

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4854130号
(P4854130)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.

F I

CO8F 290/08	(2006.01)	CO8F 290/08	
CO8F 299/06	(2006.01)	CO8F 299/06	
CO8J 5/00	(2006.01)	CO8J 5/00	CFH
CO8F 20/26	(2006.01)	CO8F 20/26	
B29C 39/02	(2006.01)	B29C 39/02	

請求項の数 22 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-134409 (P2001-134409)
 (22) 出願日 平成13年5月1日(2001.5.1)
 (65) 公開番号 特開2002-327063 (P2002-327063A)
 (43) 公開日 平成14年11月15日(2002.11.15)
 審査請求日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(73) 特許権者 508316416
 クーパーヴィジョン インターナショナル
 ホウルディング カンパニー リミテッ
 ド パートナーシップ
 バルバドス セント マイケル ワイルデ
 ィー ビジネス パーク エッジヒル ハ
 ウス スイート #2
 (74) 代理人 100088214
 弁理士 生田 哲郎
 (74) 代理人 100087686
 弁理士 松本 雅利
 (72) 発明者 井川 誠一朗
 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭
 化成アイミー株式会社内

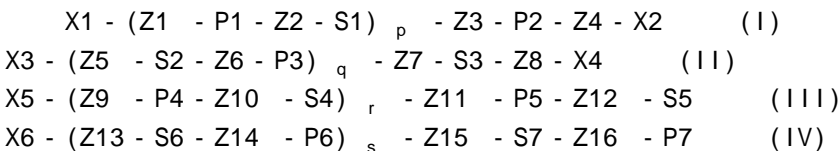
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性ポリシロキサンモノマーおよびその共重合体からなるコンタクトレンズ材料、およびコンタクトレンズ

(57) 【特許請求の範囲】

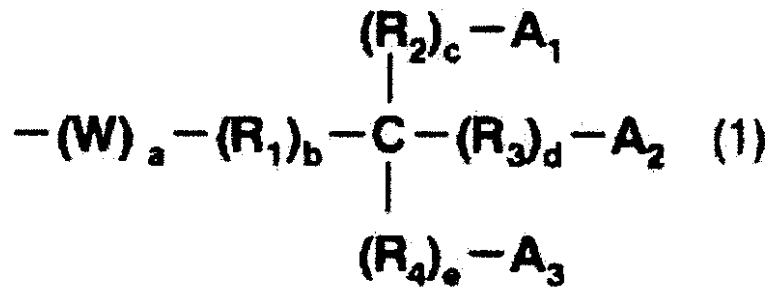
【請求項1】

少なくともポリシロキサン基とポリオキシアルキレン基が連結した末端に重合性不飽和基を有するモノマーであって、少なくとも片方の末端に2個以上の重合性不飽和基を有し、式(I) および(II)、(III)、(IV)から選択されてなることを特徴とする眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー。



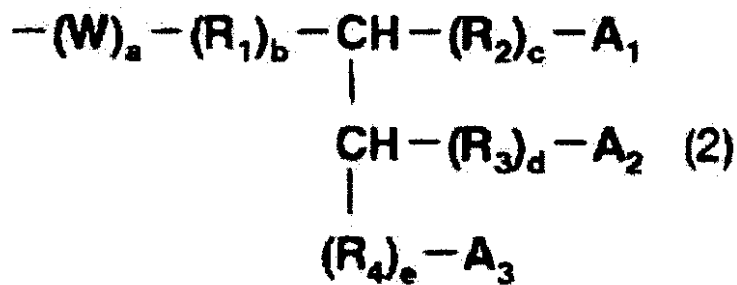
[式中、p およびq は1 ~ 10である。r およびs は0 ~ 10である。X1およびX2、X3、X4は独立して、下記の式(1)、式(2) および(3) から選択される。X1またはX2の少なくともひとつは下記の式(1) または(2) であり、X3またはX4の少なくともひとつは下記の式(1) または(2) である。X5およびX6は下記の式(1) または(2) で示される。]

【化1】



10

【化2】



20

【化3】



30

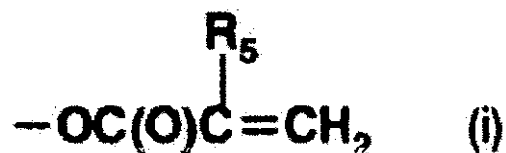
(各a およびb、c、d、e はそれぞれ独立して0 または1 である。各W はそれぞれ独立して -O - または -NR₅ - である。R₁およびR₂、R₃、R₄は独立してアミド基またはウレタン基、尿素基、オキシ基、エステル基、カルボニル基、アリール基、炭素数5-7 の脂環族炭化水素基によって任意の一点あるいはそれ以上の点で中断されてもよい炭素数1-10の鎖状炭化水素基である。上記の炭素数1-10の鎖状炭化水素基はアリール基、炭素数5-7 の脂環族炭化水素基は炭素数1-4 のアルキル基、フルオロ基、炭素数1-10のフルオロ基置換炭化水素基、水酸基によって任意の一点あるいはそれ以上の点を置換されていてもよい。

A₁およびA₂、A₃は独立して水素、水酸基、メチル基、または式(i)、(ii)、(iii) のいずれかであり、A₁およびA₂、A₃の少なくとも2つは式(i) または(ii)、(iii) の中から選択され、同一でも異なってもよい。

40

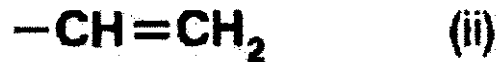
A₄は式(i) および(ii)、(iii) から選択される。

【化4】

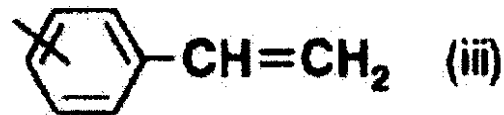


50

【化5】

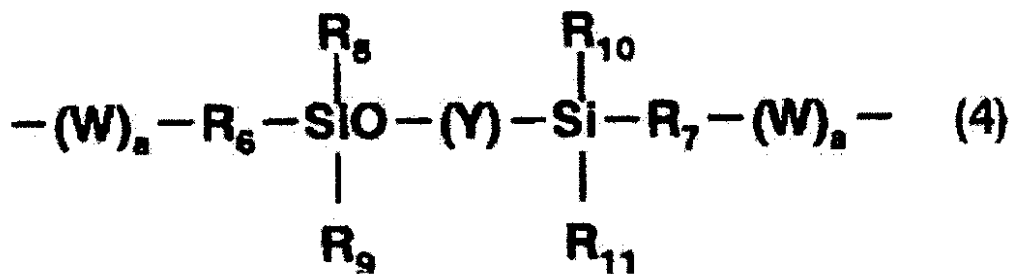


【化6】

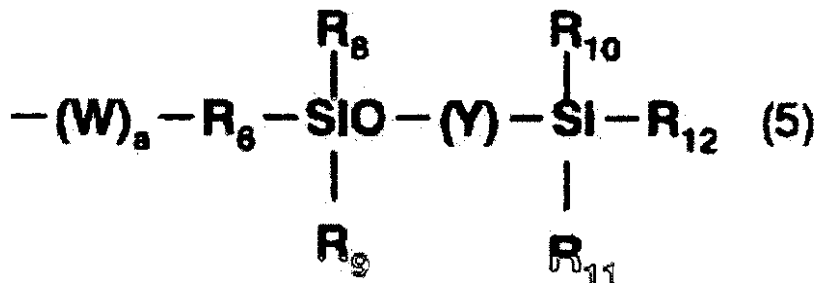


ここで各R5はそれぞれ独立して水素または炭素数1-4の炭化水素基である。) S1およびS2、S3、S4、S6、S7は独立して式(4)で示されるポリシロキサン基である。また、S5は式(5)で示されるポリシロキサン基である。

【化7】



【化8】



(各R6およびR7はそれぞれ独立してアミド基、ウレタン基、尿素基、オキシ基、エステル基、カルボニル基、アリール基、炭素数5-7の脂環族炭化水素基によって任意の一点あるいはそれ以上の点で中断されてもよい炭素数1-30の鎖状炭化水素基である。上記の炭素数1-30の鎖状炭化水素基はアリール基、炭素数5-7の脂環族炭化水素基は炭素数1-4のアルキル基、フルオロ基、炭素数1-10のフルオロ基置換炭化水素基、水酸基によって任意の一点あるいはそれ以上の点で置換されていてよい。

R8 およびR9、R10、R11、R12はそれぞれ炭素数1-12の炭化水素基又はトリメチルシロキシ基から選ばれた基であり、同一でも異なってもよい。

Yは下記式で表される構造単位(iv)、(v)、(vi)が連結してなり、(iv)、(v)、(vi)の連

10

20

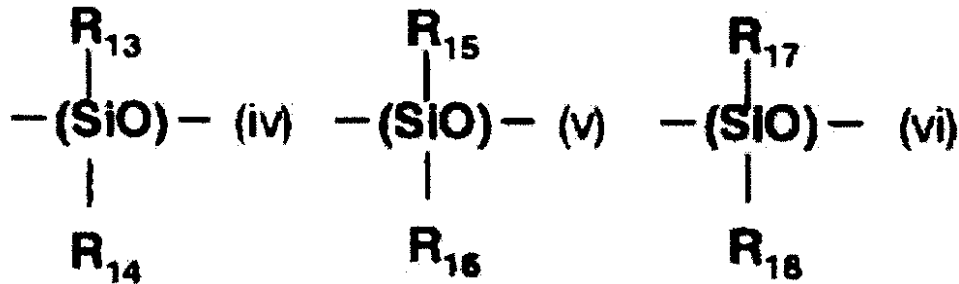
30

40

50

結数は1 ~ 1000であるが、(v) および(vi)は0 であってもよい。

【化 9】



10

ここで、R13 およびR14 は独立して炭素数1-12の炭化水素基またはトリメチルシロキシ基である。R15 およびR16 は独立して炭素数1-12の炭化水素基またはトリメチルシロキシ基、炭素数1-12フルオロ基置換炭化水素基であって、R15 またはR16 の少なくとも一方はフルオロ基置換炭化水素基である。R17 およびR18 は独立して炭素数1-12炭化水素基またはトリメチルシロキシ基、親水性置換基からなる基であって、R17 またはR18 の少なくとも一方は親水性置換基である。ここでいう親水性置換基とは水酸基、カルボン酸基、アミノ基、イミノ基、アミド基、オキシアルキレン基から選ばれた置換基が少なくとも1 個結合してなる鎖状または環状の炭化水素基をいう。) 20

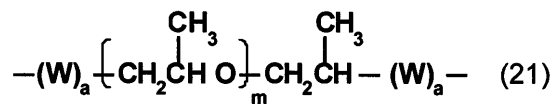
P1およびP2、P3、P4、P5、P6は独立して式(19)または式(21)で示されるポリオキシアルキレン基であり、P7は式(20)または式(22)で示されるポリオキシアルキレン基である。

【化 10】

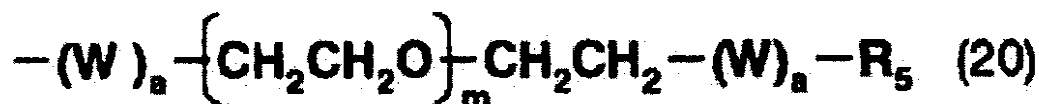


30

【化 11】

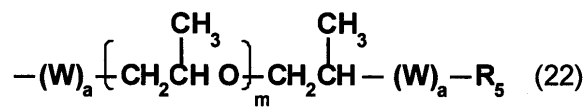


【化 12】



40

【化 1 3】



(m は 1 ~ 2 0 0 である。)

Z1およびZ2 - Z16 は独立して、式(5a)、(5b)、(5c)で示される連結基である。

LR6L (5a)

LR6 (5b)

R6L (5c)

(ここでL は -C(O)NR5 -、 -NR5C(O) -、 -C(O)O -、 -OC(O) -、 -C(O) - である。)

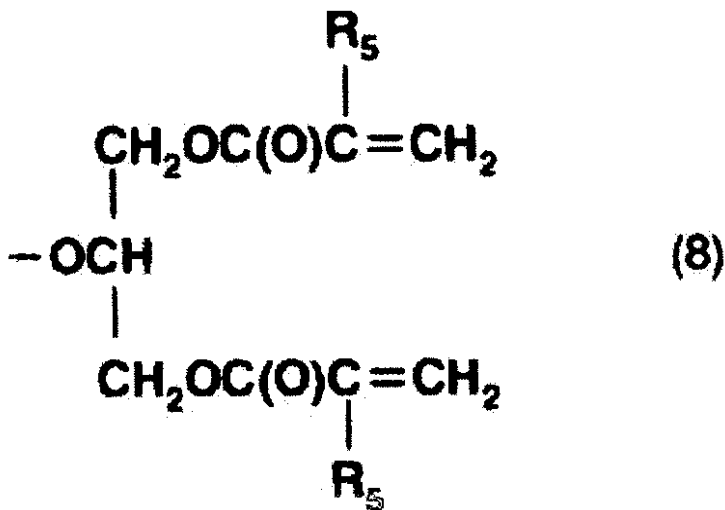
【請求項 2】

式(I)および式(II)におけるp およびq がそれぞれ1、式(III)および式(IV)におけるr およびs がそれぞれ0 から選択されてなる請求項1に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー。

【請求項 3】

式(I)および式(II)におけるX1およびX2、X3、X4が式(8) または(9)、(10)から選択されてなる請求項1または2に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー。ただし、X1およびX2の少なくともひとつは式(8) または(9) であり、X3およびX4の少なくともひとつは式(8) または(9) である。

【化 1 4】

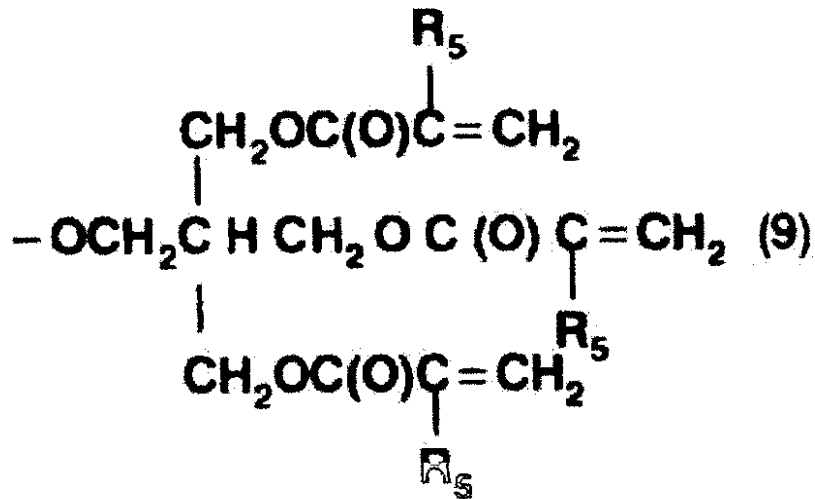


10

20

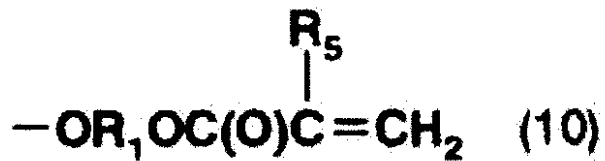
30

【化15】



10

【化16】

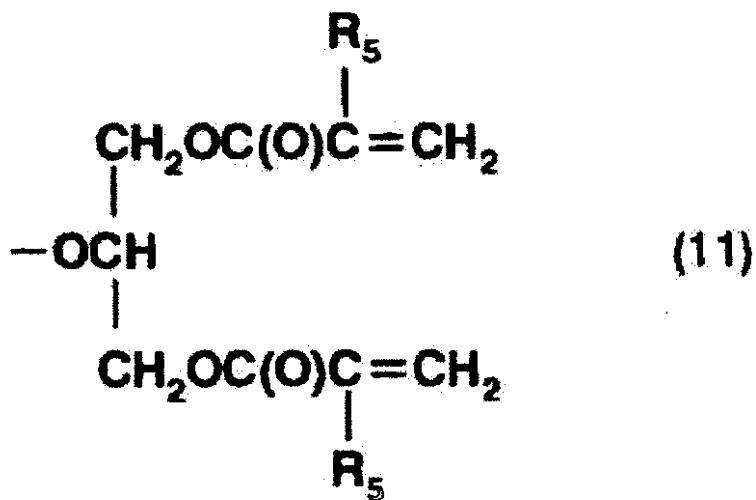


20

【請求項4】

式(III)および式(IV)におけるX5およびX6が式(11)または(12)から選択されてなる請求項1または2に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー。

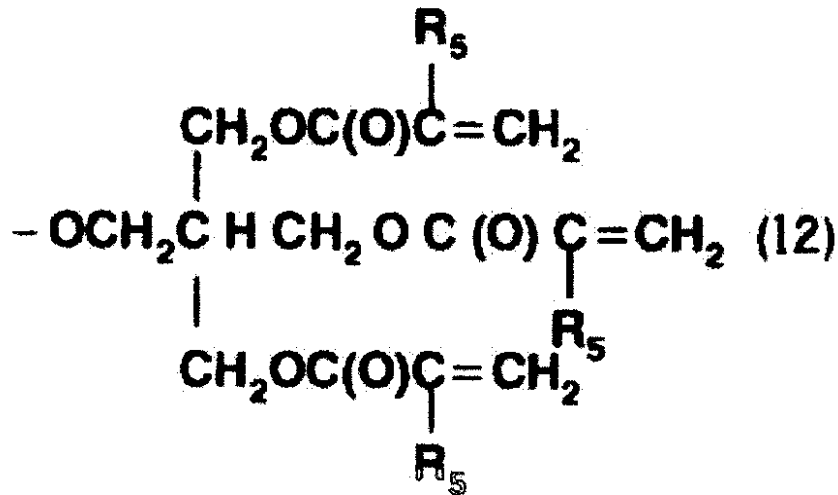
【化17】



30

40

【化 1 8】



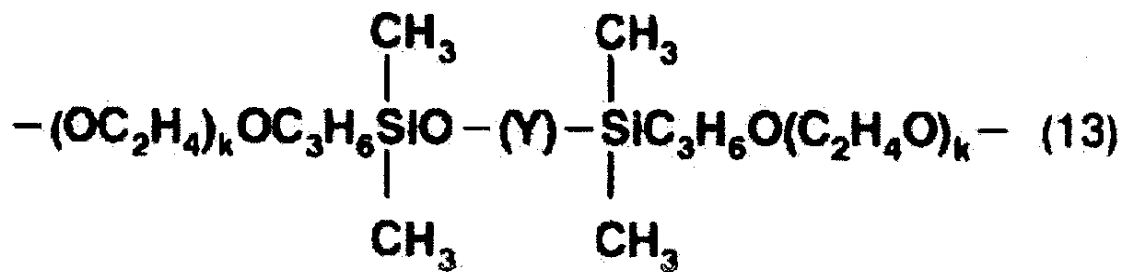
10

【請求項 5】

式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてS1およびS2、S3、S4、S6、S7が式(13)、S5が式(14)のポリシロキサン基から選択されてなる請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー。

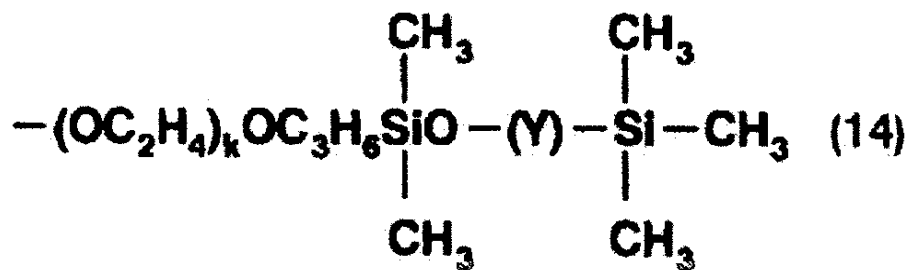
20

【化 1 9】



30

【化 2 0】



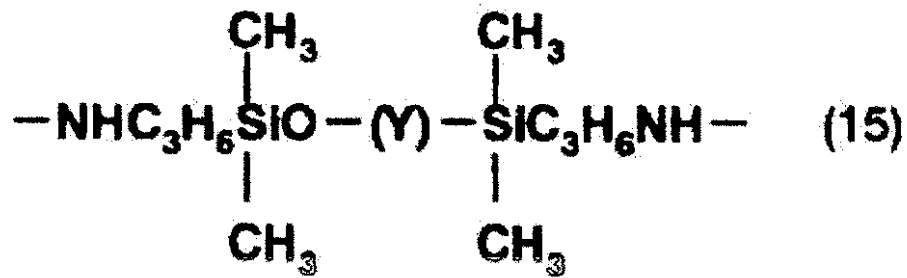
40

(式中k は0 ~ 4)

【請求項 6】

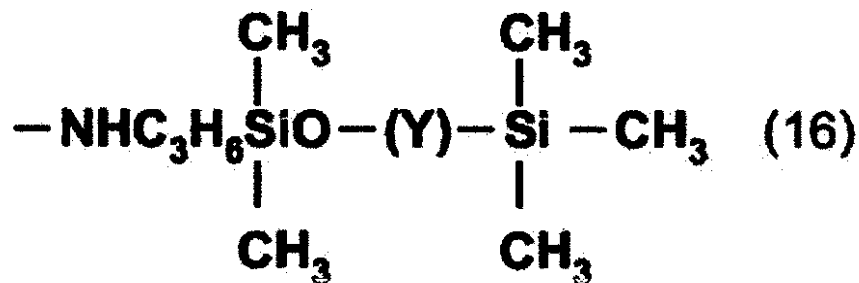
式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてS1およびS2、S3、S4、S6、S7が式(15)、S5が式(16)のポリシロキサン基から選択されてなる請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー。

【化 2 1】



10

【化 2 2】

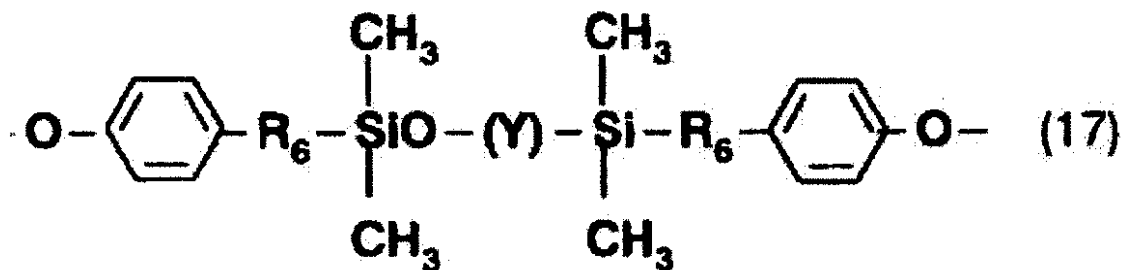


20

【請求項 7】

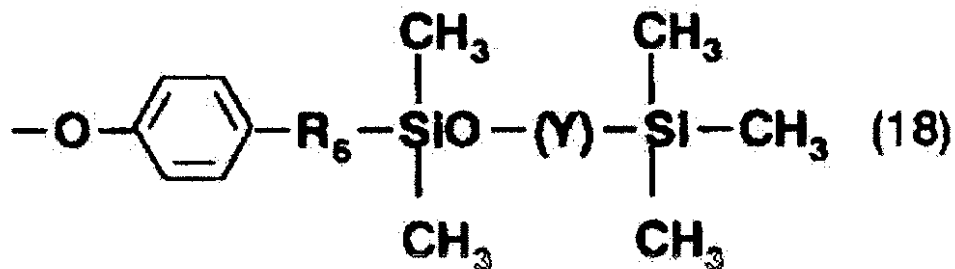
式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてS1およびS2、S3、S4、S6、S7が式(17)、S5が式(18)のポリシロキサン基から選択されてなる請求項1～4のいずれか一項に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー。

【化 2 3】



30

【化 2 4】



40

【請求項 8】

式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてP1およびP2、P3、P4、P5、P6が式(19)、P7が式(20)のポリオキシアルキレン基から選択されてなる請求項1～7のいずれか一項に記載の眼科用レンズ用記載の親水性ポリシロキサンモノマー。

50

【化 2 5】



【請求項 9】

少なくとも 1 種類以上の請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマーを含む重合性組成物を重合してなる (共) 重合体。

【請求項 10】

少なくとも 1 種類以上の請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー、および 1 種類以上の共重合可能なモノマーを含む重合性組成物を重合してなる共重合体。

【請求項 11】

少なくとも 1 種類以上の請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の眼科用レンズ用親水性ポリシロキサンモノマー、および 1 種類以上の共重合可能なモノマー、1 種類以上の重合に関与しない溶剤を含む重合性組成物を重合してなる共重合体。

【請求項 12】

共重合可能なモノマーがアミド基を有する請求項 10 または 11 に記載の共重合体。

【請求項 13】

共重合可能なモノマーが N,N - ジメチルアクリルアミド、N - ビニルピロリドン、N - メチル N - ビニルアセトアミドから選択されてなる 1 種類以上モノマーである請求項 12 に記載の共重合体。

【請求項 14】

重合に関与しない溶剤がアルコール、ケトン、エーテル、エステル、カルボン酸、スルホキシド、アミン、アミド、ニトリル化合物から選択されてなる請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の共重合体。

【請求項 15】

重合に関与しない溶剤がブタノール、ヘキサノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、N,N - ジメチルホルムアミド、アセトニトリルから選択されてなる請求項 14 に記載の共重合体。

【請求項 16】

請求項 9 ~ 15 のいずれか一項に記載の (共) 重合体からなる眼科用レンズ。

【請求項 17】

請求項 9 ~ 15 のいずれか一項に記載の (共) 重合体からなるコンタクトレンズ。

【請求項 18】

請求項 9 ~ 15 のいずれか一項に記載の (共) 重合体からなる含水コンタクトレンズ。

【請求項 19】

(共) 重合組成物を鋳型の中でレンズ形状に重合してなる、請求項 17 または 18 に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 20】

液滴法における水との接触角が 90 ° 以下の樹脂から選択された鋳型の中で重合した請求項 19 に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 21】

液滴法における水との接触角が 65 ° ~ 80 ° の樹脂から選択された鋳型の中で重合した請求項 20 に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 22】

鋳型がポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、エチレンビニルアルコール共重合体から選択された樹脂からなる請求項 19 に記載のコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する利用分野 】

本発明は親水性ポリシロキサンを成分とする共重合体からなる眼科用レンズ材料に関するものである。さらに詳細にはコンタクトレンズなどの眼科用レンズとして有用な水濡れ性、酸素透過性、耐汚染性、柔軟性、光学的透明性、強度に優れた親水性共重合体に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

ポリシロキサン化合物はジメチルシリコン化合物に代表されるように耐熱性、化学的安定性、電気絶縁性、柔軟性、潤滑性、撥水性などの特異な機能を生かして、単独あるいは他の材料の改質等に工業的に広く利用されている。例えば、重合性ポリシロキサン化合物である両末端にメタクリル基を有するポリジメチルシロキサンは、その重合性を利用してアクリルポリマーやポリスチレン等種々のポリマーの改質に使用されている。また、ポリシロキサン重合体は高いガス透過性を示すことからガス選択透過膜にも利用されている。例えば、その優れた酸素透過性と柔軟性、光学的透明性を生かし、コンタクトレンズへの応用も検討されており、多くの特許が提案されている（例えば、特許第1430546号、特開昭63-29741号公報、特許第2532406号、特許第2716181号）。

【 0 0 0 3 】

コンタクトレンズはハードレンズとソフトレンズに大きく分けられるが、ハードコンタクトレンズは硬く、装用感が悪いが、近年の酸素透過性の向上は著しく、そのほとんどが連続装用の可能な製品である。一方、ソフトコンタクトレンズは柔らかく、装用感が良いが種々の問題が存在する。含水性ソフトコンタクトレンズは酸素透過性や耐久性が劣り、破損しやすく、細菌繁殖の恐れがあるため定期的な消毒が必要であり、取扱い上不便なことが多い。高含水ソフトコンタクトレンズにより幾分改善されるものの、酸素透過性はまだ充分ではなく、長時間装用レンズとしては満足できない。非含水性ソフトコンタクトレンズはレンズ汚染、特に脂質による汚染が含水性レンズに比べひどく劣っている。

【 0 0 0 4 】

近年、含水性ソフトコンタクトレンズにも親水化したシロキサンを主成分とした、酸素透過性が高く、柔軟で装用感の良いレンズが開発されているが（特許第2938131号）、レンズ表面に十分な親水性が得られないため涙液の濡れ性が悪く、プラズマ処理や、親水性モノマーのグラフトなど表面の親水化処理が行われている。しかしながら、これらの処理では十分な親水性や耐久性が得られていない。また、親水化したポリシロキサンモノマーは分子量が大きいため、重合組成物に十分な架橋密度が得られず、機械的強度に劣り非常に破損しやすく、また、レンズ内部への脂質の浸透が容易な汚染されやすい素材であった。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

そこで本発明の目的は上記欠点を解消すること、すなわち、高酸素透過性であるにもかかわらず十分な表面親水性をもち、さらに高強度で耐汚染性に優れた眼科用レンズを提供するものである。

【 0 0 0 6 】

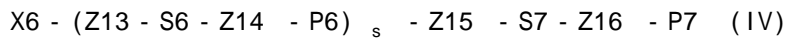
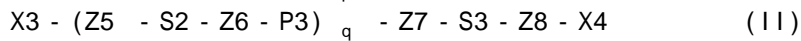
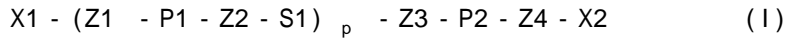
【 課題を解決するための手段 】

本発明者らが鋭意検討の結果、少なくともポリシロキサン基とポリオキシアルキレン基が連結した末端に重合性不飽和基を有するモノマーであって、少なくとも片方の末端に2個以上の重合性不飽和基を有することを特徴とする親水性ポリシロキサンモノマーが上記課題の解決にきわめて有効であることを見出し、本発明に至った。

すなわち、少なくともポリシロキサン基とポリオキシアルキレン基が連結した末端に重合性不飽和基を有するモノマーであって、少なくとも片方の末端に2個以上の重合性不飽和基を有することを特徴とする親水性ポリシロキサンモノマー、およびその（共）重合体からなるコンタクトレンズなどの眼科用レンズを提供するものである。

【 0 0 0 7 】

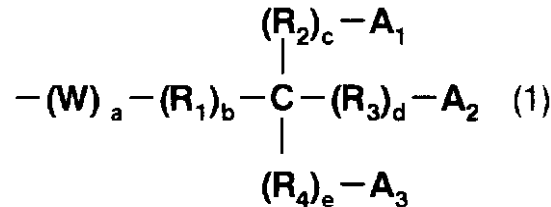
具体的な親水性ポリシロキサンモノマーは式(1)または(II)、(III)、(IV)で表される。



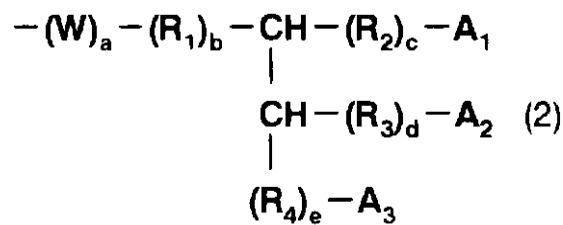
[式中、p およびq は1 ~ 10である。r およびs は0 ~ 10である。X1およびX2、X3、X4は独立して、式(1) および式(2)、(3) から選択される。X1またはX2の少なくともひとつは式(1) または(2) であり、X3またはX4の少なくともひとつは式(1) または(2) である。X5 およびX6は式(1) または(2) で示される。

【0008】

【化29】



【化30】



【化31】



(各a およびb、c、d、e はそれぞれ独立して0 または1 である。

各W はそれぞれ独立して -O - または -NR₅ - である。

【0009】

R₁およびR₂、R₃、R₄は独立してアミド基またはウレタン基、尿素基、オキシ基、エステル基、カルボニル基、アリール基、炭素数5-7 の脂環族炭化水素基によって任意の一点あるいはそれ以上の点で中断されてもよい炭素数1-10の鎖状炭化水素基である。上記の炭素数1-10の鎖状炭化水素基はアリール基、炭素数5-7 の脂環族炭化水素基はC₁₋₄アルキル基、フルオロ基、炭素数1-10のフルオロ基置換炭化水素基、水酸基によって任意の一点あるいはそれ以上の点を置換されていてもよい。

【0010】

A₁およびA₂、A₃は独立して水素、水酸基、メチル基、または式(i)、(ii)、(iii) のいずれかであり、A₁およびA₂、A₃の少なくとも2つは式(i) または(ii)、(iii) の中から選択され、同一でも異なってもよい。

A₄は式(i) および(ii)、(iii) から選択される。

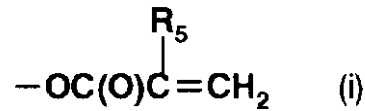
【化32】

10

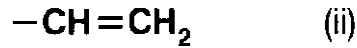
20

30

40

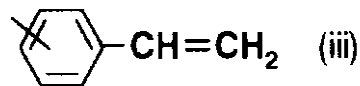


【化 3 3】



10

【化 3 4】



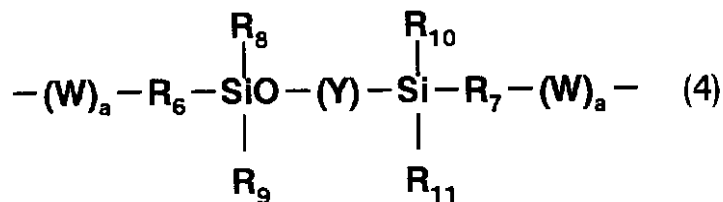
ここで各 R_5 はそれぞれ独立して水素または炭素数1-4の炭化水素基である。) S1およびS2、S3、S4、S6、S7は独立して式(4)で示されるポリシロキサン基である。

【0011】

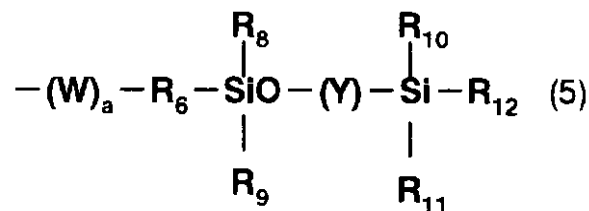
また、S5は式(5)で示されるポリシロキサン基である。

20

【化 3 5】



【化 3 6】



30

(各 R_6 および R_7 はそれぞれ独立してアミド基、ウレタン基、尿素基、オキシ基、エステル基、カルボニル基、アリール基、炭素数5-7の脂環族炭化水素基によって任意の一点あるいはそれ以上の点で中断されてもよい炭素数1-30の鎖状炭化水素基である。上記の炭素数1-30鎖状炭化水素基はアリール基、炭素数5-7の脂環族炭化水素基は炭素数1-4のアルキル基、フルオロ基、炭素数1-10のフルオロ基置換炭化水素基、水酸基によって任意の一点あるいはそれ以上の点で置換されていてよい。

40

【0012】

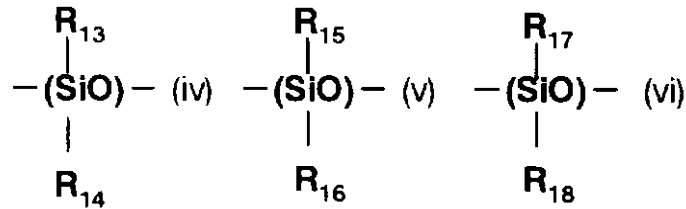
R_8 および R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ炭素数1-12の炭化水素基又はトリメチルシロキシ基から選ばれた基であり、同一でも異なってもよい。

Yは下記式で表される構造単位(iv)、(v)、(vi)がランダムあるいはブロック状に連結してなり、(iv)、(v)、(vi)の連結数は1~1000であるが、(v)および(vi)は0であってもよい。

【0013】

【化 3 7】

50



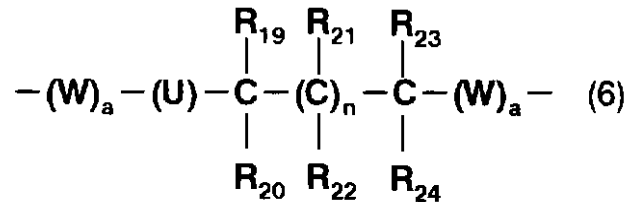
ここで、 R_{13} および R_{14} は独立して炭素数1-12の炭化水素基またはトリメチルシロキシ基である。 R_{15} および R_{16} は独立して炭素数1-12の炭化水素基またはトリメチルシロキシ基、炭素数1-12のフルオロ基置換炭化水素基であって、 R_{15} または R_{16} の少なくとも一方はフルオロ基置換炭化水素基である。 R_{17} および R_{18} は独立して炭素数1-12の炭化水素基またはトリメチルシロキシ基、親水性置換基からなる基であって、 R_{17} または R_{18} の少なくとも一方は親水性置換基である。ここでいう親水性置換基とは水酸基、カルボン酸基、アミノ基、イミノ基、アミド基、オキシアルキレン基から選ばれた置換基が少なくとも1個結合してなる鎖状又は環状の炭化水素基をいう。) 10

【0014】

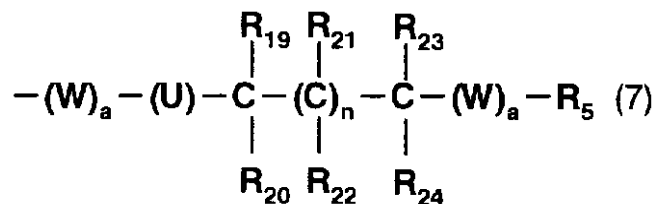
P1およびP2、P3、P4、P5、P6は独立して式(6)で示されるポリオキシアルキレン基である。

P7は式(7)で示されるポリオキシアルキレン基である。

【化38】



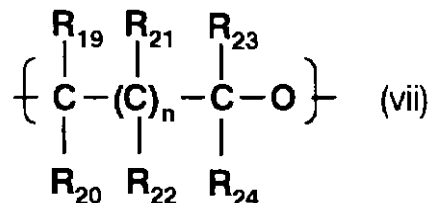
【化39】



【0015】

(Uは下記式で表される構造単位(vii)が連結してなり、その連結数は1~200である。

【化40】



ここで各 R_{19} および R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} はそれぞれ独立して水素、フルオロ基、 C_{1-10} 炭化水素基、炭素数1-10のフルオロ基置換炭化水素基、アリール基である。

n は0~4である。) 40

【0016】

Z1およびZ2 - Z16は独立して、式(5a)、(5b)、(5c)で示される連結基である。 50

LR₆L (5a)LR₆ (5b)R₆L (5c)(Lは -C(O)NR₅ -、-NR₅C(O) -、-C(O)O -、-OC(O) -、-C(O) - である。)]

【 0 0 1 7 】

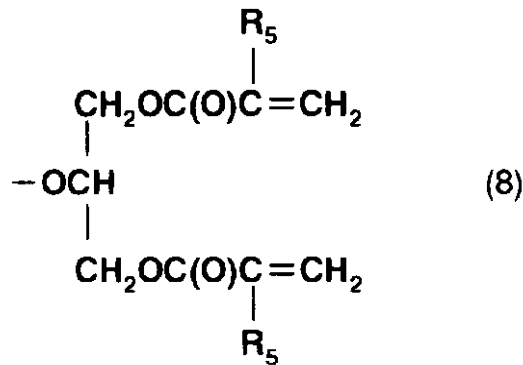
本発明には以下に示す発明も包含される。

式(I)および式(II)におけるp およびq がそれぞれ1、式(III)および式(IV)におけるr およびs がそれぞれ0 から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

式(I)および式(II)におけるX1およびX2、X3、X4が下記の式(8) または(9)、(10)から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

ただし、X1およびX2の少なくともひとつは式(8) または(9) であり、X3およびX4の少なくともひとつは式(8) または(9) である。

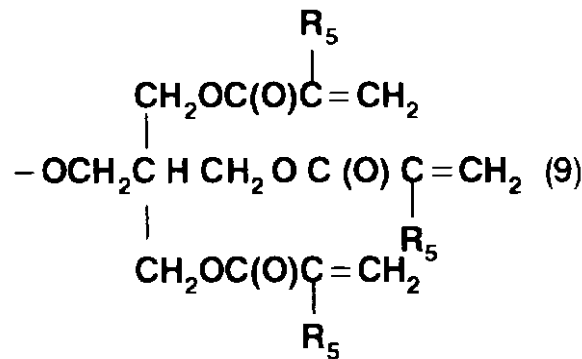
【 化 4 1 】



10

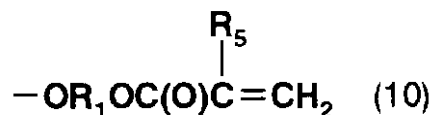
20

【 化 4 2 】



30

【 化 4 3 】

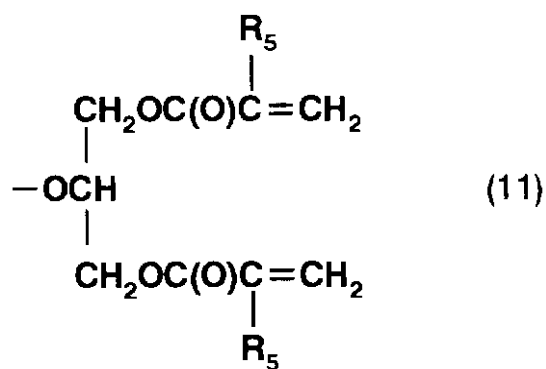


40

【 0 0 1 8 】

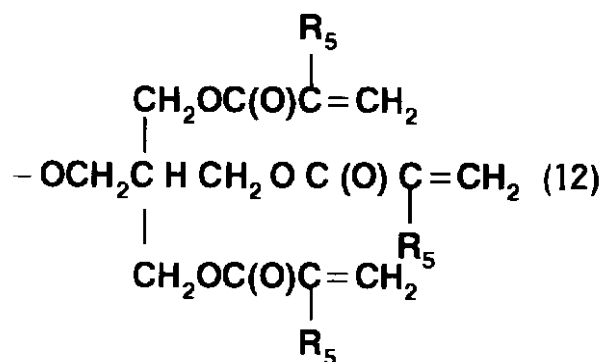
式(III)および式(IV)におけるX5およびX6が下記の式(11)または(12)から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

【 化 4 4 】



10

【化45】

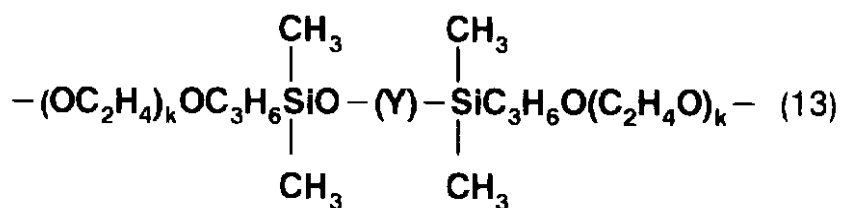


20

【0019】

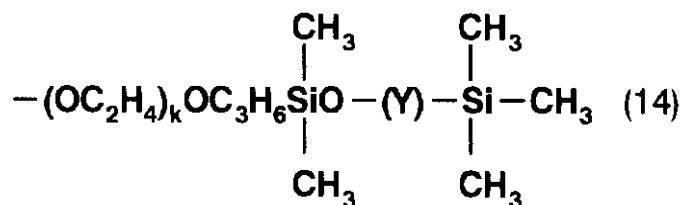
式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてS1およびS2、S3、S4、S6、S7が下記の式(13)、S5が式(14)のポリシロキサン基から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

【化46】



30

【化47】



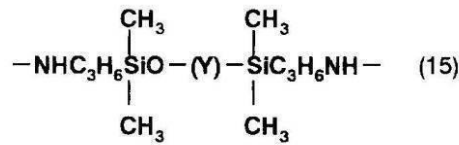
40

(式中kは0~4)

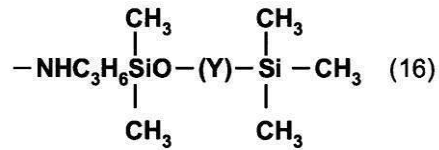
【0020】

式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてS1およびS2、S3、S4、S6、S7が下記の式(15)、S5が式(16)のポリシロキサン基から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

【化48】



【化49】

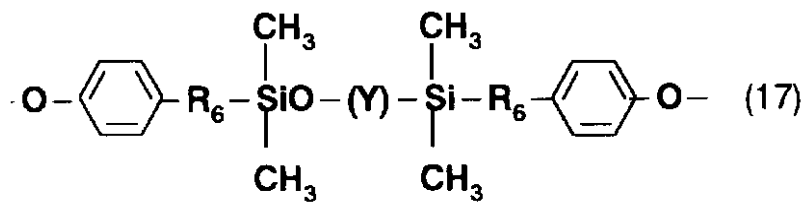


10

【0021】

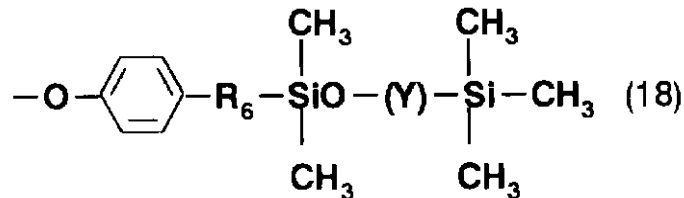
式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてS1およびS2、S3、S4、S6、S7が下記の式(17)、S5が式(18)のポリシロキサン基から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

【化50】



20

【化51】

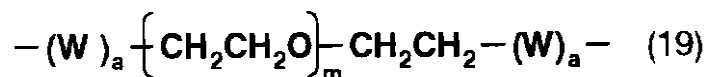


30

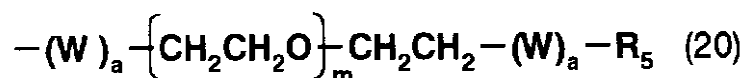
【0022】

式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてP1およびP2、P3、P4、P5、P6が下記の式(19)、P7が式(20)のポリオキシアルキレン基から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

【化52】



【化53】



40

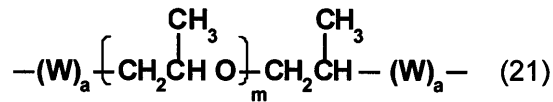
(m は1 ~ 200)

【0023】

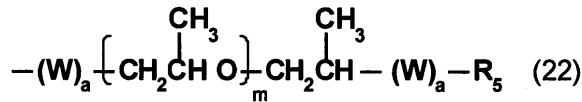
式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてP1およびP2、P3、P4、P5、P6が下記の式(21)、P7が式(22)のポリオキシアルキレン基から選択されてなる親水性ポリシロキサンモノマー。

【化54】

50



【化55】



10

(m は1 ~ 200)

【0024】

式(I) および式(II)、(III)、(IV)においてZ1およびZ2~Z16 が下記の式(23)の連結基から選択される親水性ポリシロキサンモノマー。

【化56】



20

【0025】

本発明の親水性ポリシロキサンモノマーは分子内のポリシロキサン基とポリオキシアルキレン基の連結数が重要である。相対的にポリシロキサン基の連結数が多いと、酸素透過性は向上するが親水性が低下し脂質汚染が増加する。ポリオキシエチレン基の相対的連結数が多いと逆の現象が起こる。よって、Y の総数が10~200 のシロキサン基と、U の総数が2~50のポリオキシアルキレン基の組み合わせから選択されることが好ましい。

【0026】

本発明で開示した親水性ポリシロキサンモノマーの合成方法は種々考えられるが、例をあげるならば次のような方法がある。種々の分子量のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、あるいはポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールブロック共重合体のように末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体と、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物を反応させ、ポリオキシアルキレン誘導体のイソシアネート変性体を合成する。次に、末端がカルピノール、アミン、フェノール等イソシアネートと反応性の官能基で変性されたポリシロキサン化合物をイソシアネート変性ポリオキシアルキレン誘導体と反応させる。このとき、ジブチルスズジラウリレートや塩化第一スズ、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン等の触媒を併用すると効率よく反応させることができる。

30

40

【0027】

また、ポリシロキサン化合物とイソシアネート変性ポリオキシアルキレン誘導体の仕込み比を変えることで、分子内のポリシロキサンとポリオキシアルキレン誘導体の繰り返し単位量を調整することが可能である。続けて反応液に、グリセリンジメタクリレート、3 - アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のイソシアネートと反応性の多官能重合性化合物や、場合によっては上記多官能重合性化合物をあらかじめジイソシアネート化合物と反応させた化合物を投入する。また、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートやイソシアネートエチルメタクリレート等の単官能重合性化合物と上記多官能重合性化合物の混合物を使用することも可能である。

【0028】

50

本発明の眼科用レンズ材料は、式(I) および(II)、(III)、(IV)で表される親水性ポリシロキサンモノマーの1種または2種以上を、該親水性ポリシロキサンモノマーのみで、または1種類以上の共重合可能なモノマーと共重合させて得られる共重合体からなる。良好な親水性ポリシロキサンモノマーを構成するためには、眼科用レンズ材料の目標性能、例えば要求される酸素透過性、柔らかさ、汚れの付着しにくさ、強度、含水率などに応じて以下が選択される。すなわち、モノマー内の反応性二重結合基の数と種類、ポリシロキサン基のYを構成する単位の種類および連結数、ポリオキシアルキレン基を構成する単位の種類および連結数等である。本発明で開示する親水性ポリシロキサンモノマーからなる共重合体は含水率1%を越える含水性の組成はもちろんのこと、含水率1%以下の実質的に水を含まない組成にも適用される。すなわち、コンタクトレンズ材料としては含水ソフト
10
レンズ材料としても非含水ソフトレンズ材料としても利用できる。さらに、その他の眼科レンズ材料である眼内レンズ等にも有用である。

【0029】

ここで、共重合可能なモノマーを以下に説明する。本発明において共重合可能であればどのようなモノマーでも使用できるが、とりわけ、親水性のモノマーが有用である。重合体の表面濡れ性をさらに向上させたり、含水率を変化させるモノマーとして使用できるからである。例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセロールメタクリレートなどの水酸基含有モノマー、3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの含フッ素置換基を有する水酸基含有モノマー、メタクリル酸、
20
アクリル酸、イタコン酸などのカルボン酸基含有モノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアルキル置換アミノ基含有モノマー、さらにメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレートなどのオキシアルキレン基含有モノマーなどが挙げられるが、好ましくはN,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基あるいはイミド基含有のモノマーがより効果的にコンタクトレンズの親水性を向上することができる。特に好ましくは、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドンを選択することで、表面濡れ性が著しくよく、透明な共重合体を得ること
30
ができる。

【0030】

その他の利用できるモノマーの1例を挙げるならばアクリル酸フルオロアルキルエステルおよびメタクリル酸フルオロアルキルエステルなどの含フッ素モノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート及びこれらのアクリレート類に対するメタクリレート類等があげられ、必要な相溶性、親水性、含水率、耐汚染性に応じて選択できる。

【0031】

また、酸素透過性を調整するためにいわゆるシロキサニルアクリレート類も有用な共重合モノマーである。例えば、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピルメタクリレート、ペンタメチルジシロキサニルメタクリレートなどがある。さらに同様の目的としてメタクリレート基等が置換している重合性のポリジメチルシロキサンも使用できる。

【0032】

また、アクリル酸アルキルエステルモノマー及びメタクリル酸アルキルエステルモノマーなども必要に応じ使用できる。1例を挙げるならばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、nブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ステアリルアクリ
50

レート及びこれらのアクリレート類に対応するメタクリレート類などがある。

【0033】

さらに機械的性質、寸法安定性などを向上させるために、所望に応じ、以下に述べるモノマーを共重合させることができる。機械的性質を改善させるためのモノマーとしては例えば、スチレン、tert-ブチルスチレン、-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物等が挙げられる。また、寸法安定性を向上させるためのモノマーとしては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビニルメタクリレート、アクリルメタクリレート及びこれら 10

【0034】

該共重合体の光学特性、酸素透過性、機械的強さ、変形回復性、眼に装用したときの汚れ付着性、涙液中での寸法安定性とその径時変化などの特性バランスを良くするため、これら共重合可能なモノマーを組み合わせた混合モノマーを使用することができるが、更に必要に応じて、重合前あるいは重合後に、各種添加剤を加えてもよい。添加剤としては例えば、種々の着色剤、UV吸収剤、酸化防止剤などがある。

【0035】

本発明の眼科用レンズ材料として用いられる共重合体は、例えば親水性ポリシロキサンモノマーと親水性モノマーの混合物を鋳型に充填して公知の方法でラジカル重合させるいわゆるモールド成形法、回転する半面鋳型内にモノマー混合物を仕込んで重合させるいわゆるスピんキャスト法により眼科用レンズに成型することができる。その際にモノマー混合物に溶剤を添加した溶液を鋳型中で重合することで重合率やレンズ膨潤率の調整に利用することもできる。その添加溶剤としては、モノマーの溶解性がよいものが使用でき、例えば、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、カルボン酸、スルホキシド、アミン、アミド、ニトリル化合物が選択される。好ましくは、親水性ポリシロキサンモノマー、共重合可能なモノマーの組み合わせによって使用できる溶剤は変わるが、ブタノール、ヘキサノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、N,Nジメチルホルムアミド、アセトニトリルを選択すると、重合後に鋳型からの剥離が容易で、水濡れ性が良く、透明なコンタクトレンズの製造が可能である。これらの溶剤は重合性組成物の1%~99%を占める割合で添加することが可能である。好ましくは、10%~90%、更に好ましくは20%~80%を添加すると寸法安定性や、水濡れ性が良いコンタクトレンズの製造が可能である。

【0036】

モールド重合法やキャスト重合法において使用する鋳型材料はモノマー混合物に実質的に不溶で、重合後にレンズを分離できれば使用することが出来る。例えばポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂なども使用できるが、好ましくは、表面に極性基を有し、水との接触角が小さい材料が適当である。極性基とは水との親和力の強い原子団であり、水酸基、ニトリル基、カルボキシル基、ポリオキシエチレン基、アミド基、ウレタン基などを指す。好ましい鋳型材料は重合モノマー組成に不溶性であり、かつ鋳型の少なくとも一方のレンズ面を形成する部分が水との接触角が液滴法で90°以下のものである。

【0037】

さらに好ましくは、鋳型材料表面の接触角が液滴法で65~80°のものである。鋳型材料表面の接触角が80°より小さい鋳型を用いて成形したレンズは水濡れ性が特に良好で、脂質付着などに安定した性能を示す。また、65°より小さな接触角を示す材料では重合後にレンズと鋳型材料の分離が困難となり、表面に微細な傷や、エッジ部分に欠けを引き起こしやすく、実用的ではない。

10

20

30

40

50

より好ましくは鋳型材料がポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、エチレンビニルアルコール共重合体から選ばれた樹脂であり、特にエチレンビニルアルコール共重合体が鋳型自身の成形が容易で安定した寸法の鋳型が得られることやレンズに安定した水濡れ性を付与できる。用いられるエチレンビニルアルコール共重合樹脂としては日本合成化学工業株式会社製の「ソアライト」あるいは株式会社クラレ製の「エパール」として市販されており、エチレン共重合比率が約25～約50モル%の種々のグレードが本発明で使用できる。

【0038】

共重合の方法は、光重合開始剤をモノマー混合物中に存在させ、紫外線を照射して重合させる方法またはアゾ化合物や有機過酸化物を用いて重合させるラジカル重合が好ましい。用いられる光重合開始剤の1例をあげるならばベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ジエトキシアセトフェノンなど、有機過酸化物としてはベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシドなど、アゾ化合物としては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などが使用される。

【0039】

【発明の実施の形態】

本発明を実施例に基づいて説明する。本発明はこれらの合成例実施例になんら限定されるものではない。

【合成例1】

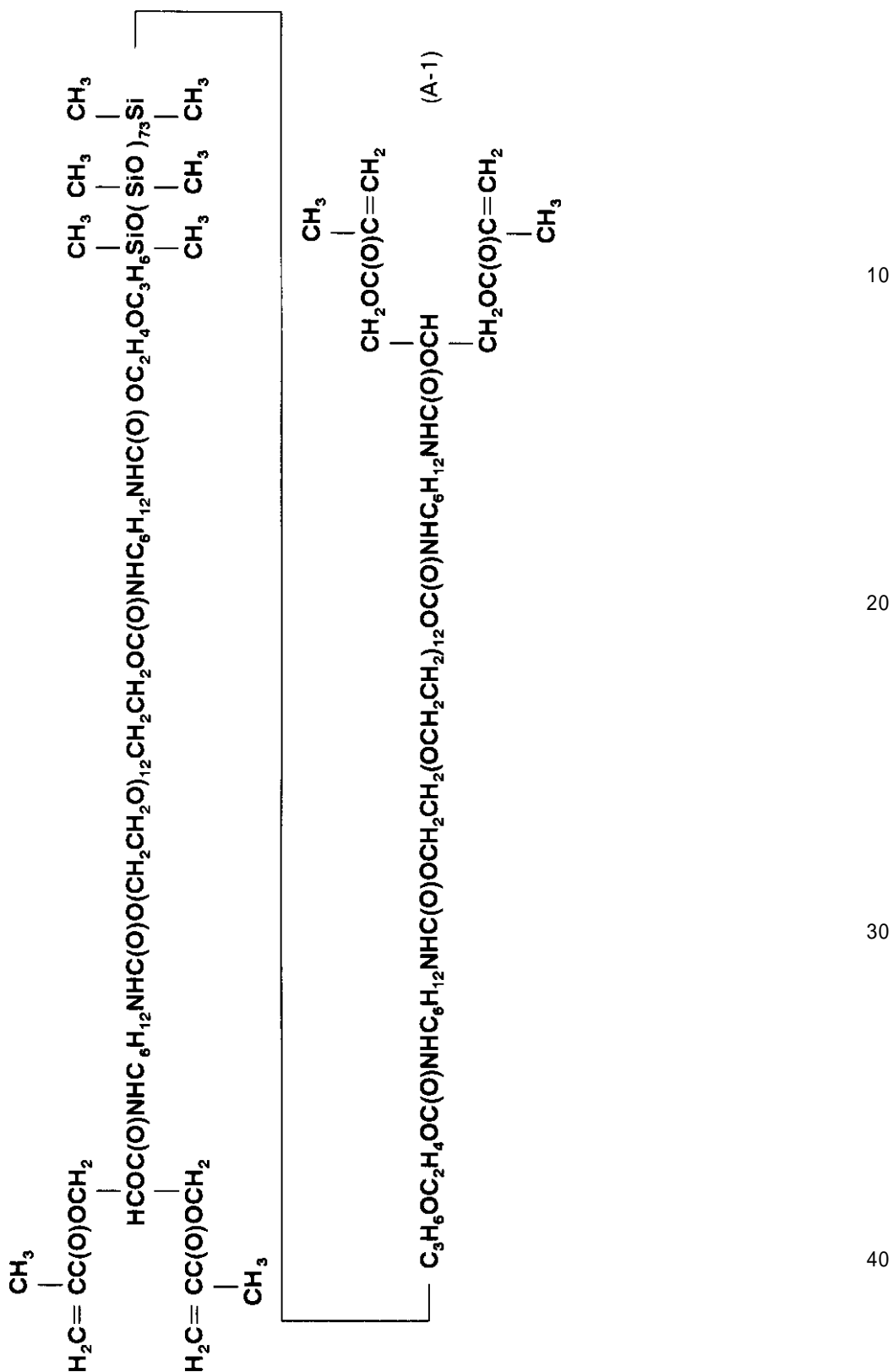
信越化学工業(株)社製両末端カルピノール変性シリコーン(KF6003)1.8mmol、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)変性ポリエチレングリコール600(DPEG600)36mmol、さらに触媒としてジブチルスズジラウリレート10mgをアセトン200gに溶解。窒素気流下で2時間還流した。冷却後反応液に共栄社化学(株)社製グリセリンジメタクリレート(G-101P)80mmolを加え一晩40℃に加熱した。攪拌中の反応溶液に水150gを注ぎ目的化合物を沈殿させた。遠心分離によって沈殿を採取した後乾燥させ、粘弾性の固体を得た。IR、NMRにより目的とする化合物(A-1)であることを確認した。収率は78%であった。

【0040】

【化57】

10

20



(式中、ポリオキシアルキレンとポリシロキサンの連結数は平均値であり、実際の化合物は分子量的に幅を持っている。以下の式中の連結数も同様である。)

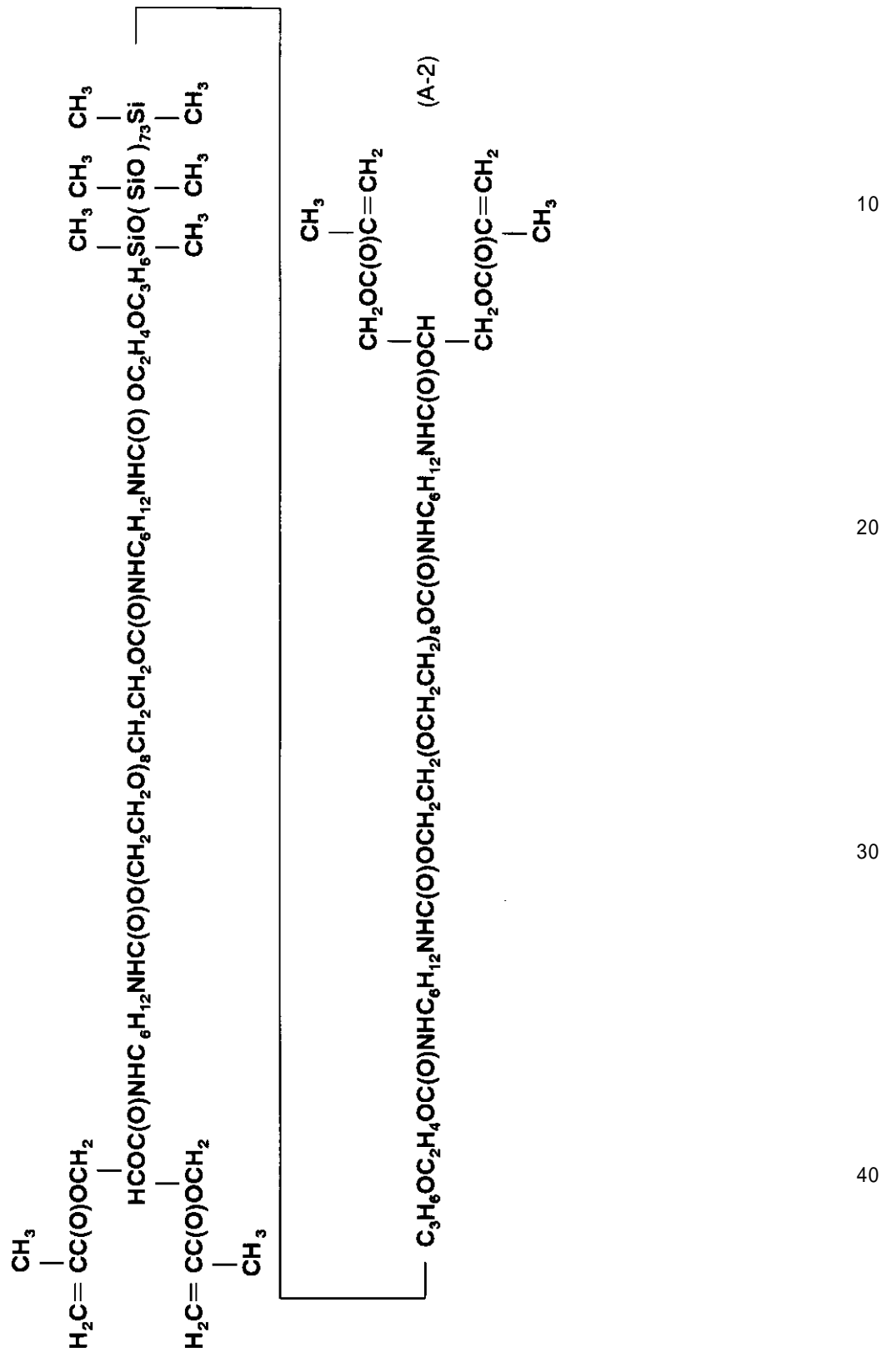
【 0 0 4 1 】

【 合成例 2 】

合成例1 と同様の方法でKF6003、HMDI変性ポリエチレングリコール400(DPEG400)、さらに

G - 101Pを反応させ、目的化合物(A - 2)を得た。収率は82%であった。

【化 5 8】

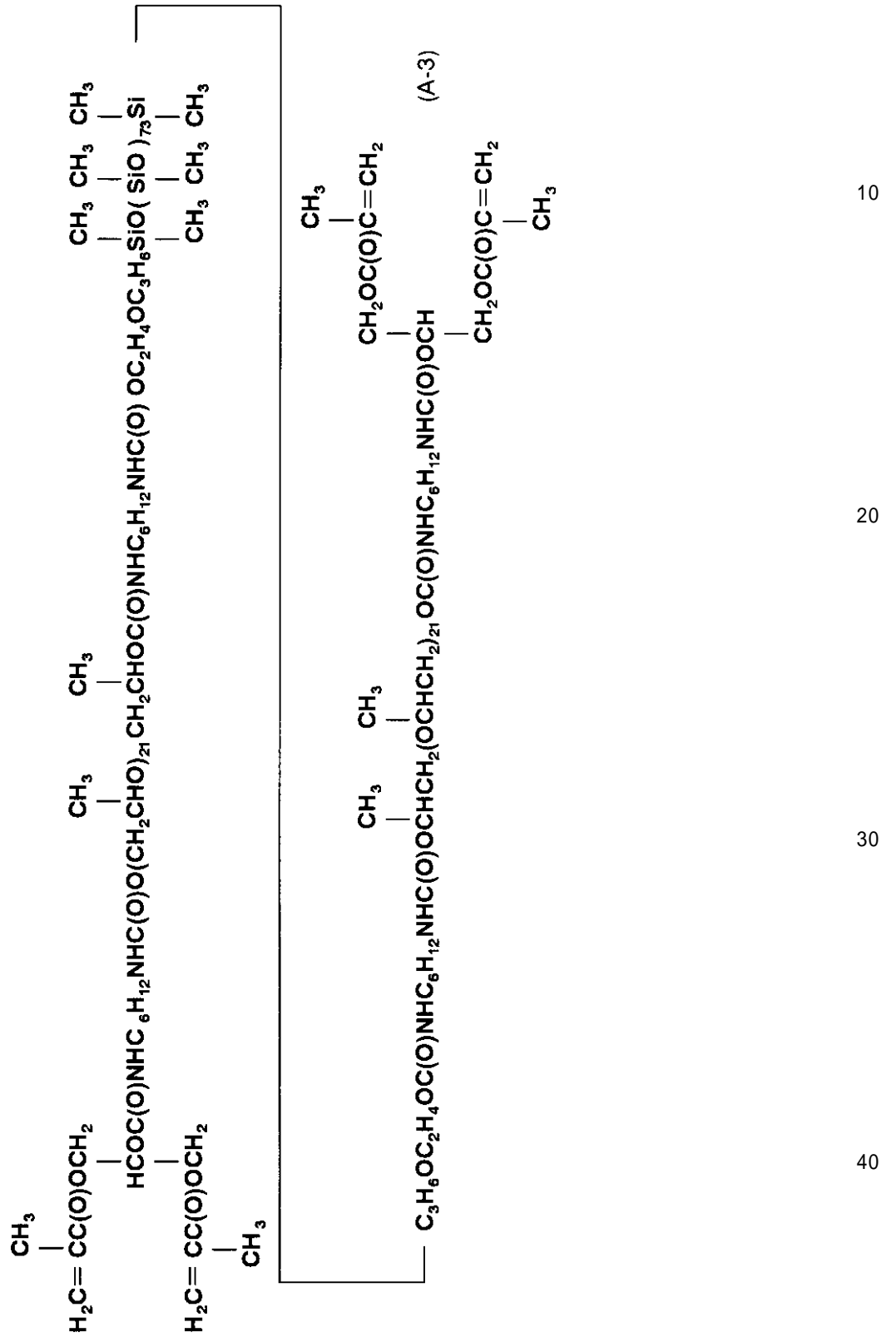


【 0 0 4 2 】

【 合 成 例 3 】

合成例1 と同様の方法でKF6003、HMDI変性ポリプロピレングリコール1200 (DPPG1200) 、

さらにG - 101Pを反応させ、目的化合物(A - 3)を得た。収率は68% であった。
【化59】



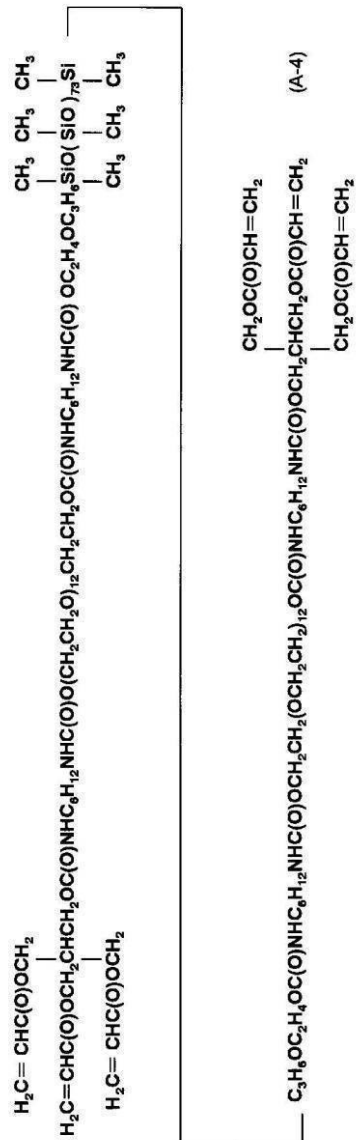
【0043】

【合成例4】

合成例1 と同様の方法でKF6003、DPEG600、さらに共栄社化学(株)社製ペンタエリス 50

リトールトリアクリレート (PE-3A) を反応させ、目的化合物 (A - 4) を得た。収率は74% であった。

【化 6 0】



10

20

30

【 0 0 4 4】

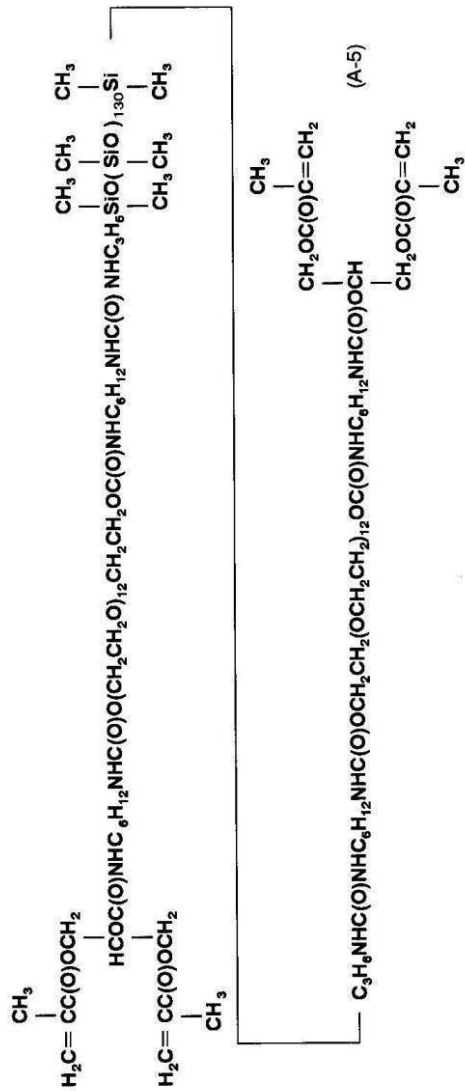
【合成例 5】

チッソ(株)社製両末端アミン変性シリコーン(FM3325) 1.8mmol、DPEG600 36mmol、ジブチルスズジラウリレート10mgをメチルエチルケトン200gに溶解し、窒素気流下で2時間還流した。冷却後反応液にG - 101P 80mmol を加えさらに一晩40 に加温した。合成例1

40

と同様の方法で精製し、目的化合物(A - 5)を得た。収率は80% であった。

【化 6 1】



10

20

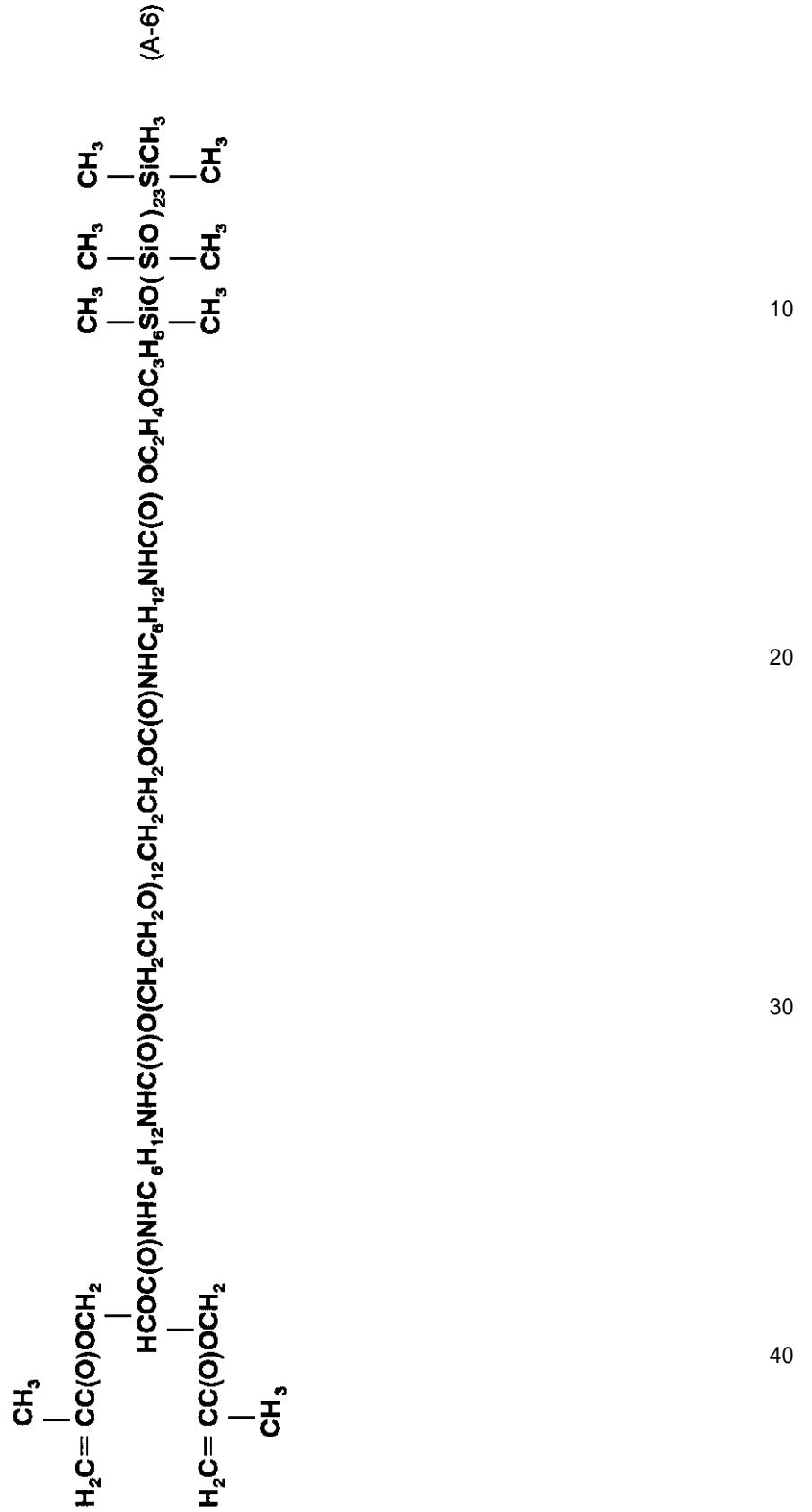
30

【 0 0 4 5 】

【 合 成 例 6 】

合成例1 と同様の方法で信越化学工業(株)社製変性片末端カルピノール変性シリコーン(X-22-170B) 1.8mmol、DPEG600 18mmol、さらにG-101P 40mmol を反応させ、目的化合物(A-6)を得た。収率は79%であった。

【 化 6 2 】



【 0 0 4 6 】

【 合成例 7 】

合成例1 と同様の方法でKF6003 1.8mmol、DPEG600 36mmolを反応させた後G101P 40mmol、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA) 40mmol を反応させ、目的化合物(A-7)を得た。収率は85%であった。

10

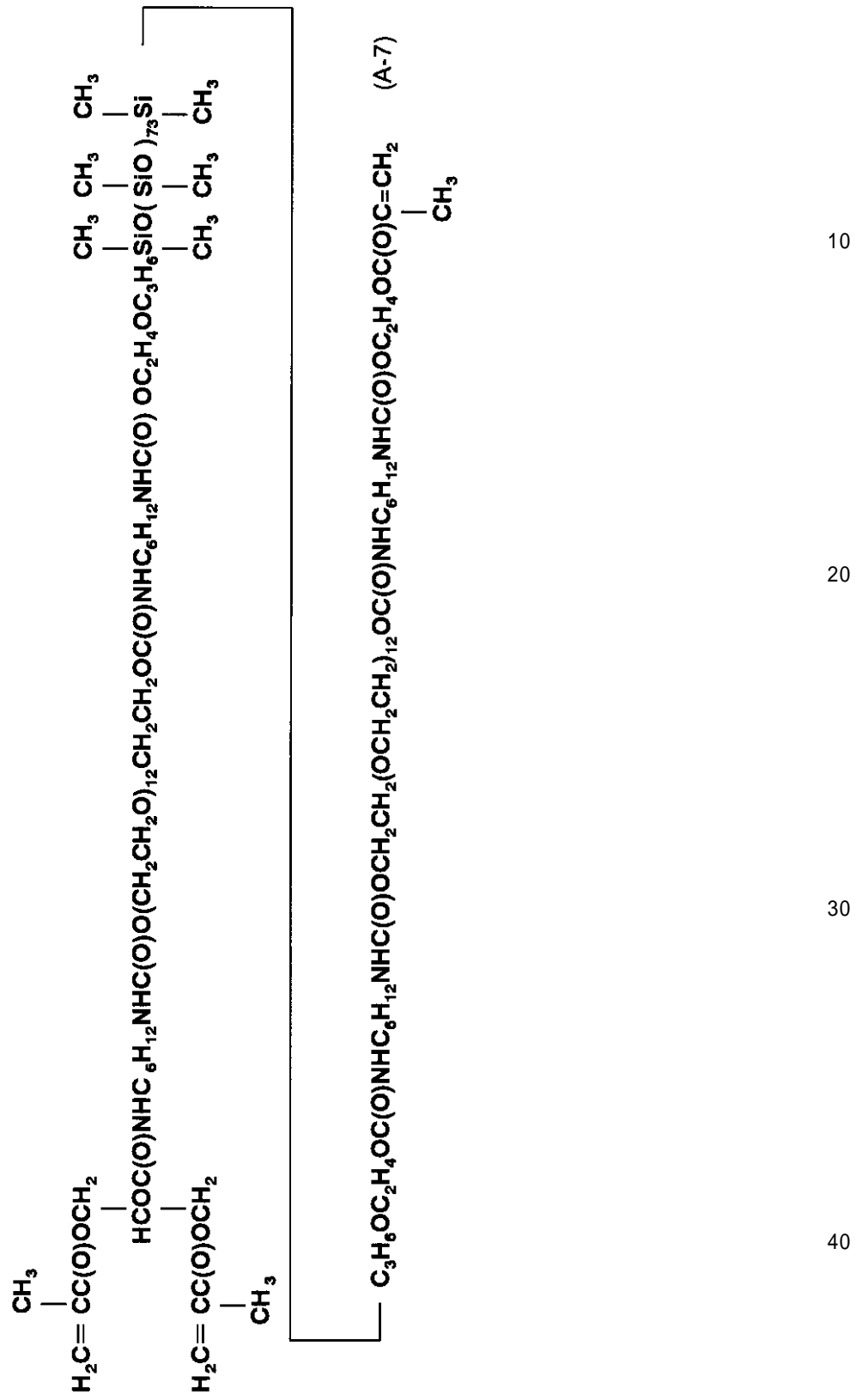
20

30

40

50

【化 6 3】



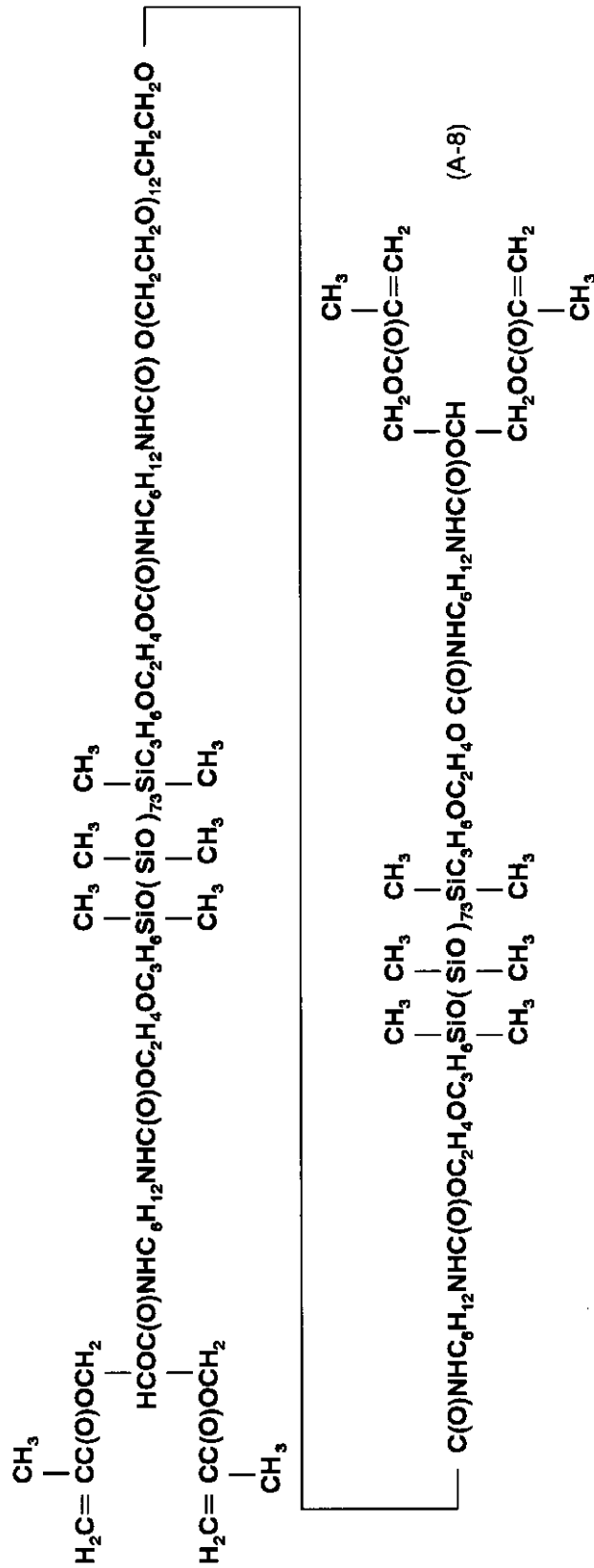
【 0 0 4 7 】

【合成例 8】

KF6003 20mmol、DPEG600 1mmol、ジブチルスズジラウリレート20mgをアセトン500gに溶解。窒素気流下で2時間還流した後、ヘキサメチレンジイソシアネート 40mmol を加え続

けて2hr 還流した。冷却後反応液にG - 101P 80mmol を加えさらに一晩40 に加温した。合成例1 と同様の方法で精製し、目的とする化合物を得た(A - 8)。収率は62% であった。

【化 6 4】



10

20

30

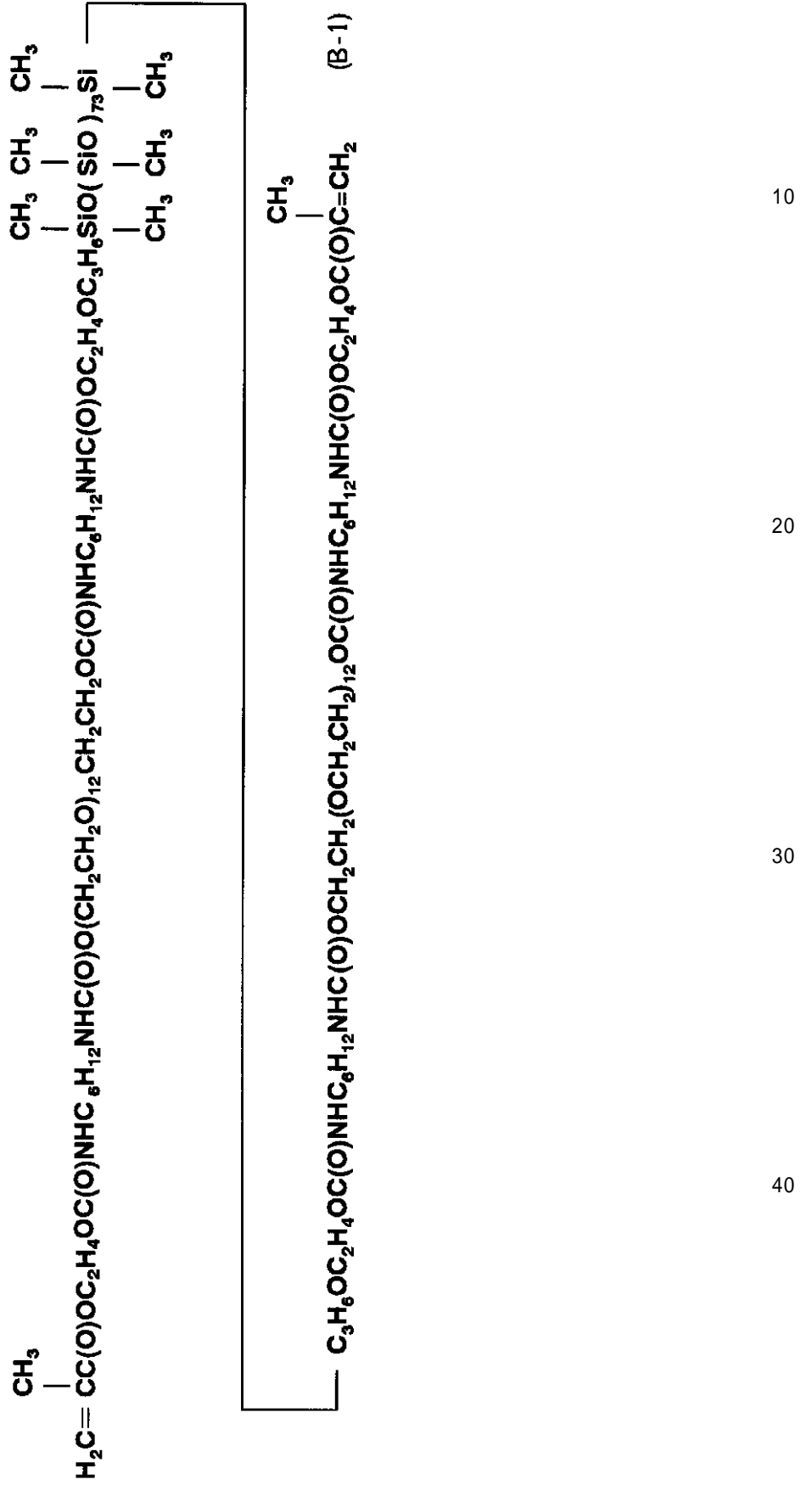
40

【 0 0 4 8 】
【 比較合成例 】

50

合成例1 と同様の方法で、KF6003、DPEG600、さらにHEMAを反応させ、目的化合物(B-1)を得た。収率は88%であった。

【化65】



10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

【実施例 1】

合成した親水性ポリシロキサンモノマー(A-1)80重量部、N,N-ジメチルアクリルアミド20重量部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド0.5重量部を2-ブタノール80重量部に溶解し攪拌混合した後、エチレンビニルアルコール樹脂(ソアライトS)製のコンタクトレンズ成形用鑄型中にモノマー混合液注入した。光照射装置内で1時間紫外線を照射し、レンズ状の重合体を得た。レンズをエタノール中に一晚浸漬した後、90の水に3時間浸漬することで透明で柔軟性のレンズが得られた。

【 0 0 5 0 】

得られたレンズの物性評価を以下の方法でおこなった。

10

(1) 光学的透明性

目視による。曇りなく透明性良好なものを、曇りがあり、半透明なものを、不透明なものを×とした。

(2) 水濡れ性

精製水に対する濡れ性を目視で評価した。レンズを一昼夜、精製水中に浸漬した後、垂直に引き上げ、水膜が5秒以上保持される水濡れ性を、1~5秒のものを、1秒以下の場合、×とした。

【 0 0 5 1 】

(3) 接触角

接触角測定装置(協和界面科学(株)製CA-DT型)を用い、25で材料表面と水滴との接触角を測定した。

20

(4) 含水率

レンズを生理食塩水に37で72時間静置した後、レンズを取り出し表面付着水をふき取り秤量した。次に真空下80で恒量になるまでレンズを乾燥し、その重量変化から下式により求めた。

含水率(%) = (重量変化 / 乾燥前重量) × 100

【 0 0 5 2 】

(5) 酸素透過係数

コンタクトレンズ協会標準Dk値測定法に準じて理化精機工業(株)製のK-316-IPI型フィルム酸素透過測定装置を使用して電極法により測定した。試料片は直径約14mm、厚さ約0.1~0.5mmのレンズを鑄型で作製し測定に供した。測定は35の生理食塩水中で測定した。試料厚みに対する酸素透過量の傾きから酸素透過係数を求めた。単位は(ml・cm/cm²・sec・mmHg) × 10⁻¹¹で表した。

30

(6) 引張り強度

島津(株)製の万能試験機AGS-50Bを用い、25の生理食塩水中で測定した。レンズを中央部3mm幅で切り出し、破断時の強度を求めた。単位は(MPa)である。

【 0 0 5 3 】

(7) 脂質付着性

0.1%トリオレイン(リン酸緩衝液)懸濁液10mlにレンズ1枚を入れ、40で2時間攪拌する。5mlの精製水で30秒間振り洗いを5回繰り返し洗浄した。このレンズを真空乾燥したのち、アセトンで抽出し、トリグリセライド検査薬(和光純薬工業(株)社製トリグリセライドG-テストワコー)で発色させ吸光度分光光度計(日本分光(株)製V-550)で505nmの吸光度を測定した。別途求めた検量線からレンズ1枚当たりの付着脂質量を求めた。評価結果を表1に示す。

40

【 0 0 5 4 】

【実施例 2~8】

合成した親水性ポリシロキサンモノマー(A-2~A-8)を実施例1と同様の組成でコンタクトレンズを作製し、物性を評価した。結果を表1に示す。

【実施例 9】

合成した親水性ポリシロキサンモノマー(A-1)60重量部、N-ビニルピロリドン30重量部

50

、3-トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート10重量部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド0.5重量部をテトラヒドロフラン60重量部に溶解し攪拌混合した後、実施例1と同様の方法でコンタクトレンズを作製し、物性を評価した。結果を表1に示す。

【0055】

【実施例10】

合成した親水性ポリシロキサンモノマー(A-1)50重量部、N-ビニルピロリドン15重量部、N-ビニル-N-メチルアセトアミド15重量部、3-トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート20重量部、エチレングリコールジメタクリレート1重量部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド0.5重量部をメチルエチルケトン50重量部に溶解し攪拌混合した後、実施例1と同様の方法でコンタクトレンズを作製し、物性を評価した。結果を表1に示す。

10

【0056】

【比較例1】

チッソ(株)社製両末端メタクリル変性シリコーン(FM7721)を実施例1と同様の組成でコンタクトレンズを作製し、物性を評価した。結果を表1に示す。

【比較例2】

合成した親水性ポリシロキサンモノマー(B-1)を実施例1と同様の組成でコンタクトレンズを作製し、物性を評価した。結果を表1に示す。

【0057】

20

【表1】

表 1

	親水性シロキサン単量体	透明性	水濡れ性	接触角(°)	含水率(%)	酸素透過係数(ml·cm/sec·mmHg)	引張強度(MPa)	脂質付着量(μg/枚)
実施例 1	A-1	○	○	69	34	78	3.8	0.1
実施例 2	A-2	○	○	75	30	80	4.3	0.2
実施例 3	A-3	○	△	89	27	75	3.0	0.5
実施例 4	A-4	○	○	70	30	66	5.1	0.1
実施例 5	A-5	○	○	65	32	79	3.8	0.3
実施例 6	A-6	○	○	65	40	42	2.2	0.1
実施例 7	A-7	○	○	60	37	243	3.0	0.4
実施例 8	A-8	○	△	92	18	281	2.0	1.1
実施例 9	A-1	○	○	58	42	92	3.0	1.6
実施例 10	A-1	○	○	58	38	120	3.9	2.0
比較例 1	FM7721	×	×	110	9	320	1.0	10.8
比較例 2	B-1	○	○	58	35	310	0.7	5.6

【 0 0 5 8 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の親水性ポリシロキサンモノマーを成分とした共重合体は、表面親水性、高酸素透過性で、さらに耐汚染性、柔軟性、光学的透明性、強度に優れたものであり、コンタクトレンズなどの眼科用レンズ材料として有用である。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 合成例1(A-1)のNMR スペクトルである。

【 図 2 】 合成例1(A-1)のIRスペクトルである。

10

20

30

40

50

【 1 】

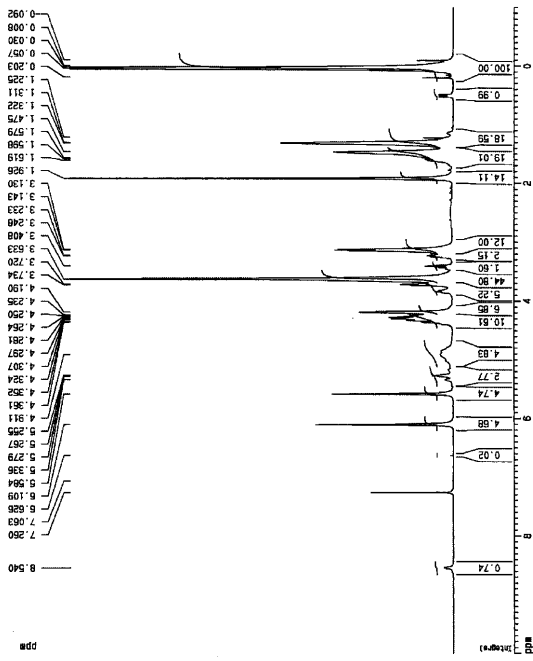


図1 合成例 1(A-1)のNMR スペクトル

【 2 】

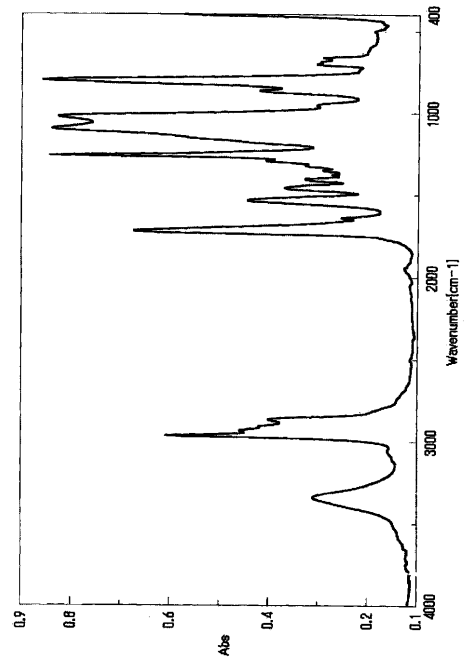


図2 合成例 1(A-1)のIR スペクトル

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 C 7/04 (2006.01) G 0 2 C 7/04
B 2 9 K 83/00 (2006.01) B 2 9 K 83:00
B 2 9 L 11/00 (2006.01) B 2 9 L 11:00

(72)発明者 杉本 権司
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社内

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2000-351817(JP,A)
特開平05-086307(JP,A)
特開平02-124523(JP,A)
特表平11-507682(JP,A)
特開平11-228644(JP,A)
国際公開第01/044861(WO,A1)
特開平08-120085(JP,A)
特開2000-063462(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 12/00-22/40
C08F 290/00-290/14
C08F 299/00-299/08
C08J 5/00-5/24
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)