

(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  
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190158 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 30/08 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)  
C08F 290/14 (2006.01) C08G 81/00 (2006.01)  
C08G 65/48 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)  
C08G 77/20 (2006.01) G02C 7/04 (2006.01)

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013822

(22) 国際出願日: 2018年3月30日(30.03.2018)

(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 2017-077541 2017年4月10日(10.04.2017) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡村 薫 (OKAMURA Kaoru); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 松井光夫, 外 (MATSUI Mitsuo et al.); 〒1050013 東京都港区浜松町2-7-15 日本工築2号館9階 松井特許事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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,

(54) Title: POLYSILOXANE MONOMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリシロキサンモノマー及びその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide: a polysiloxane monomer which is suitable for manufacturing an ophthalmological device and which has excellent wettability; and a method for producing the polysiloxane monomer. [Solution] The present invention provides a compound, represented by formula (1), which has a linear polysiloxane on one end and a polymerizable group on another end and which has a polyether group or a hydrophilic group as a side chain bound to a linking group (portion indicated by  $-(L^1)_a-CH-L^2-$  in formula (1)) of the polysiloxane and the polymerizable group. This compound has excellent compatibility with a hydrophilic monomer and can improve surface wettability of hydrogel by being used as a monomer. The present invention further provides a method for producing the polysiloxane monomer compound, a polymer comprising a repeating unit derived from polymerization of a (meth)acrylic group of the compound, and an ophthalmological device comprising the polymer.

(57) 要約: 【課題】 眼科用デバイス製造に好適な、湿潤性に優れたポリシロキサンモノマー及びその製造方法を提供することを目的とする。【解決手段】 本発明は、式(1)で表され、片末端に直鎖状のポリシロキサンを有し、他の末端に重合性基を有し、該ポリシロキサンと重合性基との連結基(式(1)において $-(L^1)_a-CH-L^2-$ で示される部分)に結合する側鎖としてポリエーテル基あるいは親水基を有する化合物を提供する。該化合物は親水性モノマーとの相溶性に優れ、該化合物をモノマーとして使用することで、ハイドロゲルの表面湿潤性を向上できる。本発明はさらに、該ポリシロキサンモノマー化合物の製造方法、該化合物の(メタ)アクリル基の重合から導かれる繰り返し単位を含むポリマー、及び該ポリマーを含む眼科用デバイスを提供する。

WO 2018/190158 A1

## 明 細 書

発明の名称：ポリシロキサンモノマー及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明はポリシロキサンモノマーに関する。詳細には、眼科用デバイス製造に好適なポリシロキサンモノマー及びその製造方法を提供する。

### 背景技術

[0002] 眼科用デバイス製造用モノマーとして、シロキサンを有するモノマーが知られている。例えば、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(TRIS)は、ソフトコンタクトレンズ用モノマーとして広く用いられている。このTRISと親水性モノマーであるN,N-ジメチルアクリルアミドやN-ビニル-2-ピロリドンとを共重合して得られるポリマーは高酸素透過性であるという有益な特長を有する。しかし、疎水性の高いポリシロキサンモノマーはこれらの親水性モノマーとの相溶性が高いとは言えず、眼科用デバイスとなるシリコーンハイドロゲルを作製した際に相分離が起こり、白濁してしまうという問題がある。そのため、ポリシロキサンモノマー中に水酸基、アミド結合、あるいはポリエーテル鎖を導入することで、親水性モノマーとの相溶性を改善する試みが行われている。

[0003] 例えば、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル]プロピルグリセロールメタクリレート(SiGMA)や特許文献1に記載される3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルグリセロールメタクリレートは、TRISと比較し、親水性モノマーとの相溶性に優れることから眼科用デバイス製造用モノマーとして好まれている。また、特許文献2では、ポリシロキサンと重合性基との連結基にポリエーテルを導入することで相溶性の改善が行われている。該化合物を使用した眼科用デバイスは低弾性率であり、酸素透過性に優れる。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-186709号公報

特許文献2：特許第4882136号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかし特許文献1に記載の化合物は、透明性および酸素透過性に優れる一方で、従来のポリシロキサンモノマーに比べ、これを使用した眼科用デバイスの弾性率が高くなるという欠点が存在する。また、特許文献2に記載の化合物は、ポリエーテルが該モノマーの主鎖部分に位置する為に相溶性に関して十分に寄与しているとは言えず、また該デバイスも表面湿潤性が不十分である。従って、従来のポリシロキサンモノマーは、有益な酸素透過性と弾性率を保持しつつ十分な湿潤性を有する眼科用デバイスを提供することができない。これらの欠点を克服する化合物及び組成物に対する需要が依然として存在する。

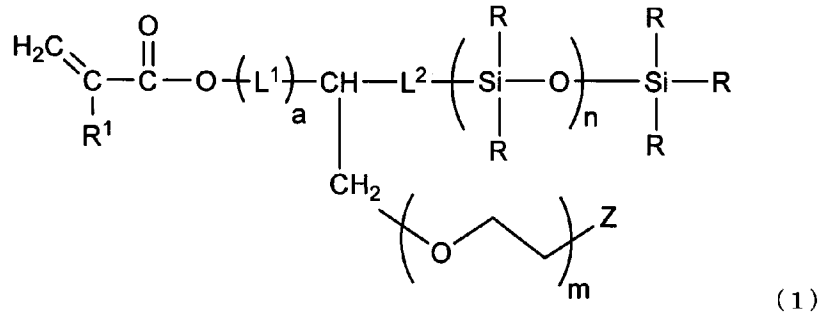
[0006] 本発明は、眼科用デバイス製造に好適な、湿潤性に優れるポリシロキサンモノマー及びその製造方法を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決する為に鋭意検討し、末端に直鎖状のポリシロキサン構造を有し、かつポリシロキサン構造と重合性基との連結基における側鎖にポリエーテルあるいは親水基を有するポリシロキサンモノマーは、他の親水性モノマーとの相溶性に優れ、且つ、親水性モノマーとの共重合体からなるハイドロゲルの表面湿潤性を向上させることを見出した。

[0008] 即ち、本発明は、下記式(1)で表される化合物を提供する。

[化1]



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $L^1$ は、炭素数1～6の2価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでいてよく、 $a$ は0または1であり、 $L^2$ は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の2価炭化水素基であり、 $Z$ は、アルコキシ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、両性イオン基、又はアミド結合を有する、炭素数の合計が1～20である1価有機基であり、 $m$ は1～100の整数であり、 $n$ は1～100の整数であり、 $R$ は、互いに独立に炭素数1～10の1価炭化水素基である)。

さらに本発明は該ポリシロキサンモノマー化合物の製造方法、該化合物の(メタ)アクリル基の重合から導かれる繰返し単位を含むポリマー、及び該ポリマーを含む眼科用デバイス、特にコンタクトレンズを提供する。

### 発明の効果

[0009] 本発明の化合物は側鎖に親水性の高い基を有するため他の親水性モノマーとの相溶性に優れ、また本発明の化合物から導かれる繰返し単位を含む(共)重合体は酸素透過性に優れ、弾性率が低く、且つ、該重合体から得られるハイドロゲルは表面湿潤性に優れる。本発明の化合物は、眼科用デバイス、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜、及び眼鏡レンズ製造用モノマーとして有用である。

### 発明を実施するための形態

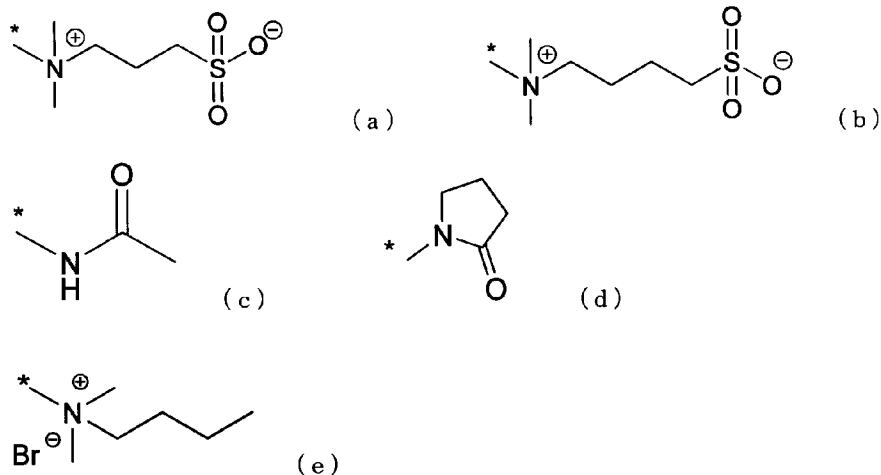
[0010] 以下、本発明の化合物について、詳細に説明する。

- [0011] 本発明の化合物は上記式（１）で表されるポリシロキサンモノマーである。該化合物は末端に直鎖状のポリシロキサンを有し、該ポリシロキサンと末端重合性基との連結基（式（１）において $-(L^1)_a-CH-L^2-$ で示される部分）に結合する側鎖としてポリエーテル基あるいは親水基を有することを特徴とする。該化合物は親水性モノマーとの相溶性に優れ、該化合物をモノマーとして使用することで、ハイドロゲルの表面湿潤性を向上できる。本発明の化合物はポリシロキサン構造が直鎖状であり嵩高くない。また、親水基は連結基の側鎖であるため運動性が高くポリシロキサン構造を親水基が囲むような構造をとることができる。これらの特徴により、相溶性および表面湿潤性が改善されるものと推定される。
- [0012] 上記式（１）において、 $R^1$ は水素原子又はメチル基である。好ましくはメチル基である。
- [0013] 上記式（１）において、 $L^1$ は炭素数１～６の二価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでもよい。 $a$ は０または１であり、好ましくは $a$ が０である。
- [0014] 炭素数１～６の二価炭化水素基としては、例えば、エチレン、１，３－プロピレン、１－メチルプロピレン、１，１－ジメチルプロピレン、２－メチルプロピレン、１，２－ジメチルプロピレン、１，１，２－トリメチルプロピレン、１，４－ブチレン、２－メチル－１，４－ブチレン、２，２－ジメチル－１，４－ブチレン、３－メチル－１，４－ブチレン、２，２－ジメチル－１，４－ブチレン、２，３－ジメチル－１，４－ブチレン、２，２，３－トリメチル－１，４－ブチレン、１，５－ペンチレン、及び１，６－ヘキサニレン基等が挙げられる。エーテル結合を含む基としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン－プロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドが挙げられる。
- [0015]  $L^2$ は、エーテル結合を含んでもよい、炭素数２～１０の二価炭化水素基である。二価炭化水素基の例示は上記した炭素数１～６の二価炭化水素基の例に加え、１，７－ヘプタニレン、１，８－オクタニレン、１，９－ノナニレン

、及び1, 10-デカニレン等が挙げられる。エーテル結合を含む基としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン-プロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドが挙げられる。好ましくは $-CH_2OC_3H_6-$ である。

[0016] Zは、アルコキシ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、両性イオン基、又はアミド結合を有する炭素数の合計が1~20、好ましくは炭素数1~10である1価有機基である。好ましくは、アルコキシ基、ジメチルアミノ基、アルキルジメチルアンモニウム基、スルホベタイン基、又はアミド結合を有する炭素数1~10の1価有機基である。さらに好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、メチルジメチルアンモニウム基、エチルジメチルアンモニウム基、プロピルジメチルアンモニウム基、ブチルジメチルアンモニウム基、又は、下記式(a)~(e)のいずれか1で表される基(式中、\*で示される部位は結合手である)から選ばれる基であるのがよい。

[化2]



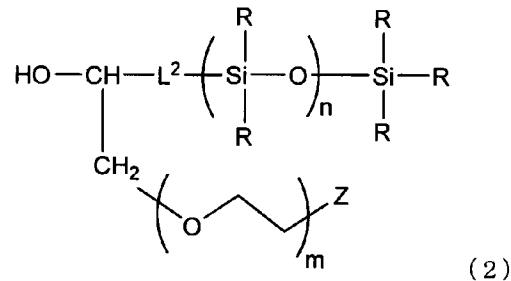
[0017] mは1~100の整数であり、好ましくは1~20の整数であり、より好ましくは1~5の整数である。nは1~100の整数であり、好ましくは2~20の整数であり、より好ましくは4である。

[0018] Rは、互いに独立に、炭素数1～10の、好ましくは炭素数1～6の一価炭化水素基である。一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、及びトリル基等のアリアル基等が挙げられる。Rは、好ましくは炭素数1～10の、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であり、更に好ましくはRがメチル基又はブチル基である。

[0019] 以下、上記式（1）で示される化合物の製造方法を説明する。

本発明の製造方法は、下記式（2）で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物と

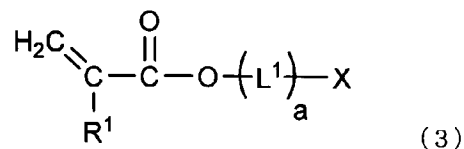
[化3]



（L<sup>2</sup>、Z、R、n及びmは上記の通りである）

下記式（3）で表される（メタ）アクリル基含有化合物とを反応させて

[化4]

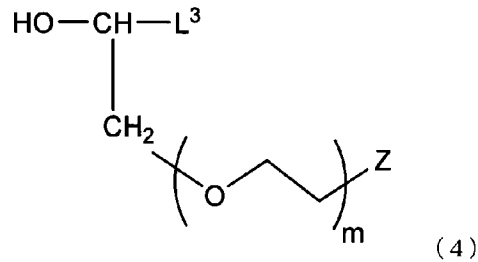


（L<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、及びaは上記の通りであり、Xはハロゲン原子又はイソシアネート基である）

上記式（1）で表される化合物を得る工程（以下、工程ⅠⅠⅠという）を含む。

[0020] 本発明の製造方法はさらに、下記式（４）で表される化合物と

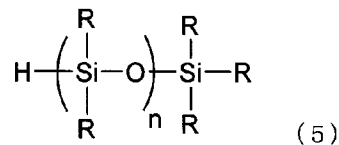
[化5]



（ $\text{L}^3$ は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の、末端に炭素-炭素不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、Z、及びmは上記の通りである）

下記式（５）で表されるポリシロキサン化合物とを反応させて、

[化6]



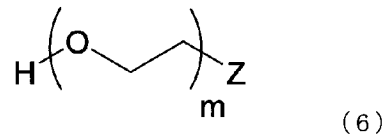
（R、及びnは上記の通りである）

上記式（２）で表される化合物を得る工程（以下、工程ⅠⅠという）を含む。

[0021] 式（４）において、 $\text{L}^3$ は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の、末端に炭素-炭素不飽和結合を有する一価炭化水素基である。例えば、炭素数2～10のアルケニル基である。また、エーテル結合を含む基としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン-プロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドの末端にビニル基又はアリル基を有する基が挙げられる。例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ で表される。式（５）で示されるポリシロキサンのSi-H基と反応して上述した $\text{L}^2$ を与える。

[0022] 本発明の製造方法はさらに、下記式（６）で表される1級アルコール化合物と

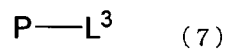
[化7]



(Z及びmは上記の通りである)

下記式(7)で表されるエポキシ基含有化合物とを反応させて

[化8]



(式中、 $\text{L}^3$ は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2~10の、末端に炭素-炭素不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、Pは炭素数2~7の、エポキシ基を有する一価有機基である)

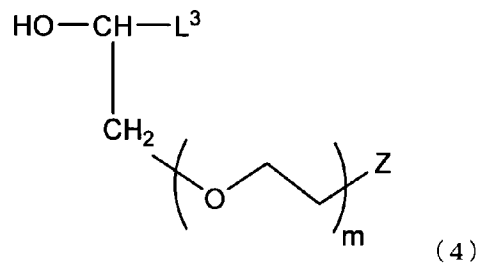
上記式(4)で表される化合物を得る工程(以下、工程Iという)を含む。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0023] 工程I.

該工程は上記式(6)で表される1級アルコールと上記式(7)で表されるエポキシ基含有化合物とを反応させて下記式(4)で表される2級アルコール化合物を製造する工程である。

[化9]

(L<sup>3</sup>、Z、V、及びmは上記の通りである)

[0024] 上記式(4)及び(6)においてZは、上記した通り、アルコキシ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、両性イオン基、又はアミド結合を有する炭素数の合計が1~20である1価有機基である。これは、Zは、エポ

キシ基と反応性の基を有さないことが好ましいためである。エポキシ基と反応性の基を有すると、上記式（7）で表される化合物との反応の際に、好ましくない副反応が引き起こされる。尚、エポキシ含有化合物と反応性の基とは、カルボキシル基、チオール基、1級水酸基、1級アミノ基、及び2級アミノ基等である。上記式（6）はこれらの基を有さない。式（6）で示される基とは、例えば2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、2-アセトアミドエタノール、及びポリオキシエチレンモノメチルエーテル等である。

[0025] mは上述した通り、1~100の整数であり、好ましくは1~20の整数であり、より好ましくは1~5の整数である。mが上記上限値より大きいと、上記式（6）で表される1級アルコールと上記式（7）で表されるエポキシ含有化合物との反応において、反応性が低下し、1級アルコールが残存する恐れがある。

[0026] 上記式（4）及び式（7）において、L<sup>3</sup>は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2~10の、末端に炭素-炭素不飽和結合を有する二価炭化水素基であり、ヒドロシリル化反応が可能な基である。例えば、炭素数2~10のアルケニル基である。また、エーテル結合を含む基としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン-プロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドの末端にアルケニル基を有する基が挙げられる。L<sup>3</sup>は、特には、ビニル基、ビニルエーテル基、アリル基、又はメタアリル基を末端に有する基が好ましい。例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ で表される。

[0027] 式（7）においてPは炭素数2~7の、エポキシ基を含む一価有機基である。例えば、エポキシ基、2,3-エポキシプロピル基等のエポキシ基を末端に有する一価炭化水素基である。式（7）で表されるエポキシ含有化合物としては、例えば、1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン、及び1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン等が挙げられるが、これらに限

定されるものではない。

[0028] 上記式(6)で表される1級アルコールと上記式(7)で表されるエポキシ含有化合物との反応は、従来公知の方法に従い行うことができる。例えば、1級アルコール化合物に1モル当量以下のエポキシ含有化合物を添加して反応させればよい。反応温度は特に制限されるものでないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。例えば、約0℃から約120℃の温度で行われるのがよい。該反応は溶媒や触媒の存在下で行ってもよい。溶媒及び触媒は従来公知のものであればよく特に制限されるものでない。

[0029] 触媒は、例えば、リン系化合物、第3級アミン、各種イミダゾール類、有機酸金属塩、ルイス酸、及びアミン錯塩等が挙げられる。

[0030] 溶媒は、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル及び安息香酸メチル等のエステル系溶媒；直鎖ヘキサン、直鎖ヘプタン及び直鎖オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン及びエチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素溶媒；並びに石油系溶媒等が挙げられる。前記溶媒は1種を単独で使用しても、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0031] 工程11.

該工程は、上記式(4)で表される2級アルコール化合物の末端炭素-炭素不飽和基と、上記式(5)で表される直鎖状ポリシロキサンの末端ヒドロシリル基とをヒドロシリル化反応させて、下記式(2)で示されるOH基含有化合物を製造する工程である。

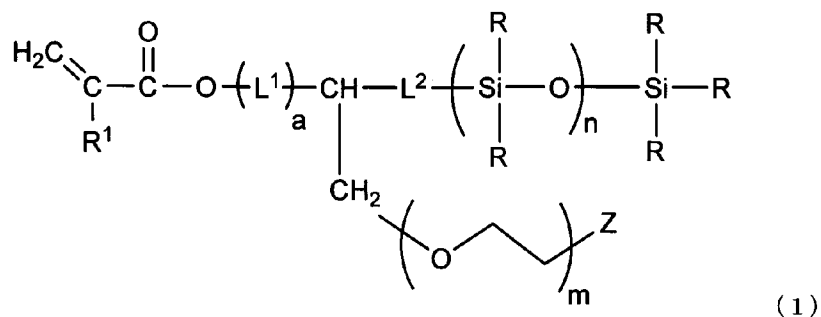


コールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル及び安息香酸メチル等のエステル系溶媒；直鎖ヘキサン、直鎖ヘプタン及び直鎖オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン及びエチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素溶媒；並びに石油系溶媒等；及び、メチルアルコール、エチルアルコール、直鎖プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、直鎖ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコールなどのアルコール系溶媒が挙げられる。前記溶媒は1種を単独で使用しても、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0036] 工程111.

該工程は、上記式(2)で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物と上記式(3)で表される(メタ)アクリル基含有化合物とを反応させて下記式(1)で表される化合物を得る工程である。

[化11]



(L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、Z、R、R<sup>1</sup>、a、n及びmは上記の通りである)

[0037] 式(3)で表される(メタ)アクリル基含有化合物は2級アルコールと反応性の基を有する。例えば、アルキルハライド基、アシルハライド基、イソ

シアネート基等である。これは式(3)中 $-(L^1)_aX$ で示される基であり、 $X$ で示される基はハロゲン原子又はイソシアネート基であり、 $L^1$ は上述の通りであり、 $a$ は0または1である。式(3)で表される(メタ)アクリル基含有化合物としては、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリラート、メタクリル酸クロライド、アクリル酸クロライド等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

[0038] 該反応は従来公知の方法に従い行えばよいが、例えば、式(2)で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物に式(3)で表される(メタ)アクリル基含有化合物1モル当量以上を添加して反応させればよい。反応温度は特に制限されるものでないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。例えば、約0℃から約80℃の温度で行われるのがよい。該反応は溶媒や触媒の存在下で行ってもよい。溶媒及び触媒は従来公知のものであればよく特に制限されるものでない。溶媒は前述したものが使用できる。

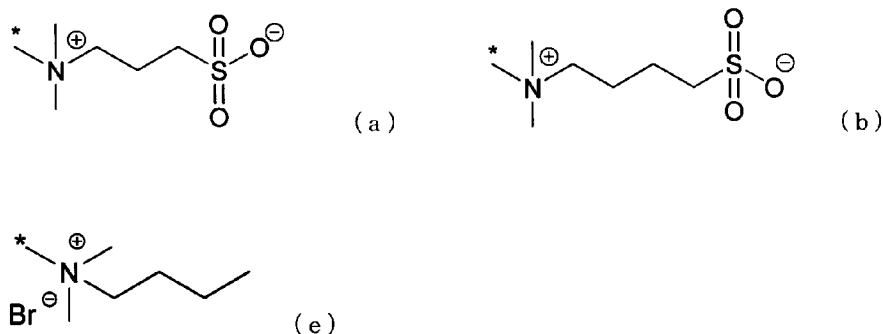
[0039] 触媒は、例えば、有機金属触媒やアミン触媒等が挙げられる。有機金属触媒としては、特に限定するものではないが、例えばスタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート等の有機スズ触媒や、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトン銅、アセチルアセトン亜鉛、アセチルアセトンベリリウム、アセチルアセトンクロム、アセチルアセトンインジウム、アセチルアセトンマンガン、アセチルアセトンモリブデン、アセチルアセトンチタン、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトンバナジウム、アセチルアセトンジルコニウム等のアセチルアセトン金属塩が例示される。アミン触媒としては、例えば、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリンピス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、ピス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-メ

チル-N'-N'-ジメチルアミノエチルピペラジン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアザビシクロウンデセン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチルイミダゾール、トリメチルアミノエチルピペラジン、トリプロピルアミン、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリフェニルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0040] 工程 I V.

上記方法により得られる、式(1)で表され末端(Z)に第3級アミノ基を有する化合物を、さらにスルホン化合物やハロゲン化アルキル化合物、例えば、1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、1-ブロモブタン等と反応させることにより、Zが下記式(a)、(b)、又は(e)で表されるようなイオン基を有する化合物を得ることができる。

[化12]



該反応は、従来公知の方法に従い行えばよいが、例えば、式(1)で表され末端(Z)に第3級アミノ基を有する化合物にスルホン化合物やハロゲン化アルキル化合物1モル当量以上を添加して反応させればよい。反応温度は特に制限されるものでないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。例えば、約0℃から約80℃の温度で行われるのがよい。該反応は溶媒や触媒の存在下で行ってもよい。溶媒及び触媒は従来公知のものであればよく特に制限されるものでない。溶媒は前述したものが使用できる。

- [0041] 上記いずれの反応においても、反応終点は、従来公知の方法に従い、例えば、薄層クロマトグラフィー（TCL）、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）又はガスクロマトグラフィー（GC）等によって原料化合物のピークが消失したことで確認できる。反応終了後は、従来公知の方法に従い精製すればよい。例えば、有機層を水で洗浄した後、溶媒を除去することにより生成物を単離することができる。また減圧蒸留や活性炭処理などを使用してもよい。
- [0042] 本発明の製造方法の一例としては、上記式（6）で表される1級アルコール化合物1モル当量と上記式（7）で表されるエポキシ含有化合物1モル当量、トリエチルアミン0.05モル当量を添加し、100℃で加熱攪拌を行う。10時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際に1級アルコール化合物あるいはエポキシ含有化合物をGC測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。反応の完結後、トルエン1質量当量加え、有機層を水で洗浄し、有機層に存在する溶媒、未反応の原料を減圧留去することで上記式（4）で示される2級アルコール化合物を得ることができる。
- [0043] 次いで、上記式（4）で表される2級アルコール化合物1モル当量と、上記式（5）で表されるポリシロキサン化合物1モル当量と、塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量0.5wt%）をポリシロキサン化合物の質量に対し白金換算量で10ppm、トルエン1質量当量を添加し、100℃で加熱攪拌を行う。2時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際にポリシロキサン化合物あるいは側鎖に親水基を有する2級アルコール化合物をGC測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。反応の完結後、溶媒、未反応の原料を減圧留去することで上記式（2）で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物を得ることができる。
- [0044] 次いで、上記式（2）で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物1モル当量、トリエチルアミン1モル当量、トルエン1質量当量を添加し、上記式（

3) で表されるメタクリル酸クロライド1モル当量を添加する。添加後、室温で攪拌を行う。10時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際にメタクリル酸クロライドをGC測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。反応の完結後、有機層を水で洗浄し、有機層に存在する溶媒、未反応の原料を減圧留去することで上記式(1)で表される本発明のポリシロキサンモノマー化合物を得ることができる。

[0045] 本発明の化合物は(メタ)アクリル基の付加重合から導かれる繰り返し単位を有する重合体を与えることができる。本発明の化合物は、(メタ)アクリル基などの重合性基を有する他の化合物(以下、重合性モノマー、または親水性モノマーという)との相溶性が良好である。そのため、重合性モノマーと共重合することにより無色透明の共重合体を与えることができる。また、単独で重合することも可能である。

[0046] 本発明のシリコン化合物と他の重合性(親水性)モノマーとの重合から導かれる繰り返し単位を含む共重合体の製造において、本発明の化合物の配合割合は、ポリマー全体の質量に対して本発明の化合物から導かれる繰り返し単位の質量割合が10%以上であればよい。より詳細には、本発明の化合物と重合性(親水性)モノマーとの合計100質量部に対して本発明の化合物を好ましくは10~80質量部、より好ましくは20~60質量部となる量がよい。

[0047] 重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のアクリル系モノマー; 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-アクリロイルモルホリン、N-メチル(メタ)アクリルアミド等のアクリル酸誘導体; N-ビニルピロリドン等、その他の不飽和脂肪

族もしくは芳香族化合物、例えばクロトン酸、桂皮酸、ビニル安息香酸；及び（メタ）アクリル基などの重合性基を有するシリコンモノマーが挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0048] 本発明の化合物と上記他の重合性モノマーとの共重合は従来公知の方法により行えばよい。例えば、熱重合開始剤や光重合開始剤など既知の重合開始剤を使用して行うことができる。該重合開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなどがあげられる。これら重合開始剤は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。重合開始剤の配合量は、重合成分の合計100質量部に対して0.001~2質量部、好ましくは0.01~1質量部であるのがよい。

[0049] 本発明の化合物から導かれる繰返し単位を含む重合体は、酸素透過性に優れ、弾性率が低い。また、該重合体から得られるヒドロゲルは表面湿潤性に優れる。従って、本発明の化合物は、眼科デバイス、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜を製造するのに好適である。該重合体を用いた眼科デバイスの製造方法は特に制限されるものでなく、従来公知の眼科デバイスの製造方法に従えばよい。例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズなどレンズの形状に成形する際には、切削加工法や鋳型（モールド）法などを使用できる。

## 実施例

[0050] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。下記実施例において、<sup>1</sup>H-NMR分析はJ E O L製のE C S 5 0 0を用い、測定溶媒として重クロロホルムを使用して実施した。

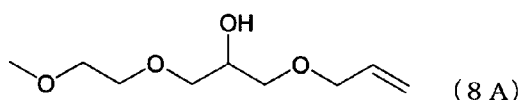
### [0051] 実施例 1

#### [工程 1]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた1 Lの三口ナスフラスコに、アリ

ルグリシジルエーテル 112.0 g、2-メトキシエタノール 56.0 g、トリエチルアミン 1.0 g を添加し、100℃で10時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー (GC) でアリルグリシジルエーテルの消失を確認して反応終了とした。反応終了後に未反応の原料を内温 100℃で減圧留去した後、蒸留を行うことで無色透明液体を得た。収量 100.6 g。1H-NMR により下記式 (8A) で表される化合物であることを確認した。

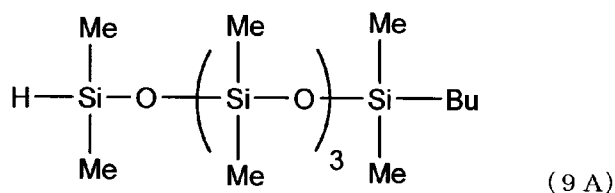
[化13]



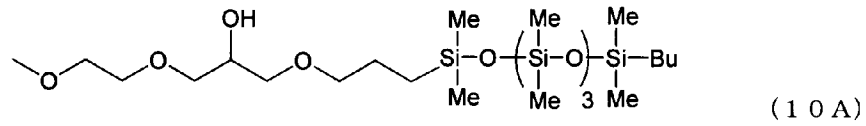
[0052] [工程 11]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた 1 L の三口ナスフラスコに、上記 [工程 1] で得た式 (8A) で表される化合物 220.0 g、下記式 (9A) で表されるシロキサン化合物 400.0 g、トルエン 220.0 g を添加し、80℃まで加温した。これに塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液 (白金含有量 0.5 wt%) 0.06 g を添加し、80℃以上で4時間熟成した。熟成後、シロキサンの Si-H 基が反応により消失したことを 1H-NMR から確認した。反応後の溶液を脱イオン水で5回洗浄し、残存する式 (8A) で表される化合物を除去後、内温 80℃で溶媒を減圧留去することで無色透明液体を得た。収量 576.8 g。1H-NMR から下記式 (10A) で表される化合物であることを確認した。

[化14]



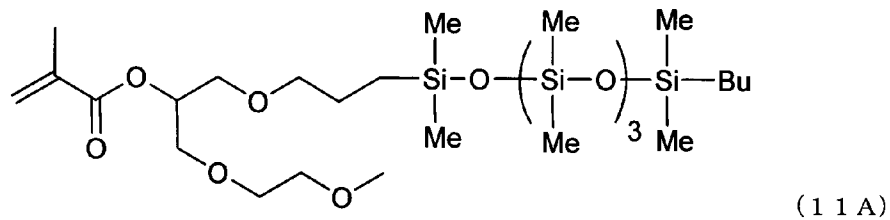
[化15]



[0053] [工程111]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた1Lの三口ナスフラスコに、上記式(10A)で表される化合物100.0g、トリエチルアミン20.1g、ジクロロメタン200.0を添加し、10℃まで冷却した。これにメタクリル酸クロライド20.8gを滴下して加え、20℃で4時間熟成した。反応後の溶液を脱イオン水で3回洗浄し、副生する塩を除去後、内温80℃で溶媒および副生物を減圧留去することで無色透明液体を得た。収量97.3g。<sup>1</sup>H-NMRから式(11A)で表される化合物であることを確認した。

[化16]



<sup>1</sup>H-NMRデータを以下に示す。

0.0ppm (30H)、0.4ppm (4H)、0.9ppm (3H)、1.3ppm (4H)、1.5ppm (2H)、2.1ppm (3H)、3.4-3.7ppm (13H)、4.9ppm (1H)、5.7ppm (1H)、6.2ppm (1H)。

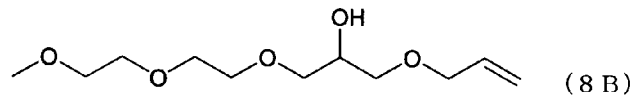
[0054] 実施例2

[工程1]

実施例1の工程1において2-メトキシエタノールを2-(2-メトキシ

エトキシ) エタノールに替えた他は実施例 1 の工程 I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 105.1 g。<sup>1</sup>H-NMR から下記式 (8B) で表される化合物であることを確認した。

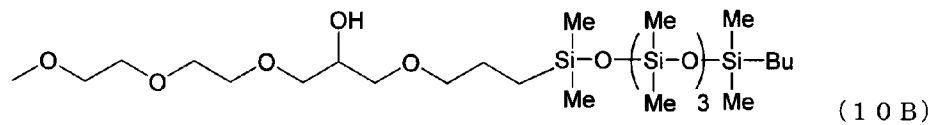
[化17]



[0055] [工程 II]

実施例 1 の工程 II において式 (8A) で表される化合物を式 (8B) で表される化合物に替えた他は実施例 1 の工程 II を繰り返して、無色透明液体を得た。収量 590.0 g であった。<sup>1</sup>H-NMR から下記式 (10B) で表される化合物であることを確認した。

[化18]

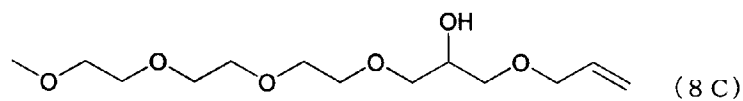


[0056] 実施例 3

[工程 I]

実施例 1 の工程 I において 2-メトキシエタノールを 2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノールに替えた他は実施例 1 の工程 I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 114.2 g。<sup>1</sup>H-NMR から下記式 (8C) で表される化合物であることを確認した。

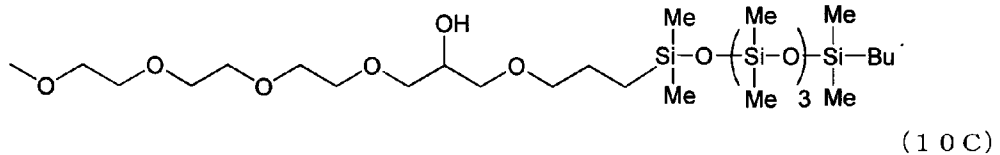
[化19]



[0057] [工程 II]

実施例1の工程11において式(8A)で表される化合物を式(8C)で表される化合物に替えた他は実施例1の工程11を繰り返して無色透明液体を得た。収量601.3g。1H-NMRから下記式(10C)で表される化合物であることを確認した。

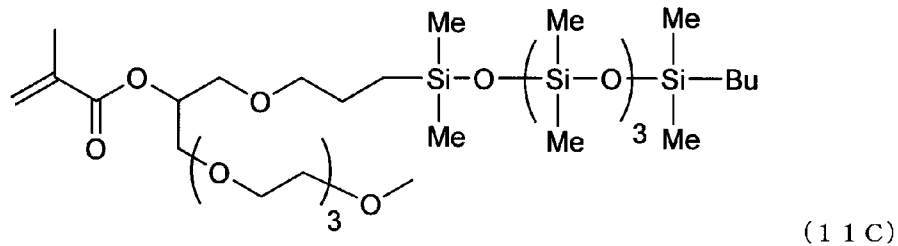
[化20]



[0058] [工程111]

実施例1の工程111において式(10A)で表される化合物を式(10C)で表される化合物に替えた他は実施例1の工程111を繰り返して無色透明液体を得た。収量94.2g。1H-NMRから下記式(11C)で表される化合物であることを確認した。

[化21]



以下に1H-NMRデータを示す。

0.0ppm (30H)、0.4ppm (4H)、0.9ppm (3H)、  
1.3ppm (4H)、1.5ppm (2H)、2.1ppm (3H)、3.  
4-3.7ppm (21H)、4.9ppm (1H)、5.7ppm (1  
H)、6.2ppm (1H)。

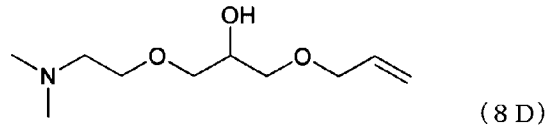
[0059] 実施例4

[工程1]

実施例1の工程1において2-メトキシエタノールを2-(ジメチルアミ

ノ) エタノールに替えた他は実施例1の工程Iを繰り返して無色透明液体を得た。収量103.0g。<sup>1</sup>H-NMRから下記式(8D)で表される化合物であることを確認した。

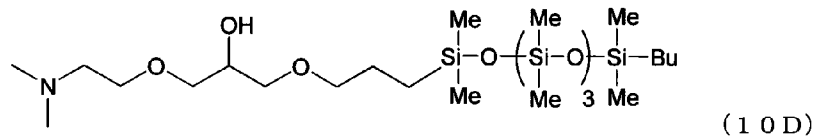
[化22]



[0060] [工程II]

実施例1の工程IIにおいて式(8A)で表される化合物を式(8D)で表される化合物に替えた他は実施例1の工程IIを繰り返して無色透明液体を得た。収量580.7g。<sup>1</sup>H-NMRから下記式(10D)で表される化合物であることを確認した。

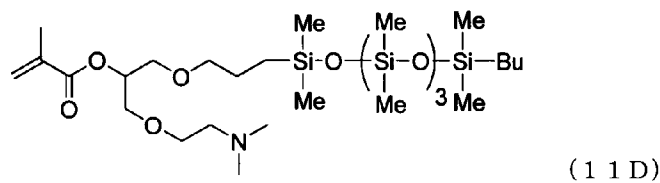
[化23]



[0061] [工程III]

実施例1の工程IIIにおいて式(10A)で表される化合物を式(10D)で表される化合物に替えた他は実施例1の工程IIIを繰り返して無色透明液体を得た。収量100.8g。<sup>1</sup>H-NMRから下記式(11D)で表される化合物であることを確認した。

[化24]



以下に<sup>1</sup>H-NMRデータを示す。

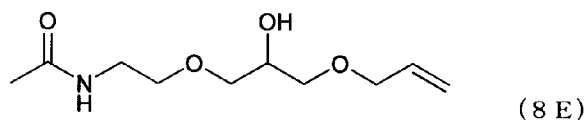
0. 0 ppm (30H)、0. 4 ppm (4H)、0. 9 ppm (3H)、  
1. 3 ppm (4H)、1. 5 ppm (2H)、2. 1 ppm (3H)、2.  
. 3 ppm (6H)、2. 4 ppm (2H)、3. 4–3. 7 ppm (8H)  
)、4. 9 ppm (1H)、5. 7 ppm (1H)、6. 2 ppm (1H)  
。

[0062] 実施例 5

[工程 I]

実施例 1 の工程 I において 2-メトキシエタノールを 2-アセトアミドエ  
タノールに替えた他は実施例 1 の工程 I を繰り返して無色透明液体を得た。  
収量 106. 1 g。1H-NMR から下記式 (8E) で表される化合物であ  
ることを確認した。

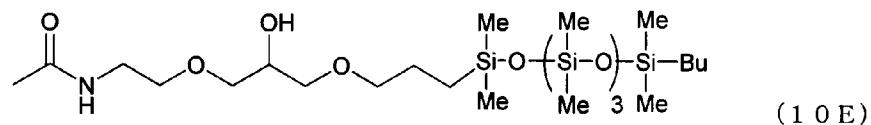
[化25]



[0063] [工程 I I]

実施例 1 の工程 I I において式 (8A) で表される化合物を式 (8E) で  
表される化合物に替えた他は実施例 1 の工程 I I を繰り返して無色透明液体  
を得た。収量 589. 1 g。1H-NMR から下記式 (10E) で表される  
化合物であることを確認した。

[化26]

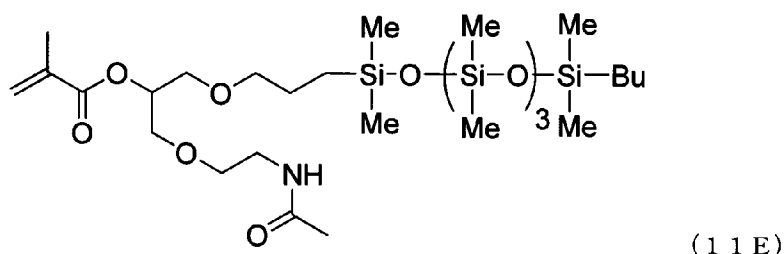


[0064] [工程 I I I]

実施例 1 の工程 I I I において式 (10A) で表される化合物を式 (10

E) で表される化合物に替えた他は実施例 1 の工程 I I I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 103.1 g。<sup>1</sup>H-NMR から下記式 (11E) で表される化合物であることを確認した。

[化27]



以下に<sup>1</sup>H-NMRデータを示す。

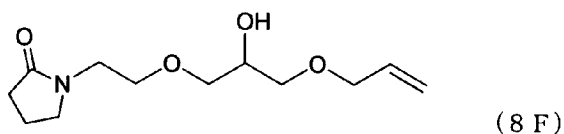
0.0 ppm (30H)、0.4 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、2.1 ppm (3H)、3.2 ppm (2H)、3.4–3.7 ppm (8H)、4.9 ppm (1H)、5.7 ppm (1H)、6.2 ppm (1H)、7.3 ppm (1H)。

[0065] 実施例 6

[工程 I]

実施例 1 の工程 I において 2-メトキシエタノールを 1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンに替えた他は実施例 1 の工程 I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 106.3 g。<sup>1</sup>H-NMR から下記式 (8F) で表される化合物であることを確認した。

[化28]

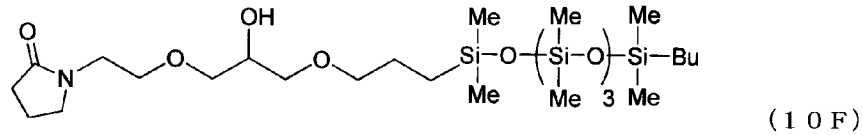


[0066] [工程 I I]

実施例 1 の工程 I I において式 (8A) で表される化合物を上記式 (8F

) で表される化合物に替えた他は実施例 1 の工程 I I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 577.0 g。 $^1\text{H-NMR}$  から下記式 (10F) で表される化合物であることを確認した。

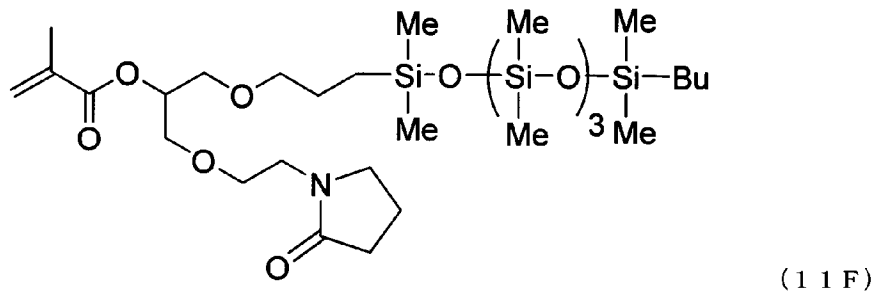
[化29]



[0067] [工程 I I I]

実施例 1 の工程 I I I において式 (10A) で表される化合物を上記式 (10F) で表される化合物に替えた他は実施例 1 の工程 I I I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 103.0 g。 $^1\text{H-NMR}$  から下記式 (11F) で表される化合物であることを確認した。

[化30]



以下に  $^1\text{H-NMR}$  データを示す。

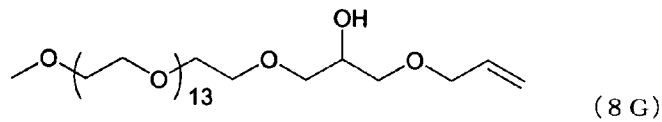
0.0 ppm (30H)、0.4 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、  
1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.9 ppm (2H)、2.  
1 ppm (3H)、2.3 ppm (2H)、3.3 ppm (2H)、3.  
4-3.7 ppm (10H)、4.9 ppm (1H)、5.7 ppm (1H)  
)、6.2 ppm (1H)。

[0068] 実施例 7

[工程 I]

実施例 1 の工程 I において 2-メトキシエタノールをポリオキシエチレンモノメチルエーテル（平均分子量 550）に替えた他は実施例 1 の工程 I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 150.3 g。<sup>1</sup>H-NMR から下記式（8G）で表される化合物であることを確認した。

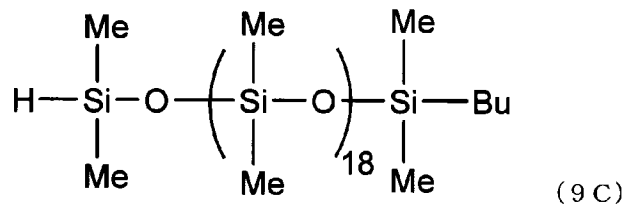
[化31]



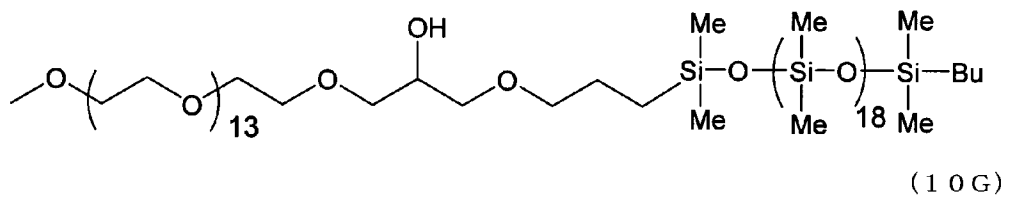
[0069] [工程 I I]

実施例 1 の工程 I I において式（8A）で表される化合物を上記式（8G）で表される化合物に替え、上記式（9A）で表されるシロキサンを下記式（9C）で表されるシロキサンに替えた他は実施例 1 の工程 I I を繰り返して無色透明液体を得た。収量 453.1 g。<sup>1</sup>H-NMR から下記式（10G）で表される化合物であることを確認した。

[化32]



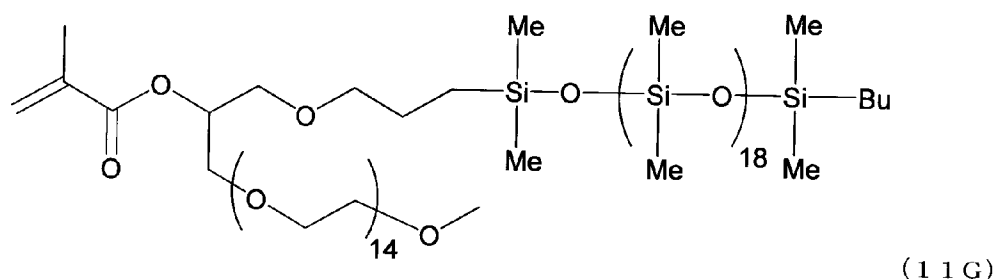
[化33]



[0070] [工程 I I I]

実施例1の工程111において式(10A)で表される化合物を上記式(10F)で表される化合物に替えた他は実施例1の工程111を繰り返して無色透明液体を得た。収量105.6g。1H-NMRから下記式(11G)で表される化合物であることを確認した。

[化34]



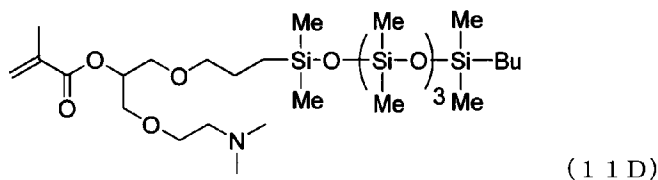
以下に1H-NMRデータを示す。

0.0ppm (120H)、0.4ppm (4H)、0.9ppm (3H)、1.3ppm (4H)、1.5ppm (2H)、2.1ppm (3H)、3.4-3.7ppm (65H)、4.9ppm (1H)、5.7ppm (1H)、6.2ppm (1H)。

[0071] 実施例8

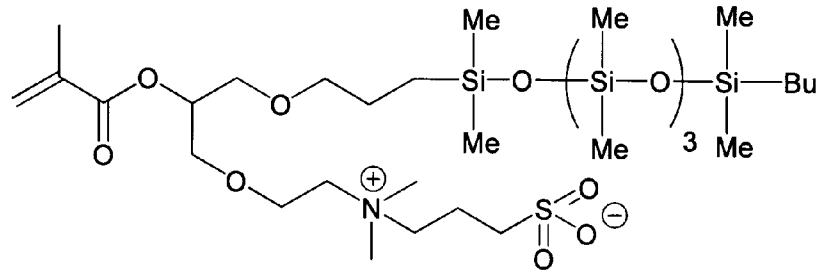
ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた1Lの三口ナスフラスコに、実施例4で得られた下記式(11D)で表される化合物20.0g、

[化35]



1,3-プロパンスルトン7.3gを添加し、80℃で加温4時間熟成した。反応後の溶液を内温80℃で減圧留去することで無色透明液体を得た。収量24.8g。1H-NMRから下記式(12D)で表される化合物であることを確認した。

[化36]



(12D)

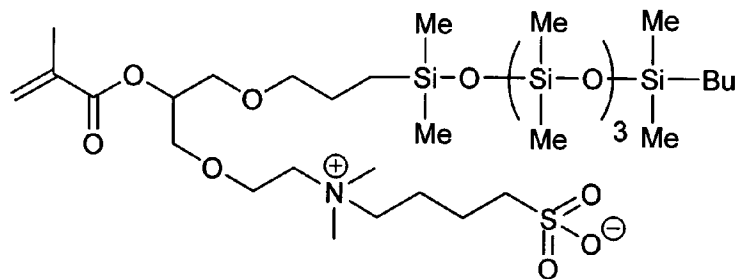
以下に<sup>1</sup>H-NMRデータを示す。

0.0 ppm (30H)、0.4 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、  
 1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、2.1 ppm (3H)、2.  
 3 ppm (2H)、2.9 ppm (2H)、3.2 ppm (6H)、3.  
 4-3.7 ppm (12H)、4.9 ppm (1H)、5.7 ppm (1H  
 )、6.2 ppm (1H)。

## [0072] 実施例9

実施例8において1,3-プロパンスルトンを1,4-ブタンスルトンに  
 替えた他は実施例8を繰り返して無色透明液体を得た。収量24.3g。<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>H-NMRから下記式(13D)で表される化合物であることを確認した。

[化37]



(13D)

以下に<sup>1</sup>H-NMRデータを示す。

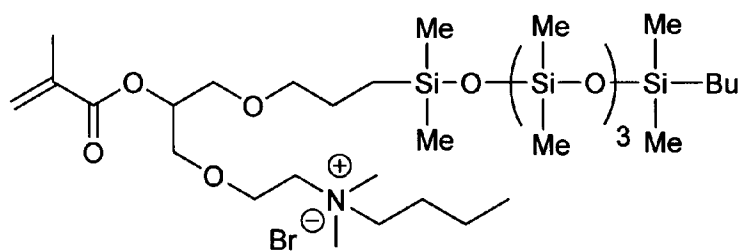
0.0 ppm (30H)、0.4 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、  
 1.3 ppm (4H)、1.5 ppm (2H)、1.9-2.1 ppm (7

H)、2.9 ppm (2H)、3.2 ppm (6H)、3.3–3.7 ppm (12H)、4.9 ppm (1H)、5.7 ppm (1H)、6.2 ppm (1H)。

[0073] 実施例10

実施例8において1,3-プロパンスル톤を1-ブロモブタンに替えた他は実施例8を繰り返して無色透明液体を得た。収量23.5g。<sup>1</sup>H-NMRから下記式(14D)で表される化合物であることを確認した。

[化38]



(14D)

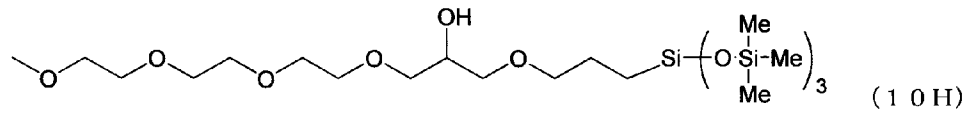
以下に<sup>1</sup>H-NMRデータを示す。

0.0 ppm (30H)、0.4 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、1.0 ppm (3H)、1.3 ppm (6H)、1.5 ppm (2H)、1.7 ppm (2H)、2.1 ppm (3H)、3.1 ppm (6H)、3.2 ppm (2H)、3.4–3.7 ppm (10H)、4.9 ppm (1H)、5.7 ppm (1H)、6.2 ppm (1H)。

[0074] 比較例用化合物の製造

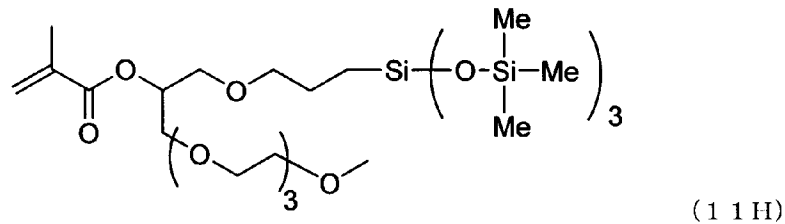
実施例3の工程IIにおいてシロキサンをトリス(トリメチルシリロキシ)シランに替えた他は実施例3の工程IIを繰り返して無色透明液体を得た。収量389.5g。<sup>1</sup>H-NMRから下記式(10H)で表される化合物であることを確認した。

[化39]



[0075] 実施例1の工程111において式(10A)で表される化合物を上記式(10H)で表される化合物に替えた他は実施例1の工程111を繰り返して無色透明液体を得た。収量90.3g。<sup>1</sup>H-NMRから下記式(11H)で表される化合物であることを確認した。

[化40]



以下に<sup>1</sup>H-NMRデータを示す。

0.0ppm (27H)、0.4ppm (2H)、1.5ppm (2H)、2.1ppm (3H)、3.4-3.7ppm (21H)、4.9ppm (1H)、5.7ppm (1H)、6.2ppm (1H)。

[0076] [ポリマーの製造]

上記実施例で得た各化合物、N-ビニルピロリドン(NVP)、エチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)、イルガキュア1173(Irgacure 1173)を、表1に示す配合比で混合し、均一な溶液になるまで攪拌した。攪拌後N<sub>2</sub>によるバブリング5分間を行い、十分に脱気を行った後、ポリプロピレン製の鋳型へと封入した。高圧水銀ランプを用いてUV照射を行い、硬化した。硬化後、イソプロパノール、50%イソプロパノール水溶液、脱イオン水の順に浸漬させることで洗浄を行い、ハイドロゲルフィルムを得た。得られたフィルムの各物性値を下記に示す方法に従い測定した。結果を

表 1 に示す。

[0077] [平衡含水率]

フィルムを脱イオン水に 25℃で 48 時間浸漬させた後、表面の水分を拭き取り、水和したフィルムの質量を計測した。次に水和したフィルムを 50℃のオーブンで 48 時間、25℃のオーブンで 24 時間乾燥させ、乾燥フィルムの質量を計測した。平衡含水率は以下の式により算出した。

$$\text{平衡含水率 (\%)} = 100 \times (\text{水和フィルムの質量} - \text{乾燥フィルムの質量}) / \text{水和フィルムの質量}$$

[0078] [弾性率]

フィルムを脱イオン水に 25℃で 48 時間浸漬させた後、表面の水分を拭き取り、水和したフィルムを作成した。該水和したフィルムのヤング弾性率をインストロン 5943 を用いて測定した。0.8 cm × 4.0 cm に切断されたフィルムを 50 N のロードセル、1 cm / 分のヘッド速度で測定を行い、縦軸に得られる応力、横軸にひずみををとった応力-ひずみ曲線の初期（直線部）の傾きを算出し、ヤング弾性率 (MPa) とした。

[0079] [親水性モノマーとの相溶性]

親水性モノマーとの相溶性は眼科用デバイスの製造において広く用いられる N-ビニルピロリドン (NVP) を用いて評価した。シリコン化合物と NVP を同質量比で混合し、25℃の条件下で 10 分間攪拌した。攪拌後、25℃の条件下で 5 時間静置させ、その外観を目視により観察し、下記の指標により評価した。

A : 均一かつ透明であった

B : 白濁した

C : シリコン化合物と NVP が完全に分離した

[0080] [接触角]

上記で作成した水和したフィルムの接触角を接触角計 CA-D 型（協和界面科学株式会社製）を用い、液適法にて水接触角 (°) を測定した。

[0081] [比較例 1 ~ 4]

表 1 に記載する比較例 1 ～ 3 で使用した各化合物は以下の通りである。

SiGMA : 2-メチル-2-ヒドロキシ-3-[3-[1, 3, 3, 3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピルアクリレート

mPDMS : 片末端にモノメタクリルオキシプロピルを有し他の末端にモノブチル基を有するポリジメチルシロキサン (分子量 800 ~ 1000)

TRIS-PEG2 : 2-メチル-, 2-[2-[3-[3, 3, 3-トリメチル-1, 1-ビス[(トリメチルシリル)オキシ]-1-ジシロキサニル]プロポキシ]エトキシ]エチルアクリレート

[0082] 上記実施例の化合物に替えて、上記比較例用の化合物又は上記比較例 4 の化合物 11H を用いた他は実施例と同じ方法によりハイドロゲルフィルムを作成した。各フィルムについて、上記した方法に従い各試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0083]

[表1]

	実施例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
11A	50	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
11C	.	50	.	.	.	.	.	.	.	.	.
11D	.	.	50	.	.	.	.	.	.	.	.
11E	.	.	.	50	.	.	.	.	.	.	.
11F	.	.	.	.	50	.	.	.	.	.	.
11G	.	.	.	.	.	50	.	.	.	.	.
12D	.	.	.	.	.	.	50	.	.	.	.
SiGMA	.	.	.	.	.	.	.	50	.	.	.
mPDMS	.	.	.	.	.	.	.	.	50	.	.
TRIS-PEG2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	50	.
11H	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	50
NVP	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EGDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irg1173	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
平衡含水率 (%)	44.7	45.4	46	45.1	45.5	45.1	53.6	46.8	43.1	44.9	45.8
弾性率 (MPa)	0.56	0.6	0.58	0.62	0.64	0.46	0.87	1.21	0.46	0.45	0.68
NVPとの相溶性*1	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	B
接触角(°)	64	55	52	56	53	56	41	90	104	95	88

[0084] 表1に示す通り、本発明の化合物は親水性モノマーとの相溶性に優れ、且つ、該化合物を共重合させて得た水ゲルは低弾性率を有し且つ表面湿润性に優れる。

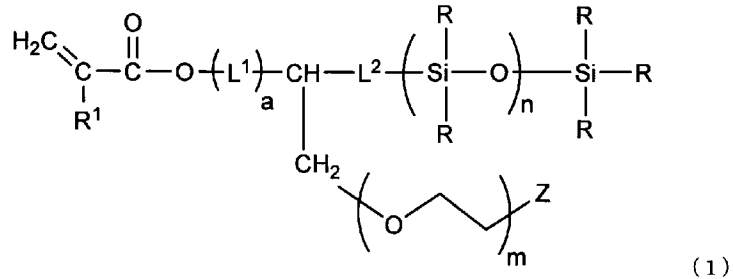
### 産業上の利用可能性

[0085] 本発明の化合物は得られるハイドロゲルの表面湿潤性を改善する。本発明の化合物は、眼科用デバイス、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜、及び眼鏡レンズ製造用モノマーとして有用である。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される化合物

[化1]



（式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $L^1$ は、炭素数1～6の2価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでいてよく、 $a$ は0または1であり、 $L^2$ は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の2価炭化水素基であり、 $Z$ は、アルコキシ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、両性イオン基、又はアミド結合を有する、炭素数の合計が1～20である1価有機基であり、 $m$ は1～100の整数であり、 $n$ は1～100の整数であり、 $R$ は、互いに独立に炭素数1～10の1価炭化水素基である）。

[請求項2]  $n$ が2～20の整数である、請求項1記載の化合物。

[請求項3]  $L^2$ が $-CH_2OC_3H_6-$ である、請求項1又は2記載の化合物。

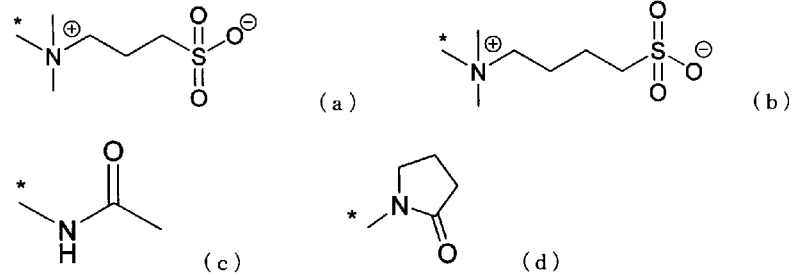
[請求項4]  $R$ が炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基である、請求項1～3のいずれか1項記載の化合物。

[請求項5]  $Z$ が、アルコキシ基、ジメチルアミノ基、アルキルジメチルアンモニウム基、スルホベタイン基、又はアミド結合を有する炭素数1～10の1価有機基である、請求項1～4のいずれか1項記載の化合物。

[請求項6]  $Z$ が、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、メチルジメチルアンモニウム基、エチルジメチルアンモニウム基、プロピルジメチルアンモニウム基、ブチルジメチルアンモニウム基、又は、下記式（ $a$

) ~ (d) のいずれか1で表される基 (式中、\*で示される部位は結合手である) から選ばれる基である、請求項5記載の化合物。

[化2]



[請求項7] mが1~20の整数である、請求項1~6いずれか1項記載の化合物。

[請求項8] 請求項1~7のいずれか1項記載の化合物の(メタ)アクリル基の重合から導かれる繰り返し単位を含むポリマー。

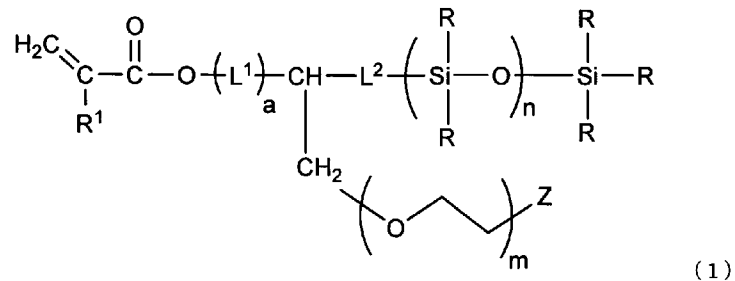
[請求項9] 前記繰り返し単位の質量割合がポリマーの全質量に対し10質量%以上である、請求項8記載のポリマー。

[請求項10] 請求項8または9記載のポリマーを含むシリコンハイドロゲル。

[請求項11] 請求項8または9記載のポリマーを含む眼科用デバイス。

[請求項12] 下記式(1)で表される化合物の製造方法であって、

[化3]

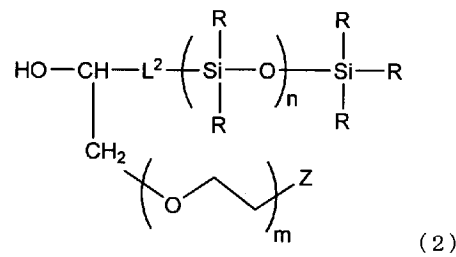


(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、L<sup>1</sup>は、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでよい、炭素数1~6の2価炭化水素基であり、aは0または1であり、

L<sup>2</sup>は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の2価炭化水素基であり、Zは、アルコキシ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、両性イオン基、又はアミド結合を有する炭素数1～20の1価有機基であり、mは1～100の整数であり、nは1～100の整数であり、Rは、互いに独立に炭素数1～10の1価炭化水素基である)

下記式(2)で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物と

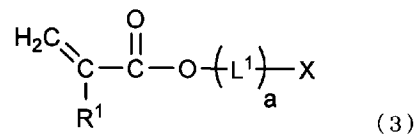
[化4]



(L<sup>2</sup>、Z、R、n及びmは上記の通りである)

下記式(3)で表される(メタ)アクリル基含有化合物とを反応させて

[化5]



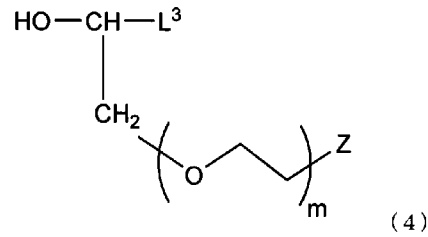
(L<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、及びaは上記の通りであり、Xはハロゲン原子又はイソシアネート基である)

上記式(1)で表される化合物を得る工程を含む、前記化合物の製造方法。

[請求項13]

上記式(2)で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物を得る工程をさらに含む請求項12記載の製造方法であり、該工程において、下記式(4)で表される2級アルコール化合物と

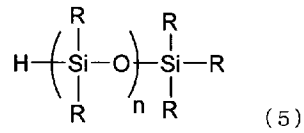
[化6]



(L<sup>3</sup>は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の、末端に炭素-炭素不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、Z、及びmは上記の通りである)

下記式(5)で表されるポリシロキサン化合物とを反応させて、

[化7]



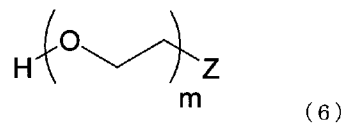
(R、及びnは上記の通りである)

上記式(2)で表されるOH基含有ポリシロキサン化合物を得る、前記製造方法。

[請求項14]

上記式(4)で表される2級アルコール化合物を得る工程を更に含む請求項13記載の製造方法であり、該工程において、下記式(6)で表される1級アルコール化合物と

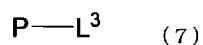
[化8]



(Z及びmは上記の通りである)

下記式(7)で表されるエポキシ基含有化合物とを反応させて

[化9]



(式中、L<sup>3</sup>は上記の通りであり、Pは炭素数2～7の、エポキシ基を有する一価有機基である)

上記式(4)で表される2級アルコール化合物を得る、前記製造方法。

[請求項15] Zが、アルコキシ基、ジメチルアミノ基、アルキルジメチルアンモニウム基、スルホベタイン基、又はアミド結合を含む、炭素数1～10の1価有機基である、請求項12～14のいずれか1項記載の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/013822

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. C08F30/08 (2006.01) i, C08F290/14 (2006.01) i, C08G65/48 (2006.01) i,  
 C08G77/20 (2006.01) i, C08G77/38 (2006.01) i, C08G81/00 (2006.01) i,  
 C08J3/075 (2006.01) i, G02C7/04 (2006.01) i  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl. C08F30/00-10, C08F290/00-11, C08G65/00-18, C08G77/00-62,  
 C08G77/00-62, C08G81/00-02, C08J3/00-28, G02C7/00-16

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	JP 2015-515514 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 28 May 2015, claims, examples, etc. & US 2015/0011669 A1, claims, examples & WO 2013/142061 A1	1-15
A	JP 2016-204313 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 December 2016 (Family: none)	1-15
A	JP 2016-102159 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02 June 2016 (Family: none)	1-15
A	JP 2015-96471 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 21 May 2015 (Family: none)	1-15
A	JP 2014-505067 A (DSM IP ASSETS B.V.) 27 February 2014 & US 2014/0135408 A1 & WO 2012/104349 A1	1-15

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 April 2018 (26.04.2018)	Date of mailing of the international search report 15 May 2018 (15.05.2018)
---	--

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

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F30/08(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G65/48(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, C08G81/00(2006.01)i, C08J3/075(2006.01)i, G02C7/04(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F30/00-10, C08F290/00-14, C08G65/00-48, C08G77/00-62, C08G77/00-62, C08G81/00-02, C08J3/00-28, G02C7/00-16</p>															
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2018年														
日本国実用新案登録公報	1996-2018年														
日本国登録実用新案公報	1994-2018年														
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-515514 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイテッド) 2015.05.28, 特許請求の範囲、実施例等 &amp; US 2015/0011669 A1, claims, examples &amp; WO 2013/142061 A1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-204313 A (信越化学工業株式会社) 2016.12.08, (ファミリーなし)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-102159 A (信越化学工業株式会社) 2016.06.02, (ファミリーなし)</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2015-515514 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイテッド) 2015.05.28, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2015/0011669 A1, claims, examples & WO 2013/142061 A1	1-15	A	JP 2016-204313 A (信越化学工業株式会社) 2016.12.08, (ファミリーなし)	1-15	A	JP 2016-102159 A (信越化学工業株式会社) 2016.06.02, (ファミリーなし)	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
X	JP 2015-515514 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイテッド) 2015.05.28, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2015/0011669 A1, claims, examples & WO 2013/142061 A1	1-15													
A	JP 2016-204313 A (信越化学工業株式会社) 2016.12.08, (ファミリーなし)	1-15													
A	JP 2016-102159 A (信越化学工業株式会社) 2016.06.02, (ファミリーなし)	1-15													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">26.04.2018</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">15.05.2018</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 J</td> <td style="width:10%; text-align: center;">1202</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">前田 孝泰</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">電話番号 03-3581-1101</td> <td>内線</td> <td style="text-align: center;">3457</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)		4 J	1202	前田 孝泰				電話番号 03-3581-1101		内線	3457
特許庁審査官 (権限のある職員)		4 J	1202												
前田 孝泰															
電話番号 03-3581-1101		内線	3457												

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
A	JP 2015-96471 A (信越化学工業株式会社) 2015.05.21, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2014-505067 A (ディーエスエム アイピー アセッツ ビー. ブイ. ) 2014.02.27, & US 2014/0135408 A1 & WO 2012/104349 A1	1-15