(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
2017年11月2日(02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/188375 A1

(51) 国際特許分類:
G02C 7/04 (2006.01)　*C08F 299/02* (2006.01)
C08F 275/00 (2006.01)　*C08G 65/48* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/016719

(22) 国際出願日：　2017年4月27日(27.04.2017)

(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 2016-092131　2016年4月28日(28.04.2016)　JP

(71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目２０番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 島村 佳久 (SHIMAMURA,Yoshihisa); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町３－３ 日油株式会社内 Kanagawa (JP). 松岡 陽介 (MATSUOKA, Yosuke); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町３－３ 日油株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 庄司 隆, 外 (SHOJI, Takashi et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島五丁目６番１３号 御幸ビル３０７号 Osaka (JP).

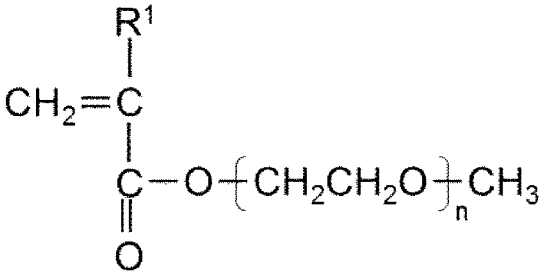
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** SURFACE TREATMENT AGENT FOR CONTACT LENS, AND CONTACT LENS

(54) 発明の名称： コンタクトレンズ用表面処理剤およびコンタクトレンズ



・・・(1)

(57) **Abstract:** Provided is a silicone contact lens that has a surface hydrophilic property and a surface lubricating property. The present invention was achieved by verifying that this silicone contact lens has a surface hydrophilic property and a surface lubricating property, said silicone contact lens having, in a surface thereof, a graft polymer chain that is derived from a contact lens surface treatment agent, said contact lens surface treatment agent including a polyoxyethylene compound expressed by formula (1).

(57) 要約：表面親水性及び表面潤滑性を有するシリコーンコンタクトレンズを提供すること。式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含有するコンタクトレンズの表面処理剤から誘導されたグラフト高分子鎖を表面に有するシリコーンコンタクトレンズは表面親水性及び表面潤滑性を有することを確認して、本発明を完成するに至った。

WO 2017/188375 A1

明　細　書

発明の名称 ：

コンタクトレンズ用表面処理剤およびコンタクトレンズ

技術分野

[0001] 本発明は、コンタクトレンズ用表面処理剤およびコンタクトレンズに関する。

本出願は、参照によりここに援用されるところの日本出願特願2016-092131号優先権を請求する。

背景技術

[0002] コンタクトレンズの種類の1つにシリコーンハイドロゲルコンタクトレンズがある。シリコーンハイドロゲルコンタクトレンズは、従来のコンタクトレンズと比較し、飛躍的に高い酸素透過性を有することから、角膜の酸素不足に起因する感染症、角膜血管新生、角膜内皮細胞障害などの眼疾患の抑制が期待されている。一方、シリコーンは非常に疎水性の強い素材であるため、そのままコンタクトレンズとして用いると涙液破綻やそれに伴う眼球組織との摩擦による角膜障害が生じる問題があった。そこで、シリコーンハイドロゲルレンズを開発している各社は、様々な方法でレンズ表面を改質して眼に適用可能な物性に変換している。

[0003] コンタクトレンズ表面の改質方法として、グラフト重合を用いる方法はこの技術分野では既知である。特許文献１では、ポリシロキサンコンタクトレンズ表面にN, N-ジメチルアクリルアミドをグラフト重合し、酸素透過性を維持したままコンタクトレンズ表面の親水性を向上させる方法が示されている。

[0004] 特許文献２では、ポリシロキサン等の基材表面にメタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウムをグラフト重合し、基材表面の親水性を改善する方法が示されている。

[0005] 特許文献３では、特殊な双性イオン性基含有モノマーをシリコーンハイド

ロゲル基材にグラフト重合させることで、基材表面の親水性および潤滑性を向上させる方法が示されている。

[0006] 特許文献４では、フリーラジカル重合性基を有する重量平均分子量が約３００から５００のポリオキシエチレン化合物を重合して得られる水溶性ポリマーをハイドロゲルレンズのパッケージ保存液へあらかじめ混合し、オートクレーブ処理することでレンズ表面に付着させる方法や、この水溶性ポリマーをあらかじめモノマー混合物中へ溶解させておき、モノマー混合物を重合してレンズを得ることで、表面改質させる方法が示されている。

[0007] しかしながら、（メタ）アクリレート等の重合性基を有するポリオキシエチレン誘導体とシリコーンハイドロゲルコンタクトレンズ基材表面をグラフト重合により化学的に結合させて親水性を高める方法は未だ知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平２－２２８３０９号公報

特許文献2：特表平９－５０６６６５号公報

特許文献3：特開２０１１－８１３９４号公報

特許文献4：特表２００８－５２０６６８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、表面親水性及び表面潤滑性を有するシリコーンコンタクトレンズを提供することである。

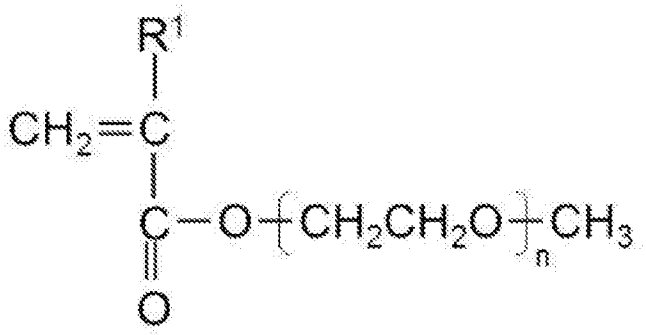
[0010] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、下記式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含有するコンタクトレンズの表面処理剤（以後、「本発明のコンタクトレンズの表面処理剤」と称する場合がある）から誘導されたグラフト高分子鎖を表面に有するシリコーンコンタクトレンズは表面親水性及び表面潤滑性を有することを確認して、本発明を完成するに至

った。

すなわち、本発明は下記の通りである。

[0011] 〔１〕下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含有するコンタクトレンズの表面処理剤。

[化1]

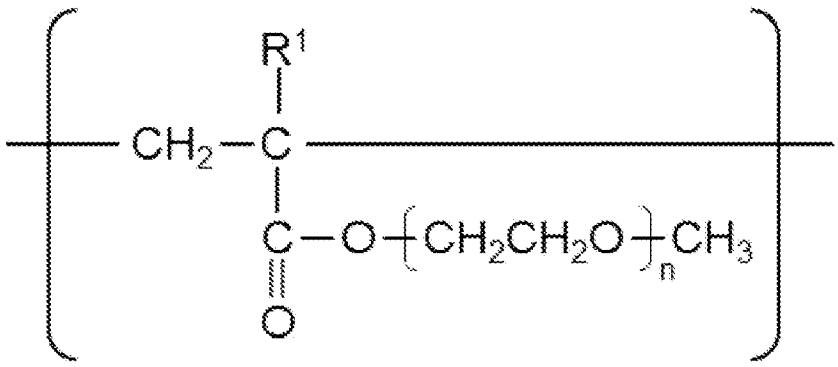


・・・（１）

ｎは２～２２６０であり、Ｒ１は水素またはメチル基を示す。

〔２〕下記の式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有するシリコーンコンタクトレンズ。

[化2]



・・・（１’）

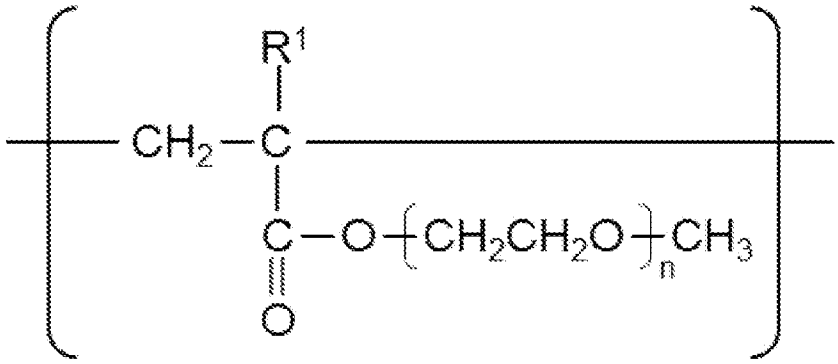
ｎは２～２２６０であり、Ｒ１は水素またはメチル基を示す。

〔３〕前記ｎは５～１５０であり、前記Ｒ１はメチル基である前項１に記載の表面処理剤。

〔４〕前記ｎは５～１５０であり、前記Ｒ１はメチル基である前項２に記載のシリコーンコンタクトレンズ。

〔５〕下記の式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有するシリコーンコンタクトレンズの製造方法。

[化3]

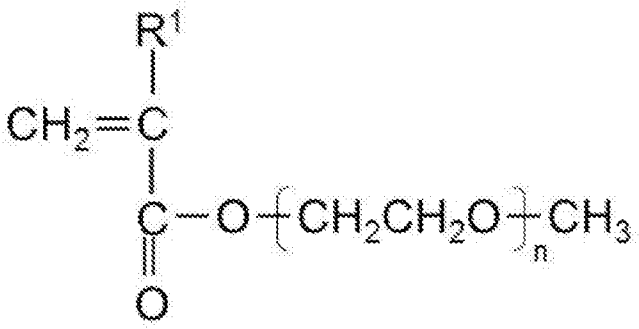


・・・（1'）

nは２～２２６０であり、Ｒ1は水素またはメチル基を示す。

〔６〕下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を使用するコンタクトレンズの表面処理方法。

[化4]

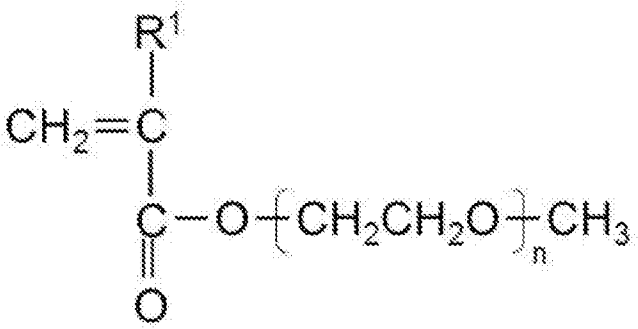


・・・（1）

nは２～２２６０であり、Ｒ1は水素またはメチル基を示す。

〔７〕コンタクトレンズの表面処理用の下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物。

[化5]

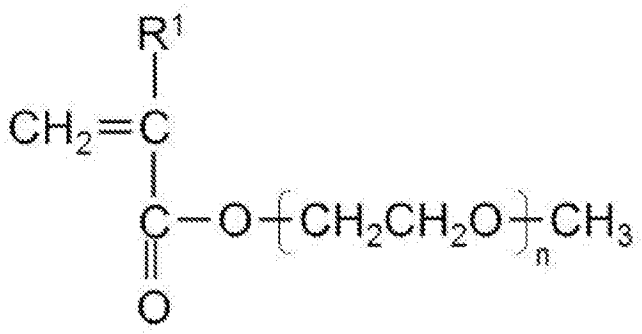


・・・（1）

ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。

〔８〕下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物をコンタクトレンズの表面処理剤の製造としての使用。

[化6]



・・・（１）

ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。

発明の効果

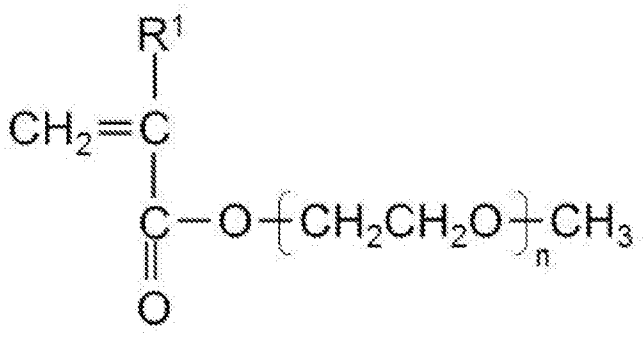
[0012] 本発明のシリコーンコンタクトレンズは、表面親水性及び表面潤滑性を有する。

[0013] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

［本発明のコンタクトレンズの表面処理剤］

本発明のコンタクトレンズの表面処理剤は、下記式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む。下記式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物は、単独又は２種以上であってもよい。

[0014] [化7]



・・・（１）

[0015] 式（１）中、ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。ｎが１以下であると、コンタクトレンズ表面に十分な親水性および潤滑性を

付与できず、ｎが２２６１以上であると、粘度が高くなりコンタクトレンズ表面に均一に表面処理することが難しくなり、コンタクトレンズの機能を阻害してしまう。ｎは、２～２２６０の範囲内であれば特に限定されず、例えば、２０～２２６０であってもよく、あるいは、２～２００、２０～２００、５０～１３０、５～１５０、５～１００、９～８９であってもよく、好ましくは２０～２，０００であり、より好ましくは２０～１，５００であり、最も好ましく２０～１，０００である。

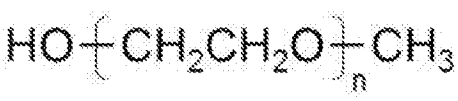
本発明のコンタクトレンズの表面処理剤は、特に限定されないが、例えば上記式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を０．０１ｍｏｌ／Ｌ～１．０ｍｏｌ／Ｌ含有する。

[0016] ［本発明のコンタクトレンズの表面処理剤の合成方法］

本発明のコンタクトレンズの表面処理剤の合成方法は、特に限定されないが、以下の方法を例示することができる。

ポリオキシエチレンモノメチルエーテル｛参照：下記式（２）｝等を公知の方法によりエステル化することにより本発明のコンタクトレンズ表面処理剤に含まれる式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を得ることができる。

[0017] [化8]



・・・(2)

[0018] 具体的には、ポリオキシエチレンモノメチルエーテルを有機溶媒（トルエン等）に溶解し、さらに脱水し、トリエチルアミンとアクリル酸クロライド｛最終的に得られる本発明のコンタクトレンズの表面処理剤に含まれているポリオキシエチレン化合物の式（１）中、Ｒ[1]は水素となる｝又はメタクリル酸クロライド｛最終的に得られる本発明のコンタクトレンズの表面処理剤に含まれているポリオキシエチレン化合物の式（１）中、Ｒ[1]はメチル基となる｝等を添加して、数時間反応させる。

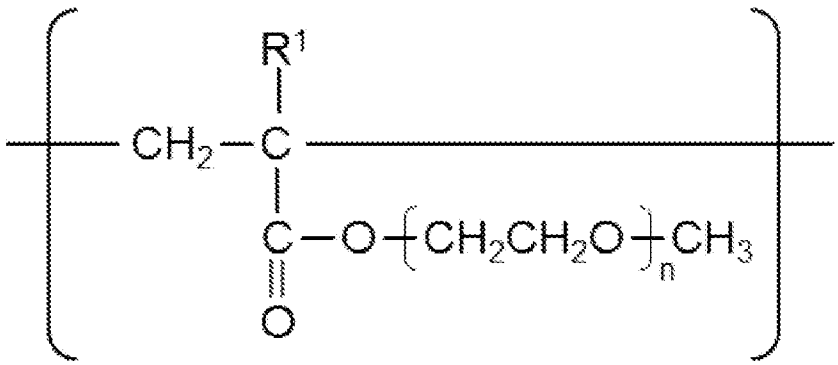
次に、有機溶媒中のトリエチルアミン塩酸塩を除去し、抽出等で不純物を

除去し、脱溶媒等を行う。これにより、本発明のコンタクトレンズの表面処理剤に含まれている式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を得ることができる。

[0019] [本発明のシリコーンコンタクトレンズ]

本発明のシリコーンコンタクトレンズは、下記の式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有する。より詳しくは、本発明のシリコーンコンタクトレンズは、下記の式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖が表面に化学修飾されている。下記式（１’）で表される構成単位は、単独又は２種以上であってもよい。

[0020] [化9]



・・・（1’）

[0021] 式（１’）中、ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。ｎが１以下であると、コンタクトレンズ表面に十分な親水性および潤滑性を付与できず、ｎが２２６１以上であると、粘度が高くなりコンタクトレンズ表面に均一に表面処理することが難しくなり、コンタクトレンズの機能を阻害してしまう。ｎは、２～２２６０の範囲内であれば特に限定されず、例えば、２０～２２６０であってもよく、あるいは、２～２００、２０～２００、５０～１３０、５～１５０、５～１００、９～８９であってもよく、好ましくは２０～２，０００であり、より好ましくは２０～１，５００であり、最も好ましく２０～１，０００である。

[0022] ○表面処理対象がシリコーンハイドロゲルの場合

本発明の式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子を表面に有するシリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材に用いるシリコーン単

量体は、以下を例示することができるが、好ましくは、メタクリロイルオキシエチルコハク酸３－［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］プロピル（参照：ＷＯ２０１０／０８２６５９号）である。

ポリジメチルシロキサン骨格を有する（メタ）アクリレート類としては、α－メチル－ω－メタクリロイルオキシプロピルポリジメチルシロキサン（重量平均分子量１，０００）、α，ω－ジメタクリロイルオキシプロピルポリジメチルシロキサン（重量平均分子量１，０００）等が挙げられ、例えば、ＪＮＣ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから販売されているＦＭ－０７１１やＦＭ－７７１１等を用いることができる。

トリメチルシロキシ基を有する（メタ）アクリレート類としては、３－［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、３－［ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル］プロピル（メタ）アクリレート、３－［（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、［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］メチル（メタ）アクリレート、［ビス（トリメチルシロキシ）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］メチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

トリメチルシロキシ基を有する（メタ）アクリルアミド類としては、３－［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］プロピル（メタ）アクリルアミド、３－［ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル］プロピル（メタ）アクリルアミド、３－［（トリメチルシロキシ）ジメチルシリル］プロピル（メタ）アクリルアミド、［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］メチル（メタ）アクリルアミド、［ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル］メチル（メタ）アクリルアミド、［（トリメチルシロキシ）ジメチルシリル］メチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

トリメチルシロキシ基を有するスチレン類としては、［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］スチレン、［ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル］スチレン、［（トリメチルシロキシ）ジメチルシリル］スチレン等が挙

げられる。

トリメチルシロキシ基を有するカルバミン酸ビニル類としては、Ｎ－［３－［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］プロピル］カルバミン酸ビニル、Ｎ－［３－［ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル］プロピル］カルバミン酸ビニル、Ｎ－［３－［（トリメチルシロキシ）ジメチルシリル］プロピル］カルバミン酸ビニル等が挙げられる。

メタクリロイルオキシエチルコハク酸３－［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］プロピルを用いる場合、重合成分は、シリコーン単量体のみでも良いが、通常、シリコーン単量体と重合可能なその他の単量体を含む。この場合、シリコーン単量体の使用量は、シリコーンコンタクトレンズ基材の単量体組成物１００質量部に対して、通常１０～８０質量部、好ましくは４０～８０質量部である。

[0023] さらに、コンタクトレンズに用いる単量体として一般に用いられるその他の単量体を適宜選択して用いることが出来る。

シリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材に用いるその他の単量体は、コンタクトレンズの含水率をコントロールすることを目的として、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、ビニル安息香酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、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、グリセロール（メタ）アクリレート、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン等の水溶性単量体が好ましく挙げられる。中でも、コンタクトレンズの含水率のコントロール性の観点から、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびＮ－ビニル－２－ピロリドンがより好ましい。これらの単量体の使用量は、シリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材の単量体組成物１００質量部に対して通常１０～５０質量部、好ましくは２０～４０質量部

である。

[0024] シリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材に用いるその他の単量体は、コンタクトレンズの柔軟性をコントロールすることを目的として、例えば、ポリアルキレングリコールビス（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリス（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピペリジン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルオキサゾリドン、１－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピラジンが挙げられる。これらの単量体の使用量は、シリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材の単量体組成物１００質量部に対して通常１０～５０質量部、好ましくは２０～４０質量部である。

[0025] シリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材に用いるその他の単量体は、コンタクトレンズの形状維持性を高めることを目的として、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；両末端に炭素－炭素不飽和結合を有するシロキサンマクロモノマーやエチレングリコールジメタクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート等のハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート類；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルピリジンなどの芳香族ビニルモノマー類；酢酸ビニル等のビニルエステル類が挙げられる。これらの単量体の使用量は、シリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材の単量体組成物１００質量部に対して通常０．０１～３０質量部、好ましくは０．１～１５質量部である。

[0026] シリコーンハイドロゲルのコンタクトレンズ基材は、各単量体を混合し、

過酸化物、アゾ化合物に代表される熱重合開始剤や、光重合開始剤を適宜添加して作製することができる。熱重合を行う際は、所望の反応温度に対して最適な分解特性を有するものを選択して使用することが出来る。例えば、１０時間半減期温度が４０～１２０℃の過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることが出来る。光重合開始剤としては、例えば、カルボニル化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物もしくは金属塩を挙げることが出来る。これらの重合開始剤は、単独で用いても２種類以上を混合して用いても良い。好ましくは重合成分１００質量部に対して０．０５～２質量部の割合で使用することが好ましい。

[0027] ○シリコーンゴムの場合

シリコーンゴムのコンタクトレンズ基材に用いるシリコーン単量体は、コンタクトレンズの酸素透過性を高めることを目的として、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。例えば、重量平均分子量が３３０の両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサン（信越化学工業株式会社製）が好ましい。このシリコーン単量体の使用量は、シリコーンゴムのコンタクトレンズ基材の単量体組成物１００質量部に対して通常６０～１００質量部、好ましくは７５～９５質量部であり、モル比率では７５～９５％が好ましい。

[0028] シリコーンゴムのコンタクトレンズ基材は、各構成単位を混合し、金属アルコキシドに代表される硬化性触媒を適宜添加して作製することができる。金属アルコキシドとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシドを挙げることが出来る。硬化性触媒は、単独で用いても２種類以上を混合して用いても良い。硬化性触媒はシリコーンゴムのコンタクトレンズ基材の単量体組成物に対してモル比率では通常２０％未満、好ましくは１０％未満の割合で使用することが好ましい。

[0029] シリコーンゴムのコンタクトレンズ基材の製造は、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、室温で容易に揮発しないものが好ましく、例えば、トルエンが挙げられる。

[0030] ＜本発明のシリコーンコンタクトレンズの製造方法＞

本発明のシリコーンコンタクトレンズの製造方法は、式（1’）で表される構成単位がコンタクトレンズ基材の表面に有すれば、特に限定されないが、以下の工程を含む製造方法を例示することができる。

[0031] ○コンタクトレンズ基材の表面処理工程

本発明のシリコーンコンタクトレンズの製造方法では、式（1’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖をコンタクトレンズ基材の表面に形成（被膜、化学修飾）させるために、該基材の表面に過酸化物（パーオキサイド基）を形成させる。

[0032] 工程１：コンタクトレンズ基材（好ましくは、含水フィルム形状のコンタクトレンズ基材）の表面にラジカルを形成させる。ラジカル形成方法は、例えば、自体公知のプラズマ放電処理、エキシマ光照射処理等で行うことができる。

プラズマ放電処理では、減圧下又は常圧下（１．３Ｐａ～０．１ＭＰａ）において、さらに酸素ガス雰囲気下、不活性ガス雰囲気下又は空気雰囲気下にて３０秒～３０分間行う。パルス周波数は２０ｋＨｚ～２５ｋＨｚであり、高周波出力は１０Ｗ～５００Ｗである。

エキシマ光照射処理では、１７２ｎｍの真空紫外光を３０秒～６０分間行う。

工程２：表面にラジカルを形成したコンタクトレンズ基材を酸素ガス雰囲気下又は空気雰囲気下に１分～２時間置き、表面に過酸化物（パーオキサイド基）を形成させる。

[0033] ○表面にパーオキサイド基が形成されたコンタクトレンズ基材と式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液の接触工程

本発明のシリコーンコンタクトレンズの製造方法では、表面にパーオキサイド基が形成されたコンタクトレンズ基材と式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液（本発明のコンタクトレンズの表面処理剤）を接触させる。式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液は、少なくとも式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む。

接触方法は、特に限定されないが、コンタクトレンズ基材の表面全体に該混合溶液が十分に接触できるようにするために、該基材を該混合溶液に浸漬することが好ましい。

[0034] 式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液において、式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物の濃度は０．０１ｍｏｌ／Ｌ～１．０ｍｏｌ／Ｌであり、０．０１ｍｏｌ／Ｌ未満では基材表面に十分な親水性、潤滑性を付与できる量のポリオキシエチレン化合物をグラフト重合することができず、１．０ｍｏｌ／Ｌを超えると溶液の粘性が高まり均一にグラフト重合できないため、基材表面の平滑性が悪化し、コンタクトレンズとして使用できない。

さらに、式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液において、式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む全単量体の濃度は０．０１ｍｏｌ／Ｌ～３．０ｍｏｌ／Ｌであり、０．０１ｍｏｌ／Ｌ未満では基材表面に十分な親水性、潤滑性を付与できる量の単量体をグラフト重合することができず、３．０ｍｏｌ／Ｌを超えると溶液の粘性が高まり均一にグラフト重合できないため、基材表面の平滑性が悪化し、コンタクトレンズとして使用できない。

[0035] 式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液では、式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物以外には、親水性単量体（特に、親水性のエチレン性不飽和単量体）、架橋性単量体、水、有機溶媒、連鎖移動剤、及び／又は重合増感剤を含有することができる。

[0036] 親水性単量体としては、以下を例示することができるが特に限定されず、単独又は２種以上を混合して用いることができる。

（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（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、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等の

各種（メタ）アクリレート。

ポリオキシエチレンモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレンモノ（メタ）アクリレート等の各種ポリオキシアルキレンモノ（メタ）アクリレート。

Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－アクリロイルモルホリン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルカプリロラクタム、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ピロリドン等の各種の重合性アクリルアミド。

好ましい、親水性単量体としては、ポリオキシエチレンモノ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、メタクリル酸、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドを例示することができる。

[0037] 式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液において、親水性単量体の濃度は０ｍｏｌ／Ｌ～３．０ｍｏｌ／Ｌであり、この範囲ではコンタクトレンズの表面処理剤の配合効果を得ることができる。

[0038] 架橋性単量体としては、以下を例示することができるが特に限定されず、単独又は２種以上を混合して用いることができる。

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、１，４－ビス（（メタ）アクリロイルオキシ）ブタン、１，６－ビス（（メタ）アクリロイルオキシ）ヘキサン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン。

[0039] 有機溶媒としては、以下を例示することができるが特に限定されず、単独又は２種以上を混合して用いることができる。

メタノール、エタノール等の各種のアルコール、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド、塩化メチレン。

[0040] 連鎖移動剤としては、以下を例示することができるが特に限定されず、単独又は２種以上を混合して用いることができる。

α－メチルスチレンダイマー、ｎ－ブチルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ラウリルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン等の各種のメルカプタン類。

四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類。

その他として、ベンジルジチオベンゾエート、１－フェニルエチルジチオベンゾエート、２－フェニル－２－プロピニルジチオベンゾエート、１－アセトキシエチルジチオベンゾエート、ベンジルジチオアセテート、ｔ－ブチルジチオベンゾエート、２－シアノ－２－プロピニルジチオベンゾエート。

連鎖移動剤は、式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液に含まれる場合には、グラフト重合後において、グラフト重合鎖長末端の連鎖移動剤由来の残基が生じる場合がある。この場合には、硫黄含有化合物やアルキルアルコールと反応させ、除去または変換することが好ましい。

[0041] 重合増感剤としては、例えば、９，１０－ビス（ｎ－オクタノイルオキシ）アントラセン等のアントラセン骨格を有する化合物を用いることができる。式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液において、重合増感剤は、好ましくは混合溶液成分１００質量部に対して０．０１～２質量部の割合で使用することが好ましい。

[0042] ○式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物をコンタクトレンズ基材の表面にグラフト重合させる工程

本発明のシリコーンコンタクトレンズの製造方法では、特に限定されないが、以下の工程を例示することができる。

[0043] 表面にパーオキサイド基が形成されたコンタクトレンズ基材と式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含む混合溶液を接触させた状態において、該表面に紫外線（２００ｎｍ～４５０ｎｍ又は２００ｎｍ～３８０ｎｍ）を照度０．５ｍＷ／ｃｍ^2～１００ｍＷ／ｃｍ^{2}又は０．５ｍＷ／ｃｍ^2～１５ｍＷ／ｃｍ^{2}で、１分～１時間照射して、１５℃～９０℃でグラフト重合を

行う。

[0044] 上記グラフト重合後において、必要に応じて、未反応成分の除去を行う。除去方法は、自体公知のソックスレー抽出法を使用する。

以上により、本発明のシリコーンコンタクトレンズを製造することができる。

[0045] 本発明は、下記の式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有するシリコーンコンタクトレンズの製造方法も対象とする。

該製造方法は、以下の工程を含む。

（Ｉ）コンタクトレンズ基材の表面処理工程、

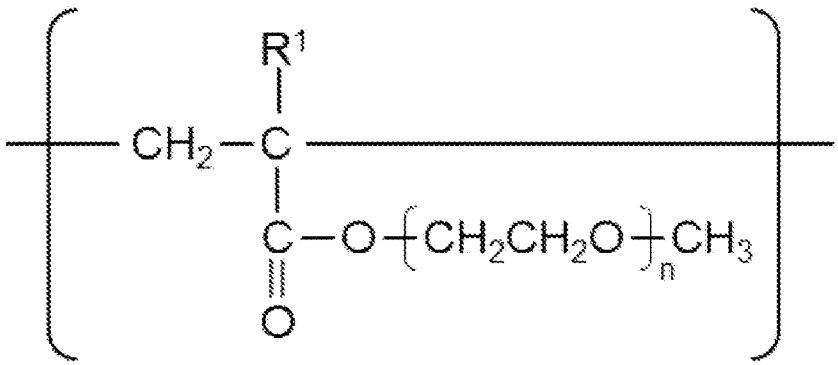
（ＩＩ）（Ｉ）で得たコンタクトレンズ基材と、ポリオキシエチレン化合物（下記の式（１）で表される単量体）を含む混合溶液との接触工程、及び

（ＩＩＩ）ポリオキシエチレン化合物を前記コンタクトレンズ基材の表面にグラフト重合する工程。

該製造方法は、さらに以下の工程を含んでもよい。

（ＩＶ）未反応成分の除去工程。

[0046] [化10]

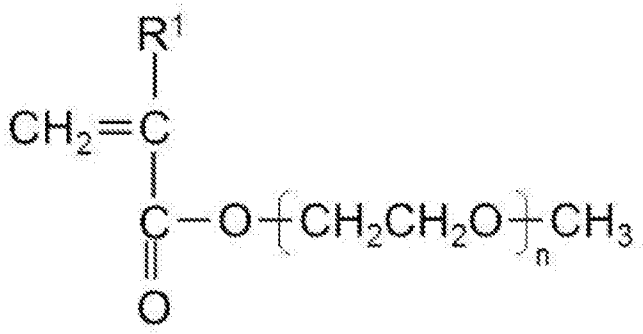


・・・（１’）

ｎは２～２２６０であり、Ｒ１は水素またはメチル基を示す。

[0047]

[化11]

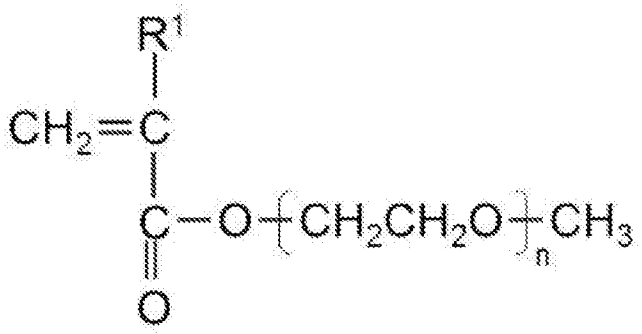


・・・(1)

ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。

[0048] 本発明は、下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を使用するコンタクトレンズの表面処理方法も対象とする。

[0049] [化12]

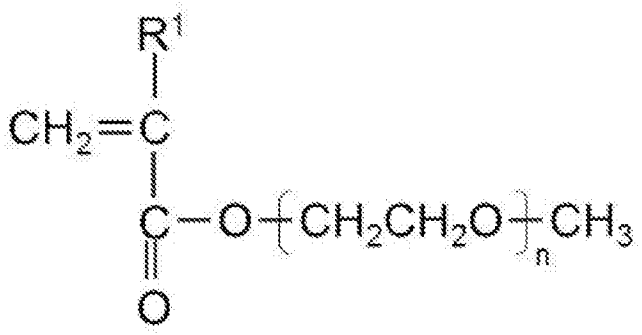


・・・(1)

ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。

[0050] 本発明は、コンタクトレンズの表面処理用の下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物も対象とする。

[0051] [化13]

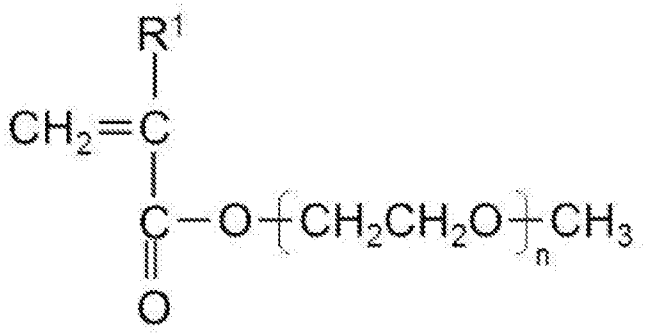


・・・(1)

ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。

[0052] 本発明は、下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物をコンタクトレンズの表面処理剤の製造としての使用も対象とする。

[0053] [化14]



・・・(1)

ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。

実施例

[0054] 本発明のコンタクトレンズ用表面処理剤および該表面処理剤で表面処理したシリコーンコンタクトレンズを実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

[0055] ［実施例１］

（ポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレートの合成）

温度計、窒素吹き込み管、撹拌機、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管及び冷却管を付した１Ｌ四つ口フラスコに、式（２）で表される重量平均分子量４，０００のポリオキシエチレンモノメチルエーテルを２００ｇ（５０ｍｍｏｌ）、トルエン８００ｇを加え、撹拌、窒素吹込みをしながら４０℃に加温して溶解した。１１０℃に昇温し、トルエンと共沸させながら約２００ｇの留分を抜き取り、脱水を行った。３０℃まで冷却し、トリエチルアミン１５．１８ｇ（０．１５ｍｏｌ）、メタクリル酸クロライド１０．４５ｇ（０．１０ｍｏｌ）を加え、４０℃で６時間反応した。

[0056] 反応後、溶媒中のトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、その後室温まで冷却した。濾液に酢酸エチル６００ｇ、ｎ－ヘキサン６００ｇを加えて結晶化させた。結晶を濾取した後、酢酸エチル１，６ｋｇに３５℃で溶解し、室温に冷却後ｎ－ヘキサン４００ｇを加えて結晶化させた。結晶を濾取し、ｎ－ヘキサン１．２ｋｇで洗浄した。結晶を濾取して真空下で乾燥させて重量平均

分子量４，０００のポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレート｛式（１）において、重合度ｎは約８９であり、R^1はメチル基を示す。｝を１９４ｇ得た。合成したポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレートの重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で決定した。詳細には、検出器には示唆屈折計を用い、ＧＰＣカラムとしてはSHODEX KF801L、KF803L、KF804L（φ8mm×300mm）を3本直列に繋ぎ、カラムオーブンの温度を４０℃とし、溶離液としてはテトラヒドロフランを用い、流速は１ｍＬ/分とし、試料の濃度は０．１質量％とし、抽入容量は０．１ｍＬとして測定を行った。また、得られた化合物の分子構造を^{1}Ｈ－ＮＭＲで確認した。以下に、^{1}Ｈ－ＮＭＲの分析結果を示す。なお、重合度ｎは、ＧＰＣから決定した重量平均分子量を式量で除することで算出した。

[0057] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：１．９５（３Ｈ，ｓ，－Ｃ（Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_3$）＝ＣH_2）、３．３８（６Ｈ，ｓ，－（$\mathrm{CH_2CH_2O}$）$_n$－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_3$）、３．４７－４．００（４１０Ｈ，ｍ，－Ｏ（Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$Ｏ）$_n$－ＣH_3）、５．５７（１Ｈ，ｍ，－Ｃ（ＣH_3）＝Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$）、６．１１（１Ｈ，ｍ，－Ｃ（ＣH_3）＝Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$）。

[0058] ＜表面親水性評価方法＞

コンタクトレンズの表面の親水性を以下の手順で評価した。コンタクトレンズを保存液から取り出し、付着している保存液をコンタクトレンズ表面から除去するために、２００ｍＬの生理食塩液中で３回洗浄した。無風の室内にて、コンタクトレンズをこの生理食塩液から取り出して照明にかざした。水膜が壊れて、コンタクトレンズ表面が露出するのに要する時間（ＷＢＵＴ）を目視により記録した。このＷＢＵＴが５秒未満の場合は「０」、５秒以上１５秒未満の場合は「１」、１５秒以上の場合は「２」のスコアを与えた。

[0059] ＜表面潤滑性評価方法＞

コンタクトレンズの表面の潤滑性を以下の手順で評価した。潤滑性試験の基準として、シード　１ｄａｙＦｉｎｅ（登録商標）（（株）シード製）お

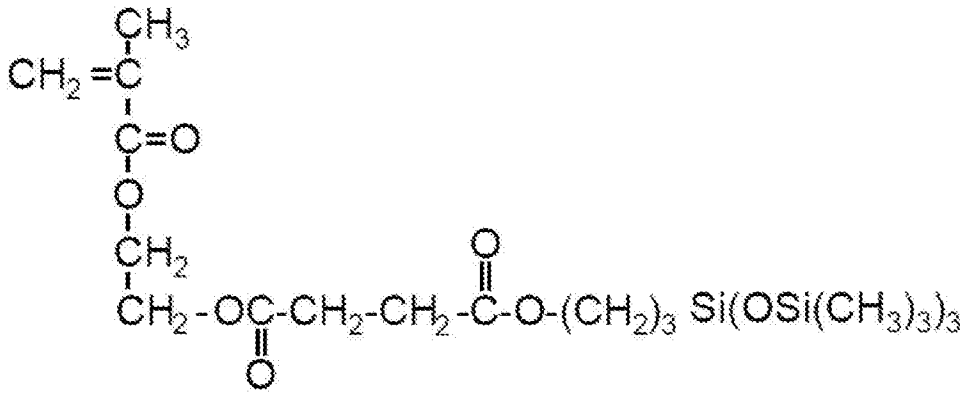
よびプロクリア　ワンデー（登録商標）（クーパービジョン・ジャパン（株）製）を用いた。作製した含水フィルムを生理食塩液１０ｍＬに浸漬し、終夜振盪した。生理食塩水に浸漬し終夜振盪した含水フィルムを取り出し、人差し指に乗せて潤滑性評価を行った。潤滑性評価は、ブリスターパックから取り出したばかりのシード　１ｄａｙＦｉｎｅ（登録商標）（（株）シード製）の評価点数を２点とし、プロクリア　ワンデー（登録商標）（クーパービジョン・ジャパン（株）製）の評価点数を８点として、１～１０点の範囲内でスコア化した。

[0060] ［実施例２－１］

（本発明のコンタクトレンズの表面処理剤で表面処理したシリコーンコンタクトレンズ）

化合物｛下記の式（３）：メタクリロイルオキシエチルコハク酸３－［トリス（トリメチルシロキシ）シリル］プロピル｝で表されるシリコーンモノマー６０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート４０質量部、エチレングリコールジメタクリレート０．５質量部、アゾビスイソブチロニトリル０．５質量部を混合溶解した。この溶液を、厚さ０．１ｍｍのポリエチレンテレフタレートシートをスペーサーとしてガラス板とポリプロピレン板の間に挟みこんだセル内に流し込みオーブン内の窒素置換を行った後、１００℃で２時間加熱することにより重合しフィルム状に成型した。本発明の評価項目は、表面親水性と表面潤滑性であるため、実験を簡便に行うためにレンズ形状ではなく、フィルム状に成型した。重合後、硬化フィルムをセルから取り出し、エチルアルコール（ＥｔＯＨ）とイオン交換水の３／１混合液に１２時間浸漬、さらにイオン交換水に１２時間浸漬して含水フィルムを作製した。作製した含水フィルムを放電装置内に設置し、チャンバー内を約２．６６Ｐａまで減圧した後、約１３．３Ｐａの酸素ガス雰囲気下にて１０分間プラズマ放電処理を行った（周波数：１３．５６ＭＨｚ、高周波出力：５０Ｗ）。その後、含水フィルムを酸素ガス雰囲気下に１０分間以上保存し、含水フィルム表面に過酸化物（パーオキサイド基）を生成させた。

[0061] [化15]



・・・(3)

[0062] 次に、作製した含水フィルムを、ポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレート５ｗ／ｗ％（０．０１１４ｍｏｌ／Ｌ）、９，１０－ビス（ｎ－オクタノイルオキシ）アントラセン０．０５ｗ／ｗ％及びトルエン９４．９５ｗ／ｗ％の組成物（本発明のコンタクトレンズの表面処理剤）中に浸漬させ、窒素置換した。その後、紫外線（波長：３９５ ｎｍ）を照度５０ ｍＷ／ｃｍ^{2}で室温下にて２分間照射し含水フィルム表面に親水性グラフト重合物の被膜を形成させた。反応終了後、含水フィルムを前記組成物から取り出し、蒸留水にて洗浄し、更に蒸留水を用いてソックスレー抽出器にて１６時間抽出を行い、含水フィルムから未反応残留物を除去し、式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有する含水フィルムを作製した。前記の通りに作成したフィルムで表面親水性、表面潤滑性を評価した。結果を表１に示す。

なお、ＰＥＧ４０００モノメタクリレートは、ポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレート（分子量４０００）を意味する。また、ＰＥＧ４００モノメタクリレートは、ポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレート｛分子量４００；式（１）において、重合度ｎは９であり、Ｒ^{1}はメチル基を示す。｝を意味する。

[0063] ［実施例２－２～実施例２－８］

表１に示す種類及び量の成分を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って作製し、式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表

面に有する含水フィルムを作製した。各実施例の表面親水性及び表面潤滑性を表１に示す。

[0064] 表１に示された結果から、実施例２－１～２－３（ポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレートのみから誘導されたグラフト高分子鎖を表面に有するコンタクトレンズ）並びに実施例２－４～２－８（ポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレート及び親水性単量体から誘導されたグラフト高分子鎖を表面に有するコンタクトレンズ）は、表面に式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有する含水フィルムであり、優れた表面親水性及び表面潤滑性を示した。

[0065] ［比較例１］

（低濃度のポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレート溶液で表面処理したシリコーンコンタクトレンズ）

実施例１と同様に含水フィルムを作成した。作成した含水フィルムを、低濃度であるポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレート１ｗ／ｗ％（０．００２２ｍｏｌ／Ｌ）、９，１０－ビス（ｎ－オクタノイルオキシ）アントラセン０．０５ｗ／ｗ％及びトルエン９８．９５ｗ／ｗ％の組成物中に浸漬させ、窒素置換した。その後、紫外線（波長：３９５ ｎｍ）を照度５０ｍＷ／ｃｍ^{2}で室温下にて２分間照射し含水フィルム表面に親水性グラフト重合物の被膜を形成させた。反応終了後、含水フィルムを前記組成物から取り出し、蒸留水にて洗浄し、更に蒸留水を用いてソックスレー抽出器にて１６時間抽出を行い、含水フィルムから未反応残留物を除去した。結果を表２に示す。

[0066] ［比較例２～比較例３］

（親水性単量体から誘導されたグラフト高分子鎖で表面処理したシリコーンコンタクトレンズ）

表２に示す種類及び量の成分を使用した以外は、比較例１と同様の手順に従って作製し、各種組成物で表面処理した含水フィルムを作製した。各比較例の表面親水性及び表面潤滑性を表２に示す。

[0067] 表２に示された結果から、比較例１では、ポリオキシエチレンメチルエーテルメタクリレートの配合量が０．０１ｍｏｌ／Ｌ未満であるため、含水フィルムの表面親水性と表面潤滑性を低下させる結果であった。比較例２～３では、表面に式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有さないため、含水フィルムの表面親水性と表面潤滑性を低下させる結果であった。

[0068] 以上の結果より、本発明の表面に式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有するシリコーンコンタクトレンズは、優れた表面親水性、表面潤滑性を有することを確認した。すなわち、本発明のコンタクトレンズの表面処理剤は、コンタクトレンズに優れた表面親水性及び表面潤滑性を付与することができることを確認した。

[0069] [表1]

	実施例2－1	実施例2－2	実施例2－3	実施例2－4	実施例2－5	実施例2－6	実施例2－7	実施例2－8
成分	配合量（w/w%）	配合量（w/w%）	配合量（w/w%）	配合量（w/w%）	配合量（w/w%）	配合量（w/w%）	配合量（w/w%）	配合量（w/w%）
PEG4000モノメタクリレート	5	20	40	20	10	30	20	10
PEG400モノメタクリレート	-	-	-	10	-	-	10	-
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	-	-	-	5	-	-	5	-
N-ビニル-2-ピロリドン	-	-	-	-	10	-	-	10
メタクリル酸	-	-	-	5	10	-	-	-
N,N-ジメチルアクリルアミド	-	-	-	-	-	10	-	-
9,10-ビス（n-オクタノイルオキシ）アントラセン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
トルエン	94.95	79.95	59.95	59.95	69.95	59.95	64.95	79.95
ポリオキシエチレン化合物1モル濃度（mol/L）	0.0114	0.0542	0.1446	0.0723	0.0310	0.1085	0.0867	0.0271
全単量体モル濃度（mol/L）	0.0114	0.0542	0.1446	1.8294	2.5859	1.5674	0.9133	1.0928
表面親水性	2	2	2	2	2	2	2	2
表面潤滑性	9	9	10	9	9	10	9	9

[0070]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3
成分	配合量 (w/w%)	配合量 (w/w%)	配合量 (w/w%)
PEG4000モノメタクリレート	1	-	-
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	-	25	10
N-ビニル-2-ピロリドン	-	15	-
メタクリル酸	-	10	10
N,N-ジメチルアクリルアミド	-	-	10
9,10-ビス(n-オクタノイルオキシ)アントラセン	0.05	0.05	0.05
トルエン	98.95	49.95	69.95
PEG4000モノメタクリレートモル濃度(mol/L)	0.0022	0.0060	0.0000
全単量体モル濃度(mol/L)	0.0022	7.6832	3.6425
表面親水性	1	0	0
表面潤滑性	4	3	2

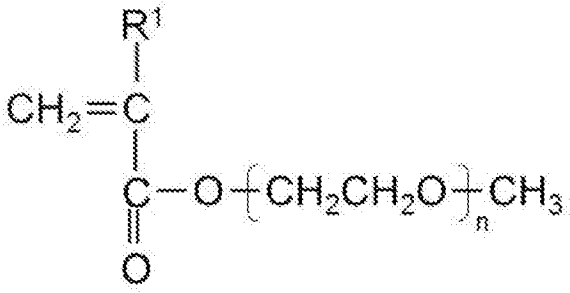
産業上の利用可能性

[0071] 表面親水性及び表面潤滑性を有するシリコーンコンタクトレンズを提供する。

請求の範囲

[請求項1] 下記の式（１）で表されるポリオキシエチレン化合物を含有するコンタクトレンズの表面処理剤。

[化1]

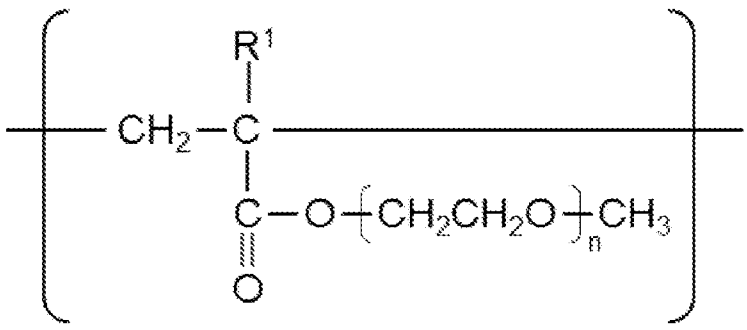


・・・(1)

（ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。）

[請求項2] 下記の式（１’）で表される構成単位を含むグラフト高分子鎖を表面に有するシリコーンコンタクトレンズ。

[化2]



・・・(1')

（ｎは２～２２６０であり、Ｒ[1]は水素またはメチル基を示す。）

[請求項3] 前記ｎは５～１５０であり、前記Ｒ[1]はメチル基である請求項１に記載の表面処理剤。

[請求項4] 前記ｎは５～１５０であり、前記Ｒ[1]はメチル基である請求項２に記載のシリコーンコンタクトレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02C7/04(2006.01)i, *C08F275/00*(2006.01)i, *C08F299/02*(2006.01)i, *C08G65/48*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02C7/04, C08F275/00, C08F299/02, C08G65/48

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/119256 A1 (JSR Corp.), 13 August 2015 (13.08.2015), paragraphs [0127] to [0135], [0142] to [0143], [0153]; table 1 & US 2017/0058237 A1 paragraphs [0240] to [0261], [0278] to [0279]; table 1 & EP 3104216 A1 & JP 2016-206687 A & CA 2938393 A & CN 105960606 A	1-4

☒ 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
"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
07 July 2017 (07.07.17)	18 July 2017 (18.07.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-506665 A (The University of Florida), 30 June 1997 (30.06.1997), page 5, lines 11 to 15; page 16, line 28 to page 23, the last line; page 28(example 2); pages 31 to 32(example 6); page 40(example 17); fig. 7 & WO 1995/018840 A1 page 1, line 19; pages 20 to 29; examples 2, 6, 17; fig. 7 & JP 2992556 B2 & US 5290548 A & EP 782864 A1 & DE 3875364 A & DE 3875364 T & AU 1327488 A & CA 2052836 A & AT 81593 T & AU 594233 B & TW 202466 B & CA 2052783 A & TW 203621 B & CA 2052831 A & TW 208709 B & AT 117898 T & CA 1341093 C	1-4
X	WO 03/102133 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 11 December 2003 (11.12.2003), paragraphs [0021], [0082]; fig. 1 & US 2005/0237480 A1 & AU 2003269873 A	1-2
X	JP 2009-046529 A (Nitto Denko Corp.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0031], [0039] to [0048]; table 1; fig. 3 (Family: none)	2,4
X	JP 6-508645 A (Biointeractions Ltd.), 29 September 1994 (29.09.1994), page 7, lower right column to page 8, upper left column(example 16) & WO 1993/000391 A1 page 21(example 16) & GB 9113875 A & GB 2273102 A & EP 591233 A1 & AU 1740792 A	2,4
X	JP 2003-508125 A (Alcon, Inc.), 04 March 2003 (04.03.2003), paragraphs [0023], [0026] to [0031]; tables 1 to 2 & WO 2001/016626 A1 pages 7 to 10; tables 1 to 2 & JP 2011-229981 A & JP 4942060 B2 & US 2002/0082372 A1 & US 2003/0208013 A1 & EP 1208393 A1 & EP 1666924 A2 & AU 7332000 A & BR 13724 A & CA 2381424 A & AU 765705 B & CN 1371481 A	2,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-503118 A (Bausch & Lomb Inc.), 07 April 1994 (07.04.1994), page 13, upper right column to lower right column(examples 7 to 9) & WO 1992/009650 A1 pages 33 to 35(examples 7 to 9) & US 5135297 A & EP 559820 A1 & KR 10-0191132 B & AT 163300 T & HK 1009337 A & BR 9107130 A & CN 1061786 A & CA 2095044 A1	2,4
A	JP 2005-046781 A (Kao Corp.), 24 February 2005 (24.02.2005), paragraphs [0012] to [0013] (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１６７１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02C7/04(2006.01)i, C08F275/00(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C08G65/48(2006.01)i

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））

Int.Cl.　G02C7/04, C08F275/00, C08F299/02, C08G65/48

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2015/119256 A1 (ＪＳＲ株式会社) 2015.08.13, [0127]-[0135],[0142]-[0143],[0153],[表 1] & US 2017/0058237 A1 [0240]-[0261],[0278]-[0279],TABLE 1 & EP 3104216 A1 & JP 2016-206687 A & CA 2938393 A & CN 105960606 A	1-4
X	JP 9-506665 A (ザ　ユニヴァーシティ　オブ　フロリダ) 1997.06.30, 第 5 頁第 11-15 行,第 16 頁第 28 行-第 23 頁最終行,第 28 頁(実施例 2),第 31-32 頁(実施例 6),第 40 頁(実施例 17),図 7	1-4

☑　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
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
０７．０７．２０１７	１８．０７．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　４０８１
小西　隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	& WO 1995/018840 A1 第1頁19行,第20-29頁,実施例2,6,17,図7 & JP 2992556 B2 & US 5290548 A & EP 782864 A1 & DE 3875364 A & DE 3875364 T & AU 1327488 A & CA 2052836 A & AT 81593 T & AU 594233 B & TW 202466 B & CA 2052783 A & TW 203621 B & CA 2052831 A & TW 208709 B & AT 117898 T & CA 1341093 C	
X	WO 03/102133 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2003.12.11, [0021],[0082],FIGURE 1 & US 2005/0237480 A1 & AU 2003269873 A	1-2
X	JP 2009-046529 A（日東電工株式会社）2009.03.05, [0031],[0039]-[0048],[表1],図3（ファミリーなし）	2,4
X	JP 6-508645 A（バイオインターラクションズ　リミテッド）1994.09.29, 第7頁右下欄-第8頁左上欄(実施例16) & WO 1993/000391 A1 第21頁(実施例16) & GB 9113875 A & GB 2273102 A & EP 591233 A1 & AU 1740792 A	2.4
X	JP 2003-508125 A（アルコン，インコーポレイテッド）2003.03.04, [0023],[0026]-[0031],表1-2 & WO 2001/016626 A1 第7-10頁,表1-2 & JP 2011-229981 A & JP 4942060 B2 & US 2002/0082372 A1 & US 2003/0208013 A1 & EP 1208393 A1 & EP 1666924 A2 & AU 7332000 A & BR 13724 A & CA 2381424 A & AU 765705 B & CN 1371481 A	2,4
X	JP 6-503118 A（ボシュ　アンド　ロム　インコーポレイテッド）1994.04.07, 第13頁右上欄-右下欄(実施例7-9) & WO 1992/009650 A1 第33-35頁(実施例7-9) & US 5135297 A & EP 559820 A1 & KR 10-0191132 B & AT 163300 T & HK 1009337 A & BR 9107130 A & CN 1061786 A & CA 2095044 A1	2,4
A	JP 2005-046781 A（花王株式会社）2005.02.24, [0012]-[0013]（ファミリーなし）	1-4