコーンを含む含水ゲルであるため、通常の含水ゲルよりガス透過性が高くなっている。実施例6はその比較例3に比べて含水率は9%少ないにもかかわらず、なおもガス透過性が20%以上高くなっていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明のガス透過性材料は、ガス透過膜、細胞を培養する培養容器、眼用レンズに適用することができる。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-127159(JP,A)
特開昭63-171619(JP,A)
特開昭63-273640(JP,A)
特開昭60-142324(JP,A)
特開平05-301925(JP,A)
特許第3761676(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 24/00 - 34/04
G02C 7/04
C08L 43/00