



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103748504 B

(45)授权公告日 2017.04.05

(21)申请号 201280039912.9

(22)申请日 2012.08.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103748504 A

(43)申请公布日 2014.04.23

(30)优先权数据

2011-178665 2011.08.17 JP

2012-045096 2012.03.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/070775 2012.08.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/024880 JA 2013.02.21

(73)专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 北川瑠美子 中村正孝 小笠原觉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孔青 庞立志

(51)Int.Cl.

G02C 7/04(2006.01)

A61F 2/14(2006.01)

A61F 2/16(2006.01)

B29D 11/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2006-201263 A, 2006.08.03,

CN 1327002 A, 2001.12.19,

JP 特开2006-201263 A, 2006.08.03,

JP 特开2008-122937 A, 2008.05.29,

CN 1723411 A, 2006.01.18,

审查员 葛佳佳

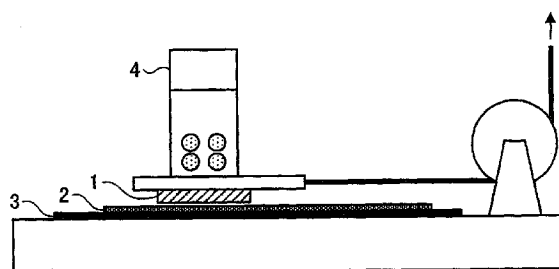
权利要求书2页 说明书33页 附图1页

(54)发明名称

低含水性软质眼用透镜及其制备方法

(57)摘要

本发明提供在可大幅减少或规避佩戴时透镜粘附于角膜的现象的同时,可抑制擦洗低含水性软质眼用透镜时的涂布层性能降低的低含水性软质眼用透镜及其制备方法。低含水性软质眼用透镜在含有聚硅氧烷化合物的基底表面的至少一部分具有由亲水性聚合物构成的层,该层内的至少一部分交联。



1. 低含水性软质眼用透镜,其特征在于,具备形成透镜形状的含硅基底,和通过对上述含硅基底实施涂布,在上述含硅基底表面的至少一部分形成的由亲水性聚合物构成的层,

上述亲水性聚合物含有氮原子,并且不含硅原子,

在将上述涂布前的透镜表面的N/Si元素含量比计为X,将上述涂布后、且擦洗前的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Y,进而将擦洗后的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Z时,满足 $Y-X \geq 0.05$ 且 $Z-X \geq 0.04$,其中,所述N/Si元素含量比为上述氮原子含有率相对于硅原子含有率的比例。

2. 低含水性软质眼用透镜,其特征在于,具备

形成透镜形状的含硅基底,和

在上述含硅基底表面的至少一部分形成的由亲水性聚合物构成的层,

上述亲水性聚合物含有氮原子,并且不含硅原子,

在将擦洗前的透镜表面的N/Si元素含量比计为Y,将擦洗后的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Z时,满足 $Y-Z \leq 0.05$,其中,所述N/Si元素含量比为上述氮原子含有率相对于硅原子含有率的比例。

3. 权利要求1或2所述的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,上述亲水性聚合物为酸性聚合物和/或碱性聚合物。

4. 权利要求1或2所述的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,在上述基底与上述层之间至少一部分交联。

5. 权利要求1或2所述的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,上述层内的一部分通过在至少附着有上述亲水性聚合物的状态下对上述基底照射辐射线而交联。

6. 权利要求1或2所述的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,上述基底以下列成分A的聚合物或下列成分A和成分B的共聚物为主要成分:

成分A:每1分子具有多个聚合性官能团,数均分子量为6000以上的聚硅氧烷化合物;

成分B:具有氟烷基的聚合性单体。

7. 权利要求1或2所述的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,上述层通过进行1次或2次的利用酸性聚合物溶液的处理和1次或2次的利用碱性聚合物溶液的处理,共进行3次处理而形成。

8. 权利要求7所述的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,上述层通过进行2次的利用2种酸性聚合物溶液的处理和1次的利用碱性聚合物溶液的处理而形成。

9. 权利要求1或2所述的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,形成上述层的至少1种亲水性聚合物为具有选自羟基和酰胺基的基团的聚合物。

10. 权利要求1所述的低含水性软质眼用透镜的制备方法,其特征在于,依次包括下列工序1~工序4:

<工序1>

将单体的混合物聚合,得到低含水性软质的透镜形状的成形物的工序;

<工序2>

在将成形物与碱性聚合物溶液接触后,洗涤除去剩余的所述碱性聚合物溶液的工序;

<工序3>

在将成形物与酸性聚合物溶液接触后,洗涤除去剩余的所述酸性聚合物溶液的工序;

<工序4>

对成形物照射辐射线的工序。

11. 低含水性软质眼用透镜的制备方法,其特征在于,

包括对形成透镜形状的含硅基底,在所述含硅基底表面的至少一部分通过涂布形成由酸性聚合物和碱性聚合物构成的层的工序,

上述碱性聚合物和酸性聚合物中的至少1种聚合物含有氮原子,并且不含硅原子,

在将上述涂布前的透镜表面的N/Si元素含量比计为X,将上述涂布后、且擦洗前的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Y,进而将擦洗后的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Z时,满足 $Y-X \geq 0.05$ 且 $Z-X \geq 0.04$,其中,所述N/Si元素含量比为上述氮原子含有率相对于硅原子含有率的比例。

12. 权利要求10的低含水性软质眼用透镜的制备方法,其特征在于,上述单体的混合物为含有成分A和成分B的混合物,所述成分A为每1分子具有多个聚合性官能团,数均分子量为6000以上的聚硅氧烷化合物,所述成分B为具有氟烷基的聚合性单体。

13. 权利要求11的低含水性软质眼用透镜的制备方法,其特征在于,进一步包括在上述涂布后对上述层照射辐射线的工序。

14. 权利要求10或13的低含水性软质眼用透镜的制备方法,其特征在于,上述辐射线的照射量为1kGy以上且40kGy以下。

15. 权利要求10或13的低含水性软质眼用透镜的制备方法,其特征在于,上述辐射线为 γ 射线或电子束。

16. 权利要求10或13的低含水性软质眼用透镜的制备方法,其特征在于,上述辐射线为照射量为1kGy以上且25kGy以下的 γ 射线或照射量为1kGy以上且40kGy以下的电子束。

低含水性软质眼用透镜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及低含水性软质眼用透镜及其制备方法。

背景技术

[0002] 市售的软质眼用透镜的代表性实例有软性接触镜片。市售的软性接触镜片通常使用具有25%左右~80%左右的含水率的水凝胶原料。但是,由水凝胶原料构成的含水性软性接触镜片因含有水而产生水由接触镜片蒸发的现象。因此,有一定比例的接触镜片佩戴者感觉比裸眼时有更强的干燥感,有感到不适的情况。其中亦存在诉说有所谓接触镜片干眼症的症状的人。另外,由水凝胶原料构成的含水性软性接触镜片易被泪液中的成分污染,并且由于含有大量的水,所以有细菌繁殖风险。

[0003] 另一方面,作为高氧透过性的低含水性软性接触镜片,已知例如向用乙烯基甲基甲硅烷基封闭分子链双末端的聚二甲基硅氧烷与甲基氢聚硅氧烷的混合物中加入铂类催化剂,通过采用模制法加热固化的方法得到的硅酮橡胶透镜(参照专利文献1)。

[0004] 另外,在专利文献2~6等中亦记载了以具有多个聚合性官能团的聚硅氧烷为主体的氧透过性高的接触镜片材料。其中,在专利文献6中公开了由2官能团有机硅氧烷大分子单体单独或与其它单体共聚而得的聚合物构成的接触镜片材料,作为用于共聚的单体,公开了丙烯酸氟烷基酯或甲基丙烯酸氟烷基酯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。

[0005] 但是,在现有的高氧透过性的低含水性软性接触镜片中亦发现以下问题。首先,就硅酮橡胶透镜而言,存在为改善透镜表面的疏水性而施加的亲水化处理层剥离或因弹性过大而发生与角膜的粘附等缺点,无法实现广泛应用。

[0006] 另外,以具有多个聚合性官能团的聚硅氧烷为主体的材料因氧透过性高、亦兼具柔软性而被认为是适合接触镜片的材料之一。但是,由于在聚合后的透镜表面残留粘着性,所以有粘附于角膜的担忧,另外透镜的柔软性与耐弯曲性等机械物性的平衡不足。

[0007] 关于将软质眼用透镜的表面改性的方法,已知各种方法,其中已知分层涂布二种以上聚合材料层进行层压的方法(例如参照专利文献7~9)。其中将交替涂布各1层的具有两种相反电荷的聚合物材料的方法称为LbL法等,认为材料的各自的层与不同材料的其它层以非共价键键合。但是,证明此方法的有用性的高氧透过性软质眼用透镜只是由硅酮水凝胶原料构成的透镜,未知对低含水性软质眼用透镜的有用性。另外,现有的LbL涂布以4层~20层左右的多层进行,制备工序延长,有导致制备成本增大之虞。

[0008] 另外,关于眼用透镜表面的其它改性方法,在专利文献10中公开了在使特定的氧化乙烯衍生物与透镜接触的状态下照射辐射线,在透镜表面固定的方法。另外,在专利文献11中公开了将眼用透镜浸渍于含有水溶性过氧化物的亲水性化合物溶液中进行接枝聚合的方法。此外,在专利文献12中公开了将水凝胶基底浸渍于高分子化合物的溶液中,照射 γ 射线的方法。

[0009] 但是,在这些专利文献10~12中均完全未公开用以减少或规避在佩戴时粘附于角膜的现象的表面处理。

[0010] 另一方面,在专利文献13中公开了通过在软质眼用透镜基底表面的至少一部分形成由酸性聚合物和碱性聚合物构成的层(以下称涂布层),可大幅减少或规避在佩戴时粘附于角膜的现象,并且可通过简便的工艺廉价地制备的软质眼用透镜的制备方法。

[0011] 但是,在佩戴2周或佩戴1个月的一次性眼用透镜的情况下,在佩戴过程中或眼用透镜的擦洗过程中,上述涂布层的性能有降低的可能性,认为需要改善。

[0012] 先前技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开昭54-81363号公报

[0015] 专利文献2:日本特开昭54-24047号公报

[0016] 专利文献3:日本特开昭56-51715号公报

[0017] 专利文献4:日本特开昭59-229524号公报

[0018] 专利文献5:日本特开平2-188717号公报

[0019] 专利文献6:日本特开平5-5861号公报

[0020] 专利文献7:日本特表2002-501211号公报

[0021] 专利文献8:日本特表2005-538418号公报

[0022] 专利文献9:日本特表2009-540369号公报

[0023] 专利文献10:日本特开2005-309228号公报

[0024] 专利文献11:日本特开2000-10055号公报

[0025] 专利文献12:日本特开2008-122937号公报

[0026] 专利文献13:国际公开第2011/102356号。

发明内容

[0027] 发明所要解决的课题

[0028] 本发明鉴于上述情况而实施,其目的在于,提供在可大幅减少或规避佩戴时透镜粘附于角膜的现象的同时,可抑制擦洗时的涂布层性能降低的低含水性软质眼用透镜及其制备方法。另外,本发明的目的在于,通过简便的工艺廉价地制备这样的低含水性软质眼用透镜。

[0029] 解决课题的手段

[0030] 为解决上述课题,达成目的,本发明具有下列组成。

[0031] 本发明所涉及的低含水性软质眼用透镜为含有基底的低含水性软质眼用透镜,其特征在于,在该基底表面的至少一部分形成由亲水性聚合物构成的层,至少该层内的一部分交联。

[0032] 另外,本发明所涉及的低含水性软质眼用透镜优选具备:形成透镜形状的含硅基底和通过对上述含硅基底实施涂布在上述含硅基底表面的至少一部分形成的由亲水性聚合物构成的层,上述亲水性聚合物含有氮原子,并且不含硅原子,在将上述涂布前的透镜表面的N/Si元素含量比计为X,将上述涂布后、且擦洗前的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Y,进而将擦洗后的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Z时,满足 $Y-X \geq 0.05$ 且 $Z-X \geq 0.04$,其中,该N/Si元素含量比为上述氮原子含有率相对于硅原子含有率的比例。

[0033] 需说明的是,上述X与“上述基底未实施涂布部分的作为氮原子含有率相对于硅原

子含有率的比例的N/Si元素含量比”同义。

[0034] 另外,本发明所涉及的低含水性软质眼用透镜优选具备:形成透镜形状的含硅基底和在上述含硅基底表面的至少一部分形成的由亲水性聚合物构成的层,上述亲水性聚合物含有氮原子,并且不含硅原子,在将擦洗前的透镜表面的N/Si元素含量比计为Y,将擦洗后的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Z时,满足 $Y-Z \leq 0.05$,其中,该N/Si元素含量比为上述氮原子含有率相对于硅原子含有率的比例。

[0035] 在上述低含水性软质眼用透镜中,上述亲水性聚合物优选为酸性聚合物和/或碱性聚合物。

[0036] 在上述低含水性软质眼用透镜中,优选在上述基底与上述层之间至少一部分交联。

[0037] 在上述低含水性软质眼用透镜中,优选上述层内的一部分通过在至少附着有上述酸性聚合物和/或上述碱性聚合物的状态下对上述基底照射辐射线而交联。

[0038] 在上述低含水性软质眼用透镜中,其特征在于,上述基底以下列成分A的聚合物或下列成分A和成分B的共聚物为主要成分:成分A:每1分子具有多个聚合性官能团,数均分子量为6000以上的聚硅氧烷化合物;成分B:具有氟烷基的聚合性单体。

[0039] 在上述低含水性软质眼用透镜中,优选上述层通过进行1次或2次的利用酸性聚合物溶液的处理和1次或2次的利用碱性聚合物溶液的处理,共进行3次处理而形成。

[0040] 在上述低含水性软质眼用透镜中,优选上述层通过进行2次的利用2种酸性聚合物溶液的处理和1次的利用碱性聚合物溶液的处理而形成。

[0041] 在上述低含水性软质眼用透镜中,优选形成上述层的至少1种亲水性聚合物为具有选自羟基和酰胺基的基团的聚合物。

[0042] 本发明所涉及的低含水性软质眼用透镜的制备方法的特征在于,依次包括下列工序1~工序4:

[0043] <工序1>

[0044] 将单体的混合物聚合,得到低含水性软质的透镜形状的成形物的工序;

[0045] <工序2>

[0046] 在将成形物与碱性聚合物溶液接触后,洗涤除去剩余的该碱性聚合物溶液的工序;

[0047] <工序3>

[0048] 在将成形物与酸性聚合物溶液接触后,洗涤除去剩余的该酸性聚合物溶液的工序;

[0049] <工序4>

[0050] 对成形物照射辐射线的工序。

[0051] 本发明所涉及的低含水性软质眼用透镜的制备方法优选包括:对形成透镜形状的含硅基底,在该含硅基底表面的至少一部分通过涂布形成由酸性聚合物和碱性聚合物构成的层的工序,上述碱性聚合物和酸性聚合物中的至少1种聚合物含有氮原子,并且不含硅原子,在将上述涂布前的透镜表面的N/Si元素含量比计为X,将上述涂布后、且擦洗前的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Y,进而将擦洗后的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Z时,满足 $Y-X \geq 0.05$ 且 $Z-X \geq 0.04$,其中,该N/Si元素含量比为上述氮原子含有率相对于硅原

子含有率的比例。

[0052] 另外,本发明所涉及的低含水性软质眼用透镜的制备方法优选包括:对形成透镜形状的含硅基底,在该含硅基底表面的至少一部分通过涂布形成由酸性聚合物和碱性聚合物构成的层的工序,上述碱性聚合物和酸性聚合物中的至少1种聚合物含有氮原子,并且不含硅原子,在将上述涂布后的透镜表面的N/Si元素含量比计为Y,进行将擦洗后的透镜表面的上述N/Si元素含量比计为Z时,满足 $Y-Z \leq 0.05$,其中该N/Si元素含量比为上述氮原子含有率相对于硅原子含有率的比例。

[0053] 在上述低含水性软质眼用透镜的制备方法中,优选上述单体的混合物为含有成分A和成分B的混合物,所述成分A为每1分子具有多个聚合性官能团,数均分子量为6000以上的聚硅氧烷化合物,所述成分B为具有氟烷基的聚合性单体。

[0054] 上述低含水性软质眼用透镜的制备方法优选进一步包括在上述涂布后对上述层照射辐射线的工序。

[0055] 在上述低含水性软质眼用透镜的制备方法中,优选上述辐射线的照射量为1kGy以上且40kGy以下。

[0056] 在上述低含水性软质眼用透镜的制备方法中,优选上述辐射线为 γ 射线或电子束。

[0057] 在上述低含水性软质眼用透镜的制备方法中,优选上述辐射线为照射量为1kGy以上且25kGy以下的 γ 射线或照射量为1kGy以上且40kGy以下的电子束。

[0058] 发明的效果

[0059] 根据本发明的低含水性软质眼用透镜,可大幅减少或规避在现有低含水性软质眼用透镜中视为问题的佩戴时粘附于角膜的现象。另外,根据本发明的低含水性软质眼用透镜,由于含水量低,所以可降低细菌繁殖风险。另外,根据本发明的优选实施方案,可提供具有高的氧透过性,水润湿性优异,柔软、佩戴感优异,而且耐弯曲性等机械物性优异的低含水性软质眼用透镜。另外,本发明的低含水性软质眼用透镜还具有可通过简便的工艺廉价地制备的优点。另外,本发明的低含水性软质眼用透镜由于在表面的至少一部分形成由亲水性聚合物构成的层,至少该层内的一部分交联,所以具有涂布层的耐久性提高的优点。

附图说明

[0060] [图1] 图1为测定样品薄膜与人造皮革之间的动摩擦力的装置的示意图。

[0061] 实施发明的最佳方式

[0062] 以下对本发明所涉及的低含水性软质眼用透镜及其制备方法的实施方案进行说明。需说明的是,本发明并不因该实施方案而受到限定。

[0063] 在本发明的低含水性软质眼用透镜中,低含水性指含水率为10质量%以下。另外,软质指拉伸弹性模量为10MPa以下。

[0064] 在这里,含水率例如可根据接触镜片形状的试验片在干燥状态下的质量和擦拭由硼酸缓冲液造成的湿润状态的试验片表面水分时的质量(湿润状态下的质量),通过 $\{[(\text{湿润状态下的质量}) - (\text{干燥状态下的质量})] / \text{湿润状态下的质量}\}$ (质量%)求得。

[0065] 在本说明书中,湿润状态指将样品在室温(23℃~25℃)的纯水或硼酸缓冲液中浸渍24小时以上的状态。湿润状态下的物性值的测定可在将样品由纯水中或硼酸缓冲液中取

出后尽快实施。

[0066] 另外,在本说明书中,干燥状态指将湿润状态的样品于40℃真空干燥16小时的状态。该真空干燥的真空度设为2hPa以下。干燥状态下的物性值的测定可在上述真空干燥后尽快实施。

[0067] 在本说明书中硼酸缓冲液为日本特表2004-517163号公报的实施例1中记载的“盐溶液”。具体而言为将8.48g的氯化钠、9.26g的硼酸、1.0g的硼酸钠(四硼酸钠十水合物)和0.10g的乙二胺四乙酸溶于纯水后制成1000mL而得的水溶液。

[0068] 本发明的低含水性软质眼用透镜由于为低含水性,所以具有佩戴者的眼睛的干燥感弱、佩戴感优异的特征。另外,本发明的低含水性软质眼用透镜由于为低含水性,所以具有细菌繁殖风险低的优点。含水率更优选5质量%以下,进一步优选2质量%以下,最优选1质量%以下。若含水率过高,则导致眼用透镜佩戴者的眼睛的干燥感增强,或细菌繁殖风险升高等,故不优选。

[0069] 本发明的低含水性软质眼用透镜的拉伸弹性模量下限优选0.01MPa以上,更优选0.1MPa以上。另一方面,本发明的低含水性软质眼用透镜的拉伸弹性模量上限优选5MPa以下,更优选3MPa以下,进一步优选2MPa以下,更进一步优选1MPa以下,最优选0.6MPa以下。若拉伸弹性模量过小,则过软,操作有变难的趋势。另一方面,若拉伸弹性模量过大,则过硬,佩戴感有变差的趋势。若拉伸弹性模量为2MPa以下,则可得到良好的佩戴感,若为1MPa以下,则可得到更良好的佩戴感,故优选。拉伸弹性模量可使用由硼酸缓冲液造成的湿润状态的样品测定。

[0070] 本发明的低含水性软质眼用透镜的拉伸伸长率(断裂伸长率)优选100%~1000%,更优选200%~700%。若拉伸伸长率过小,则低含水性软质眼用透镜易破损,故不优选。当拉伸伸长率过大时,低含水性软质眼用透镜有易变形的趋势,不优选。拉伸伸长率可使用由硼酸缓冲液造成的润湿状态的样品测定。

[0071] 眼用透镜优选动态接触角(前进时,浸渍速度:0.1mm/sec)为100°以下,更优选90°以下,进一步优选80°以下。从防止粘附于佩戴者角膜的观点出发,动态接触角优选更低,优选65°以下,更优选60°以下,进一步优选55°以下,更优选50°以下,最优选45°以下。动态接触角可使用由硼酸缓冲液造成的湿润状态的样品,相对于硼酸缓冲液进行测定。

[0072] 另外,从防止粘附于佩戴者角膜的观点出发,优选眼用透镜表面的液膜保持时间长。在这里,液膜保持时间为将浸渍于硼酸缓冲液中的眼用透镜由液体中捞出,在空中保持使直径方向垂直时,眼用透镜表面的液膜未破裂而保持的时间。液膜保持时间优选5秒以上,进一步优选10秒以上,最优选20秒以上。在这里,直径为眼用透镜的边缘构成的圆的直径。

[0073] 从防止粘附于佩戴者角膜的观点出发,优选眼用透镜的表面具有优异的易滑性。作为表示易滑性的指标,优选通过本说明书的实施例中示出的方法测定的摩擦小。摩擦优选60gf (0.59N) 以下,更优选50gf (0.49N) 以下,进一步优选40gf (0.39N) 以下,最优选30gf (0.29N) 以下。另外,若摩擦极小,则脱戴使用时的操作有变难的趋势,所以摩擦优选为5gf (0.049N) 以上、优选10gf (0.098N) 以上。摩擦可使用由硼酸缓冲液造成的湿润状态的样品测定。

[0074] 眼用透镜的防污性可通过粘蛋白附着、脂质(软脂酸甲酯)附着和人工泪液浸渍试

验来评价。通过这些评价得到的附着量越少,不仅佩戴感越优异,而且可降低细菌繁殖风险,故优选。粘蛋白附着量优选 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下,更优选 $4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下,最优选 $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下。

[0075] 从来自于大气的对眼用透镜佩戴者眼睛的氧供给的观点出发,低含水性软质眼用透镜优选具有高的氧透过性。氧透过系数 $[\times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec}) \text{ mL O}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})]$ 优选50~2000,更优选100~1500,进一步优选200~1000,最优选300~700。若过度增大氧透过性,则会对机械物性等其它物性产生不良影响的情况,不优选。氧透过系数可使用干燥状态的样品测定。

[0076] 本发明的低含水性软质眼用透镜为:含有透镜形状的成形物(以下称为基底),在该基底表面的至少一部分形成由亲水性聚合物构成的层的低含水性软质眼用透镜,至少该层内的一部分交联。上述亲水性聚合物例如为酸性聚合物和/或碱性聚合物。

[0077] 为了具有高的氧透过性和为了与在表面涂布的聚合物之间不通过共价键而得到牢固的粘附性,基底优选含有5质量%以上的硅原子。以下将含有5质量%以上的硅原子的基底称为含硅基底。

[0078] 硅原子的含量(质量%)可以干燥状态的基底质量为基准(100质量%)算出。基底的硅原子含有率优选5质量%~36质量%,更优选7质量%~30质量%,进一步优选10质量%~30质量%,最优选12质量%~26质量%。当硅原子的含有率过大时,有拉伸弹性模量增大的情况,不优选。

[0079] 基底的硅原子含量可通过以下方法测定。在铂坩埚中称取充分干燥的基底,加入硫酸,用热板和燃烧器加热灰化。将灰化物用碳酸钠熔化,加入水,在加热溶解后,加入硝酸,用水定容。针对此溶液,通过ICP发射光谱分析法测定硅原子,求得基底中的含量。

[0080] 基底优选以成分A的聚合物或上述成分A和不同于成分A的化合物的共聚物为主要成分,所述成分A为每1分子具有多个聚合性官能团,数均分子量为6000以上的聚硅氧烷化合物,所述不同于成分A的化合物为具有聚合性官能团的化合物。在这里,主要成分指以干燥状态的基底质量为基准(100质量%)含有50质量%以上的成分。在这里,聚硅氧烷化合物为具有以 Si-O-Si-O-Si 表示的键的化合物。

[0081] 在本发明中,亲水性聚合物为满足以下任一条件的聚合物。

[0082] (1) 在25℃以0.01质量%以上的浓度溶于水的聚合物。其中,在溶解过程中可加热。

[0083] (2) 在形成涂布层时,在25℃该涂布层的含水率为10质量%以上的聚合物。其中,以该涂布层的干燥质量为基准。在这里,含水率为不包含附着于表面的水的质量的值。

[0084] 由于含硅基底含有硅、碳、氧原子等,所以若进行基底表面的元素分析,则可检测出Si、C、O等元素。另一方面,在本发明中为形成涂布层而使用的酸性聚合物和碱性聚合物等亲水性聚合物为有机化合物,至少其中1种聚合物含有氮原子,并且不含硅原子。此外,若使用涂布层的氮元素含有率与含硅基底中含有的氮元素含有率相比增多的聚合物,则进行涂布后,每个单位区域的氮元素含有率增加。此时,可通过氮元素含有率的增加量评价涂布层的附着量。

[0085] 上述基底或涂布后的透镜表面的元素分析可利用X射线光电子光谱法(以下简略为XPS)进行。在XPS中,对样品表面照射X射线,通过测定由此产生的光电子的能量,可分析样品的组成元素及其电子状态。更具体而言,若对样品照射X射线,则X射线侵入距样品表面

数 μm 深的区域,但只有当距样品表面的深度大致为数 nm ~数十 nm 的范围时光电子方可逸出。因此,仅可检测出极接近表面产生的光电子。利用该现象,可通过XPS分析纳米级的透镜表面的化学状态。在这里,激发X射线优选 Al 、 Mg ,在本发明中使用 Al 。另外,光电子逸出角度(检测器相对于样品表面的倾斜)设为 90° 。

[0086] 在XPS分析中可得到特定元素含量相对于所检测的全部元素含量的比例。另外,如上所述,可得到距透镜表面数 nm 深的区域的数据,所以通常检测出的涂布后的硅含量与涂布前的硅含量相比减少。

[0087] 因此,当利用氮的增加量单纯比较由涂布导致的亲水性聚合物层的增加量时,若将通过XPS得到的氮元素含有率(%)、硅元素含有率(%)分别计为 $R(\text{N})$ 、 $R(\text{Si})$,则参数 $R(\text{N})/R(\text{Si})$ (=氮元素含有率/硅元素含有率)有用。以下将此参数称为 N/Si 元素含量比。

[0088] 在将涂布前的 N/Si 元素含量比计为 X ,将涂布后的 N/Si 元素含量比计为 Y 时, Y 与 X 之差($Y-X$)为作为涂布层的亲水性聚合物的附着量的指标。 $Y-X$ 优选 0.05 以上,更优选 0.07 以上,最优选 0.08 以上。

[0089] 由于涂布前的透镜表面的 N/Si 元素含量比(X)无法由涂布后的透镜直接测定,所以可用如下测得的值代替。即,首先用锐利且清洁的刃具将涂布后的透镜2等分,露出透镜的截面。此透镜的截面为弓状。接着,通过在该截面的弓状顶点附近且截面厚度方向的中心附近的位置进行 N/Si 元素含量比的测定,求得 X 。

[0090] 另外,考虑透镜的实际使用条件,将对涂布后的透镜实施按照下述条件进行的规定的擦洗后的 N/Si 元素含量比计为 Z 时, $Z-X$ 为耐擦洗性的指标。 $Z-X$ 优选 0.04 以上,更优选 0.05 以上,最优选 0.06 以上。

[0091] 另外,考虑透镜的实际使用条件,上述涂布后、且擦洗前的透镜表面的 N/Si 元素含量比(Y)与擦洗后的透镜表面的 N/Si 元素含量比(Z)之差($Y-Z$)优选为 0.05 以下,更优选为 0.04 以下,进一步优选为 0.03 以下,特别优选为 0.02 以下。

[0092] 在这里,表示上述 $Y-X$ 、 $Z-X$ 、 $Y-Z$ 的优选的各自范围的临界值为:测定 X 、 Y 、 Z 至小数点后3位,将利用这些 X 、 Y 、 Z 算出的 $Y-X$ 、 $Z-X$ 、 $Y-Z$ 的小数点后第3位四舍五入求得的值。

[0093] 需说明的是,在本发明中硅原子的含量(质量%)以干燥状态的基底质量为基准(100质量%)算出。作为含硅基底的硅元素含量下限,如上所述优选5质量%以上,另外更优选7质量%以上,进一步优选10质量%以上,最优选12质量%以上。另外,作为上限,优选36质量%以下,更优选30质量%以下,最优选26质量%以下。当硅原子的含量过多时,有拉伸弹性模量增大的情况,不优选。

[0094] 含硅基底优选以成分A的聚合物或上述成分A和不同于成分A的化合物的共聚物为主要成分,所述成分A为每1分子具有多个聚合性官能团的聚硅氧烷化合物,所述不同于成分A的化合物为具有聚合性官能团的化合物。作为不同于成分A的化合物,优选为以下成分的任意组合:

[0095] 成分B:具有氟烷基的聚合性单体,

[0096] 成分M:每1分子具有1个聚合性官能团和硅氧烷基的单官能团单体,

[0097] 成分C:不同于成分A、成分B、成分M的成分。

[0098] 在这里,主要成分指以干燥状态的基底质量为基准(100质量%)含有50质量%以上的成分。

[0099] 成分A的数均分子量优选为6000以上。本发明人发现,由于成分A的数均分子量在此范围内,可得到柔软、佩戴感优异,并且耐弯曲性等机械物性优异的低含水性软质眼用透镜。由于可得到耐弯曲性等机械物性更优异的低含水性软质眼用透镜,所以成分A的聚硅氧烷化合物的数均分子量优选8000以上。成分A的数均分子量优选在8000~100000的范围,更优选在9000~70000的范围,更优选在10000~50000的范围。当成分A的数均分子量过小时,耐弯曲性等机械物性有降低的趋势,尤其是若不足6000,则耐弯曲性降低。当成分A的数均分子量过大时,柔软性或透明性有降低的趋势,不优选。

[0100] 由于本发明的低含水性软质眼用透镜为光学制品,所以优选透明性高。作为透明性的标准,优选目视时透明、无浑浊。此外,在用透镜投影仪观察时,眼用透镜优选基本观察不到浑浊,最优选完全观察不到浑浊。

[0101] 成分A的分散度(重均分子量除以数均分子量而得的值)优选6以下,更优选3以下,进一步优选2以下,最优选1.5以下。当成分A的分散度小时,与其它成分的互溶性提高,得到的透镜的透明性提高,产生得到的透镜中含有的可提取的成分减少、透镜成形所伴有的伸缩率减小等优点。透镜成形所伴有的伸缩率可通过透镜成形比=[透镜直径]/[模具的空隙部的直径]评价。在这里,直径为透镜的边缘构成的圆的直径。透镜成形比越接近1,越容易稳定制备高品质的透镜。成形比优选0.85~2.0的范围,更优选0.9~1.5的范围,最优选0.91~1.3的范围。

[0102] 在本发明中,成分A的数均分子量为通过使用氯仿作为溶剂的凝胶渗透色谱法(GPC法)测定的换算成聚苯乙烯的数均分子量。重均分子量和分散度(重均分子量除以数均分子量而得的值)亦可通过相同的方法测定。另外,对于其它成分,亦可通过相同的方法测定数均分子量、重均分子量和分散度。

[0103] 需说明的是,在本说明书中有将重均分子量用Mw、将数均分子量用Mn表示的情况。另外,有时会将分子量1000标记为1kD。例如“Mw33kD”的标记表示“重均分子量为33000”。

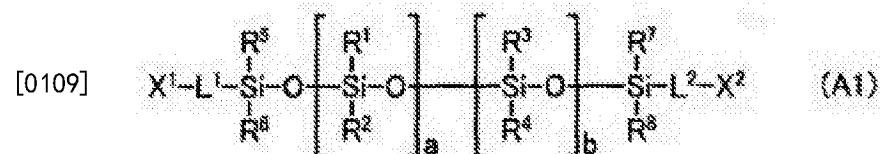
[0104] 成分A为具有多个聚合性官能团的聚硅氧烷化合物。成分A的聚合性官能团的数量为每1分子2个以上即可,但从易得到更柔软(低弹性模量)的眼用透镜的观点出发,优选每1分子2个。特别优选分子链的双末端具有聚合性官能团的结构。

[0105] 作为成分A的聚合性官能团,优选可自由基聚合的官能团,更优选具有碳碳双键的官能团。优选的聚合性官能团的实例为乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、 α -烷氧基甲基丙烯酰基、马来酸残基、富马酸残基、衣康酸残基、巴豆酸残基、异巴豆酸残基和柠康酸残基等。其中因具有高聚合性而最优选(甲基)丙烯酰基。

[0106] 需说明的是,在本说明书中(甲基)丙烯酰基的术语表示甲基丙烯酰基和丙烯酰基,(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等术语也相同。

[0107] 作为成分A,优选具有下列式(A1)的结构的化合物:

[0108] [化1]



[0110] 在式(A1)中, X^1 和 X^2 分别独立表示聚合性官能团。 $R^1 \sim R^8$ 分别独立表示选自氢、碳原

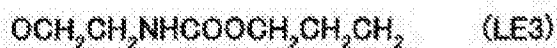
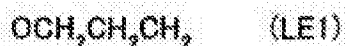
子数1~20的烷基、苯基和碳原子数1~20的氟烷基的取代基。 L^1 和 L^2 分别独立表示2价基团。 a 和 b 分别独立表示各重复单元的数量。

[0111] 作为 X^1 和 X^2 ,优选可自由基聚合的官能团,优选具有碳碳双键的官能团。优选的聚合性官能团的实例为乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、 α -烷氧基甲基丙烯酰基、马来酸残基、富马酸残基、衣康酸残基、巴豆酸残基、异巴豆酸残基和柠康酸残基等。其中因具有高聚合性而最优选(甲基)丙烯酰基。

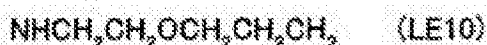
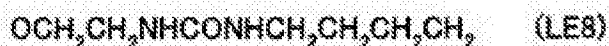
[0112] $R^1 \sim R^8$ 的适合的具体实例为:氢,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、癸基、十二烷基、十八烷基等碳原子数1~20的烷基,苯基,三氟甲基、三氟乙基、三氟丙基、四氟丙基、六氟异丙基、五氟丁基、七氟戊基、九氟己基、六氟丁基、七氟丁基、八氟戊基、九氟戊基、十二氟庚基、十三氟庚基、十二氟辛基、十三氟辛基、十六氟癸基、十七氟癸基、五氟丙基、十四氟辛基、十五氟辛基、十八氟癸基和十九氟癸基等碳原子数1~20的氟烷基。其中,从为眼用透镜赋予良好的机械物性和高氧透过性的观点出发,进一步优选氢和甲基,最优选甲基。

[0113] 作为 L^1 和 L^2 ,优选碳原子数1~20的2价基团。其中因具有易高纯度获得式(A1)的化合物的优点而优选以下列式(LE1)~(LE12)所表示的基团,其中更优选以下列式(LE1)、(LE3)、(LE9)和(LE11)所表示的基团,进一步优选以下列式(LE1)和(LE3)所表示的基团,最优选以下列式(LE1)所表示的基团。需说明的是,下列式(LE1)~(LE12)的左侧表示与聚合性官能团 X^1 或 X^2 键合的末端,右侧表示与硅原子键合的末端。

[0114] [化2]



[0115]



[0116] 在式(A1)中, a 和 b 分别独立表示各重复单元的数量。 a 和 b 分别独立优选0~1500的

范围。 a 与 b 的合计值($a+b$)优选80以上,更优选100以上,更优选100~1400,更优选120~950,进一步优选130~700。

[0117] 在 $R^1 \sim R^8$ 均为甲基的情况下, $b=0$, a 优选80~1500,更优选100~1400,更优选120~950,进一步优选130~700。此时, a 的值由成分A的聚硅氧烷化合物的分子量决定。

[0118] 本发明的成分A可仅使用1种或将2种以上组合使用。

[0119] 作为与成分A共聚的其它化合物,作为上述具有氟烷基的聚合性单体的成分B因氟烷基引起的临界表面张力降低而具有疏水疏油性的性质,由此具有抑制眼用透镜表面被泪液中的蛋白质或脂质等成分污染的效果。另外,成分B具有提供柔软、佩戴感优异,并且耐弯曲性等机械物性优异的低含水性软质眼用透镜的效果。成分B的氟烷基的适合的具体实例为三氟甲基、三氟乙基、三氟丙基、四氟丙基、六氟异丙基、五氟丁基、七氟戊基、九氟己基、六氟丁基、七氟丁基、八氟戊基、九氟戊基、十氟庚基、十三氟庚基、十二氟辛基、十三氟辛基、十六氟癸基、十七氟癸基、五氟丙基、十四氟辛基、十五氟辛基、十八氟癸基和十九氟癸基等碳原子数1~20的氟烷基。更优选为碳原子数2~8的氟烷基,例如三氟乙基、四氟丙基、六氟异丙基、八氟戊基和十二氟辛基,最优选为三氟乙基。

[0120] 作为成分B的聚合性官能团,优选可自由基聚合的官能团,更优选具有碳碳双键的官能团。优选的聚合性官能团的实例为乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酸酯基、 α -烷氧基甲基丙烯酸酯基、马来酸残基、富马酸残基、衣康酸残基、巴豆酸残基、异巴豆酸残基和柠康酸残基等,其中因具有高聚合性而最优选(甲基)丙烯酸酯基。

[0121] 由于可得到柔软,佩戴感优异,并且耐弯曲性等机械物性优异的低含水性软质眼用透镜的效果大,所以作为成分B最优选(甲基)丙烯酸氟烷基酯。作为这样的(甲基)丙烯酸氟烷基酯的具体实例,可列举出(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟乙酯、(甲基)丙烯酸三氟丙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸五氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟丁酯、(甲基)丙烯酸六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸七氟丁酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸九氟戊酯、(甲基)丙烯酸十二氟戊酯、(甲基)丙烯酸十二氟庚酯、(甲基)丙烯酸十二氟辛酯和(甲基)丙烯酸十三氟庚酯。可优选使用(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟乙酯、(甲基)丙烯酸六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸十二氟辛酯。最优选为(甲基)丙烯酸三氟乙酯。

[0122] 本发明的B成分可仅使用1种或将2种以上组合使用。

[0123] 相对于100质量份的成分A,共聚物中的成分B的优选含量为10~500质量份,更优选为20~400质量份,进一步优选为20~200质量份。当成分B的使用量过少时,有得到的眼用透镜产生白浊或耐弯曲性等机械物性不足的趋势。

[0124] 此外,作为上述基底中使用的共聚物,除成分B外,亦可使用进一步共聚成分M而得的共聚物,成分M为每1分子具有1个聚合性官能团和硅氧烷基的单官能团单体。在本说明书中,硅氧烷基指具有Si-O-Si键的基团。

[0125] 成分M的硅氧烷基优选为直链状。若硅氧烷基为直链状,则得到的低含水性软质眼用透镜的形状恢复性提高。在这里,直链状指以与具有聚合性基团的基团键合的硅原子为起点、连接一条直线状的以Si-(O-Si) $_n$ -O-Si键所表示的结构(其中, n 表示2以上的整数)。为使得到的医疗设备获得足够的形状恢复性, n 优选3以上的整数,更优选4以上,进一步优选5以上,最优选6以上。在这里,“硅氧烷基为直链状”指硅氧烷基具有上述直链状结构,并

且不具有不满足直链状结构条件的Si-O-Si键。

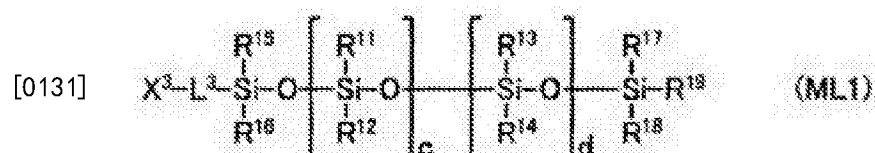
[0126] 基底优选以含有数均分子量为300~120000的成分M的共聚物为主要成分。在这里，主要成分指以干燥状态的基底质量为基准(100质量%)含有50质量%以上的成分。

[0127] 成分M的数均分子量优选为300~120000。由于成分M的数均分子量在此范围内，可得到柔软(低弹性模量)，佩戴感优异，并且耐弯曲性等机械物性优异的基底。由于可得到耐弯曲性等机械物性更优异，并且形状恢复性优异的基底，所以成分M的数均分子量更优选500以上。成分M的数均分子量更优选在1000~25000的范围内，进一步优选在5000~15000的范围内。当成分M的数均分子量过小时，耐弯曲性或形状恢复性等机械物性有降低的趋势，尤其是若不足500，则耐弯曲性和形状恢复性有时会降低。当成分M的数均分子量过大时，柔软性或透明性有降低的趋势，不优选。

[0128] 作为成分M的聚合性官能团，优选可自由基聚合的官能团，更优选具有碳碳双键的官能团。优选的聚合性官能团的实例为乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、 α -烷氧基甲基丙烯酰基、马来酸残基、富马酸残基、衣康酸残基、巴豆酸残基、异巴豆酸残基和柠康酸残基等。其中因具有高聚合性而最优选(甲基)丙烯酰基。

[0129] 作为成分M，优选具有下列式(ML1)的结构的化合物：

[0130] [化3]



[0132] 在式(ML1)中， X^3 表示聚合性官能团。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{19}$ 分别独立表示选自氢、碳原子数1~20的烷基、苯基和碳原子数1~20的氟烷基的取代基。 L^3 表示2价基团。 c 和 d 分别独立表示0~700的整数。但是， c 和 d 不同时为0。

[0133] 作为 X^3 ，优选可自由基聚合的官能团，优选具有碳碳双键的官能团。优选的聚合性官能团的实例为乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、 α -烷氧基甲基丙烯酰基、马来酸残基、富马酸残基、衣康酸残基、巴豆酸残基、异巴豆酸残基和柠康酸残基等。其中因具有高聚合性而最优选(甲基)丙烯酰基。

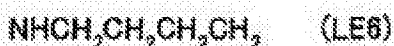
[0134] 另外，成分M的聚合性官能团因易得到具有良好的机械物性的低含水性软质眼用透镜而更优选可与成分A的聚合性官能团共聚，由于通过成分M与成分A均匀共聚，易得到具有良好的表面特性的低含水性软质眼用透镜，所以进一步优选与成分A的聚合性官能团相同。

[0135] $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{19}$ 的适合的实例为：氢，甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、癸基、十二烷基、十八烷基等碳原子数1~20的烷基，苯基，三氟甲基、三氟乙基、三氟丙基、四氟丙基、六氟异丙基、五氟丁基、七氟戊基、九氟己基、六氟丁基、七氟丁基、八氟戊基、九氟戊基、十二氟庚基、十三氟庚基、十二氟辛基、十三氟辛基、十六氟癸基、十七氟癸基、五氟丙基、十四氟辛基、十五氟辛基、十八氟癸基和十九氟癸基等碳原子数1~20的氟烷基。其中，从为低含水性软质眼用透镜赋予良好的机械物性和高氧透过性的观点出发，进一步优选为氢和甲基，最优选为甲基。

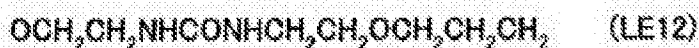
[0136] 作为 L^3 ，优选碳原子数1~20的2价基团。其中，由于具有易高纯度得到式(ML1)的化

合物的优点,优选以下列式 (LE1)~(LE12) 所表示的基团,其中更优选以下列式 (LE1)、(LE3)、(LE9) 和 (LE11) 所表示的基团,进一步优选以下列式 (LE1) 和 (LE3) 所表示的基团,最优选以下列式 (LE1) 所表示的基团。需说明的是,下列式 (LE1)~(LE12) 的左侧表示与聚合性官能团 X^3 键合的末端,右侧表示与硅原子键合的末端。

[0137] [化4]



[0138]



[0139] 在式 (ML1) 中,c与d的合计值(c+d) 优选3以上,更优选10以上,更优选10~500,更优选30~300,进一步优选50~200。

[0140] 在 R^{11} ~ R^{18} 均为甲基的情况下,d=0,c 优选3~700,更优选10~500,更优选30~300,进一步优选50~200。此时,c的值由成分M的分子量决定。

[0141] 在本发明的低含水性软质眼用透镜的基底中,成分M可仅使用1种或将2种以上组合使用。

[0142] 由于本发明的低含水性软质眼用透镜的基底含有适量的成分M,交联密度降低,聚合物的自由度增大,可实现适度柔软的低弹性模量的基底。与之相对的是,若成分M的含量过少,则交联密度升高,基底变硬。另外,若成分M的含量过多,则过度变软,易破损,故不优选。

[0143] 另外,在本发明的低含水性软质眼用透镜的基底中,对于成分M与成分A的质量比,相对于100质量份的成分A,优选成分M为5~200质量份、更优选7~150质量份、最优选10~100质量份。相对于100质量份的成分A,若成分M的含量低于5质量份,则交联密度升高,基底变硬。另外,相对于100质量份的成分A,若成分M的含量超过200质量份,则过度变软,易破损,

故不优选。

[0144] 在这里,本发明的低含水性软质眼用透镜的特征在于,在基底表面的至少一部分形成由亲水性聚合物构成的层(以下称为涂布层),至少该层内的一部分交联,该交联优选通过照射辐射线生成。在本发明的低含水性软质眼用透镜中,有时也会在上述基底与上述层之间至少一部分交联。由此,可为透镜的表面赋予良好的润湿性和易滑性,赋予优异的佩戴感。但是,照射辐射线有同时在基底内的一部分也生成交联的可能性,若在基底内生成过度的交联,则基底的弹性模量升高,丧失柔软性,故不优选。但是,由于本发明的低含水性软质眼用透镜的基底的原料含有适量的成分M,所以交联密度降低,聚合物的自由度增大,可抑制照射辐射线时基底弹性模量的过度升高,具有可得到适度柔软的低弹性模量的基底的优点。

[0145] 另外,如上所述,作为基底中使用的共聚物,当使用作为不同于成分A、成分B、成分M的成分的成分C时,成分C可为将共聚物的玻璃化转变温度降至室温或0℃以下的化合物。由于它们使内聚能降低,所以具有为共聚物赋予橡胶弹性和柔软性的效果。

[0146] 作为成分C的聚合性官能团,优选可自由基聚合的官能团,更优选具有碳碳双键的官能团。优选的聚合性官能团的实例为乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、 α -烷氧基甲基丙烯酰基、马来酸残基、富马酸残基、衣康酸残基、巴豆酸残基、异巴豆酸残基和柠康酸残基等,其中因具有高聚合性而最优选(甲基)丙烯酰基。

[0147] 作为成分C,适合改善柔软性或耐弯曲性等机械特性的实例为(甲基)丙烯酸烷基酯、优选烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯,作为其具体实例,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸正十八烷基酯等,更优选为(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十八烷基酯。其中进一步优选烷基的碳原子数为1~10的(甲基)丙烯酸烷基酯。若烷基的碳原子数过大,则有得到的透镜的透明性降低的情况,不优选。

[0148] 此外,为提高机械性质、表面润湿性、透镜的尺寸稳定性等,可根据期望以下述单体作为成分C共聚。

[0149] 作为用以提高机械性质的单体,例如可列举出苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳族乙烯基化合物等。

[0150] 作为用以提高表面润湿性的单体,例如可列举出甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸聚乙二醇酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲撑双丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N-乙基乙酰胺和N-乙基-N-甲基乙酰胺等。其中优选N,N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲撑双丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N-乙基乙酰胺和N-乙基-N-甲基乙酰胺等含有酰胺基的单体。

[0151] 作为用以提高透镜的尺寸稳定性的单体,例如可列举出二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸丙烯酯和与这些甲基丙烯酸酯类对应的丙烯酸酯类,二乙烯苯,三烯丙基异氰脲酸酯等。

[0152] 成分C可仅使用1种或将2种以上组合使用。

[0153] 相对于100质量份的成分A,成分C的优选使用量为0.001~400质量份、更优选0.01~300质量份、进一步优选0.01~200质量份、最优选0.01~30质量份。当成分C的使用量过少时,难以得到对成分C所期待的效果。当成分C的使用量过多时,有得到的眼用透镜产生白浊或耐弯曲性等机械物性不足的趋势。

[0154] 本发明的低含水性软质眼用透镜可进一步含有紫外线吸收剂、色素、着色剂、润湿剂、增滑剂、药物和营养辅助成分、增容成分、抗菌成分、脱模剂等成分。上述成分均可以非反应性形态或共聚形态含有。

[0155] 当含有紫外线吸收剂时,可从有害紫外线中保护眼用透镜佩戴者的眼睛。另外,当含有着色剂时,可将眼用透镜着色,易于识别,提高操作时的便捷性。

[0156] 上述成分均可以非反应性形态或共聚形态含有。当将上述成分共聚时,即使用具有聚合性基团的紫外线吸收剂、具有聚合性基团的着色剂等时,由于该成分与基底共聚而被固定,所以洗脱的可能性减小,故优选。

[0157] 基底优选由选自紫外线吸收剂和着色剂的成分以及除它们以外的2种以上的成分C(以下记为成分C_k)构成。此时,作为成分C_k,优选由碳原子数为1~10的(甲基)丙烯酸烷基酯中至少选择1种,由上述用以提高表面润湿性的单体中至少选择1种。通过使用2种以上的成分C_k,与紫外线吸收剂或着色剂的亲和力增强,容易得到透明的基底。

[0158] 当使用紫外线吸收剂时,相对于100质量份的成分A,其优选的使用量为0.01~20质量份、更优选0.05~10质量份、进一步优选0.1~2质量份。当使用着色剂时,相对于100质量份的成分A,其优选的使用量为0.00001~5质量份,更优选0.0001~1质量份,进一步优选0.0001~0.5质量份。当紫外线吸收剂或着色剂的含量过少时,难以得到紫外线吸收效果或着色效果。反之,当过多时,难以将这些成分溶于基底中。相对于100质量份的成分A,成分C_k的优选的使用量分别为0.1~100质量份、更优选1~80质量份、进一步优选2~50质量份。当成分C_k的使用量过少时,与紫外线吸收剂或着色剂的亲和力不足,有难以得到透明的基底的趋势。当成分C_k的使用量过多时,也有得到的眼用透镜产生白浊或耐弯曲性等机械物性不足的趋势,不优选。

[0159] 另外,本发明的低含水性软质眼用透镜的基底优选交联度为2.0~18.3的范围。交联度以下列式(Q1)表示。

[0160] [化5]

$$\text{交联度} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \{Q_n \times (n-1)\}}{\sum_{n=1}^{\infty} W_n} \quad (Q1)$$

[0162] 在式(Q1)中,Q_n表示每1分子具有n个聚合性基团的单体的总毫摩尔量,W_n表示每1

分子具有n个聚合性基团的单体的总质量(kg)。另外,当单体的分子量具有一定的分布时,利用数均分子量计算毫摩尔量。

[0163] 若本发明的基底的交联度小于2.0,则过于柔软,难以操作,若大于18.3,则过硬,佩戴感有变差的趋势,故不优选。交联度的更优选的范围为3.5~16.0,进一步优选的范围为8.0~15.0,最优选的范围为9.0~14.0。

[0164] 作为制备低含水性软质眼用透镜的基底,即透镜形状的成形物的方法,可使用公知的方法。例如,可使用:暂且得到圆棒或板状的聚合物、通过切削加工等将其加工成所希望的形状的方法,模具聚合法,和旋转铸造聚合法等。当通过切削加工得到透镜时,低温下的冷冻切削是适合的。

[0165] 作为一个实例,以下对通过模具聚合法将含有成分A的原料组合物聚合而制备眼用透镜的方法进行说明。首先,在具有一定形状的2片模具部件间的空隙填充原料组合物。作为模具部件的材料,可列举出树脂、玻璃、陶瓷、金属等。由于在进行光聚合时优选在光学上透明的原料,所以可优选使用树脂或玻璃。根据模具部件的形状或原料组合物的特性,为赋予眼用透镜一定的厚度,并且防止填充于空隙中的原料组合物漏液,可使用垫圈。对于空隙中填充有原料组合物的模具,接着通过照射紫外线、可见光或它们的组合等活性光线或在烘箱或液槽中等加热来将填充的原料组合物聚合。也可有并用上述2种聚合方法的方法。即,可在光聚合后进行加热聚合或在加热聚合后进行光聚合。光聚合的具体实施方案为短时间(通常为1小时以下)照射例如汞灯或紫外线灯(例如FL15BL,东芝)的光之类的含有紫外线的光。在进行热聚合时,优选将组合物由室温附近缓慢升温、耗费数小时至数十小时升高至60℃~200℃的温度而进行的条件,这是因为可保持眼用透镜的光学均一性和品质且提高重现性。

[0166] 在聚合时,为易于进行聚合,优选添加以过氧化物或偶氮化合物为代表的热聚合引发剂或光聚合引发剂。在进行热聚合时,可选择在所希望的反应温度具有最适分解特性的引发剂。通常10小时半寿期温度为40~120℃的偶氮类引发剂和过氧化物类引发剂是适合的。作为进行光聚合时的光引发剂,可列举出羰基化合物、过氧化物、偶氮化合物、硫化物、卤化物和它们的金属盐等。这些聚合引发剂可单独或混合使用。相对于聚合混合物,聚合引发剂的量优选最大为5质量%。

[0167] 在聚合时可使用聚合溶剂。作为溶剂,可应用有机类、无机类的各种溶剂。作为溶剂的实例,可列举出水,甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、叔戊醇、四氢芳樟醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇和聚乙二醇等醇类溶剂,甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚、二甘醇单甲醚、三甘醇单甲醚、聚乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和聚乙二醇二甲醚等二醇醚类溶剂,醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、乳酸乙酯和苯甲酸甲酯等酯类溶剂,正己烷、正庚烷和正辛烷等脂肪族烃类溶剂,环己烷和乙基环己烷等脂环族烃类溶剂,丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮等酮类溶剂,苯、甲苯和二甲苯等芳族烃类溶剂,以及石油类溶剂。这些溶剂可单独使用或将2种以上混合使用。

[0168] 本发明的低含水性软质眼用透镜在基底表面的至少一部分形成有由酸性聚合物和碱性聚合物等亲水性聚合物构成的层(以下称涂布层)。在这些亲水性聚合物中,优选至少一种聚合物含有氮原子,并且不含硅原子。

[0169] 从表面的润湿性和易滑性的观点出发,作为亲水性聚合物,聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚二甲基丙烯酰胺、聚(N-甲基乙烯基乙酰胺)、聚烷撑二醇、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基己内酰胺、各种纤维素衍生物和各种多糖类可作为适合的实例列举出来。以上主要列举均聚物的实例,但它们的共聚物也适合。

[0170] 在亲水性聚合物中,酸性聚合物和碱性聚合物特别适合。

[0171] 作为优选的实例,当使用酸性聚合物和碱性聚合物时,优选至少1种酸性聚合物和至少1种碱性聚合物含有氮原子,并且不含硅原子。另外,更优选酸性聚合物和碱性聚合物均不含硅原子。这里所谓的“含”指作为构成聚合物的原子含有或不含有,并非指与这些聚合物简单混合而得的化合物或这些聚合物的溶剂中含有的原子。总之,使用涂布层的氮元素含有率大于含硅基底的氮元素含有率的聚合物。在本发明中“层”指在基底表面上形成的分子的集合体。在微观上本发明的“层”无需具有在平面方向或深度方向均匀的结构,而且无需为各聚合物平坦地重叠而得的结构。例如,在本发明的层中可有微观上不存在酸性聚合物和/或碱性聚合物的部分。另外,亦可能有选自酸性聚合物、碱性聚合物和基底的任意2种以上掺杂或层不存在明确的界面的情况。

[0172] 若由亲水性聚合物构成的层的厚度过厚,则在光学上容易变得不均匀,所以优选100 μm 以下,更优选10 μm 以下,进一步优选1 μm 以下,特别优选0.5 μm 以下。另一方面,若层的厚度过薄,则表面的亲水性容易不足,所以优选0.1nm以上,更优选1nm以上,进一步优选10nm以上,特别优选50nm以上。在这里,由亲水性聚合物构成的层的厚度指干燥状态下的厚度,可通过电子显微镜等技术求得。

[0173] 上述涂布层至少在层内的一部分交联。另外,有时会在上述基底与涂布层之间至少一部分交联。在这里,交联为聚合物相互利用各自的官能团或交联剂形成交联结构而键合的现象。

[0174] 在本发明中,作为判定涂布层交联的方法,可应用下列(1)或(2)的任一种或它们的组合。

[0175] (1) 通过仪器分析技术判定是否层内的至少一部分交联。

[0176] (2) 将涂布层中含有的聚合物溶于可溶解该聚合物本身的溶剂或溶液,观测含有该聚合物的交联物的不溶物。

[0177] 需说明的是,可在与上述涂布层中形成交联的工序相同的条件(或实质上相同的条件)下暴露涂布层的模型成形体,然后通过上述(1)或(2)的方法判定有无交联。作为涂布层的模型成形体,例如可列举出涂布层中含有的聚合物的薄膜状成形体(成形体I)。另外,亦可使用在与上述基底相同(或实质上相同)材质的薄膜状成形体(成形体II)上形成有成形体I的成形体。后者的模型成形体对在基底与涂布层之间交联的判定有用。

[0178] 上述交联优选通过在基底上至少附着有亲水性聚合物的状态下照射辐射线来发生。辐射线优选各种离子束、电子束、正电子束、X射线、伽马(γ)射线、中子束,更优选为电子束和 γ 射线。最优选为 γ 射线。

[0179] 如上所述,通过在涂布层内或涂布层与基底之间发生交联,除可赋予上述耐擦洗性外,还可为透镜表面赋予良好的润湿性和易滑性,提供优异的佩戴感。

[0180] 作为在将接触镜片形状的试验片浸渍于硼酸缓冲液中后,将试验片由硼酸缓冲液中捞出,用食指摩擦规定次数时的感应评价,本发明的低含水性软质眼用透镜具有非常优

异的易滑性,或具有优异的易滑性(中等程度的易滑性与非常优异的易滑性的中间程度)。

[0181] 另外,在对将接触镜片形状的试验片浸渍于硼酸缓冲液中,然后将试验片由硼酸缓冲液中捞出,在空中保持使直径方向垂直时的表面状态的目视观察中,本发明的低含水性软质眼用透镜至少具有表面的液膜保持5秒以上后破裂的程度的水润湿性。在这里,直径为接触镜片的边缘构成的圆的直径。

[0182] 在本发明的低含水性软质眼用透镜中,虽然为低含水性且软质,而且基底为中性,但通过在表面形成由亲水性聚合物构成的涂布层,仍可为透镜表面赋予足够的润湿性、易滑性和防污性。由此可大幅降低或规避在佩戴时透镜粘附于角膜的现象。

[0183] 本发明的低含水性软质眼用透镜的涂布层与基底之间无需具有共价键。由于可通过简便的工序制备,所以涂布层优选与基底之间不具有共价键。涂布层即使与基底之间不具有共价键,仍具有实用的耐久性。

[0184] 需说明的是,对于低含水性软质眼用透镜的耐久性,例如可通过在成年男性的手掌中央形成凹陷,将样品(接触镜片形状)置于此处,根据需要向此处添加规定的清洗液,用另一只手的食指指腹里外各摩擦100次后,在将样品浸渍于硼酸缓冲液中的状态下,判断上述水润湿性、易滑性和涂布量来评价。当在低含水性软质眼用透镜的表面设置照射辐射线的涂布层时,即使在实施上述擦洗处理后,仍具有良好的水润湿性和易滑性。需说明的是,上述擦洗方法是考虑设想的接触镜片的使用方法而确定。

[0185] 本发明的低含水性软质眼用透镜的涂布层通过用以下详细说明了亲水性聚合物溶液(“溶液”指水溶液)处理基底表面来形成。在这里,水溶液为以水为主要成分的溶液。

[0186] 本发明的亲水性聚合物溶液通常指含有1种(1种指通过1的合成反应制备的聚合物群组。即使为1种(同一)聚合物,但浓度不同的溶液不视为1种。另外,即使组成的单体种类相同,但改变掺混比合成的聚合物不为1种)聚合物的溶液。

[0187] 涂布层优选由1种以上酸性聚合物和1种以上碱性聚合物构成。若使用2种以上酸性聚合物或2种以上碱性聚合物,则因易在眼用透镜表面展现易滑性或防污性等性质而更优选。尤其是当使用2种以上酸性聚合物和1种以上碱性聚合物时,此趋势增强,故进一步优选。

[0188] 涂布层优选通过进行1次以上的利用1种以上酸性聚合物溶液的处理和1次以上的利用1种以上碱性聚合物溶液的处理来形成。

[0189] 另外,涂布层通过进行优选各1~5次、更优选各1~3次、进一步优选各1~2次的利用1种以上酸性聚合物溶液的处理和利用1种以上碱性聚合物溶液的处理形成于基底的表面。利用酸性聚合物溶液的处理的次数与利用碱性聚合物溶液的处理的次数可不同。

[0190] 在本发明的低含水性软质眼用透镜中,在利用1种以上酸性聚合物溶液的处理和利用1种以上碱性聚合物溶液的处理为合计2次或3次的极少次数下可赋予优异的润湿性或易滑性。从缩短制备工序的观点出发,这在工业上具有重要的意义。在此意义下,在本发明的低含水性软质眼用透镜中,利用酸性聚合物溶液的处理和利用碱性聚合物溶液的处理合计优选为2次或3次。

[0191] 本发明的低含水性软质眼用透镜所涉及的涂布层适合进行各1次的利用2种酸性聚合物溶液的处理和1次的利用碱性聚合物溶液的处理。

[0192] 本发明人还确认,若涂布层仅进行利用酸性聚合物溶液和碱性聚合物溶液中的任

一方的处理,则基本未见展现润湿性或易滑性。

[0193] 作为碱性聚合物,可适合使用沿聚合物链含有具有碱性的多个基团的均聚物或共聚物。作为具有碱性的基团,氨基和它的盐是适合的。例如,这样的碱性聚合物的适合的实例为聚(烯丙胺)、聚(乙烯胺)、聚(乙撑亚胺)、聚(乙烯基苄基三甲基胺)、聚苯胺、聚(氨基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸N,N-二烷基氨基乙酯)等含有氨基的(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚(N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺)等含有氨基的(甲基)丙烯酰胺聚合物和它们的盐等。以上为均聚物的实例,但也可适合使用它们的共聚物(即构成上述碱性聚合物的碱性单体相互的共聚物或碱性单体与其它单体的共聚物)。

[0194] 当碱性聚合物为共聚物时,作为构成该共聚物的碱性单体,在聚合性高的方面优选具有烯丙基、乙烯基和(甲基)丙烯酰基的单体,最优选具有(甲基)丙烯酰基的单体。若示例出适合作为构成该共聚物的碱性单体的单体,则为烯丙胺、乙烯胺(前体为N-乙烯基甲酰胺)、乙烯基苄基三甲基胺、含有氨基的苯乙烯、含有氨基的(甲基)丙烯酸酯、含有氨基的(甲基)丙烯酰胺和它们的盐。其中因聚合性高而更优选含有氨基的(甲基)丙烯酸酯、含有氨基的(甲基)丙烯酰胺和它们的盐,最优选甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺和它们的盐。

[0195] 碱性聚合物可为具有季铵结构的聚合物。若将具有季铵结构的聚合物化合物用于软质眼用透镜的涂布,则可为软质眼用透镜赋予抗微生物性。

[0196] 作为酸性聚合物,可适合使用沿聚合物链含有具有酸性的多个基团的均聚物或共聚物。作为具有酸性的基团,羧基、磺酸基和它们的盐是适合的,羧基和它的盐最适合。例如,这样的酸性聚合物的适合的实例为聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚(乙烯基苯甲酸)、聚(噻吩-3-乙酸)、聚(4-苯乙烯磺酸)、聚乙烯基磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)和它们的盐等。以上为均聚物的实例,但也可适合使用它们的共聚物(即构成上述酸性聚合物的酸性单体相互的共聚物或酸性单体与其它单体的共聚物)。

[0197] 当酸性聚合物为共聚物时,作为构成该共聚物的酸性单体,在聚合性高的方面优选具有烯丙基、乙烯基和(甲基)丙烯酰基的单体,最优选具有(甲基)丙烯酰基的单体。若示例出适合作为构成该共聚物的酸性单体的单体,则为(甲基)丙烯酸、乙烯基苯甲酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和它们的盐。其中,更优选(甲基)丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和它们的盐,最优选为(甲基)丙烯酸和它的盐。

[0198] 碱性聚合物和酸性聚合物中的至少1种优选为具有选自酰胺基和羟基的基团的聚合物。当碱性聚合物和/或酸性聚合物具有酰胺基时,因可形成不仅具有润湿性而且具有易滑性的表面而优选。当碱性聚合物和/或酸性聚合物具有羟基时,因可形成不仅润湿性优异而且相对于泪液的防污性优异的表面而优选。

[0199] 上述酸性聚合物和碱性聚合物中的2种以上更优选为具有选自羟基和酰胺基的基团的聚合物。即,低含水性软质眼用透镜优选含有选自具有羟基的酸性聚合物、具有羟基的碱性聚合物、具有酰胺基的酸性聚合物和具有酰胺基的碱性聚合物的2种以上。此时,因可更显著地展现形成具有易滑性的表面的效果或可形成相对于泪液的防污性优异的效果而优选。

[0200] 另外,涂布层优选进一步含有选自具有羟基的酸性聚合物和具有羟基的碱性聚合物的至少1种以及选自具有酰胺基的酸性聚合物和具有酰胺基的碱性聚合物的至少1种。此

时,因可同时实现形成具有易滑性的表面的效果和可形成相对于泪液的防污性优异的表面的效果而优选。

[0201] 作为具有酰胺基的碱性聚合物的实例,可列举出具有氨基的聚酰胺类、部分水解壳聚糖、碱性单体与具有酰胺基的单体的共聚物等。

[0202] 作为具有酰胺基的酸性聚合物的实例,可列举出具有羧基的聚酰胺类、酸性单体与具有酰胺基的单体的共聚物等。

[0203] 作为具有羟基的碱性聚合物的实例,可列举出壳多糖等氨基多糖类、碱性单体与具有羟基的单体的共聚物等。

[0204] 作为具有羟基的酸性聚合物的实例,可列举出透明质酸、硫酸软骨素、羧甲基纤维素、羧丙基纤维素等具有酸性基团的多糖类,酸性单体与具有酰胺基的单体的共聚物等。

[0205] 作为具有酰胺基的单体,在聚合的容易性方面优选具有(甲基)丙烯酰胺基的单体和N-乙烯基甲酰胺(包含环状单体)。作为这样的单体的适合的实例,可列举出N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-(2-羟基乙基)丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉和丙烯酰胺。其中在易滑性方面优选为N-乙烯基吡咯烷酮和N,N-二甲基丙烯酰胺,最优选N,N-二甲基丙烯酰胺。

[0206] 作为具有羟基的单体的适合的实例,可列举出(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甘油酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺、羟基苯乙烯、乙烯醇(前体为羧酸乙烯酯)。作为具有羟基的单体,在聚合的容易性方面优选具有(甲基)丙烯酰基的单体,更优选(甲基)丙烯酸酯单体。其中,在相对于泪液的防污性方面优选为(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、和(甲基)丙烯酸甘油酯,其中最优选(甲基)丙烯酸羟基乙酯。

[0207] 作为碱性单体与具有酰胺基的单体的共聚物,优选的具体实例为甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯/N,N-二甲基丙烯酰胺共聚物、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物和N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺/N,N-二甲基丙烯酰胺共聚物。最优选为N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺/N,N-二甲基丙烯酰胺共聚物。

[0208] 作为酸性单体与具有酰胺基的单体的共聚物,优选的具体实例为(甲基)丙烯酸/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物、(甲基)丙烯酸/N,N-二甲基丙烯酰胺共聚物、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸/N,N-二甲基丙烯酰胺共聚物。最优选为(甲基)丙烯酸/N,N-二甲基丙烯酰胺共聚物。

[0209] 作为碱性单体与具有羟基的单体的共聚物,优选的具体实例为甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯/(甲基)丙烯酸羟基乙酯共聚物、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯/(甲基)丙烯酸甘油酯共聚物、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺/(甲基)丙烯酸羟基乙酯和N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺/(甲基)丙烯酸甘油酯共聚物。最优选为甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯/(甲基)丙烯酸羟基乙酯共聚物。

[0210] 作为酸性单体与具有羟基的单体的共聚物,优选的具体实例为(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸羟基乙酯共聚物、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸甘油酯共聚物、2-丙烯酰胺-2-甲

基丙磺酸/(甲基)丙烯酸羟基乙酯共聚物和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸/(甲基)丙烯酸甘油酯共聚物。最优选为(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸羟基乙酯共聚物。

[0211] 当使用上述碱性单体或酸性单体与其它单体的共聚物时,其共聚比例[碱性单体或酸性单体的质量]/[其它单体的质量]优选1/99~99/1,更优选2/98~90/10,进一步优选10/90~80/20。当共聚比例在此范围内时,易展现易滑性或相对于泪液的防污性等功能。

[0212] 为改变涂布层的各种特性(例如厚度),可改变酸性聚合物和碱性聚合物的分子量。具体而言,若增加分子量,则涂布层的厚度通常增加。但是,当分子量过大时,有操作难度因粘度增大而增大的可能性。因此,本发明中使用的酸性聚合物和碱性聚合物优选具有2000~150000的分子量。更优选分子量为5000~100000,进一步优选为75000~100000。酸性聚合物和碱性聚合物的分子量为通过凝胶渗透色谱法(水性溶剂)测定的换算成聚乙二醇的重均分子量。

[0213] 涂布层的涂布可通过例如W099/35520、W001/57118或美国专利申请公开公报第2001-0045676号中记载的多种方法达成。

[0214] 接着,对本发明的低含水性软质眼用透镜的制备方法进行说明。对于本发明的低含水性软质眼用透镜,可通过在透镜形状的成形物(基底)的表面涂布各1~5次、更优选各1~3次、进一步优选各1~2次的1种以上酸性聚合物溶液和1种以上碱性聚合物溶液形成涂布层,进而对该涂布层照射辐射线(优选 γ 射线)来得到。酸性聚合物溶液的涂布工序与碱性聚合物溶液的涂布工序的次数可不同。

[0215] 本发明人发现,在本发明的低含水性软质眼用透镜的制备方法中,可在1种以上酸性聚合物溶液的涂布工序和1种以上碱性聚合物溶液的涂布工序合计为2次或3次的极少次数下赋予优异的润湿性或易滑性。从缩短制备工序的观点出发,这在工业上具有非常重要的意义。在此意义下,酸性聚合物溶液的涂布工序和碱性聚合物溶液的涂布工序合计优选为2次或3次。

[0216] 从润湿性、易滑性和缩短制备工序的观点出发,涂布层的涂布优选按照选自下列组成1~4的组成实施。下列标记表示自左侧起依次对成形物表面实施各涂布工序。

[0217] 组成1:碱性聚合物溶液的涂布/酸性聚合物溶液的涂布

[0218] 组成2:酸性聚合物溶液的涂布/碱性聚合物溶液的涂布

[0219] 组成3:碱性聚合物溶液的涂布/酸性聚合物溶液的涂布/碱性聚合物溶液的涂布

[0220] 组成4:酸性聚合物溶液的涂布/碱性聚合物溶液的涂布/酸性聚合物溶液的涂布

[0221] 在这些组成中,组成1和组成4因得到的低含水性软质眼用透镜示出特别优异的润湿性而更优选。

[0222] 在涂布酸性聚合物溶液和碱性聚合物溶液时,基底的表面可为未处理或已处理的。在这里,基底的表面为已处理的指通过公知的技术对基底的表面进行表面处理或表面改性。表面处理或表面改性的适合的实例为等离子体处理、化学改性、化学官能团化和等离子体涂布等。

[0223] 本发明的低含水性软质眼用透镜的制备方法的优选实施方案之一依次包括下列工序1~工序4。

[0224] <工序1>

[0225] 将单体的混合物聚合,得到低含水性软质的透镜形状的成形物的工序。

[0226] <工序2>

[0227] 在将成形物与碱性聚合物溶液接触后,洗涤除去剩余的该碱性聚合物溶液的工序。

[0228] <工序3>

[0229] 在将成形物与酸性聚合物溶液接触后,洗涤除去剩余的该酸性聚合物溶液的工序。

[0230] <工序4>

[0231] 对成形物照射辐射线的工序。

[0232] 如上所述,通过将透镜形状的成形物与酸性聚合物溶液和碱性聚合物溶液依次接触,可在该成形物上形成由酸性聚合物和碱性聚合物构成的层。然后,优选充分洗涤除去剩余的聚合物。

[0233] 作为将上述成形物与酸性聚合物溶液或碱性聚合物溶液接触的方法,可应用浸渍法(浸渍法)、刷涂法、喷涂法、旋涂法、口模涂布法、刮板法等各种涂布技术。

[0234] 当通过浸渍法进行溶液的接触时,浸渍时间可随着多种因素而改变。成形物在酸性聚合物溶液或碱性聚合物溶液中的浸渍进行优选1~30分钟、更优选2~20分钟、最优选1~5分钟的时间。

[0235] 酸性聚合物溶液和碱性聚合物溶液的浓度可随着酸性聚合物或碱性聚合物的性质、所希望的涂布层的厚度和其它多种因素而改变。优选的酸性聚合物溶液或碱性聚合物溶液的浓度为0.001~10质量%,更优选为0.005~5质量%,进一步优选为0.01~3质量%,最优选为0.7~1.3质量%。

[0236] 酸性聚合物溶液和碱性聚合物溶液的pH可维持在优选2~5、更优选2.5~4.5。

[0237] 对于剩余的酸性聚合物溶液和碱性聚合物溶液的洗涤除去,通常使用洁净的水或有机溶剂,通过漂洗涂布后的成形物来进行。漂洗优选通过将该成形物浸渍于水或有机溶剂中或暴露于水流或有机溶剂流中进行。虽然漂洗可通过1个工序完成,但发现进行多次漂洗工序的方法更有效。优选通过2~5个工序进行漂洗。优选在漂洗溶液中的每次浸渍耗费1~3分钟。

[0238] 作为漂洗溶液,亦优选纯水,但为提高涂布层的粘附,亦适合使用缓冲为优选2~7、更优选2~5、进一步更优选2.5~4.5的pH的水溶液。

[0239] 亦可包括进行剩余漂洗溶液的干燥或除去的工序。通过将成形物简单地放置于大气气氛下,可对成形物进行某种程度的干燥,但优选通过向表面输送平缓的空气流来促进干燥。空气流的流速可作为所干燥的材料的强度和材料的机械固定(fixturing)的函数调节。无需将成形物完全干燥。在这里,与成形物的干燥相比,除去粘附于成形物表面的溶液液滴更重要。因此,只要干燥至除去成形物表面上的水或溶液的膜的程度即可,其因可缩短工序时间而优选。

[0240] 优选酸性聚合物与碱性聚合物交替涂布。通过交替涂布,可得到具有仅凭其中一方无法得到的优异的润湿性或易滑性以及优异的佩戴感的低含水性软质眼用透镜。

[0241] 涂布层可为非对称的。在这里,“非对称”指在低含水性软质眼用透镜的第一面和相反侧的第二面具有不同的涂布层。在这里,“不同的涂布层”指在第一面形成的涂布层与在第二面形成的涂布层具有不同的表面特性或功能性。

[0242] 涂布层的厚度可通过将氯化钠等中的一种或一种以上的盐加入酸性聚合物溶液或碱性聚合物溶液中来调节。优选的盐浓度为0.1~2.0质量%。随着盐的浓度升高,高分子电解质进一步形成球状的立体结构。但是,若浓度过度升高,则高分子电解质即使在成形物表面沉着,也不会良好地沉着。更优选的盐浓度为0.7~1.3质量%。

[0243] 对于辐射线的照射,可在将成形物浸渍于涂布液中的状态下进行或在将成形物由涂布液中取出洗涤后进行。另外,亦优选在将成形物浸渍于涂布液以外液体中的状态下进行辐射线的照射。此时,因照射射线更有效地发挥作用而优选。此时,用于为浸渍已涂布的成形物而使用的液体的溶剂可应用有机类、无机类的各种溶剂,无特殊限制。若举例,则为水,甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、叔丁醇、叔戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇等各种醇类溶剂,苯、甲苯、二甲苯等各种芳族烃类溶剂,己烷、庚烷、辛烷、癸烷、石油醚、煤油、石油英、石蜡等各种脂肪族烃类溶剂,丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等各种酮类溶剂,醋酸乙酯、醋酸丁酯、苯甲酸甲酯、邻苯二甲酸二辛酯、二醋酸乙二醇酯等各种酯类溶剂,乙醚、四氢呋喃、二噁烷等醚类溶剂,乙二醇二烷基醚、二甘醇二烷基醚、三甘醇二烷基醚、四甘醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚丙二醇无规共聚物等各种二醇醚类溶剂,它们可单独或混合使用。其中,最优选水。当在将成形物浸渍于水性液体中的状态下进行辐射线的照射时,作为水性液体,除纯水外,生理盐水、磷酸类缓冲液(优选pH7.1~7.3)、硼酸类缓冲液(优选pH7.1~7.3)是适合的。

[0244] 若在将成形物密闭于容器中的状态下照射辐射线,则具有可同时进行成形物的灭菌的优点。

[0245] 作为辐射线,优选各种离子束、电子束、正电子束、X射线、 γ 射线、中子束,更优选为电子束和 γ 射线,最优选使用 γ 射线。此时,若照射的辐射线的照射量过低,则成形物与涂布层无法得到足够的结合,所以照射量优选1kGy以上,更优选5kGy以上。另外,若照射的辐射线的照射量过高,则导致成形物的物性降低,所以照射量优选40kGy以下,优选25kGy以下,更优选15kGy以下。尤其是当使用 γ 射线时,照射量优选设为25kGy以下。由此将涂布层内的至少一部分和涂布层与成形物之间的至少一部分交联,可提高涂布层的耐久性(例如耐擦洗性)。

[0246] 本发明的低含水性软质眼用透镜可用作低含水性软性接触镜片、眼内透镜、人造角膜、角膜嵌体、角膜高嵌体、眼镜片等眼用透镜。其中特别适合于低含水性软性接触镜片。

实施例

[0247] 以下通过实施例对本发明进行具体的说明,但本发明并不因此而受到限定。

[0248] 分析方法和评价方法

[0249] (1) 含水率

[0250] 使用接触镜片形状的试验片。将试验片浸渍于硼酸缓冲液中,于室温放置24小时以上,然后用擦布(Nippon Paper Crecia Co., Ltd. (日本製紙クレシア)制“Kimwipes (キムワイプ) (注册商标)”)擦拭表面水分,测定质量(Ww)。然后,用真空干燥器将试验片于40℃干燥16小时,测定质量(Wd)。通过下式求得含水率。当得到的值不足1%时,判断为检测限以下,标记为“不足1%”。

[0251] 含水率(%) = $100 \times (Ww - Wd) / Ww$

[0252] (2) 水润湿性

[0253] 于室温将接触镜片形状的试验片在烧杯中的硼酸缓冲液中浸渍24小时以上。将放入试验片和硼酸缓冲液的烧杯置于超声清洗器中(30秒钟)。将试验片由硼酸缓冲液中捞出,目视观察在空中保持使直径方向垂直时的表面状态,通过测定表面的液膜保持时间,根据下列标准判定。在这里,直径为接触镜片的边缘构成的圆的直径。

[0254] A:表面的液膜保持20秒以上。

[0255] B:表面的液膜在10秒以上且不足20秒内破裂。

[0256] C:表面的液膜在5秒以上且不足10秒内破裂。

[0257] D:表面的液膜在1秒以上且不足5秒内破裂。

[0258] E:表面的液膜瞬间破裂(不足1秒)。

[0259] (3) 易滑性

[0260] 于室温将接触镜片形状的试验片在烧杯中的硼酸缓冲液中浸渍24小时以上。将放入试验片和硼酸缓冲液的烧杯置于超声清洗器中(30秒钟)。将试验片由硼酸缓冲液中捞出,通过用食指摩擦5次时的感应评价来进行。

[0261] A:有非常优异的易滑性。

[0262] B:有A与C的中间程度的易滑性。

[0263] C:有中等程度的易滑性。

[0264] D:基本无易滑性(C与E的中间程度)。

[0265] E:无易滑性。

[0266] (4) 耐擦洗性(实施例1~4)

[0267] 在手掌中央形成凹陷,将由硼酸缓冲液造成的湿润状态的样品(接触镜片形状)置于此处,向此处添加清洗液(Bausch & Lomb Inc. (ボシユロム),“ReNU (レニュー) (注册商标)”),用另一只手的食指指腹里外各摩擦10次。然后,进一步用拇指和食指夹住样品,在将清洗液淋于样品上的同时,将两面摩擦20次。将擦洗后的样品浸渍于硼酸缓冲液中。然后,进行(3)易滑性评价。

[0268] (5) 涂布量评价

[0269] 涂布量采用X射线光电子光谱法(XPS)评价。测定在以下条件下进行。

[0270] 装置:ESCALAB220iXL

[0271] 激发X射线:单色Al K α 1,2射线(1486.6eV)

[0272] X射线直径:1mm

[0273] 光电子逸出角度:90°(检测器相对于样品表面的倾斜)

[0274] 样品测定部位:接触镜片中心附近

[0275] 根据物质中的束缚电子的结合能值,得到物质表面(数nm)的元素信息,求得硅元素含有率相对于氮元素含有率的比例(N/Si元素含量比)。

[0276] (6) 静态接触角评价

[0277] 对于静态接触角的评价,使用CONTACT-ANGLE METER (CA-D型,协和界面科学株式会社制)进行。

[0278] <合成例>

[0279] 示出在实施例中供涂布的共聚物的合成例,在本合成例中共聚物的分子量根据如

下所示的条件测定。

[0280] (GPC测定条件)

[0281] 装置:岛津制作所制 Prominence GPC系统

[0282] 泵:LC-20AD

[0283] 自动取样器:SIL-20AHT

[0284] 柱恒温箱:CTO-20A

[0285] 检测器:RID-10A

[0286] 柱:Tosoh Corporation (東ソー社) 制GMPWXL (内径7.8mm×30cm,粒径13μm)

[0287] 溶剂:水/甲醇=1/1 (添加0.1N硝酸锂)

[0288] 流速:0.5mL/分

[0289] 测定时间:30分

[0290] 样品浓度:0.1质量%

[0291] 注入量:100μL

[0292] 标准样品:Agilent公司制聚氧化乙烯标准样品 (0.1kD~1258kD)。

[0293] (合成例1)

[0294] 以下,纯水表示用反渗透膜过滤纯化的水。

[0295] <p(DMAA/AA):N,N-二甲基丙烯酰胺/丙烯酸(摩尔比2/1)>

[0296] 向500mL的三颈烧瓶中加入N,N-二甲基丙烯酰胺(59.50g,0.600mol)、丙烯酸(21.62g,0.300mol)、纯水(325.20g)、聚合引发剂VA-061 (和光纯药,0.1408g,0.562mmol)、2-巯基乙醇(43.8μL,0.63mmol),安装三通旋塞、回流冷却管、温度计、机械搅拌器。单体浓度为20质量%。用真空泵将三颈烧瓶内部脱气,重复3次氩置换后,于50℃搅拌0.5小时,然后升温至70℃,搅拌6.5小时。在聚合结束后,用蒸发器将聚合反应液浓缩至400g,注入2-丙醇/正己烷=500mL/500mL中静置后,通过倾析除去上清液。将得到的固体成分用2-丙醇/正己烷=250mL/250mL洗涤3次。用真空干燥机将固体成分于60℃干燥一晚。加入液氮,在用刮铲粉碎后,用真空干燥机于60℃干燥3小时。这样得到的共聚物的分子量为Mn:55kD、Mw:192kD (Mw/Mn=3.5)。

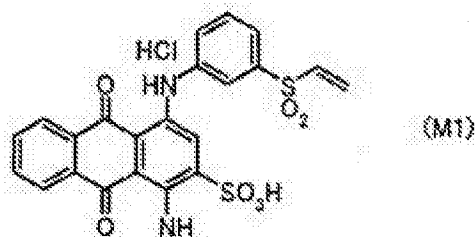
[0297] (参考例1)

[0298] 着色剂的制备

[0299] 向50mL的螺口瓶中加入20g的纯水。加入0.5g的UniBlue A (批号为298409, Sigma-Aldrich Corporation (シグマアルドリッチ)),在37℃的保温箱中溶解。在溶解后,添加4g的1N盐酸,用pH试纸确认pH约为1~2。添加24g的醋酸乙酯,轻轻搅拌。转移至100mL的茄形瓶中,静置。由于UniBlue A转移至醋酸乙酯侧,所以舍弃下层的水层。将醋酸乙酯层转移至100mL的茄形瓶中,用20℃的蒸发器蒸发。然后,用真空干燥器于40℃干燥16小时,得到酸型UniBlue A [推测结构式(M1)]。

[0300] [化6]

[0301]



[0302] (参考例2)

[0303] 涂布溶液的制备

[0304] <PAA溶液>

[0305] 将聚丙烯酸 (169-18591, 和光纯药工业, 分子量为25万) 溶于纯水制成1.2质量%的水溶液。

[0306] <PEI溶液>

[0307] 将聚乙烯亚胺 (P3143, Sigma-Aldrich Corporation (シグマアルドリッチ), 分子量为75万) 溶于纯水制成1质量%的水溶液。

[0308] <p (DMAA/AA) 溶液>

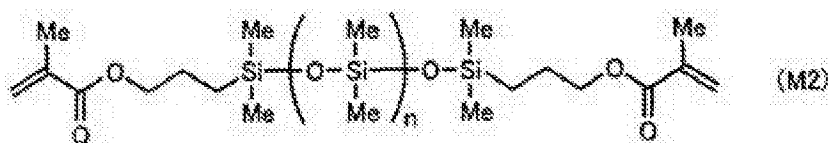
[0309] 将本发明人在实验室合成的合成例1的N,N-二甲基丙烯酰胺/丙烯酸溶于纯水制成1质量%的水溶液。

[0310] (参考例3)

[0311] 将作为成分A的双末端具有甲基丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷 (FM7726, JNC, 式 (M2) 的化合物, 重均分子量为29kD, 数均分子量为26kD) (50质量份)、作为成分B的丙烯酸三氟乙酯 (Viscoat (ビスコート) 3F, 大阪有机化学工业) (45质量份)、作为成分C的丙烯酸2-乙基己酯 (3质量份)、作为成分C的丙烯酸二甲基氨基乙酯 (1质量份)、作为成分C的具有聚合性基团的紫外线吸收剂 (RUVA-93, 大冢化学) (1质量份)、作为成分C的参考例1的酸型 Uniblue A (0.04质量份)、聚合引发剂“Irgacure (イルガキュア) (注册商标)”819 (Ciba Specialty Chemicals Inc. (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ), 0.75质量份) 和叔戊醇 (10质量份) 混合, 搅拌。用膜滤器 (0.45 μm) 过滤, 除去不溶成分, 得到单体混合物。将此单体混合物加入试管中, 在用接触式混合器搅拌的同时, 减压至20Torr (27hPa) 进行脱气, 然后用氩气恢复至大气压。将此操作重复3次。在氮气氛的手套箱中向透明树脂 (基弧侧为聚丙烯, 前弧侧为Zeonor (ゼオノア)) 制接触镜片用模具中注入单体混合物, 使用荧光灯 (东芝, FL-6D, 日光色, 6W, 4只) 进行光照射 (1.01mW/cm², 20分钟), 进行聚合。在聚合后, 将各个模具浸渍于60质量%异丙醇水溶液中, 由模具中剥离接触镜片形状的成形物。于60℃将由此得到的成形物在大量过量的80质量%异丙醇水溶液中浸渍2小时。进而于室温 (25℃) 将成形物在大量过量的50质量%异丙醇水溶液中浸渍30分钟, 接着于室温 (同上) 在大量过量的25质量%异丙醇水溶液中浸渍30分钟, 接着于室温 (同上) 在大量过量的纯水中浸渍2小时以上。得到的透镜的边缘的直径约为14mm, 中心部的厚度约为0.07mm。

[0312] [化7]

[0313]



[0314] (参考例4)

[0315] 将作为成分A的双末端具有甲基丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷(FM7726, JNC, 式(M2)的化合物, 重均分子量为29kD, 数均分子量为26kD) (50质量份)、作为成分B的丙烯酸三氟乙酯(Viscoat (ビスコート) 3F, 大阪有机化学工业) (48.5质量份)、作为成分C的甲基丙烯酸甲酯(0.5质量份)、作为成分C的具有聚合性基团的紫外线吸收剂(RUVA-93, 大冢化学) (1质量份)、聚合引发剂“Irgacure (イルガキュア) (注册商标)”819 (Ciba Specialty Chemicals Inc. (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ), 0.75质量份) 和叔戊醇(10质量份) 混合, 搅拌。然后, 进行与参考例3相同的操作, 制备透镜。得到的透镜的边缘的直径约为14mm, 中心部的厚度约为0.07mm。

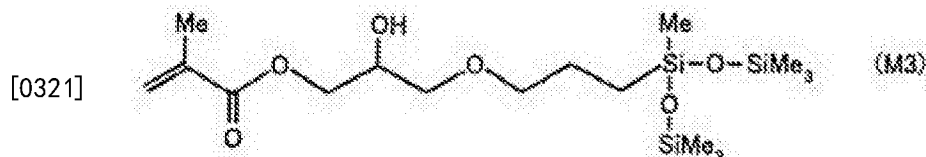
[0316] (参考例5)

[0317] 将甲基丙烯酸2-羟基乙酯(98质量份)、二甲基丙烯酸三甘醇酯(1.0质量份)、光引发剂Irgacure (イルガキュア) 1850 (1.0质量份) 混合, 搅拌。然后, 进行与参考例3相同的操作, 制备透镜。得到的透镜的边缘的直径约为14mm, 中心部的厚度约为0.07mm。

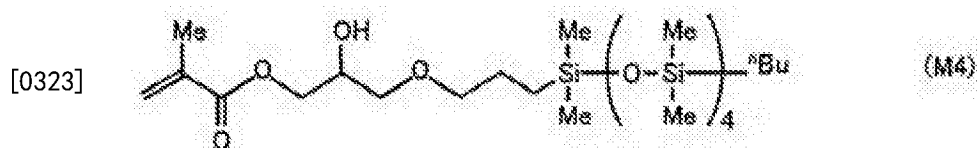
[0318] (参考例6)

[0319] 将以式(M3)所表示的硅酮单体(13.4质量份)、N,N-二甲基丙烯酰胺(37.0质量份)、以式(M4)所表示的硅酮单体(36.6质量份)、光引发剂Irgacure (イルガキュア) 1850 (1.26质量份)、紫外线吸收剂(RUVA-93, 大冢化学) (1.26质量份)、甲基丙烯酸2-羟基乙酯(9.2质量份)、二甲基丙烯酸三甘醇酯(1.26质量份)、以式(M5)所表示的Uniblue A (0.02质量份)、四氢芳樟醇(23.9质量份) 混合, 搅拌。然后, 进行与参考例3相同的操作, 制备透镜。得到的透镜的边缘的直径约为14mm, 中心部的厚度约为0.07mm。

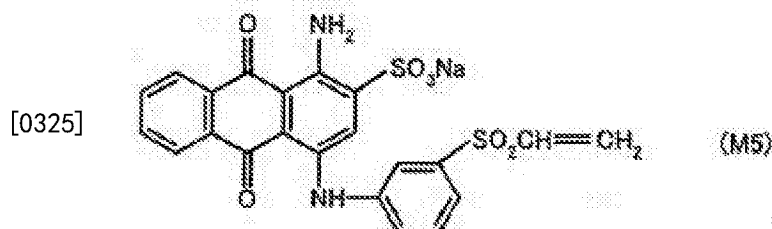
[0320] [化8]



[0322] [化9]



[0324] [化10]

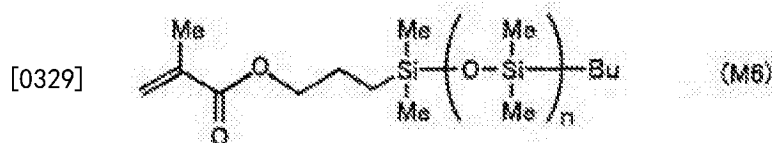


[0326] (参考例7)

[0327] 将作为成分A的双末端具有甲基丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷(FM7726, JNC, 上式(M2)的化合物, 重均分子量为29kD, 数均分子量为26kD) (40质量份)、作为成分B的丙烯酸

三氟乙酯 (Viscoat (ビスコート) 3F, 大阪有机化学工业) (45质量份)、作为成分C的丙烯酸2-乙基己酯 (3质量份)、作为成分C的丙烯酸二甲基氨基乙酯 (1质量份)、作为成分C的具有聚合性基团的紫外线吸收剂 (RUVA-93, 大冢化学) (1质量份)、作为成分C的参考例1的酸型Uniblue A (0.04质量份)、聚合引发剂“Irgacure (イルガキュア)” (注册商标) 819 (Ciba Specialty Chemicals Inc. (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ)、0.75质量份) 和叔戊醇 (10质量份)、作为成分M的单末端具有甲基丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷 (FM0721, JNC, 式 (M6) 的化合物, 重均分子量为6.8kD, 数均分子量为6.5kD) (10质量份) 混合, 搅拌。用膜滤器 (0.45 μ m) 过滤, 除去不溶成分, 得到单体混合物。将此单体混合物加入试管中, 在用接触式混合器搅拌的同时, 减压至20Torr (27hPa) 进行脱气, 然后用氩气恢复至大气压。将此操作重复3次。在氮气氛的手套箱中向透明树脂 (基弧侧为聚丙烯, 前弧侧为Zeonor (ゼオノア)) 制接触镜片用模具中注入单体混合物, 使用荧光灯 (东芝, FL-6D, 日光色, 6W, 4只) 进行光照射 (1.01mW/cm², 20分钟), 进行聚合。在聚合后, 将各个模具浸渍于60质量%异丙醇水溶液中, 由模具中剥离接触镜片形状的成形物。于60℃将由此得到的成形物在大量过量的80质量%异丙醇水溶液中浸渍2小时。进而于室温 (23℃) 将成形物在大量过量的50质量%异丙醇水溶液中浸渍30分钟, 接着于室温 (同上) 在大量过量的25质量%异丙醇水溶液中浸渍30分钟, 接着于室温 (同上) 在大量过量的纯水中浸渍2小时以上。得到的透镜的边缘的直径约为14mm, 中心部的厚度约为0.07mm。

[0328] [化11]



[0330] (实施例1)

[0331] 于室温 (25℃) 将在参考例3中得到的成形物在PAA溶液中浸渍30分钟, 然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中, 置于超声清洗器中 (30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着, 按照PEI溶液、p (DMAA/AA) 溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后, 在浸渍的状态下将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中的硼酸缓冲液中, 照射 γ 射线。 γ 射线照射量为35kGy。将评价结果示出于表1中。

[0332] (实施例2)

[0333] 于室温 (25℃) 将在参考例3中得到的成形物在PAA溶液中浸渍30分钟, 然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中, 置于超声清洗器中 (30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着, 按照PEI溶液、PAA溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后, 在浸渍的状态下将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中的硼酸缓冲液中, 照射 γ 射线。 γ 射线照射量为35kGy。将评价结果示出于表1中。

[0334] (实施例3)

[0335] 于室温 (25℃) 将在参考例4中得到的成形物在PAA溶液中浸渍30分钟, 然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中, 置于超声清洗器中 (30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着, 按照PEI溶液、p (DMAA/AA) 溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后, 在浸渍的状态下将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中的

硼酸缓冲液中,照射 γ 射线。 γ 射线照射量为35kGy。将评价结果示出于表1中。

[0336] (实施例4)

[0337] 于室温 (25℃) 将在参考例4中得到的成形物在PAA溶液中浸渍30分钟,然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中,置于超声清洗器中 (30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着,按照PEI溶液、PAA溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后,在浸渍的状态下将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中的硼酸缓冲液中,照射 γ 射线。 γ 射线照射量为35kGy。将评价结果示出于表1中。

[0338] [表1]

进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着,按照PEI溶液、p(DMAA/AA)溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后,在浸渍的状态下将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中的硼酸缓冲液中,于121℃进行30分钟的高压灭菌。将评价结果示出于表1中。

[0342] (比较例2)

[0343] 在浸渍的状态下将在参考例3中得到的成形物放入密闭管形瓶中的硼酸缓冲液中,照射 γ 射线。 γ 射线照射量为35kGy。将照射 γ 射线后的成形物用烧杯中的纯水轻轻漂洗。然后,于室温(25℃)在PAA溶液中浸渍30分钟,然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中,置于超声清洗器中(30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着,按照PEI溶液、p(DMAA/AA)溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后,在浸渍的状态下将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中的硼酸缓冲液中,于121℃进行30分钟的高压灭菌。将评价结果示出于表1中。

[0344] (比较例3)

[0345] 在浸渍的状态下将在参考例4中得到的成形物放入密闭管形瓶中的硼酸缓冲液中,于121℃进行30分钟的高压灭菌。将评价结果示出于表1中。

[0346] (比较例4)

[0347] 将市售品软性接触镜片“O₂ OPTIX”(注册商标)(CIBA Vision公司制)用烧杯中的纯水轻轻漂洗。接着,转移至加入新的纯水的烧杯中,置于超声清洗器中(30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。将评价结果示出于表1中。

[0348] (比较例5)

[0349] 在浸渍的状态下将在参考例5中得到的成形物放入密闭管形瓶中的0.8质量% AlCo_x(アルコックス)L-6(氧化乙烯,M_w为6万,明成化学工业株式会社制)水溶液中,于121℃进行30分钟的高压灭菌。将评价结果示出于表1中。

[0350] (比较例6)

[0351] 在浸渍的状态下将在参考例5中得到的成形物放入密闭管形瓶中的0.8质量% AlCo_x(アルコックス)L-11(氧化乙烯,M_w为11万,明成化学工业株式会社制)水溶液中,于121℃进行30分钟的高压灭菌。将评价结果示出于表1中。

[0352] (比较例7)

[0353] 在浸渍的状态下将在参考例5中得到的成形物放入密闭管形瓶中的0.8质量% AlCo_x(アルコックス)EP-20(共聚物,质量%比为氧化乙烯/氧化丙烯=80/20,M_w为80万,明成化学工业株式会社制)水溶液中,于121℃进行30分钟的高压灭菌。将评价结果示出于表1中。

[0354] (实施例5)

[0355] 于室温(23℃)将在参考例7中得到的成形物在PAA溶液中浸渍30分钟,然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中,置于超声清洗器中(30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着,按照PEI溶液、p(DMAA/AA)溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后,将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中,照射25kGy的 γ 射线。使用此成形物,进行涂布量、含水率、接触角、水润湿性、易滑性的评价。将各评价结果示出于表2中。

[0356] 需说明的是,表2中的符号X表示涂布前的透镜表面的N/Si元素含量比,符号Y表示

擦拭涂布后的产品前的透镜表面的N/Si元素含量比,符号Z表示擦拭涂布后的产品后的透镜表面的N/Si元素含量比。

[0357] (实施例6)

[0358] 于室温(23℃)将在参考例7中得到的成形物在PAA溶液中浸渍30分钟,然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中,置于超声清洗器中(30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着,按照PEI溶液、p(DMAA/AA) 溶液的顺序重复相同的操作。在完成涂布操作后,将涂布过的成形物放入密闭管形瓶中,照射10kGy的 γ 射线。

[0359] 在照射 γ 射线后,在手掌的中央形成凹陷,放置成形物,在冲水的同时,用另一只手的食指指腹里外各摩擦100次。使用此成形物,进行涂布量、含水率、接触角、水润湿性、易滑性的评价。将评价结果示出于表2中。

[0360] (实施例7)

[0361] 在手掌的中央形成凹陷,放置在实施例5中得到的成形物,在冲水的同时,用另一只手的食指指腹里外各摩擦100次。使用此成形物,进行涂布量、含水率、接触角、水润湿性、易滑性的评价。将评价结果示出于表2中。

[0362] (实施例8)

[0363] 除将对涂布后的成形体照射的辐射线设为1kGy的 γ 射线外,与实施例5相同地制备成形体,与实施例7相同地进行擦拭处理,进行涂布量的评价。将评价结果示出于表2中。

[0364] (实施例9)

[0365] 除将对涂布后的成形体照射的辐射线设为1kGy的电子束外,与实施例5相同地制备成形体,与实施例7相同地进行擦拭处理,进行涂布量的评价。将评价结果示出于表2中。

[0366] (实施例10)

[0367] 除将对涂布后的成形体照射的辐射线设为10kGy的电子束外,与实施例5相同地制备成形体,与实施例7相同地进行擦拭处理,进行涂布量的评价。将评价结果示出于表2中。

[0368] (实施例11)

[0369] 除将对涂布后的成形体照射的辐射线设为40kGy的电子束外,与实施例5相同地制备成形体,与实施例7相同地进行擦拭处理,进行涂布量的评价。将评价结果示出于表2中。

[0370] (比较例8)

[0371] 除将对涂布后的成形体照射的辐射线设为0.3kGy的 γ 射线外,与实施例5相同地制备成形体,与实施例7相同地进行擦拭处理,进行涂布量的评价。将评价结果示出于表2中。

[0372] (比较例9)

[0373] 除将对涂布后的成形体照射的辐射线设为40kGy的 γ 射线外,与实施例5相同地制备成形体,与实施例7相同地进行擦拭处理,进行涂布量的评价。将评价结果示出于表2中。

[0374] (比较例10)

[0375] 除将对涂布后的成形体照射的辐射线设为50kGy的 γ 射线外,与实施例5相同地制备成形体,与实施例7相同地进行擦拭处理,进行涂布量、含水率、接触角、水润湿性、易滑性的评价。将评价结果示出于表2中。

[0376] (比较例11)

[0377] 于室温 (23℃) 将在参考例7中得到的成形物在PAA溶液中浸渍30分钟,然后用烧杯中的纯水轻轻漂洗。将成形物转移至加入新的纯水的烧杯中,置于超声清洗器中 (30秒钟)。进而在加入新的纯水的烧杯中轻轻漂洗。接着,按照PEI溶液、p (DMAA/AA) 溶液的顺序重复相同的操作。然后,与实施例7相同地进行擦洗处理,进行涂布量、含水率、接触角、水润湿性、易滑性的评价。将评价结果示出于表2中。

[0378] (比较例12)

[0379] 使用在参考例7中得到的成形物,进行涂布量、含水率、接触角、水润湿性、易滑性的评价。将评价结果示出于表2中。

[0380] [表2]

[0381]

表 2

	涂布	辐射线	照射量	擦洗	N/Si	X	Y	Z	Y-X	Z-X	Y-Z	含水率 (质量%)	接触角 (°)	水润湿性	易滑性
实施例 5	有	γ 射线	25kGy	无	0.091 (Y)	0.069	0.091	—	0.08	—	—	不及 1	30.5	C	A
实施例 6	有	γ 射线	10kGy	有	0.077 (Z)	0.069	0.091	0.077	0.08	0.06	0.01	不及 1	35.0	C	A
实施例 7	有	γ 射线	25kGy	有	0.058 (Z)	0.069	0.091	0.058	0.08	0.05	0.03	不及 1	38.0	C	A
实施例 8	有	γ 射线	1kGy	有	0.061 (Z)	0.069	0.091	0.061	0.08	0.05	0.03	—	—	—	—
实施例 9	有	电子束	1kGy	有	0.056 (Z)	0.069	0.091	0.056	0.08	0.05	0.04	—	—	—	—
实施例 10	有	电子束	10kGy	有	0.044 (Z)	0.069	0.091	0.044	0.08	0.04	0.05	—	—	—	—
实施例 11	有	电子束	40kGy	有	0.055 (Z)	0.069	0.091	0.055	0.08	0.05	0.04	—	—	—	—
比较例 8	有	γ 射线	0.3kGy	有	0.031 (Z)	0.069	0.091	0.031	0.08	0.02	0.06	—	—	—	—
比较例 9	有	γ 射线	40kGy	有	0.031 (Z)	0.069	0.091	0.031	0.08	0.02	0.06	—	—	—	—
比较例 10	有	γ 射线	50kGy	有	0.029 (Z)	0.069	0.091	0.029	0.08	0.02	0.06	不及 1	51.0	C	C
比较例 11	有	无照射		有	0.032 (Z)	0.069	0.091	0.032	0.08	0.02	0.06	不及 1	90.0	C	C
比较例 12	无	无照射		无	0.069 (X)	0.069	—	—	—	—	—	不及 1	105.0	D	D

[0382] 符号说明

- [0383] 1 人造皮革
- [0384] 2 样品薄膜
- [0385] 3 橡胶板
- [0386] 4 加入铁球的塑料容器。

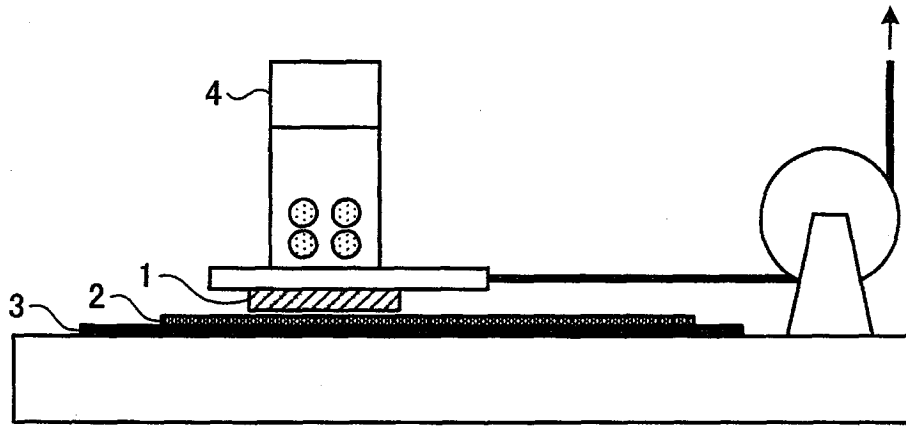


图 1