(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
2024年6月27日(27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/135813 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 230/08 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *C08L 43/04* (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *G02C 7/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/046098

(22) 国際出願日： 2023年12月22日(22.12.2023)

(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 2022-205020 2022年12月22日(22.12.2022) JP
特願 2023-017456 2023年2月8日(08.02.2023) JP
特願 2023-110081 2023年7月4日(04.07.2023) JP

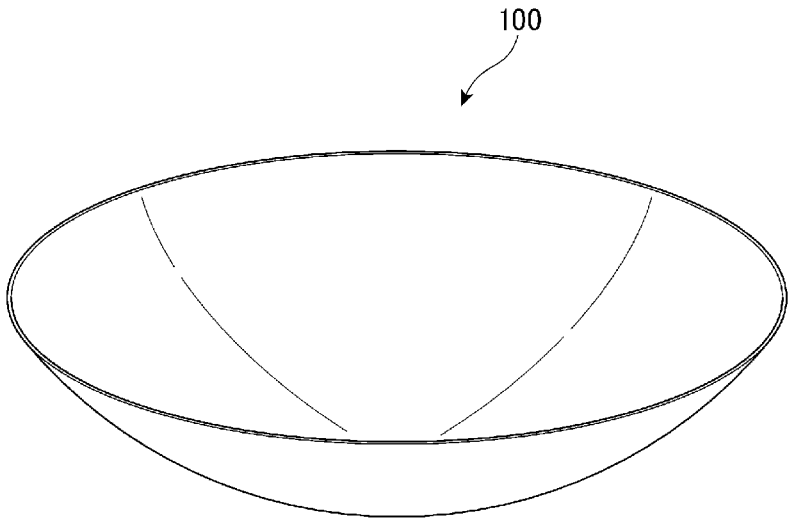
(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三嶋 栞緒里 (MISHIMA Shiori); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 鶴岡 大樹(TSURUOKA Taiki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 田畑 大樹(TABATA Daiki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION, SILICONE HYDROGEL, METHOD FOR PRODUCING SILICONE HYDROGEL, AND METHOD FOR PRODUCING CONTACT LENS

(54) 発明の名称： 硬化性組成物、シリコーンハイドロゲル、シリコーンハイドロゲルの製造方法及びコンタクトレンズの製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** A method for producing a silicone hydrogel which comprises the following steps (1) to (3): step (1) for preparing a curable composition comprising a silicone-based (meth)acrylate (A), a hydrophilic monomer (B), and a surfactant (C), step (2) for molding the curable composition with a hydrophobic mold to obtain a cured object, and step (3) for cleaning the cured object.

(57) 要約：下記工程（1）～（3）を含む、シリコーンハイドロゲルの製造方法；工程（1）：シリコーン系（メタ）アクリレート（A）、親水性モノマー（B）及び界面活性剤（C）を含む硬化性組成物を調製する工程、工程（2）：前記硬化性組成物を疎水性モールドで成形して、硬化物を得る工程、工程（3）：前記硬化物を洗浄する工程。

WO 2024/135813 A1

［続葉有］

(74) 代理人：田 ▲ 崎 ▼ 聡，外 (**TAZAKI Akira** et al.)；〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

硬化性組成物、シリコーンハイドロゲル、シリコーンハイドロゲルの製造方法及びコンタクトレンズの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルの製造に用いられる硬化性組成物、硬化性組成物の硬化物であるシリコーンハイドロゲル、シリコーンハイドロゲルの製造方法及びコンタクトレンズの製造方法に関するものである。

本願は、２０２２年１２月２２日に日本に出願された特願２０２２－２０５０２０号、２０２３年２月８日に日本に出願された特願２０２３－０１７４５６号、及び２０２３年７月４日に日本に出願された特願２０２３－１１００８１号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] シリコーンハイドロゲルは、その酸素透過性の高さから、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の材料として使用されている。

一般に、ソフトコンタクトレンズはキャストモールド法によって製造される。この方法ではポリプロピレン製のモールドが用いられることが多いが、ポリプロピレンが疎水性であるため、シリコーンモノマーがモールド表面に配向した状態で重合することで、レンズ表面の親水性が低くなる傾向がある。

レンズ表面の親水性が十分でないと、脂質やタンパク質が付着しやすくなり、レンズの白濁や眼疾患を引き起こす懸念がある。また、涙液の破膜を引き起こしやすいため、眼の乾燥や摩擦といった不快感や、眼瞼炎のような疾患を生じる場合もある。

[0003] このようなシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの表面親水性を向上させる技術として、特許文献１では、親水性モノマーを気化させた

後プラズマを発生させ、レンズ表面に親水性重合体膜を形成させる方法が提案されている。

また、特許文献２では、成形後のコンタクトレンズを界面活性剤や親水性高分子を含む保存液に含浸させ、界面活性剤をコンタクトレンズ表面に付着させる方法が提案されている。

[0004] さらに、特許文献３では、重合性の両親媒性物質を添加して硬化することで、表面に親水基を露出させて親水性を向上する方法が提案されている。

特許文献４では、一部の界面活性剤と強く相互作用する特定の構造を持つモノマーを用いることにより、コンタクトレンズに安定な親水性表面を形成する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭５８－２１６２２２号公報

特許文献2：特開昭６１－６９０２３号公報

特許文献3：特表平６－５０３３７３号公報

特許文献4：特開２０１４－４０５９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１で提案されているプラズマ処理は、極めて大がかりな装置が必要であり、また、被膜を形成させるための条件設定が複雑である等の課題を有する。

また、特許文献２で提案されている方法では、コンタクトレンズの水濡れ性及び表面潤滑性を長期的に持続できないという課題を有する。

また、特許文献３で提案されている方法では、両親媒性物質がコンタクトレンズの他の原料と共重合しているため、コンタクトレンズの含水率や機械物性に影響を及ぼし、コンタクトレンズに好適な物性を保持できないという課題を有する。

また、特許文献４で提案されている方法では、長期間の保存や、眼への装用時の摩擦や涙液置換によって、界面活性剤が放出されてコンタクトレンズの表面親水性が低下するという課題を有する。

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ために鋭意研究した結果、硬化性組成物に対して特定量の界面活性剤を含有させて硬化させることで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

[0008] 即ち、本発明は以下の特徴を有する。

［１］

下記工程（１）～（３）を含む、シリコーンハイドロゲルの製造方法；

工程（１）：シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）及び界面活性剤（Ｃ）を含む硬化性組成物を調製する工程、

工程（２）：前記硬化性組成物を疎水性モールドで成形して、硬化物を得る工程、

工程（３）：前記硬化物を洗浄する工程。

［２］

前記シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、［１］に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［３］

前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造及びポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種である、［１］又は［２］に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［４］

前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造（窒素元素を環構造の一部とする環構造を有するものを除く）及びポリアルキレンオキシド基から選ばれ

る１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種である、［１］又は［２］に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［５］

前記界面活性剤（Ｃ）のＨＬＢ値が３～１９である、［１］～［４］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［６］

前記界面活性剤（Ｃ）が、非重合性の界面活性剤である、［１］～［５］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［７］

前記界面活性剤（Ｃ）が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤または、糖系界面活性剤である、［１］～［６］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［８］

前記硬化性組成物中の水の含水率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、０質量％以上１０質量％以下である、［１］～［７］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［９］

前記硬化性組成物中の界面活性剤（Ｃ）の含有率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、１質量％以上である、［１］～［８］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［１０］

前記疎水性モールドがポリオレフィン製のモールドである、［１］～［９］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［１１］

前記シリコーンハイドロゲルに対して、プラズマ処理をしないことを特徴とする、［１］～［１０］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［１２］

［１］～［１１］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法を用いた、コンタクトレンズの製造方法。

［１３］

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）と、親水性モノマー（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）と、を含む、硬化性組成物。

［１４］

前記シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、［１３］に記載の硬化性組成物。

［１５］

前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造及びポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種である、［１３］又は［１４］に記載の硬化性組成物。

［１６］

前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造（窒素元素を環構造の一部とする環構造を有するものを除く）及びポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種である、［１３］又は［１４］に記載の硬化性組成物。

［１７］

前記界面活性剤（Ｃ）のＨＬＢ値が３～１９である、［１３］～［１６］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［１８］

前記界面活性剤（Ｃ）が、非重合性の界面活性剤である、［１３］～［１７］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［１９］

前記界面活性剤（Ｃ）が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤または、糖系界面活性剤である、［１３］～［１８］のいずれか一項に記載の硬

化性組成物。

［２０］

前記硬化性組成物中の水の含水率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、０質量％以上１０質量％以下である、［１３］～［１９］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［２１］

前記硬化性組成物中の界面活性剤（Ｃ）の含有率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、１質量％以上である、［１３］～［２０］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［２２］

前記界面活性剤（Ｃ）として２種以上の界面活性剤を含む、［１３］～［２１］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［２３］

前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）であり、もう一方が、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤である、［２２］に記載の硬化性組成物。

［２４］

前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤である、［２３］に記載の硬化性組成物。

［２５］

前記ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤がポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキレンエーテルのいずれかである、［２４］に記載の硬化性組成物。

［２６］

［１３］～［２５］のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化物である、シリコーンハイドロゲル。

［２７］

ＪＩＳ　Ｋ７１３６：２０００に準拠して測定されたヘーズが０．１以上７以下である、［２６］に記載のシリコーンハイドロゲル。

［２８］

［１３］～［２５］のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化させたシリコーンハイドロゲルのＪＩＳ　Ｋ７１３６：２０００に準拠して測定されたヘーズが０．１以上７以下である、硬化性組成物。

［２９］

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、２種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む、硬化性組成物。

［３０］

前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）である、［２９］に記載の硬化性組成物。

［３１］

前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）のＨＬＢ値が５以上である、［３０］に記載の硬化性組成物。

［３２］

前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）が二糖系脂肪酸エステルである、［３０］又は［３１］に記載の硬化性組成物。

［３３］

前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）であり、もう一方が、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤である、［２９］～［３２］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［３４］

前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤である、［３３］に記載の硬化性組成物。

［３５］

前記ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤がポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン

脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキレンエーテルのいずれかである、［３４］に記載の硬化性組成物。

［３６］

シリコーンハイドロゲル用である、［２９］～［３５］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［３７］

前記シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、［２９］～［３６］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［３８］

前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、アミド構造、ポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーである、［２９］～［３７］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［３９］

前記親水性モノマー（Ｂ）が、アミド構造を有するモノマー（Ｂ１）である、［２９］～［３８］のいずれか一項に記載の硬化性組成物の製造方法。

［４０］

下記工程（１）～（３）を含むシリコーンハイドロゲルの製造方法；

工程（１）：シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、２種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む、硬化性組成物を調製する工程、

工程（２）：前記硬化性組成物を疎水性モールドで成形して、硬化物を得る工程、

工程（３）：前記硬化物を洗浄する工程。

［４１］

前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）である、［４０］に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［４２］

前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）であり、もう一方が、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤である、［４０］又は［４１］に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［４３］

前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤である、［４２］に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［４４］

前記ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤がポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキレンエーテルのいずれかである、［４３］に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［４５］

前記疎水性モールドがポリオレフィン製のモールドである、［４０］～［４４］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［４６］

前記シリコーンハイドロゲルに対して、プラズマ処理をしないことを特徴とする、［４０］～［４５］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

［４７］

［４０］～［４６］のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法を用いた、コンタクトレンズの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法によれば、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、プラズマ処理等の表面処理をせずに、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルが得られる。

本発明のコンタクトレンズの製造方法によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するコンタクトレンズが得られる。

本発明の硬化性組成物によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルが得られる。

本発明のシリコーンハイドロゲルによれば、優れた表面親水性及び透明性を有しているため、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜等の眼用デバイスとして、特に有用である。

[0010] 本発明の硬化性組成物によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルを提供することができる。

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法によれば、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、プラズマ処理等の表面処理をせずに、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルが得られる。

本発明のコンタクトレンズの製造方法によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するコンタクトレンズが得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]コンタクトレンズの一例を示す斜視図である。

[図2]コンタクトレンズの一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について説明する。以下の実施の形態は、本発明を説明するための単なる例示であって、本発明をこの実施の形態にのみ限定することは意図されない。本発明は、その趣旨を逸脱しない限り、様々な態様で実施することが可能である。

[0013] なお、本発明において「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの総称である。

本発明において「非重合性」とは、硬化時の重合反応において、硬化性組成物中のシリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）や親水性モノマー（Ｂ）をはじめとするモノマー成分と化学的に結合して硬化物中に固定化されるこ

とがないことを意味する。

[0014] ＜硬化性組成物＞

本発明の硬化性組成物は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）と、親水性モノマー（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）と、を含む。

以下、硬化性組成物を構成する各成分について説明する。

[0015] ＜シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）＞

本発明で用いるシリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、シリコーンハイドロゲルの酸素透過性、透明性、機械的強度、親水性等に寄与する成分である。

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、分子内にシロキサニル基を有することが好ましい。

また、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、モノマー、マクロモノマー、プレポリマーのいずれであってもよい。

[0016] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）としては、例えば、トリメチルシロキシジメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ［メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ］ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス［メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ］シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、モノ［メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ］ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキシプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキシメチル（メタ）アク

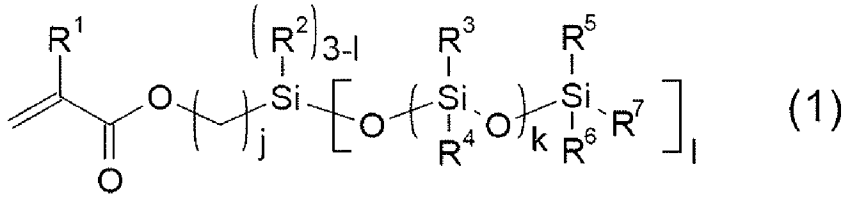
リレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0017] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）としては、さらに、後述する化合物（Ａ１）、化合物（Ａ２）が挙げられる。

[0018] ［化合物（Ａ１）］

化合物（Ａ１）は、下記式（１）で表されるシリコーン系（メタ）アクリレートである。

[0019] [化1]



(1)

[0020] 式（１）中、R^1は水素原子又はメチル基を表す。R^2～R^7はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基を表す。ｊは１～１０の自然数であり、ｋは１～３０の自然数であり、ｌは１～３の自然数である。ｌが１のとき、複数のR^2は同じでも異なってもよく、ｌが２以上のとき、複数のR^3～R^7は同じでも異なってもよい。また、ｋが２以上のとき、複数のR^3及びR^4は同じでも異なってもよい。

[0021] R^1は、入手が容易であることから、メチル基が好ましい。

[0022] R^2～R^7におけるアルキル基としては、炭素数１～２２の分岐又は直鎖アルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ペンチル基（アミル基）、ｉ－ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ｉ－オクチル基、ノニル基、ｉ－ノニル基、デシル基、ｉ－デシル基、ウンデシル基、ドデシル基（ラウリル基）、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オ

クタデシル基（ステアリル基）、ｉ－オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基及びドコシル基が挙げられる。

[0023] Ｒ^{2}～Ｒ^{7}のアルコキシ基としては、炭素数１～２２の分岐又は直鎖アルコキシ基が挙げられ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。

Ｒ^{2}～Ｒ^{7}のアルコキシアルキル基としては、炭素数１～２２の分岐又は直鎖アルコキシアルキル基が挙げられ、具体的には、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシブチル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシブチル基が挙げられる。

[0024] また、Ｒ^{2}～Ｒ^{7}はハロゲン化アルキル基であってもよく、当該ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

中でも、相溶性の観点からは、Ｒ^{2}は非置換の又は置換基を有するアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ブチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

また、Ｒ^{3}～Ｒ^{7}は、相溶性の観点からは、アルキル基又はハロゲン化アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、１－フルオロエチル基、２－フルオロエチル基、１，１－ジフルオロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、１－トリフルオロメチルエチル基がより好ましい。

[0025] シリコーンハイドロゲルの酸素透過性の向上の観点からは、Ｒ^{3}～Ｒ^{7}のうち少なくとも１つがハロゲン化アルキル基であることが好ましく、フッ化ア

ルキル基であることがより好ましい。

[0026] ｊは１～１０の自然数であり、１～５が好ましい。

ｋは１～３０の自然数であり、１～２０が好ましい。化合物（Ａ１）は、ｋが異なる複数の化合物の混合物であってもよい。

Ｉは１～３の自然数であり、１又は２が好ましい。

[0027] 中でも、化合物（Ａ１）としては、相溶性および酸素透過性、入手容易性の観点から、下記の化合物のうち少なくとも１種が好ましい。

・式（１）のR^1～R^6がメチル基であり、R^7がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが１である化合物（ＪＮＣ社製「サイラプレーン（登録商標）ＦＭ－０７１１」、「サイラプレーン（登録商標）ＦＭ－０７２１」及び「サイラプレーン（登録商標）ＦＭ－０７２５」、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＣＲ－Ｍ０７」及び「ＭＣＲ－Ｍ１１」）

・式（１）のR^1、R^2、R^4及びR^6がメチル基であり、R^3及びR^5が３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、R^7がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが１である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＦＲ－Ｍ１５」）

[0028] ・式（１）のR^1～R^6がメチル基であり、R^7がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが２である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＣＳ－Ｍ１１」）

・式（１）のR^1～R^6がメチル基であり、R^7がメトキシプロピル基であり、ｊが３であり、Ｉが２である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＣＳ－ＭＸ１１」）

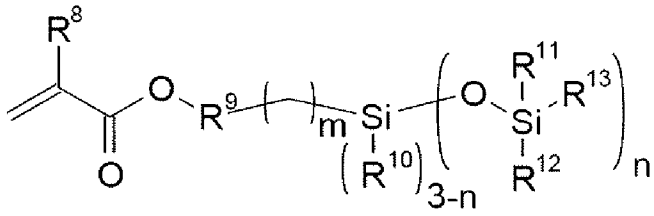
・式（１）のR^1、R^2、R^4及びR^6がメチル基であり、R^3及びR^5が３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、R^7がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが２である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＦＳ－Ｍ１５」）

[0029] ［化合物（Ａ２）］

化合物（Ａ２）は、下記式（２）で表されるシリコーン系（メタ）アクリレートである。

[0030]

[化2]



(2)

[0031] 式（２）中、Ｒ[8]は水素原子又はメチル基を表す。Ｒ[9]は単結合又は置換基を有してもよいアルキレン基、アルキレンオキシド基、ポリアルキレンオキシド基、アルキレン－オキシ－アルキレン基を表す。

Ｒ[10]～Ｒ[13]はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基を表す。ｍは１～１０の自然数であり、ｎは１～３の自然数である。ｎが１のとき、複数のＲ[10]は同じでも異なってもよい。ｎが２以上のとき、複数のＲ[11]～Ｒ[13]は同じでも異なってもよい。

[0032] Ｒ[8]は、入手が容易であることから、メチル基が好ましい。

[0033] Ｒ[9]におけるアルキレン基、アルキレンオキシド基、ポリアルキレンオキシド基、アルキレン－オキシ－アルキレン基は、上記式（１）中のＲ[2]～Ｒ[7]で説明したアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基と同様のものを二価の置換基としたものである。

シリコーンハイドロゲルの表面親水性及び透明性の向上の観点からは、Ｒ[9]は単結合又は非置換の若しくは置換基を有するアルキレンオキシド基若しくはアルキレン－オキシ－アルキレン基が好ましく、単結合又は非置換の若しくは置換基を有するアルキレンオキシド基がより好ましい。

[0034] Ｒ[10]～Ｒ[13]におけるアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシアルキル基は、上記式（１）中のＲ[2]～Ｒ[7]で説明したものと同様である。また、Ｒ[10]～Ｒ[13]はハロゲン化アルキル基であってもよく、当該ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

中でも、Ｒ[10]～Ｒ[13]は非置換の又は置換基を有するアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ブチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0035] mは１～１０の自然数であり、１～５が好ましい。

また、ｎは１～３の自然数であり、シリコーンハイドロゲルの表面親水性及び透明性が向上することから、２又は３が好ましい。

[0036] 中でも、化合物（Ａ２）としては、下記の化合物のうち少なくとも１種が好ましい。

・式（２）のR[8]がメチル基であり、R[9]が単結合であり、R[11]～R[13]がメチル基であり、ｍが３であり、ｎが３である化合物（ＴＲＩＳ、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＳＩＭ６４８７．６」）

・式（２）のR[8]がメチル基であり、R[9]が$CH_2CH(OH)CH_2O$であり、R[10]～R[13]がメチル基であり、ｍが３であり、ｎが２である化合物（ＳｉＭＭＡ、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＳＩＭ６４８１．１５」、Ｂｉｍａｘ社製「ＢＸ－ＳｉＧＭＭＡ」）

[0037] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらの中では、シリコーンハイドロゲルの表面親水性、透明性及び柔軟性を向上させる観点からは、化合物（Ａ１）と（Ａ２）を併用することが好ましい。

[0038] ＜親水性モノマー（Ｂ）＞

本発明で用いる親水性モノマー（Ｂ）は、シリコーンハイドロゲルの親水性に寄与する成分である。

親水性モノマー（Ｂ）は、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、アミド構造及びアルキレンオキシ構造から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種が好ましい。

また、親水性モノマー（Ｂ）は、モノマー、マクロモノマー、プレポリマーのいずれであってもよい。

[0039] 親水性モノマー（Ｂ）としては、例えば、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、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ

）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するモノマー；Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有するモノマー；（メタ）アクリルオキシエチルコハク酸等のカルボキシル基を有するモノマー；（３－（メタ）アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、３－（（メタ）アクリルアミド）プロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、（メタ）アクロイルコリンクロライド、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン等のイオン性基を有するモノマー；Ｎ－ビニル－２－ピロリドン等のピロリドン基を有するモノマー；Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、４－（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリルアミド、等のアミド構造を有するモノマー；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のポリアルキレンオキシド基を有するモノマーが挙げられる。

[0040] 親水性モノマー（Ｂ）の中では、シリコーンハイドロゲルの表面の濡れ性及び潤滑性を高めることから、アミド構造を有するモノマー（Ｂ１）が好ましい。ここでアミド構造とはラクタム構造を含まず、鎖状又は環状のアミノ化合物の窒素原子にカルボキシ基が結合した２価の基であることが好ましい。

アミド構造を有するモノマー（Ｂ１）としては、例えば、アクリルアミド；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－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン等のＮ－置換アクリルアミド；Ｎ－ビニルアセトアミドが挙げられる。Ｎ－置換アクリルアミドにおける窒素上の置換基

の炭素数の合計は０～６が好ましく、２～６がより好ましく、２～４がさらに好ましい。

アミド構造を有するモノマー（Ｂ１）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0041] ＜界面活性剤（Ｃ）＞

本発明で用いる界面活性剤（Ｃ）は、シリコーンハイドロゲルの硬化時に用いる疎水性モールドを疑似的に親水化し、疎水性を有するシリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）のシリコーンハイドロゲル表面への偏析を抑制することで、シリコーンハイドロゲル表面の親水性を高める効果を有する。

[0042] 界面活性剤（Ｃ）のＨＬＢは３～１９が好ましく、５～１８がより好ましく、１０～１７がさらに好ましい。

[0043] 界面活性剤（Ｃ）は、非重合性の界面活性剤を含むことが好ましい。

[0044] 界面活性剤（Ｃ）は、１種の界面活性剤であってもよいが、界面の安定化の観点から２種以上の界面活性剤からなることがより好ましく、その内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）であることがさらに好ましい。

[0045] ＜糖脂肪酸エステル（Ｃ２）＞

糖脂肪酸エステル（Ｃ２）は、糖と脂肪酸がエステル結合してなる界面活性剤であり、例えば、単糖系脂肪酸エステル、二糖系脂肪酸エステルが挙げられる。

単糖系脂肪酸エステルとしては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、キシリトール脂肪酸エステルが挙げられる。

二糖系脂肪酸エステルとしては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、グルコース脂肪酸エステル、トレハロース脂肪酸エステル、マルトース脂肪酸エステル、セロビオース脂肪酸エステル、ラクトース脂肪酸エステルが挙げられる。

[0046] 糖脂肪酸エステル（Ｃ２）の中では、親水性である糖ユニットが嵩高く、疎水表面に脂肪酸基が吸着した際に、より親水性表面を作りやすくなるという理由から、二糖系脂肪酸エステルが好ましい。ここで、「二糖系脂肪酸エ

ステル」とは、糖の構造が単糖２分子からなる二糖類に由来する構造であり、前記二糖類に脂肪酸がエステル結合した化合物である。

さらに、二糖系脂肪酸エステルの中でも、糖ユニットの親水性が大きく、結晶性が高い方がより緻密な親水性表面を作りやすいことから、ショ糖脂肪酸エステル、トレハロース脂肪酸エステルが好ましい。

[0047] 糖脂肪酸エステル（Ｃ２）は、ＨＬＢ値が大きいほど親水性であり、水に溶けやすいという理由から、ＨＬＢ値５～１９が好ましく、ＨＬＢ値１１～１９がより好ましく、ＨＬＢ値１５～１９がさらに好ましい。

[0048] ＨＬＢ値は、乳化剤の親水基と親油基のバランスを表す指標の一つであり、０～２０の間の値で表され、数値が大きい程に親水性が大きい。

ノニオン性乳化剤のＨＬＢ値は、例えば、Ｇｒｉｆｆｉｎの経験式：ＨＬＢ＝２０×（１－ＳＶ／ＮＶ）により算出される。

ここで、ＳＶはエステルのケン化価、ＮＶは脂肪酸の中和価値を示す（坂本薬品工業（株）発行「ポリグリセリンエステル」等）。

[0049] ＨＬＢ値５以上のソルビタン脂肪酸エステルとしては、炭素数８～２２の脂肪酸を構成脂肪酸とするソルビタン脂肪酸エステルが挙げられる。

脂肪酸の炭素数は１２～２２が好ましく、１２～１８がより好ましい。

[0050] 界面活性剤（Ｃ）は、非イオン性、イオン性のどちらでもよいが、表面親水化性能、及び、シリコーンハイドロゲルの洗浄時に溶出することから、ＨＬＢ値が３～１９であることが好ましい。ＨＬＢ値の下限は５以上がより好ましい。

[0051] 界面活性剤（Ｃ）として、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤を含んでいてもよい。糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤としては、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤、糖系界面活性剤、及び生物由来材料から誘導された界面活性剤等が好ましい。

[0052] ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリ

オキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンポリシロキサンエーテルブロック共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエチレンジアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（例えばポリソルベート８０）等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（ポリソルベート）、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、チロキサポール等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンステロール、ポリオキシエチレン水素添加ステロール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸が挙げられる。

[0053] 糖系界面活性剤とは、糖を親水基とする非イオン性界面活性剤である。

糖系界面活性剤としては、例えば、糖と脂肪酸がエステル結合してなる糖脂肪酸エステル、糖と高級アルコールがグリコシド結合してなるアルキルグリコシドが挙げられ、中でも糖脂肪酸エステルが好ましい。

前記糖脂肪酸エステルの脂肪酸は、脂肪酸であることが好ましい。

[0054] 糖脂肪酸エステルとしては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グルコースエステルが挙げられ、中でもショ糖脂肪酸エステルが好ましい。

[0055] 糖脂肪酸エステルの構成脂肪酸の炭素数は特に限定されないが、８～２２が好ましく、１２～１８がより好ましい。脂肪酸は飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよく、これらの混合物であってもよい。

炭素数８～２２の脂肪酸としては、例えば、カプリル酸（８）、カプリン酸（１０）、ラウリン酸（１２）、ミリスチン酸（１４）、ペンタデシル酸（１５）、パルミチン酸（１６）、マルガリン酸（１７）、ステアリン酸（

１８）、オレイン酸（１８）、及びベヘニン酸（２２）が挙げられる。

ここで（　）内に記した数値は、各脂肪酸の炭素数である。

[0056] ソルビタン脂肪酸エステルのＨＬＢ値は５以上であればよく、好ましくは１１以上であり、より好ましくは１５～１８の範囲である。

ＨＬＢ値が下限値以上であれば、シリコーンハイドロゲル表面の親水性を高めることができる。

ソルビタン脂肪酸エステルのＨＬＢ値は、ソルビタン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸の炭素数と、脂肪酸エステル基数によって調整可能である。

ソルビタン脂肪酸エステルの脂肪酸エステル基数は１～４個である。

また、ソルビタン脂肪酸エステルは、ＨＬＢ値の調整のため、必要に応じてポリオキシエチレン基を有することも可能である。

[0057] ＨＬＢ値５以上のショ糖脂肪酸エステルとしては、炭素数８～２２の脂肪酸を構成脂肪酸とするショ糖脂肪酸エステルが挙げられる。

脂肪酸の炭素数は１２～２２が好ましく、１２～１８がより好ましい。

炭素数８～２２の脂肪酸の具体例は、ソルビタン脂肪酸エステルの項目で記載したものと同様である。

[0058] ショ糖脂肪酸エステルのＨＬＢ値は５以上であればよく、好ましくは１１以上であり、より好ましくは１５～１８の範囲である。

ＨＬＢ値が下限値以上であれば、シリコーンハイドロゲル表面の親水性を高めることができる。

ショ糖脂肪酸エステルのＨＬＢ値は、ショ糖脂肪酸エステルを構成する脂肪酸の炭素数と、脂肪酸エステル基数によって調整可能である。

ショ糖脂肪酸エステルの脂肪酸エステル基数は１～８個である。

[0059] ＨＬＢ値５以上のグルコース脂肪酸エステルとしては、炭素数８～２２の脂肪酸を構成脂肪酸とするグルコース脂肪酸エステルが挙げられる。

脂肪酸の炭素数は１２～２２が好ましく、１２～１８がより好ましい。

炭素数８～２２の脂肪酸の具体例は、ソルビタン脂肪酸エステルの項目で記載したものと同様である。

[0060] グルコース脂肪酸エステルのＨＬＢ値は５以上であればよく、好ましくは１１以上であり、より好ましくは１５～１８の範囲である。

ＨＬＢ値が下限値以上であれば、シリコーンハイドロゲル表面の親水性を高めることができる。

[0061] ＨＬＢ値５以上のトレハロース脂肪酸エステルとしては、炭素数８～２２の脂肪酸を構成脂肪酸とするグルコース脂肪酸エステルが挙げられる。

脂肪酸の炭素数は８～１８が好ましく、８～１６がより好ましい。

炭素数８～２２の脂肪酸の具体例は、ソルビタン脂肪酸エステルの項目で記載したものと同様である。

[0062] トレハロース脂肪酸エステルのＨＬＢ値は５以上であればよく、好ましくは１１以上であり、より好ましくは１５～１８の範囲である。

ＨＬＢ値が下限値以上であれば、シリコーンハイドロゲル表面の親水性を高めることができる。

[0063] 糖脂肪酸エステル（Ｃ２）は、ＨＬＢ値１１以上のショ糖脂肪酸エステル、トレハロース脂肪酸エステルが好ましく、ＨＬＢ値１５以上のショ糖脂肪酸エステル、トレハロース脂肪酸エステルがより好ましく、ＨＬＢ値１６以上のショ糖脂肪酸エステル、トレハロース脂肪酸エステルがさらに好ましい。

[0064] ショ糖脂肪酸エステルとしては、好ましくは、脂肪酸の炭素数が１２（ラウリン酸）でＨＬＢ値１３以上、脂肪酸の炭素数が１４（ミリスチン酸）でＨＬＢ値１３以上、脂肪酸の炭素数が１６（パルミチン酸）でＨＬＢ値１３以上である。

より好ましくは、脂肪酸の炭素数が１２（ラウリン酸）でＨＬＢ値１３以上、脂肪酸の炭素数が１４（ミリスチン酸）でＨＬＢ値１３以上である。

さらに好ましくは、脂肪酸の炭素数が１２（ラウリン酸）でＨＬＢ値が１３以上である。

[0065] ショ糖脂肪酸エステルの市販品としては、例えば、リョートーシュガーエステル（三菱ケミカル社製、商品名）の、Ｌ－１６９５（ＨＬＢ値１６、ラ

ウリン酸）、Ｍ－１６９５（ＨＬＢ値１６、ミリスチン酸）、Ｐ－１５７０（ＨＬＢ値１５、パルミチン酸）、Ｐ－１６７０（ＨＬＢ値１６、パルミチン酸）、Ｓ－１５７０（ＨＬＢ値１５、ステアリン酸）、Ｓ－１６７０（ＨＬＢ値１６、ステアリン酸）が挙げられる。

[0066] 糖脂肪酸エステルの脂肪酸エステル基数は、親水基である糖の分子構造内にあるエステル結合可能な水酸基の数によってその範囲が変化し、例えば、ショ糖脂肪酸エステルでは１～８個、ソルビタン脂肪酸エステルでは２～４個である。

糖脂肪酸エステルは、脂肪酸エステル基数によってＨＬＢ値を調整することが可能である。

[0067] 生物由来材料から誘導された界面活性剤とは、ヒアルロン酸やビタミン等の生物由来材料を原料として用いた界面活性剤のことである。

生物由来材料から誘導された界面活性剤としては、例えば、加水分解ヒアルロン酸アルキル（Ｃ１２－１３）グリセリル等の、高分子ヒアルロン酸を加水分解した低分子ヒアルロン酸の親水基の一部にグリセリン骨格を介して疎水基を付与したヒアルロン酸誘導体；パラミチン酸Ｌ－アスコルビル、ステアリン酸Ｌ－アスコルビル、２，６－ジブチリル－Ｌ－アスコルビン酸、２－Ｏ－α－Ｄ－グルコピラノシル－Ｌ－アスコルビン酸等のビタミンＣの誘導体；酢酸ＤＬ－α－トコフェロール、ＤＬ－α－トコフェリルリン酸ナトリウム、Ｄ－α－トコフェロールスクシナート等のビタミンＥの誘導体が挙げられる。

[0068] 界面活性剤（Ｃ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0069] 本発明の硬化性組成物は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）及び界面活性剤（Ｃ）に加えて、さらに、任意の成分を含むことができる。

任意の成分としては、架橋剤（Ｄ）、重合開始剤（Ｅ）、その他の成分が挙げられる。

[0070] ＜架橋剤（Ｄ）＞

本発明の硬化性組成物は、得られるシリコーンハイドロゲルの耐溶剤性の向上と弾性率や含水率等の調整を目的として、架橋剤（Ｄ）を含むことができる。

架橋剤（Ｄ）は、２つ以上の重合性不飽和基を有することが好ましい。

[0071] 架橋剤（Ｄ）としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（２－アリルオキシ）エチルメタクリレート、２－（２－ビニルオキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系架橋剤；エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル系架橋剤；トリエチレングリコールジアリルエーテル、テトラエチレングリコールジアリルエーテル等のアリルエーテル系架橋剤；メチレンビスアクリルアミドが挙げられる。

[0072] 架橋剤（Ｄ）の中では、（メタ）アクリレート系架橋剤が好ましく、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートがより好ましい。

架橋剤（Ｄ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

硬化組成物の総質量に対して、架橋剤（Ｄ）の含有率は０．１～１０質量％が好ましく、０．５～５質量％がより好ましい。上記範囲内であれば、シリコーンハイドロゲルの成形性及び耐溶剤性が良好となる。

[0073] ＜重合開始剤（Ｅ）＞

本発明の硬化性組成物は、重合反応を効果的に進行させるために、重合開始剤（Ｅ）を含むことができる。

重合開始剤としては、公知の光重合開始剤及び熱重合開始剤が挙げられる。

[0074] 光重合開始剤としては、例えば、ベンジル、ベンゾフェノンやその誘導体、チオキサントン類、ベンジルジメチルケタール類、α－ヒドロキシアルキルフェノン類、α－ヒドロキシアセトフェノン類、ヒドロキシケトン類、アミノアルキルフェノン類、アシルホスフィンオキサイド類、オキシムエステル化合物が挙げられる。

中でも、α－ヒドロキシアルキルフェノン類は硬化時に黄変を起こしにくく、透明な硬化物が得られるので好ましい。

[0075] 熱重合開始剤としては、公知の有機過酸化物及びアゾ化合物が挙げられる。

[0076] 重合開始剤（Ｅ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

硬化性組成物中の重合開始剤（Ｅ）の添加量は、硬化性組成物中のモノマー成分の合計を１００質量部としたときに、０．１～３質量部が好ましく、０．１～２質量部がより好ましく、０．２～１質量部がさらに好ましい。

重合開始剤（Ｅ）の添加量が０．１～３質量部であれば、重合率が高くなり、重合開始剤（Ｅ）由来の分解物が残存しにくい。

[0077] ＜その他の成分＞

本発明の硬化性組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、その他のモノマー（シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）以外、且つ、親水性モノマー（Ｂ）以外のモノマー）、重合性紫外線吸収剤、重合性色素（着色剤）等を含むことができる。

[0078] ＜硬化性組成物の比率＞

硬化組成物中のモノマー成分は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、任意成分の架橋剤（Ｄ）、その他の成分に記載のその他のモノマー等であり、界面活性剤（Ｃ）及び水はモノマー成分に含めない

硬化組成物の総質量に対して、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）の含有率は４～７０質量％が好ましく、１０～５０質量％がより好ましい。上記範囲内であれば、シリコーンハイドロゲルの表面親水性、透明性及び酸素透過性が良好となる。

[0079] 硬化組成物の総質量に対して、化合物（Ａ１）の含有率は２～４０質量％が好ましく、５～３０質量％がより好ましい。

[0080] 硬化組成物の総質量に対して、化合物（Ａ２）の含有率は２～６８質量％が好ましく、５～４０質量％がより好ましい。

[0081] 硬化組成物の総質量に対して、化合物（Ａ１）と化合物（Ａ２）との合計の含有率は４～７０質量％が好ましく、１０～５０質量％がより好ましい。

[0082] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）の総質量に対して、化合物（Ａ１）と化合物（Ａ２）との合計の含有率は０～１００質量％が好ましく、３０～１００質量％がより好ましい。

[0083] ［化合物（Ａ１）］／［化合物（Ａ２）］で表される質量比は、０．１以上が好ましく、０．３以上がより好ましい。

[0084] 硬化組成物の総質量に対して、親水性モノマー（Ｂ）の含有率は５～９５質量％が好ましく、２０～９０質量％がより好ましい。上記範囲内であれば、シリコーンハイドロゲルの表面親水性及び透明性が良好となる。

[0085] 硬化組成物の総質量に対して、界面活性剤（Ｃ）の含有率は１～３０質量％が好ましく、２～２０質量％がより好ましく、３～１０質量％がさらに好ましい。

上記範囲内であれば、シリコーンハイドロゲルの成形性及び耐溶剤性が良好となる。

含有率が上記下限値以上であれば、成形されたシリコーンハイドロゲルの親水性が十分であり、含有率が上記上限値以下であれば、シリコーンハイドロゲルが白濁することがない。

[0086] 界面活性剤（Ｃ）が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）を含む場合、硬化組成物の総質量に対して、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）の含有率は、０．１～３０質量

％が好ましく、１～２５質量％がより好ましく、５～２０質量％がさらに好ましい。

[0087] 界面活性剤（Ｃ）が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤を含む場合、硬化組成物の総質量に対して、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤の含有率は、０．１～２０質量％が好ましく、１～１５質量％がより好ましく、３～１０質量％がさらに好ましい。

[0088] 界面活性剤（Ｃ）が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）とポリオキシエチレン基を有する界面活性剤とを含む場合、硬化組成物の総質量に対して、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）とポリオキシエチレン基を有する界面活性剤との合計の含有率は、０．１～３０質量％が好ましく、１～２０質量％がより好ましく、３～１０質量％がさらに好ましい。

[0089] 界面活性剤（Ｃ）がノニオン界面活性剤を含む場合、硬化組成物の総質量に対して、ノニオン界面活性剤の含有率は、０．１～３０質量％が好ましく、１～２０質量％がより好ましく、３～１０質量％がさらに好ましい。

[0090] 界面活性剤（Ｃ）が２種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む場合、２種以上の界面活性剤（Ｃ）の配合量は、上述したモノマー成分１００質量部に対して、２～２０質量部が好ましく、５～１０質量部がより好ましい。

２種以上の界面活性剤（Ｃ）の配合量が上記下限値以上であれば、成形されたシリコーンハイドロゲルの親水性が十分であり、配合量が上記上限値以下であれば、シリコーンハイドロゲルが白濁することがない。

[0091] 水の含有量は、硬化組成物の総質量に対して、０～１０質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％がさらに好ましい。

[0092] ＜硬化組成物の製造方法＞

本発明の硬化性組成物は、例えば、各成分を任意の順番、または一括して撹拌（混合）装置に投入し、１０～５０℃の温度で、均一になるまで撹拌（混合）することにより調製できる。

[0093] ＜シリコーンハイドロゲルの製造方法＞

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法は、下記工程（１）～（３）

を含む。

＜工程（１）＞

本発明の工程（１）は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、２種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む硬化性組成物を調製する工程である。

[0094] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、２種以上の界面活性剤（Ｃ）の各成分は、上述した通りである。

本発明の硬化性組成物は、例えば、各成分を任意の順番、または一括して撹拌（混合）装置に投入し、１０～５０℃の温度で、均一になるまで撹拌（混合）することにより調製できる。

[0095] ＜工程（２）＞

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法における工程（２）は、上記硬化性組成物を疎水性モールドで成形して、硬化物を得る工程である。

疎水性モールドとは、硬化性組成物を充填して重合反応を進行させる際に用いるモールドであり、疎水性の表面を有するモールドである。

疎水性モールドは、ポリオレフィン製のモールドが好ましく、ポリプロピレン製のモールドがより好ましい。

[0096] ＜硬化物を得る工程＞

硬化性組成物を疎水性モールドに充填して重合反応を行なうと、硬化物を得ることができる。

重合反応は、硬化性組成物に活性エネルギー線を照射するか、硬化性組成物を加熱することで、進行させることができる。

[0097] 活性エネルギー線を照射して重合反応を進行させる場合、活性エネルギー線としては、紫外線、電子線等が挙げられる。

紫外線源としては、例えば高圧水銀灯が挙げられる。紫外線エネルギー量は、０．１～１０Ｊ／ｃｍ^{2}程度であることが好ましい。

[0098] 加熱によって重合反応を進行させる場合、温度及び加熱時間は特に限定されないが、６０～１４０℃の温度で、０．１～２４時間とすることが好まし

い。

[0099] 重合反応は大気中で行なってもよいが、モノマーの重合率を向上させる目的で窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行なってもよい。

[0100] 重合反応後、疎水性モールドを変形させることにより、硬化物を乾燥状態で取り出すことができる。

また、硬化物を疎水性モールドと共に、溶媒（例えば、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、これらの混合物やこれらの溶液）中に浸漬し、硬化物を膨潤させて、疎水性モールドから脱離させてもよい。

これらの中では、溶媒を使用せず、硬化物を乾燥状態で取り出すことが好ましい。

[0101] ＜工程（３）＞

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法における工程（３）は、上記硬化物を洗浄する工程である。

得られた硬化物は、界面活性剤（Ｃ）、未反応のモノマー成分（未反応物）、各成分の残渣、副生成物等との混合物となる場合がある。そのため、溶媒和した後に、新たな溶媒で繰り返し置換する等の操作で洗浄する。

洗浄に用いる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、これらの混合物やこれらの溶液が挙げられる。

[0102] 工程（３）の洗浄操作は、特に限定されるものではない。

一例として、後述する、９０℃の水で５回洗浄する操作を、工程（３）の洗浄操作として、ここで実施してもよい。

別の一例として、２－プロパノールとリン酸緩衝液を体積比で等量混合させた溶媒を６０℃に加温して、硬化物を１０分間以上浸漬した後、硬化物を６０℃のリン酸緩衝液に移し替えて１０分間以上浸漬する方法も挙げられる。

[0103] 硬化物を水和し、ハイドロゲル状とすることで、シリコーンハイドロゲル

が得られる。

水和は、１０～９０℃の温度で、硬化物を水又は生理食塩水に１０分間以上浸漬して実施することが好ましい。

水和後の硬化物、即ち、シリコーンハイドロゲルは、高温高圧下で滅菌してもよい。例えば、オートクレーブにて、１２１℃、２気圧の条件下で２０分間処理をするとよい。

[0104] ＜シリコーンハイドロゲル＞

本発明のシリコーンハイドロゲルは、本発明の硬化性組成物の硬化物であり、上記工程（１）～（３）を含む本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法で得られたゲルである。

本発明のシリコーンハイドロゲルは、９０℃の水で５回洗浄した後の接触角が９０°以下であることが好ましく、８０°以下がより好ましく、７０°以下がさらに好ましい。

[0105] ９０℃の水で洗浄する操作は、特に限定されるものではないが、例えば、９０℃の水の入った水槽にシリコーンハイドロゲルを投入し、任意の時間浸漬させた後、取り出せばよい。

水槽に入った９０℃の水を交換して、上記の操作をさらに４回実施する。

このようにすることで、シリコーンハイドロゲル中に含まれる界面活性剤（Ｃ）等を、外部に排出させることができる。

[0106] ９０℃の水で５回洗浄した後の、シリコーンハイドロゲルの接触角は９０°以下である。ここで、シリコーンハイドロゲルの接触角とは、シリコーンハイドロゲルと水滴との接触角の意味である。

シリコーンハイドロゲルの接触角は低いほど好ましく、下限は０°以上であることが好ましい。

[0107] シリコーンハイドロゲルの全光線透過率は９０％以上が好ましく、９２％以上がより好ましく、９３％以上がさらに好ましい。

全光線透過率は高いほど好ましく、上限は１００％以下であればよい。

[0108] 本発明のシリコーンハイドロゲルは、ＪＩＳ　Ｋ７１３６：２０００「プ

ラスチック－透明材料のヘーズの求め方」に準拠して測定されたヘーズは０．１以上７以下が好ましく、０．１以上６以下がより好ましく、０．１以上５以下がさらに好ましい。ヘーズが上記下限値以上であれば、ハンドリング性に優れ、ヘーズが上記上限値以下であれば、透明性に優れる。

[0109] 本発明のシリコーンハイドロゲルの水の含有量は、シリコーンハイドロゲルの総質量に対して、１０～８０質量％が好ましく、２０～７５質量％がより好ましく、３０～７０質量％がさらに好ましい。

[0110] ＜作用機序＞

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）及び界面活性剤（Ｃ）を含む、本発明の硬化性組成物を用いることにより、界面活性剤（Ｃ）が疎水性モールドの表面（内壁面）を疑似的に親水化して、親水性モノマー（Ｂ）をシリコーンハイドロゲルの表面に偏在させることで、洗浄工程で界面活性剤（Ｃ）を排出させた後も、表面親水性の高いシリコーンハイドロゲルを製造することができる。

[0111] このことは、シリコーンハイドロゲルの実際の使用場面での、摩擦や洗浄による表面親水性の低下を引き起こさないことを意味する。

以上の主旨から、本発明のシリコーンハイドロゲルは、従来技術にあるようなプラズマ処理等の親水化のための表面処理を施さないことを特徴とする。

[0112] ＜コンタクトレンズ＞

本発明のシリコーンハイドロゲルは、優れた表面親水性及び透明性を有している。

そのため、本発明のシリコーンハイドロゲルは、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜等の眼用デバイスとして、特に有用である。

[0113] 図１は本発明のシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの一例を示す斜視図である。図２は本発明のシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの一例を示す断面図である。図２中、１０１は凸部であり、１

０２は凹部であり、１０３は周縁部である。

[0114] コンタクトレンズとして用いる場合、シリコーンハイドロゲルの膜厚は０．０１～４ｍｍが好ましく、０．０１～３ｍｍがより好ましく、０．０２～２ｍｍがさらに好ましく、０．０３～１ｍｍが特に好ましい。

実施例

[0115] 次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。但し、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

なお、以下の記載において、「部」及び「％」は、それぞれ「質量部」及び「質量％」を示す。

[0116] ［評価方法］

（１）膜厚

１／１０００ｍｍのダイヤルゲージにて、シリコーンハイドロゲルの面内を不特定に３箇所測定した。その平均値をシリコーンハイドロゲルの膜厚とした。

[0117] （２）接触角

接触角計（協和界面科学株式会社製、「ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ　５００」）を用い、表面の水分を十分拭き取ったシリコーンハイドロゲルに対して純水２μｇを滴下し、１０秒後の接触角を測定した。

測定は室温（２５℃）で行ない、シリコーンハイドロゲルの測定面は硬化時にポリプロピレン製の型に触れていた面を測定した。

[0118] （３）透明性

ヘーズメーター　ＮＤＨ－７０００ＩＩ（日本電色工業社製）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１３６（２０００年）に基づいて、シリコーンハイドロゲルの全光線透過率を測定した。

膜厚０．８ｍｍのシリコーンハイドロゲルサンプルの全光線透過率を測定し、下記のように透明性を評価した。

Ａ：全光線透過率が９３％以上

Ｂ：全光線透過率が９３％未満

[0119] （４）含水率

シリコーンハイドロゲルを２５℃の水中で十分静置して膨潤させた後、取り出して表面の水分を拭き取り、ゲルの質量を測定して湿潤質量とした。湿潤質量を測定したシリコーンハイドロゲルを９０℃で一晩乾燥させ、取り出してすぐに質量を測定して乾燥質量とした。湿潤質量と乾燥質量の差を湿潤質量で除することで含水率を算出した。

[0120] ［界面活性剤］

（Ｃ－１）：ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン三元ブロック共重合体（アデカ社製「プルロニック（登録商標）Ｐ－８５」、ＨＬＢ値は１０（グリフィン法計算値）である。

（Ｃ－２）：ポリオキシエチレンフィトステロール（日光ケミカルズ社製「ニッコール（登録商標）ＢＰＳ－３０」、ＨＬＢ値は１８である。

（Ｃ－３）：ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日光ケミカルズ社製「ニッコール（登録商標）ＨＣＯ－６０」、ＨＬＢ値は１４である。

（Ｃ－４）：ポリオキシエチレンラウリルエーテル－硫酸エステルナトリウム塩（日油社製「ニッサントラックス（登録商標）Ｋ－４０」、ＨＬＢ値は１３（グリフィン法計算値）である。

[0121] ［モノマー混合物］

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）として、化合物（Ａ１）と化合物（Ａ２）を併用した。

化合物（Ａ１）として、シリコーンマクロモノマー（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＦＲ－Ｍ１５」）、化合物（Ａ２）として、シロキサニルアクリレート（Ｂｉｍａｘ社製「ＢＸ－ＳｉＧＭＭＡ」（メチルジ（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリルメタクリレート））を用いた。

[0122] 親水性モノマー（Ｂ）として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、架橋剤（Ｄ）として、エチレングリコールジメタクリレート、重合開始剤（Ｅ）として、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノンを用い、これらを室温で攪拌し、モノマー混合物を得た。

重合開始剤（Ｅ）は、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）の合計１００部に対して、１部を用いた。

[0123] ［実施例１Ａ］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ－１）を用い、前記モノマー混合物に対して表１に記載の配合で添加し、室温で撹拌し、硬化性組成物を得た。

界面活性剤（Ｃ－１）は均一に混和し、無色透明の液体状の硬化性組成物を得た。

[0124]

[表1A]

		実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	実施例5A	実施例6A	比較例1A	比較例2A	比較例3A
モノマー混合物[部]	化合物(A1)	5.8	5.8	5.8	5.8	5.4	9.7	6.0	10.0	6.0
	化合物(A2)	8.7	8.7	8.7	8.7	8.1	19.4	9.0	20.0	9.0
	親水性モノマー(B)	80.6	80.6	80.6	80.6	74.7	66.0	83.0	68.0	82.5
	架橋剤(D)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	2.0	2.0	2.0
界面活性剤[部]	(C1—1)	3.0	–	–	–	–	–	–	–	–
	(C1—2)	–	3.0	–	–	–	–	–	–	–
	(C1—3)	–	–	3.0	–	10	3	–	–	–
	(C1—4)	–	–	–	3.0	–	–	–	–	0.5
接触角[度]		75	75	68	70	65	74	95	92	92
透明性		A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0125] 得られた硬化性組成物を、汎用ポリプロピレン製のモールドに流し込み、透明な離型ＰＥＴフィルムで蓋をし、ＵＶ照射機（ウシオ電機製、ＵＶＣ－５０１　／１０Ｓ４Ａ）を用い、積算照射量が２．７Ｊ／ｃｍ^{2}となるよう複数回照射することで硬化物を得た。

実施例１Ａでは、疎水性モールドとして、汎用ポリプロピレン製のモールドを用いた。

[0126] 次いで、得られた硬化物を疎水性モールドから取り出した。疎水性モールドから取り出す際には溶媒を用いておらず、乾燥状態で取り出した。

取り出した硬化物を水に漬けて十分に膨潤させ、シリコーンハイドロゲルを得た。

[0127] シリコーンハイドロゲル中に含まれる界面活性剤（Ｃ）等を外部に排出させるため、シリコーンハイドロゲルの乾燥重量に対して、少なくとも１０００倍量の蒸留水に９０℃で３０分間浸漬し、洗浄した。

蒸留水を交換し、この洗浄操作を５回実施した。

[0128] 得られたシリコーンハイドロゲルを用いて、膜厚、接触角、透明性を評価した。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１に示す。

[0129] ［実施例２Ａ］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ－２）を用い、表１に記載の配合で添加したこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１に示す。

[0130] ［実施例３Ａ］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ－３）を用い、表１に記載の配合で添加したこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１Ａに示す。

[0131] ［実施例４Ａ］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ－４）を用い、表１Ａに記載の配合で添加したこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１Ａに示す。

[0132] ［実施例５Ａ］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ－３）を用い、表１Ａに記載の配合で添加したこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１に示す。

[0133] ［実施例６Ａ］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ－３）を用い、表１Ａに記載のように、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が多いモノマー混合物を調製したこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１Ａに示す。

[0134] ［比較例１Ａ］

界面活性剤（Ｃ）を用いなかったこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１Ａに示す。

[0135] ［比較例２Ａ］

界面活性剤（Ｃ）を用いず、表１Ａに記載のように、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が多いモノマー混合物を調製したこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１Ａに示す。

[0136] ［比較例３Ａ］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ－４）を用い、表１Ａに記載の配合で添加したこと以外は、実施例１Ａと同様にして、シリコーンハイドロ

ゲルを得た。

膜厚は０．８ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１にＡ示す。

[0137] 表１Ａに示す通り、実施例１Ａ～６Ａのシリコーンハイドロゲルは、９０℃の水で５回洗浄した後の接触角が９０°以下であり、水で十分に洗浄した後であっても、表面親水性が高く維持されることが確認された。実施例１Ａ～６Ａのシリコーンハイドロゲルは全光線透過率が高く、透明性も良好であった。

これに対して、比較例１Ａ～３Ａのシリコーンハイドロゲルは、透明性は良好であるものの、水で十分に洗浄した後の表面親水性が不足していることが確認された。

[0138] ［モノマー］

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）として、シロキサニルアクリレート（ＳＩＧＭＡ、Ｂｉｍａｘ社製「ＢＸ－ＳｉＧＭＭＡ」）メタクリル酸３－［トリス（トリメチルシリルオキシ）シリル］プロピル（ＴＲＩＳ、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＳＩＭ６４８７．６」）、α－ブチル－ω－（３－メタクリロキシプロピル）ポリジメチルシロキサン（サイラプレーン（登録商標）ＦＭ－０７１１、ＪＮＣ社製）を用いた。

[0139] 親水性モノマー（Ｂ）として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ、東京化成工業社製）、ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ、東京化成工業社製）、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン（ＮＶＰ、東京化成工業社製）を用いた。

[0140] その他のモノマーとして、アクリル酸２－メトキシエチル（２－ＭＴＡ、東京化成工業社製）を用いた。

[0141] ［界面活性剤］

界面活性剤（Ｃ）として、ショ糖パルミチン酸エステル（リョートー（登録商標）シュガーエステル、Ｐ－１５７０、三菱ケミカル社製、ＨＬＢ値１５）、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（日油社製「ノニオン（登録商

標）Ｅ－２１５」、ＨＬＢ値１４．４）、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日光ケミカルズ社製「ＮＩＫＫＯＬ（登録商標）ＨＣＯ－６０」）を用いた。

[0142] 架橋剤（Ｄ）として、エチレングリコールジメタクリラート（ＥＤＭＡ、東京化成工業社製）、重合開始剤（Ｅ）として、２，２´－アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ、東京化成工業社製）を用い、これらを室温で攪拌し、モノマー混合物を得た。

重合開始剤（Ｅ）は、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）の合計１００部に対して、１部を用いた。

[0143] ［比較例４Ａ］

前記モノマー混合物の成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）を合計１００部となるよう表２Ａに記載の配合で添加し、重合開始剤（Ｅ）を１部、部数添加して室温で攪拌し、硬化性組成物を得た。

[0144] ［比較例５Ａ～７Ａ、比較例９Ａ～１０Ａ、参考例１Ａ］

前記モノマー混合物の成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）を合計１００部となるよう表２Ａまたは３Ａに記載の配合で添加し、重合開始剤（Ｅ）を１部、部数添加して室温で攪拌し、硬化性組成物を得た。

[0145] ［実施例７Ａ］

前記モノマー混合物の成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）を合計１００部となるよう表２Ａに記載の配合で添加し、重合開始剤（Ｅ）を１部、部数添加して室温で攪拌し、硬化性組成物を得た。

[0146] ［実施例８Ａ～１７Ａ］

前記モノマー混合物の成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）を合計１００部となるよう表２に記載の配合で添加し、重合開始剤（Ｅ）を１部、部数添加して室温で攪拌し、硬化性組成物を得た。

[0147]

[表2A]

	実施例7A	実施例8A	実施例9A	実施例10A	実施例11A	実施例12A	比較例4A	比較例5A	比較例6A	比較例7A	比較例8A	参考例1A
HEMA	38	37	38	39	37		40	40				50
NVP	36	35	25	25	24	18	38	26	20	39	37	48
DMA												
2-MTA						54			58	39	37	
TRIS	19	19				18	20		20	20	19	
SIGMA			27	27	26			28				
FM-0711			4	4	4			4				
P-1570	5	5	5		5	5						
E-215		3		3	3	3						
HCO-60											5	
EDMA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
AIBN	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ヘーズ	2.9	1.4	1.7	3.0	2.6	3.7	11.3	7.9	3.1	2.4	3.8	1.7
透明性	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A
含水率[%]	43	43	34	33	36	49	43	35	47	47	47	57
接触角[°]	63.2	40.8	62.3	76.3	56.8	79.6	95.7	84.2	99.5	96.0	91.3	43.2

[0148] 得られた硬化性組成物を、汎用ポリプロピレン製のモールドに流し込み、９０℃のオーブンで４時間熱硬化させることで硬化物を得た。

[0149] 次いで、得られた硬化物を疎水性モールドから取り出した。疎水性モールドから取り出す際には溶媒を用いておらず、乾燥状態で取り出した。

洗浄溶媒として、イソプロピルアルコールとリン酸緩衝液を体積比１対１で混合した。

シリコーンハイドロゲル中に含まれる未重合のモノマーおよび、界面活性剤（Ｃ）等を外部に排出させるため、取り出した硬化物を上記洗浄溶媒に漬けて十分に膨潤させ、６０℃で1時間浸漬した。さらに、硬化物を洗浄溶媒から取り出し、新たにリン酸緩衝液に６０℃で1時間浸漬した。最後に硬化物を洗浄溶媒から取り出し、新たなリン酸緩衝液に浸漬してシリコーンハイドロゲルを得た。

[0150] 得られたシリコーンハイドロゲルを用いて、膜厚、含水率、接触角、透明性を評価した。

膜厚は０．２ｍｍであった。接触角、含水率及び透明性の評価結果を表２Ａに示す。

[0151] [表3A]

	実施例13A	実施例14A	実施例15A	実施例16A	実施例17A	比較例9A	比較例10A
HEMA							
NVP							
DMA	55	56	54	55	54	58	58
2-MTA							
TRIS	38	39	37			40	
SIGMA				34	33		36
FM-0711				4	4		4
P-1570	5		5	5	5		
E-215		3	3		3		
EDMA	2	2	2	2	2	2	2
AIBN	1	1	1	1	1	1	1
ヘーズ	2.9	1.4	1.7	3.0	2.6	3.7	11.3
透明性	A	A	A	A	A	A	B
含水率[%]	43	43	34	33	36	49	43
接触角[°]	63.2	40.8	62.3	76.3	56.8	79.6	95.7

[0152] 表２Ａに示す通り、実施例７Ａ～１１Ａのシリコーンハイドロゲルは、洗浄後の接触角が８０度以下と良好であり、十分に洗浄した後であっても、表面親水性が高く維持されることが確認された。

これに対して、比較例４Ａ～８Ａのシリコーンハイドロゲルは、洗浄後の表面親水性が不足していることが確認された。

[0153] 参考例１Ａのゲルは透明で表面親水性が高いにもかかわらず、比較例４Ａおよび５Ａは、透明性と表面親水性に劣り、シリコーンモノマーを配合することがゲルの透明性と表面親水性を低下させることが確認されている。しかしながら、実施例７Ａおよび８Ａは、比較例４Ａと同じモノマー組成であり、ゲルの含水率が同程度であるにもかかわらず、その透明性と表面親水性が改善された。また同様に、実施例９Ａ～１１Ａは、比較例５Ａと同じモノマー組成であり、ゲルの含水率が同程度であるにもかかわらず、その透明性と表面親水性が改善された。比較例８Ａは比較例７Ａと同じモノマー組成であり、親水性が改善されたが十分でない。ＮＶＰが親水モノマー（Ｂ）として一定の効果はあるものの効果が劣ることが示されている。その場合でも、実施例１２Ａに示すように、２種の界面活性剤を用いることで親水性の改善効果を増強できることがわかるが、実施例８Ａと比較するとその効果は劣っていた。これらの結果から、透明性と表面親水性の向上において界面活性剤を配合することの有用性を確認できた。

[0154] 表３Ａに示す通り、実施例１３Ａ～１７Ａのシリコーンハイドロゲルは、洗浄後の接触角が７８度以下と良好であり、十分に洗浄した後であっても、表面親水性が高く維持されることが確認された。

これに対して、比較例９Ａ～１０Ａのシリコーンハイドロゲルは、洗浄後の表面親水性が不足していることが確認された。

[0155] 実施例１３Ａ～１５Ａは、比較例９Ａと同じモノマー組成であり、ゲルの含水率が同程度であるにもかかわらず、その表面親水性が改善された。また同様に、実施例１６Ａおよび１７Ａは、比較例１０Ａと同じモノマー組成であり、ゲルの含水率が同程度であるにもかかわらず、その表面親水性が改善

された。これらの結果から、表面親水性の向上において界面活性剤を配合することの有用性を確認できた。

[0156] ［評価方法］

上記（１）～（３）の方法と同様に測定を行い評価した。

[0157] ［界面活性剤］

（Ｃ１－１）：ポリオキシエチレンオレイルエーテル（日油社製「ノニオン（登録商標）Ｅ－２３０」、ＨＬＢ値１６．６）

（Ｃ２－１）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｌ－１６９５」、ＨＬＢ値１６、ラウリン酸）

（Ｃ２－２）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｍ－１６９５」、ＨＬＢ値１６、ミリスチン酸）

（Ｃ２－３）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｐ－１６７０」、ＨＬＢ値１６、パルミチン酸）

（Ｃ２－４）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｐ－１５７０」、ＨＬＢ値１５、パルミチン酸）

（Ｃ２－５）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｓ－１６７０」、ＨＬＢ値１６、ステアリン酸）

（Ｃ２－６）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｓ－５７０」、ＨＬＢ値５、ステアリン酸）

[0158] ［モノマー混合物］

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）として、化合物（Ａ１）と化合物（Ａ２）を併用した。

化合物（Ａ１）として、シリコーンマクロモノマー（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＦＲ－Ｍ１５」）、化合物（Ａ２）として、シロキサニルアクリレート（Ｂｉｍａｘ社製「ＢＸ－ＳｉＧＭＭＡ」（メチルジ（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリルメタクリレート））を用いた。

[0159] 親水性モノマー（Ｂ）として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、架橋剤（Ｄ）として、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ２００）ジメタクリレート

、重合開始剤（Ｅ）として、Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３を用い、これらを室温で攪拌し、モノマー混合物を得た。

重合開始剤（Ｅ）は、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）の合計１００部に対して、１部を用いた。

[0160] ［実施例１Ｂ］

２種以上の界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ１）と（Ｃ２－１）を用い、前記モノマー混合物の成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）の合計１００部に対して、表１Ｂに記載の配合で添加し、室温で攪拌し、硬化性組成物を得た。

界面活性剤（Ｃ１）と（Ｃ２－１）は均一に混和し、無色透明の液体状の硬化性組成物を得た。

[0161]

[表1B]

		実施例1B	実施例2B	実施例3B	実施例4B	実施例5B	実施例6B	実施例7B	実施例8B	実施例9B	実施例10B	比較例1B
モノマー混合物[部]	化合物(A1)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	化合物(A2)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	親水性モノマー(B)	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83
	架橋剤(D)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
界面活性剤[部]	(C1—1)	3	3	3	3	3	3		3			
	(C2—1)	5										
	(C2—2)		5									
	(C2—3)			5				4				
	(C2—4)				5			4				
	(C2—5)					5				5	8	
	(C2—6)						5					
接触角[度]		33	44	39	38	53	47	62	70	69	67	72
透明性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0162] 得られた硬化性組成物を、汎用ポリプロピレン製のモールドを用いて、U

Ｖ照射機（ウシオ電機製、ＵＶＣ－５０１　／１０Ｓ４Ａ）を用い、積算照射量が２．７Ｊ／ｃｍ^{2}となるよう複数回照射することで硬化物を得た。

[0163] 次いで、得られた硬化物を疎水性モールドから取り出した。疎水性モールドから取り出す際には溶媒を用いておらず、乾燥状態で取り出した。

取り出した硬化物を水に漬けて十分に膨潤させ、シリコーンハイドロゲルを得た。

[0164] シリコーンハイドロゲル中に含まれる２種以上の界面活性剤（Ｃ）等を外部に排出させるため、シリコーンハイドロゲルの乾燥重量に対して、少なくとも１０００倍量の蒸留水に９０℃で３０分間浸漬し、洗浄した。

蒸留水を交換し、この洗浄操作を５回実施した。

[0165] 得られたシリコーンハイドロゲルを用いて、膜厚、接触角、透明性を評価した。

膜厚は０．６ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１Ｂに示す。

[0166] ［実施例２Ｂ～１０Ｂ、比較例１Ｂ］

２種以上の界面活性剤（Ｃ）として、表１に記載の界面活性剤の種類及び量としたこと以外は、実施例１Ｂと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．６ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１Ｂに示す。

[0167] ［実施例１１Ｂ］

表２に記載のように、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が多いモノマー混合物を調製したこと以外は、実施例１Ｂと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．６ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表２Ｂに示す。

[0168]

[表2B]

		実施例11B	実施例12B	実施例13B	実施例14B	実施例15B	実施例16B	比較例2B
モノマー混合物[部]	化合物(A1)	10	10	10	10	10	10	10
	化合物(A2)	20	20	20	20	20	20	20
	親水性モノマー(B)	68	68	68	68	68	68	68
	架橋剤(D)	2	2	2	2	2	2	2
界面活性剤[部]	(C1—1)	3	3	3	3	3		1
	(C2—1)	5						
	(C2—2)		5					
	(C2—3)			5				
	(C2—5)				5		5	
接触角[度]		57	71	70	73	78	89	90
透明性		A	A	A	A	A	A	A

[0169] [実施例１２Ｂ～１６Ｂ、比較例２Ｂ]

２種以上の界面活性剤（Ｃ）として、表２Ｂに記載の界面活性剤の種類及び量としたこと以外は、実施例１１Ｂと同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。

膜厚は０．６ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表２Ｂに示す。

[0170] 表１に示す通り、実施例１Ｂ～７Ｂのシリコーンハイドロゲルは、９０℃

の水で５回洗浄した後の接触角が良好な接触角の基準である６５度以下を満たしており、水で十分に洗浄した後であっても、表面親水性が高く維持されることが確認された。特に、実施例１Ｂ～６Ｂにおいて、９０℃の水で５回洗浄した後の接触角が良好な接触角の基準である５５度以下であり、糖系界面活性剤と糖系界面活性剤以外の組み合わせを用いることにより、水で十分に洗浄した後であっても、表面親水性が高く維持されることが確認された。実施例１Ｂ～７Ｂのシリコーンハイドロゲルは全光線透過率が高く、透明性も良好であった。

これに対して、実施例８Ｂ～１０Ｂ、比較例１Ｂのシリコーンハイドロゲルは、透明性は良好であるものの、水で十分に洗浄した後の表面親水性が不足していることが確認され、２種以上の界面活性剤（Ｃ）を用いることの有用性を確認できた。

[0171] 表２に示す通り、実施例１１Ｂ～１４Ｂのシリコーンハイドロゲルは、９０℃の水で５回洗浄した後の接触角が７５度以下を満たしており、水で十分に洗浄した後であっても、表面親水性が高く維持されることが確認された。特に実施例１１Ｂでは高いシリコーン含有率でも、良好な接触角の基準である６５度以下を満たしており、糖脂肪酸エステルの炭、素鎖は短いほど効果を発揮することが確認された。また、実施例１１Ｂ～１４Ｂのシリコーンハイドロゲルは全光線透過率が高く、透明性も良好であった。

これに対して、実施例１５Ｂ～１６Ｂ、比較例２Ｂのシリコーンハイドロゲルは、透明性は良好であるものの、水で十分に洗浄した後の表面親水性が不足していることが確認され、シリコーン含有率が高い場合でも、濡れ性向上において２種以上の界面活性剤（Ｃ）を用いることの有用性を確認できた。

産業上の利用可能性

[0172] 本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法によれば、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、プラズマ処理等の表面処理をせずに、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイ

ドロゲルが得られる。

本発明のコンタクトレンズの製造方法によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するコンタクトレンズが得られる。

本発明の硬化性組成物によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルが得られる。

本発明のシリコーンハイドロゲルによれば、優れた表面親水性及び透明性を有しているため、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜等の眼用デバイスとして、特に有用である。

[0173] 本発明の硬化性組成物によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルを提供することができる。

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法によれば、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、プラズマ処理等の表面処理をせずに、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するシリコーンハイドロゲルが得られる。

本発明のコンタクトレンズの製造方法によれば、長期間安定な優れた表面親水性及び透明性を有するコンタクトレンズが得られる。

符号の説明

[0174] １００　コンタクトレンズ

１０１　凸部

１０２　凹部

１０３　周縁部

請求の範囲

[請求項1] 下記工程（１）～（３）を含む、シリコーンハイドロゲルの製造方法；

工程（１）：シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）及び界面活性剤（Ｃ）を含む硬化性組成物を調製する工程、

工程（２）：前記硬化性組成物を疎水性モールドで成形して、硬化物を得る工程、

工程（３）：前記硬化物を洗浄する工程。

[請求項2] 前記シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項3] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造及びポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項4] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造（窒素元素を環構造の一部とする環構造を有するものを除く）及びポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項5] 前記界面活性剤（Ｃ）のＨＬＢ値が３～１９である、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項6] 前記界面活性剤（Ｃ）が、非重合性の界面活性剤である、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項7] 前記界面活性剤（Ｃ）が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性

剤または、糖系界面活性剤である、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項8] 前記硬化性組成物中の水の含水率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、０質量％以上１０質量％以下である、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項9] 前記硬化性組成物中の界面活性剤（Ｃ）の含有率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、１質量％以上である、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項10] 前記疎水性モールドがポリオレフィン製のモールドである、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項11] 前記シリコーンハイドロゲルに対して、プラズマ処理をしないことを特徴とする、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法を用いた、コンタクトレンズの製造方法。

[請求項13] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）と、親水性モノマー（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）と、を含む、硬化性組成物。

[請求項14] 前記シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項15] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造及びポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なくとも１種である、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項16] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、ピロリドン基、アミド構造（窒素元素を環構造の一部とする環構造を有するものを除く）及びポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーから選ばれる少なく

とも１種である、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項17] 前記界面活性剤（Ｃ）のＨＬＢ値が３～１９である、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項18] 前記界面活性剤（Ｃ）が、非重合性の界面活性剤である、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項19] 前記界面活性剤（Ｃ）が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤または、糖系界面活性剤である、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項20] 前記硬化性組成物中の水の含水率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、０質量％以上１０質量％以下である、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項21] 前記硬化性組成物中の界面活性剤（Ｃ）の含有率が、前記硬化性組成物の総質量に対し、１質量％以上である、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項22] 前記界面活性剤（Ｃ）として２種以上の界面活性剤を含む、請求項１３に記載の硬化性組成物。

[請求項23] 前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）であり、もう一方が、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤である、請求項２２に記載の硬化性組成物。

[請求項24] 前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤である、請求項２３に記載の硬化性組成物。

[請求項25] 前記ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤がポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキレンエーテルのいずれかである、請求項２４に記載の硬化性組成物。

[請求項26] 請求項１３～２５のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化物である、シリコーンハイドロゲル。

[請求項27] ＪＩＳ　Ｋ７１３６：２０００に準拠して測定されたヘーズが０．１以上７以下である、請求項２６に記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項28] 請求項１３～２５のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化させたシリコーンハイドロゲルのＪＩＳ　Ｋ７１３６：２０００に準拠して測定されたヘーズが０．１以上７以下である、硬化性組成物。

[請求項29] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、２種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む、硬化性組成物。

[請求項30] 前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）である、請求項２９に記載の硬化性組成物。

[請求項31] 前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）のＨＬＢ値が５以上である、請求項３０に記載の硬化性組成物。

[請求項32] 前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）が二糖系脂肪酸エステルである、請求項３０に記載の硬化性組成物。

[請求項33] 前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）であり、もう一方が、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤である、請求項２９に記載の硬化性組成物。

[請求項34] 前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤である、請求項３３に記載の硬化性組成物。

[請求項35] 前記ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤がポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキレンエーテルのいずれかである、請求項３４に記載の硬化性組成物。

[請求項36] シリコーンハイドロゲル用である、請求項２９に記載の硬化性組成物。

[請求項37] 前記シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が、分子内にシロキサニル基を有するモノマーである、請求項２９に記載の硬化性組成物。

[請求項38] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、イオン性基、アミド構造、ポリアルキレンオキシド基から選ばれる１種以上を有するモノマーである、請求項２９に記載の硬化性組成物。

[請求項39] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、アミド構造を有するモノマー（Ｂ１）である、請求項２９～３８のいずれか一項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項40] 下記工程（１）～（３）を含むシリコーンハイドロゲルの製造方法；

工程（１）：シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、２種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む、硬化性組成物を調製する工程、

工程（２）：前記硬化性組成物を疎水性モールドで成形して、硬化物を得る工程、

工程（３）：前記硬化物を洗浄する工程。

[請求項41] 前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）である、請求項４０に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項42] 前記２種以上の界面活性剤（Ｃ）の内、少なくとも１種が糖脂肪酸エステル（Ｃ２）であり、もう一方が、糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤である、請求項４０に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項43] 前記糖脂肪酸エステル（Ｃ２）以外の界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤である、請求項４２に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項44] 前記ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤がポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキレンエーテ

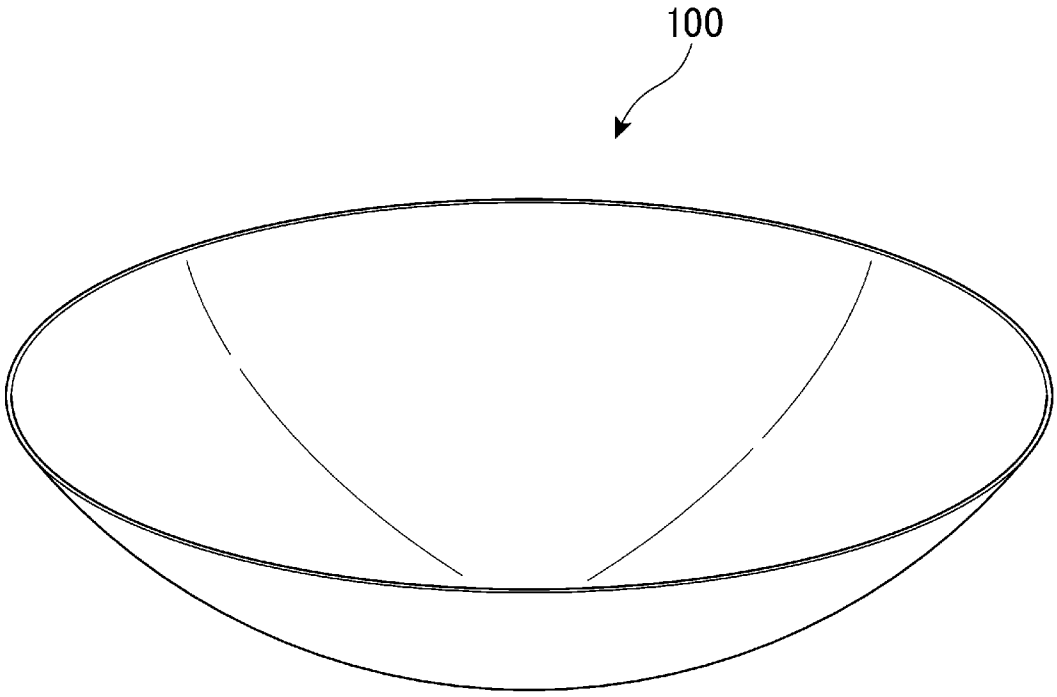
ルのいずれかである、請求項４３に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項45] 前記疎水性モールドがポリオレフィン製のモールドである、請求項４０に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

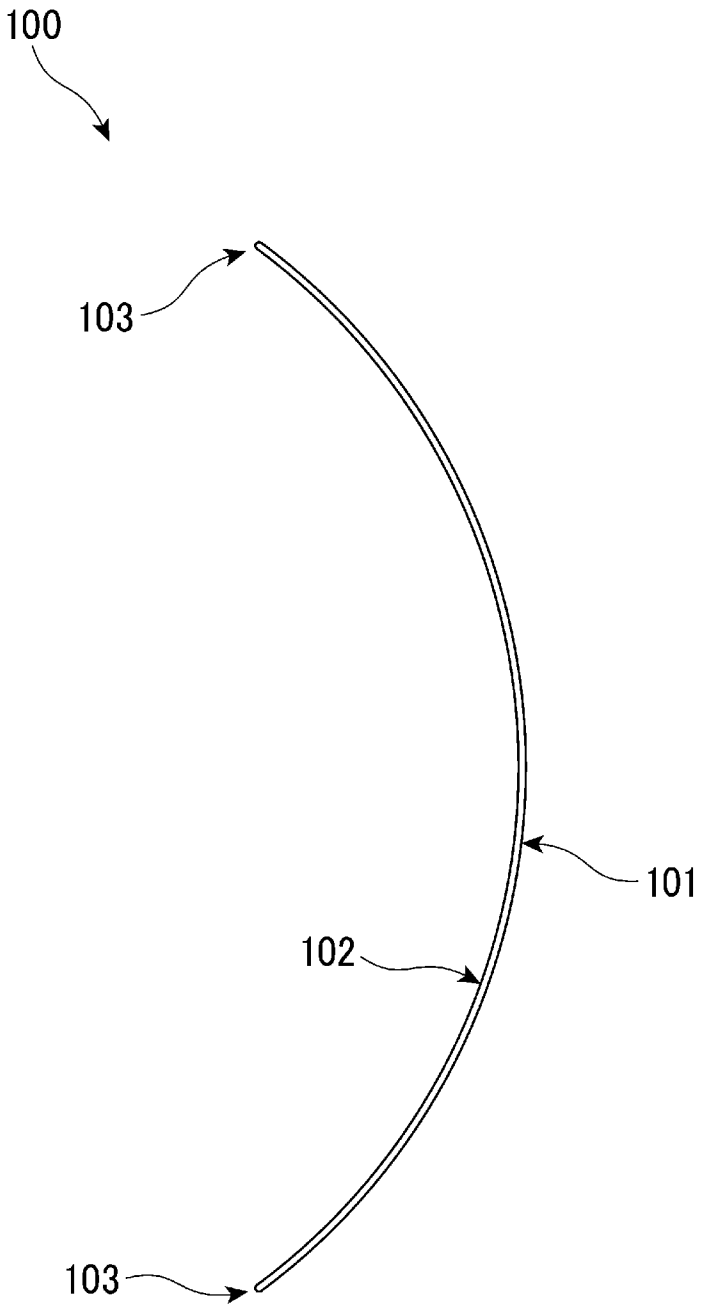
[請求項46] 前記シリコーンハイドロゲルに対して、プラズマ処理をしないことを特徴とする、請求項４０記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

[請求項47] 請求項４０～４６のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法を用いた、コンタクトレンズの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 230/08(2006.01)i; ***C08F 2/44***(2006.01)i; ***C08F 220/10***(2006.01)i; ***C08F 220/26***(2006.01)i; ***C08F 220/56***(2006.01)i; ***C08F 283/06***(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***C08K 5/10***(2006.01)i; ***C08L 33/04***(2006.01)i; ***C08L 33/26***(2006.01)i; ***C08L 43/04***(2006.01)i; ***C08L 71/02***(2006.01)i; ***G02B 1/04***(2006.01)i; ***G02C 7/04***(2006.01)i

FI: C08F230/08; C08F2/44 C; C08F220/10; C08F220/26; C08F220/56; C08F283/06; C08F290/06; C08K5/10; C08L33/04; C08L33/26; C08L43/04; C08L71/02; G02B1/04; G02C7/04

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)

C08F230/08; C08F2/44; C08F220/10; C08F220/26; C08F220/56; C08F283/06; C08F290/06; C08K5/10; C08L33/04; C08L33/26; C08L43/04; C08L71/02; G02B1/04; G02C7/04

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-219512 A (MENICON CO., LTD.) 04 November 2011 (2011-11-04) claims, examples	1-47
X	JP 2011-219513 A (MENICON CO., LTD.) 04 November 2011 (2011-11-04) claims, examples	1-47
X	JP 2008-525847 A (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 17 July 2008 (2008-07-17) claims, examples	1-5, 7-11, 12-21, 26-28
X	JP 2004-10732 A (KYOEISHA CHEM. CO., LTD.) 15 January 2004 (2004-01-15) claims, examples	13-19, 21-22, 29, 37-39
X	JP 2010-6870 A (FUJIFILM CORPORATION) 14 January 2010 (2010-01-14) claims, examples	13-22, 29, 37-39

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 March 2024	**19 March 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046098

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-12 and 40-47

Document 1 (claims, example 18) specifically discloses that a curable composition comprising a silicone-based macromonomer having acryloyl groups at both ends, N-vinyl pyrrolidone, and HCO-60 (a polyoxyalkylene-based surfactant) was injected into a mold made of polypropylene, and after curing, the polymer material was rinsed in distilled water to obtain a contact lens.

It is also described in document 2 (claims, examples 21, 22).

Document 3 (claims, examples 4 and 12) specifically discloses that a curable composition containing polymerizable fluoronic or tetronic (surfactant), M2D25 (silicone-based macromonomer with acryloyl groups) and N-vinyl pyrrolidone is polymerized in a mold of polypropylene to produce a contact lens.

Thus, the invention in claims 1 and 2 lacks novelty and thus does not have a special technical feature.

Therefore, the invention in claims 1 and 2 is classified as invention 1. Also, claims 3-12 and 40-47 are inventively related to claim 1, and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 13-39

The invention in claims 13-39 shares, with an invention in claim 1, the common technical feature of a curable composition comprising a silicone-based (meth)acrylate, a hydrophilic monomer (B), and a surfactant (C), but this feature is describe in documents 1-3, and is thus not a special technical feature.

Furthermore, claims 13-39 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Thus, the invention in claims 13-39 is classified as invention 2.

1. ☑ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☑ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/046098

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-219512 A	04 November 2011	(Family: none)	
JP 2011-219513 A	04 November 2011	US 2011/0313077 A1 claims, examples EP 2410371 A1	
JP 2008-525847 A	17 July 2008	US 2006/0134169 A1 claims, examples EP 1828813 A1 CN 101088029 A	
JP 2004-10732 A	15 January 2004	(Family: none)	
JP 2010-6870 A	14 January 2010	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/046098

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 230/08(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; C08F 220/26(2006.01)i; C08F 220/56(2006.01)i; C08F 283/06(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08K 5/10(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 33/26(2006.01)i; C08L 43/04(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G02C 7/04(2006.01)i

FI: C08F230/08; C08F2/44 C; C08F220/10; C08F220/26; C08F220/56; C08F283/06; C08F290/06; C08K5/10; C08L33/04; C08L33/26; C08L43/04; C08L71/02; G02B1/04; G02C7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F230/08; C08F2/44; C08F220/10; C08F220/26; C08F220/56; C08F283/06; C08F290/06; C08K5/10; C08L33/04; C08L33/26; C08L43/04; C08L71/02; G02B1/04; G02C7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2011-219512 A (株式会社メニコン) 04.11.2011 (2011-11-04) 特許請求の範囲、実施例	1-47
X	JP 2011-219513 A (株式会社メニコン) 04.11.2011 (2011-11-04) 特許請求の範囲、実施例	1-47
X	JP 2008-525847 A (ボシュ・アンド・ロム・インコーポレイテッド) 17.07.2008 (2008-07-17) 特許請求の範囲、実施例	1-5,7-11,12-21,26-28
X	JP 2004-10732 A (共栄社化学株式会社) 15.01.2004 (2004-01-15) 特許請求の範囲、実施例	13-19,21-22,29,37-39

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
05.03.2024	19.03.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
谷合　正光 4J 7879

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2010-6870 A（富士フイルム株式会社）14.01.2010（2010-01-14） 特許請求の範囲、実施例	13-22,29,37-39

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/046098

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、以下の２つに区分される。

（発明１）請求項１－１２、４０－４７

文献１には、両末端にアクリロイル基を有するシリコーン系マクロモノマー、Ｎ－ビニルピロリドン及びＨＣＯ－６０（ポリオキシアルキレン系界面活性剤）を含む硬化性組成物をポリプロピレン製の鋳型に注入し、硬化させた後に、ポリマー材料を蒸留水中ですすぐことで、コンタクトレンズを得たこと等が具体的に開示されている（特許請求の範囲、実施例１８）。

文献２にも同様の記載がある（特許請求の範囲、実施例２１、２２）。

文献３には、重合可能なプルロニック又はテトロニック（界面活性剤）、Ｍ２Ｄ２５（アクリロイル基を有するシリコーン系マクロモノマー）及びＮ－ビニルピロリドンを含有する硬化性組成物をポリプロピレンの鋳型で重合して、コンタクトレンズを製造したこと等が具体的に開示されている（特許請求の範囲、実施例４、１２）。

したがって、本願請求項１、２に係る発明は、新規性を有さず、発明の特別な技術的特徴を有さない。

よって、請求項１、２に係る発明を発明１に区分する。また、請求項３－１２、４０－４７は、請求項１に対して発明の連関を有しているので、発明１に区分する。

（発明２）請求項１３－３９

請求項１３－３９に係る発明は、請求項１に係る発明と、シリコーン系（メタ）アクリレートと、親水性モノマー（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）と、を含む、硬化性組成物に関する発明であるという共通の技術的特徴を有するが、当該事項は文献１－３に記載されているから、特別な技術的特徴ではない。

さらに、請求項１３－３９は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

よって、請求項１３－３９に係る発明を、発明２に区分する。

1. ☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/046098

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-219512 A	04.11.2011	（ファミリーなし）	
JP 2011-219513 A	04.11.2011	US 2011/0313077 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 2410371 A1	
JP 2008-525847 A	17.07.2008	US 2006/0134169 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 1828813 A1 CN 101088029 A	
JP 2004-10732 A	15.01.2004	（ファミリーなし）	
JP 2010-6870 A	14.01.2010	（ファミリーなし）	