

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))

明 細 書

発明の名称：ポリシロキサンモノマー及びその製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] 眼科用デバイス製造用モノマーとして、シロキサンを有するモノマーが知られている。例えば、3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレート（TRIS）は、ソフトコンタクトレンズ用モノマーとして広く用いられている。このTRISと親水性モノマーであるN，N-ジメチルアクリルアミドやN-ビニル-2-ピロリドンとを共重合して得られるポリマーは高酸素透過性であるという有益な特長を有する。しかし、疎水性の高いポリシロキサンモノマーはこれらの親水性モノマーとの相溶性が高いとは言えず、眼科用デバイスとなるポリシロキサンハイドロゲルを作製した際に相分離が起こり、白濁してしまうという問題がある。さらには、ポリシロキサンハイドロゲルの表面湿潤性を低下させ、眼科用デバイスの装用感を悪化させる問題もある。そのため、ポリシロキサンモノマー中にイオン性基をはじめとした親水基を導入することで、親水性モノマーとの相溶性および表面湿潤性を改善する試みが行われている。

[0003] 例えば、特許文献1では、ポリシロキサンの末端部に親水基を導入することで相溶性および表面湿潤性の改善が行われている。また、特許文献2では、ポリシロキサンと重合性基との連結基にポリエーテルを導入することで相溶性の改善が行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2014-505067号公報

特許文献2：特開2001-323024号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載の化合物は、末端部に親水基が存在することで相溶性が改善し、得られるポリシロキサンハイドロゲルの透明性が向上することが記載されている。一方で、表面湿潤性についての記載はなく、また、親水基の連結部位に疎水性の高いポリシロキサンが存在することから、表面湿潤性に寄与しにくいことが容易に想定される。また、特許文献 2 に記載の化合物は、ポリエーテルが該モノマーの主鎖部分に位置する為に相溶性に関して十分に寄与しているとは言えず、また該デバイスも表面湿潤性が不十分である。従って、従来のポリシロキサンモノマーは、有益な相溶性や十分な湿潤性を有する眼科用デバイスを提供することができない。これらの欠点を克服する化合物及び組成物に対する需要が依然として存在する。

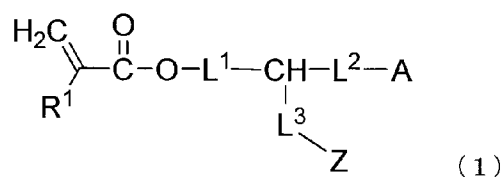
[0006] 本発明は、眼科用デバイス製造に好適な、湿潤性に優れるポリシロキサンモノマー及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

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

[0008] 即ち、本発明は、下記式（1）で表される化合物及びその製造方法を提供する。

[化1]



（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 L^1 は、単結合又は炭素数 1 ～

6の2価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでいてよく、Zは第4級アンモニウム基又は両性イオン基を有する、炭素数1～10の1価有機基であり、Aはシロキサン単位数1～100個を有する直鎖又は分岐状のオルガノ（ポリ）シロキサニル基であり、 L^2 は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の、直鎖状、分岐状、又は環状の2価又は3価の炭化水素基であり、及び、 L^3 は、炭素数1の2価又は3価炭化水素基であり、 L^3 が3価の場合、 L^2 は3価であり、 L^3 と L^2 とが結合して環を形成している）。

発明の効果

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

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の化合物について、詳細に説明する。

[0011] 本発明の化合物は上記式（1）で表される（ポリ）シロキサンモノマーである。該化合物は末端に（ポリ）シロキサン構造（Aで示される部分）を有し、該（ポリ）シロキサンと末端重合性基との連結基（式（1）において $-L^1-CH-L^2-$ で示される部分）に結合する側鎖（ $-L^3-Z$ で示される部分）として親水基（Z）を有することを特徴とする。該化合物は親水性モノマーとの相溶性に優れ、該化合物をモノマーとして使用することで、ハイドロゲルの表面湿潤性を向上できる。本発明の化合物において親水基は連結基の側鎖かつ末端基であるため運動性が高く、表面への寄与が大きい。これらの特徴により、相溶性および表面湿潤性が改善されるものと推定される。

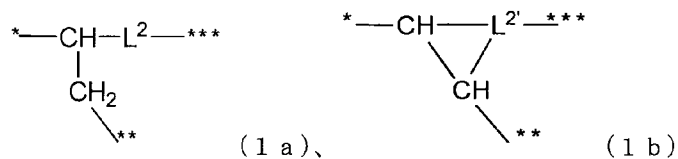
[0012] 上記式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基である。好ましくはメチル基である。

[0013] 上記式（1）において、 L^1 は単結合又は炭素数1～6の二価炭化水素基で

あり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでいてもよい。

- [0014] 炭素数 1 ～ 6 の二価炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、1, 3-プロピレン、1-メチルプロピレン、1, 1-ジメチルプロピレン、2-メチルプロピレン、1, 2-ジメチルプロピレン、1, 1, 2-トリメチルプロピレン、1, 4-ブチレン、2-メチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン、3-メチル-1, 4-ブチレン、2, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン、2, 3-ジメチル-1, 4-ブチレン、1, 5-ペンチレン、及び 1, 6-ヘキサニレン基等が挙げられる。エーテル結合を含む基としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン-プロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドが挙げられる。 L^1 は、好ましくは、単結合である。
- [0015] L^2 は、エーテル結合を含んでよい、炭素数 2 ～ 10 の、直鎖状、分岐状又は環状の 2 価又は 3 価の炭化水素基である。好ましくは直鎖状又は分岐状である。二価炭化水素基としては、上記した炭素数 2 ～ 6 の二価炭化水素基の例に加え、1, 7-ヘプタニレン、1, 8-オクタニレン、1, 9-ノナニレン、及び 1, 10-デカニレン等が挙げられる。エーテル結合を含む基としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン-プロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドが挙げられる。好ましくは $-CH_2OC_3H_6-$ である。 L^2 が 3 価の場合、下記 3 価の L^3 と結合して環を形成している。
- [0016] L^3 は、炭素数 1 の 2 価又は 3 価炭化水素基である。即ち、メチレンまたはメチンである。 L^3 がメチン基の場合、該 L^3 は上記 L^2 と結合して環を形成している。
- [0017] 上記式 (1) において、 L^3 が 2 価の場合、 $-CH(L^3)-L^2-$ で示される構造は下記式 (1 a) で表される。また、 L^3 が 3 価の場合であり L^3 と L^2 とが結合して環を形成している構造は、下記式 (1 b) で示される。

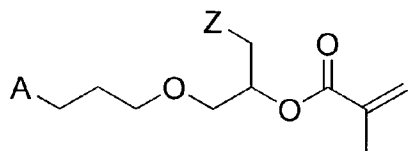
[化2]



(1a) 及び (1b) において、 L^2 は、エーテル結合を含んでよい、炭素数 2～10 の、直鎖状、分岐状、又は環状の 2 価炭化水素基であり、 $\text{L}^{2'}$ は、エーテル結合を含んでよい、炭素数 2～10 の、直鎖状又は分岐状の 2 価炭化水素基であり、*で示される箇所は L^1 との結合手であり、**で示される箇所はZとの結合手であり、***で示される箇所はAとの結合手である。

[0018] 上記 (1a) で表される構造を有する化合物としては、例えば下記式で表される化合物が挙げられる。

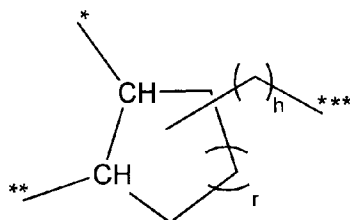
[化3]



(A 及び Z は上記の通りである。)

[0019] 上記 (1b) で表される構造は、好ましくは下記式で表される。

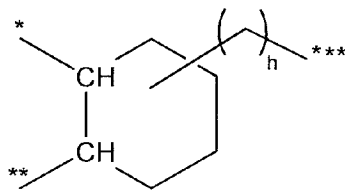
[化4]



r は 0～8 の整数であり、好ましくは 0～4 の整数であり、h は 0～6 の整数であり、好ましくは 0～2 の整数である。

より好ましくは下記の構造で表される。

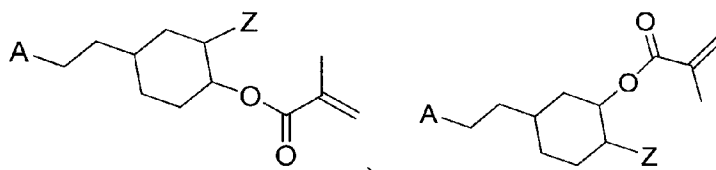
[化5]



hは0～6の整数である。

[0020] 上記（1 b）で表される構造を有する化合物としては、例えば下記式で表される化合物が挙げられる。

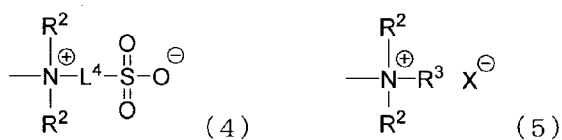
[化6]



（A及びZは上記の通りである。）

[0021] Zは、第4級アンモニウム基又は両性イオン基を有する、炭素数1～10の1価有機基である。好ましくは、下記式（4）又は（5）で表される基である。

[化7]



式（4）及び（5）において、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基であり、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基であり、 L^4 は、炭素数1～6の2価炭化水素基であり、Xはハロゲン原子である。

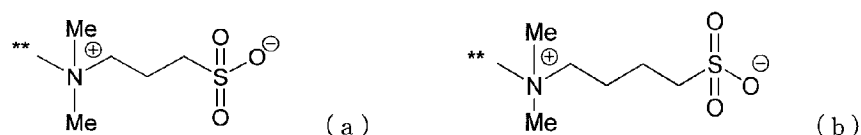
[0022] 上記式（4）又は（5）において、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基である。好ましくはメチル基である。

[0023] 上記式（5）において、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基である。好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。

[0024] 上記式（４）において、 L^4 は炭素数１～６の二価炭化水素基である。好ましくは炭素数３又は４の二価炭化水素基である。

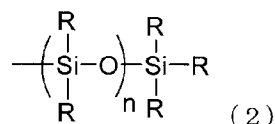
[0025] さらに好ましくは、メチルジメチルアンモニウム基、エチルジメチルアンモニウム基、プロピルジメチルアンモニウム基、ブチルジメチルアンモニウム基、又は、下記式（ａ）又は（ｂ）で表される基（式中、**で示される部位は結合手である）がよい。

[化８]

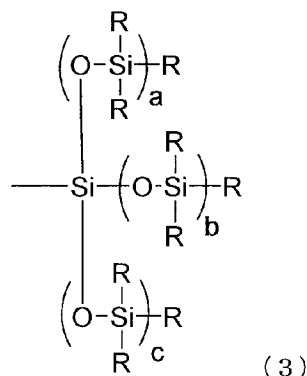


[0026] Aは、直鎖又は分岐状オルガノ（ポリ）シロキサニル基であり、シロキサン単位数１～１００個、好ましくは２～２０個を有するのがよい。好ましくは、下記式（２）または（３）で表される。

[化９]



[化１０]



式（２）において、 n は１～１００の整数であり、好ましくは２～２０の整数である。式（３）において、 a は０～１０の整数であり、好ましくは１～５の整数であり、 b は０～１０の整数であり、好ましくは１～５の整数であ

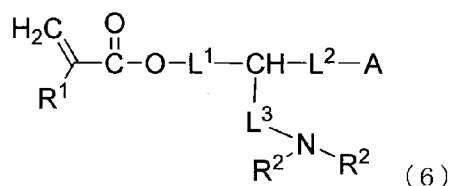
り、cは0～10の整数であり、好ましくは1～5の整数であり、a、b及びcのうち少なくとも2つは1以上である。好ましくは、aは1であり、bは1であり、及びcは0である。Rは、互いに独立に炭素数1～10の1価炭化水素基である。

[0027] Rは、互いに独立に、炭素数1～10の、好ましくは炭素数1～6の一価炭化水素基である。一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、及びデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、及びトリル基等のアリール基等が挙げられる。Rは、好ましくは炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であり、更に好ましくはメチル基又はブチル基である。

[0028] 以下、上記式（1）で示される化合物の製造方法を説明する。

本発明の製造方法は、下記式（6）で表される3級アミノ基含有（ポリ）シロキサン化合物と

[化11]

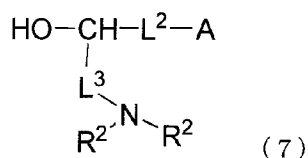


（ L^1 、 L^2 、 L^3 、A、 R^1 、及び R^2 は上記の通りである）

ハロゲン化アルキル化合物又はアルキルスルホン化合物とを反応させて上記式（1）で表される化合物を得る工程（以下、工程ⅠⅠⅠという）を含む。

[0029] 本発明の製造方法はさらに、下記式（7）で表される2級アルコール含有（ポリ）シロキサン化合物と

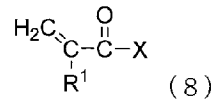
[化12]



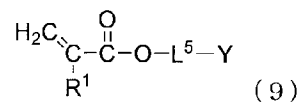
(L^2 、 L^3 、 A 、及び R^2 は上記の通りである)

下記式(8)又は(9)で表される(メタ)アクリル基含有化合物とを反応させて、

[化13]



[化14]



(L^5 は炭素数1～6の二価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、又はこれらの組合せを含んでもよい。 X はハロゲン原子であり、 R^1 は上記の通りであり、 Y はイソシアネート基である)

上記式(6)で表される化合物を得る工程(以下、工程ⅠⅠという)を含む。

[0030] 上記式(9)において、 L^5 は炭素数1～6の二価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、又はこれらの組合せを含んでもよい。

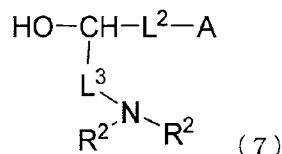
[0031] 本発明の製造方法はさらに、エポキシ基含有(ポリ)シロキサン化合物とジアルキルアミン化合物とを反応させて、上記式(7)で表される化合物を得る工程(以下、工程Ⅰという)を含む。

[0032] 以下、各工程について詳細に説明する。

[0033] 工程Ⅰ.

該工程はエポキシ基含有(ポリ)シロキサン化合物とジアルキルアミン化合物とを反応させて下記式(7)で表される2級アルコール含有(ポリ)シロキサン化合物を製造する工程である。

[化15]



(L^2 、 L^3 、 A 、及び R^2 は上記の通りである)

[0034] 上記式(7)において L^2 は、上記した通り、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の二価炭化水素基である。炭素数が上記上限値より大きいと、シロキサン含有量が低下し、シロキサンの特性が得られない恐れがある。

[0035] R^2 は上述した通り、炭素数1～6のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。炭素数が上記上限値より大きいと、工程111の反応において、3級アミン部位の反応性が低下し、目的物が得られない恐れがある。

[0036] A は上記の通りである。 a 、 b 、 c 、及び n が上記上限値より大きいと、(メタ)アクリル基の反応性が低下し、重合時に未反応のまま残存してしまう恐れがある。

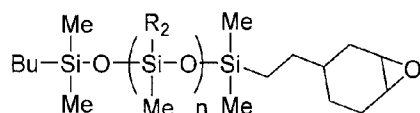
[0037] エポキシ基含有(ポリ)シロキサン化合物とジアルキルアミン化合物の反応は、従来公知の方法に従い行うことができる。例えば、エポキシ基含有(ポリ)シロキサン化合物に1モル当量以上のジアルキルアミン化合物を添加して反応させればよい。反応温度は特に制限されるものでないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。例えば、約0℃から約120℃の温度で行われるのがよい。該反応は溶媒や触媒の存在下で行ってもよい。溶媒及び触媒は従来公知のものであればよく特に制限されるものでない。

[0038] エポキシ基含有(ポリ)シロキサン化合物は、例えば、片末端にモノ3-グリシジルオキシプロピルを有し他の末端にモノブチルを有するポリジメチルシロキサン、片末端にモノ3-[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]を有し他の末端にモノブチルを有するポリジメチルシロキサン、(3-グリシジルオキシプロピル)ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、3-[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン等が挙げられる。

[0039] 片末端にモノ 3-グリシジルオキシプロピルを有し他の末端にモノブチルを有するポリジメチルシロキサンや、(3-グリシジルオキシプロピル)ビス(トリメチルシロキシ)メチルシランなど、末端に 3-グリシジルオキシ基を有するポリジメチルシロキサンを原料とすることにより、上記式(1)において L^3 が 2 価である化合物が得られる。

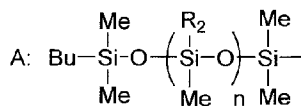
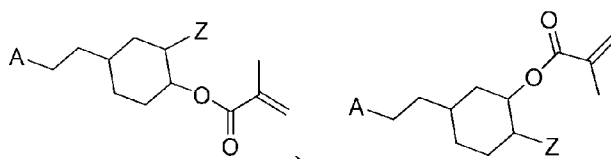
[0040] また、末端にエポキシシクロヘキシル等のエポキシシクロアルキル基を有するポリジメチルシロキサンを原料とすることにより、上記式(1)において L^3 が 3 価であり L^2 と環を形成している化合物が得られる。例えば、下記式で表される、片末端にモノ 3-[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]を有し他の末端にモノブチルを有するポリジメチルシロキサンを原料とすることにより、

[化16]



下記式で表される化合物が得られる。

[化17]



[0041] ジアルキルアミン化合物は、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、エチルメチルアミン、プロピルメチルアミン、ブチルメチルアミン、ペンチルメチルアミン、ヘキシルメチルアミン等が挙げられる。またこれらは取り扱い上の容易さから、水溶液等の溶液であってもよい。

[0042] 触媒は、例えば、有機リン系化合物、第 3 級アミン、及びルイス酸等が挙

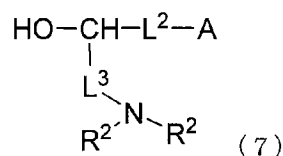
げられる。有機リン系化合物としては例えば、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、オクチルジフェニルホスフィン、ジオクチルフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、1-メチルイミダゾール等が挙げられる。ルイス酸としては例えば、三弗化ホウ素、塩化アルミニウム、メチルジクロロアルミニウム、ジメチルククロアルミニウム、トリメチルアルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、四塩化チタン、ジクロロチタンビストリフレート、ビスシクロペンタジエニルチタニウムビストリフレート、ジクロロチタニウムビスフルオロスルホネート、四塩化スズ、スズ(II)ビストリフレート等が挙げられる。

[0043] 溶媒は、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル及び安息香酸メチル等のエステル系溶媒；直鎖ヘキサン、直鎖ヘプタン及び直鎖オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン及びエチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素溶媒；並びに石油系溶媒等が挙げられる。前記溶媒は1種を単独で使用しても、2種以上を組合せて使用してもよい。

[0044] 工程11.

該工程は、下記式（７）で表される２級アルコール含有（ポリ）シロキサン化合物と

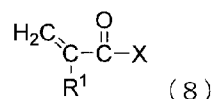
[化18]



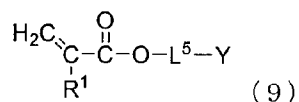
（ L^2 、 L^3 、 A 、 R^2 は上記の通りである）

下記式（８）又は（９）で表される（メタ）アクリル基含有化合物とを反応させて、

[化19]



[化20]



（ L^5 、 R^1 、及び X は上記の通りであり、 Y はイソシアネート基である）

上記式（６）で表される化合物を製造する工程である。

[0045] 該反応は従来公知の方法に従い行えばよいが、例えば、式（７）で表される２級アルコール含有（ポリ）シロキサン化合物に式（８）又は（９）で表される（メタ）アクリル基含有化合物１モル当量以上を添加して反応させればよい。反応温度は特に制限されるものでないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。例えば、約０℃から約８０℃の温度で行われるのがよい。該反応は溶媒や触媒の存在下で行ってもよい。溶媒及び触媒は従来公知のものであればよく特に制限されるものでない。溶媒は前述したものが使用できる。

[0046] 式（８）又は（９）で表される（メタ）アクリル基含有化合物は２級アルコールと反応性の基を有する。例えば、アルキルハライド基、アシルハライド

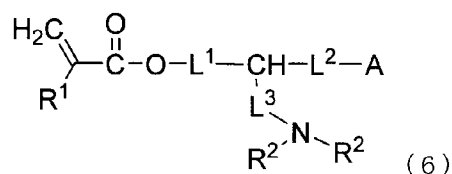
ド基、イソシアネート基等である。式（８）又は（９）で表される（メタ）アクリル基含有化合物としては、２－イソシアナトエチルメタクリレート、２－イソシアナトエチルアクリレート、メタクリル酸クロライド、アクリル酸クロライド等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

[0047] 触媒は、例えば、有機金属触媒やアミン触媒等が挙げられる。有機金属触媒としては、特に限定するものではないが、例えばスタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、及びジオクチル錫ジラウレート等の有機スズ触媒、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトン銅、アセチルアセトン亜鉛、アセチルアセトンベリリウム、アセチルアセトンクロム、アセチルアセトンインジウム、アセチルアセトンマンガン、アセチルアセトンモリブデン、アセチルアセトンチタン、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトンバナジウム、及びアセチルアセトンジルコニウム等のアセチルアセトン金属塩が例示される。アミン触媒としては、例えば、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチルアミン、N－メチルモルホリンビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、N，N，N’，N’’，N’’－ペンタメチルジエチレントリアミン、N，N，N’－トリメチルアミノエチルーエタノールアミン、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、N－メチルーN’N’－ジメチルアミノエチルピペラジン、N，N－ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアザビスクロウンデセン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N－メチルイミダゾール、トリメチルアミノエチルピペラジン、トリプロピルアミン、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリフェニルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0048] 工程ⅠⅠⅠ．

該工程は、下記式（６）で表される３級アミノ基含有（ポリ）シロキサン化合物と

[化21]



(L^1 、 L^2 、 L^3 、 A 、 R^1 、及び R^2 は上記の通りである)

ハロゲン化アルキル化合物又はアルキルスルトン化合物とを反応させて上記式(1)で表される化合物を製造する工程である。

[0049] 該反応は従来公知の方法に従い行えばよいが、例えば、式(6)で表される3級アミノ基含有(ポリ)シロキサン化合物にハロゲン化アルキル化合物又はアルキルスルトン化合物1モル当量以上を添加して反応させればよい。反応温度は特に制限されるものでないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。例えば、約0℃から約120℃の温度で行われるのがよい。該反応は溶媒や触媒の存在下で行ってもよい。溶媒及び触媒は従来公知のものであればよく特に制限されるものでない。溶媒は前述したものが使用できる。

[0050] ハロゲン化アルキル化合物は、特に限定するものではないが、例えば塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化ブチル、塩化ペンチル、塩化ヘキシル、臭化メチル、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチル、臭化ペンチル、臭化ヘキシル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシルが例示される。

[0051] アルキルスルトン化合物は、特に限定するものではないが、例えばプロパンスルトン、ブタンスルトンが例示される。

[0052] 触媒は、例えば、金属触媒やアミン触媒等が挙げられる。金属触媒としては、特に限定するものではないが、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等のアルカリ金属塩触媒や、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、ヨウ

化マグネシウム、ヨウ化カルシウム等のアルカリ土類金属触媒が例示される。アミン触媒としては、前述したものが使用できる。

[0053] 上記いずれの反応においても、反応終点は、従来公知の方法に従い、例えば、薄層クロマトグラフィー（TCL）、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）又はガスクロマトグラフィー（GC）等によって原料化合物のピークが消失したことで確認できる。反応終了後は、従来公知の方法に従い精製すればよい。例えば、有機層を水で洗浄した後、溶媒を除去することにより生成物を単離することができる。また減圧蒸留や活性炭処理などを使用してもよい。

[0054] 本発明の製造方法の一例としては、エポキシ基含有（ポリ）シロキサン化合物 1 モル当量とジアルキルアミン化合物 2 モル当量を添加し、100℃で加熱撹拌を行う。4 時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際にエポキシ基含有（ポリ）シロキサン化合物あるいは生成する 2 級アルコール含有（ポリ）シロキサン化合物を GC 測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。反応の完結後、トルエン 1 質量当量加え、有機層を水で洗浄し、有機層に存在する未反応の原料を減圧留去することで上記式（7）で示される 2 級アルコール含有（ポリ）シロキサン化合物を得ることができる。

[0055] 次いで、上記式（7）で表される 2 級アルコール含有（ポリ）シロキサン化合物 1 モル当量、トリエチルアミン 1 モル当量、トルエン 1 質量当量を添加し、上記式（8）で表されるメタクリル酸クロライド 1 モル当量を添加する。添加後、室温で撹拌を行う。10 時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際にメタクリル酸クロライドを GC 測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。反応の完結後、有機層を水で洗浄し、有機層に存在する溶媒、未反応の原料を減圧留去することで上記式（6）で表される 3 級アミノ基含有（ポリ）シロキサン化合物を得ることができる。

[0056] 次いで、上記式（6）で表される 3 級アミノ基含有（ポリ）シロキサン化

合物 1 モル当量、プロパンスルトン 1.2 モル当量、アセトニトリル 3 質量当量を添加し、80℃で撹拌を行う。6時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際に3級アミノ基含有（ポリ）シロキサン化合物又はプロパンスルトンをGC測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。反応の完結後、n-ヘキサンを4質量当量添加し、下層を廃棄する。アセトニトリル 1 質量当量の添加、下層の廃棄を2回繰り返すことで未反応のスルトン化合物等を除去でき、上層に存在する溶媒、未反応の原料を減圧留去することで上記式（1）で表される本発明の（ポリ）シロキサン化合物を得ることができる。

[0057] 本発明の化合物は（メタ）アクリル基の付加重合から導かれる繰り返し単位を有する重合体を与えることができる。本発明の化合物は、（メタ）アクリル基などの重合性基を有する他の化合物（以下、重合性モノマー、または親水性モノマーという）との相溶性が良好である。そのため、重合性モノマーと共重合することにより無色透明の共重合体を与えることができる。また、単独で重合することも可能である。

[0058] 本発明のシロキサン化合物と他の重合性（親水性）モノマーとの重合から導かれる繰り返し単位を含む共重合体の製造において、本発明の化合物の配合割合は、ポリマー全体の質量に対して本発明の化合物から導かれる繰り返し単位の質量割合が10%以上であればよい。より詳細には、本発明の化合物と重合性（親水性）モノマーとの合計100質量部に対して本発明の化合物を好ましくは10～80質量部、より好ましくは20～60質量部となる量がよい。

[0059] 重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のアクリレート、

リル系モノマー；N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジエチルアクリルアミド、N－アクリロイルモルホリン、N－メチル（メタ）アクリルアミド等のアクリル酸誘導体；N－ビニルピロリドン等、その他の不飽和脂肪族もしくは芳香族化合物、例えばクロトン酸、桂皮酸、ビニル安息香酸；及び（メタ）アクリル基などの重合性基を有するシロキサンモノマーが挙げられる。これらは1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0060] 本発明の化合物と上記他の重合性モノマーとの共重合は従来公知の方法により行えばよい。例えば、熱重合開始剤や光重合開始剤など既知の重合開始剤を使用して行うことができる。該重合開始剤としては、2－ヒドロキシー2－メチルー1－フェニルプロパン－1－オン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、tert－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどがあげられる。これら重合開始剤は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。重合開始剤の配合量は、重合成分の合計100質量部に対して0.001～2質量部、好ましくは0.01～1質量部であるのがよい。

[0061] 本発明の化合物から導かれる繰返し単位を含む重合体は、酸素透過性に優れる。また、該重合体から得られるハイドロゲルは表面湿潤性に優れる。従って、本発明の化合物は、眼科デバイス、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜を製造するのに好適である。該重合体を用いた眼科デバイスの製造方法は特に制限されるものでなく、従来公知の眼科デバイスの製造方法に従えばよい。例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズなどレンズの形状に成形する際には、切削加工法や鋳型（モールド）法などを使用できる。

実施例

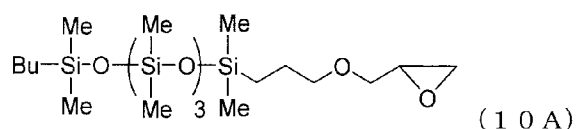
[0062] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。下記実施例において、¹H－NMR分析はJ E O L製のE C S 4 0 0を用い、測定溶媒として重クロロホルムを使用して実施した。

[0063] 実施例 1

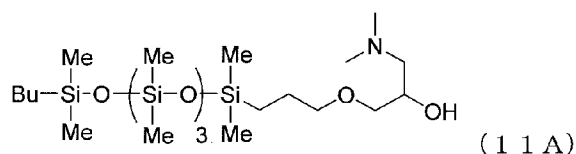
[工程 I]

ジムロート、温度計を付けた 1 L の三口ナスフラスコに、下記式 (10A) で表されるエポキシ化合物 140.0 g、50% N, N-ジメチルアミン水溶液 214.0 g、トルエン 140.0 g を添加し、50℃で4時間攪拌した。反応終了後に脱イオン水で3回洗浄し、未反応の原料を内温80℃で減圧留去し、無色透明液体を得た。収量 140.6 g。¹H-NMRにより下記式 (11A) で表される化合物であることを確認した。

[化22]



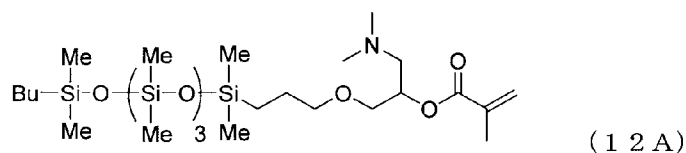
[化23]



[0064] [工程 II]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた 1 L の三口ナスフラスコに、上記 [工程 I] で得た式 (11A) で表される化合物 130.0 g、トリエチルアミン 33.8 g、トルエン 520.0 g を添加し、10℃まで冷却した。これにメタクリル酸クロライド 35.0 g を滴下して加え、20℃で4時間熟成した。反応後の溶液を脱イオン水で3回洗浄し、副生する塩を除去後、内温80℃で溶媒および副生物を減圧留去することで無色透明液体を得た。収量 127.3 g。¹H-NMRから式 (12A) で表される化合物であることを確認した。

[化24]



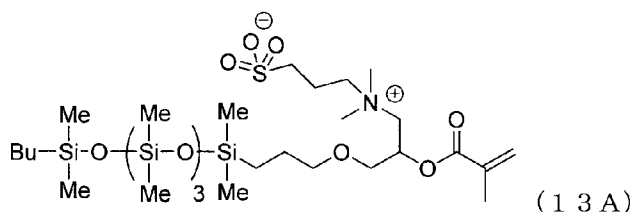
以下に ^1H -NMRデータを示す。

0.0 ppm (30H)、0.5 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、
1.3 ppm (4H)、1.6 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、2.
3 ppm (6H)、2.5 ppm (2H)、3.4 ppm (2H)、3.
6 ppm (2H)、5.2 ppm (1H)、5.6 ppm (1H)、6.1
ppm (1H)。

[0065] [工程 I I I]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた1 Lの三口ナスフラスコに、上記
[工程 I I] で得た式 (12A) で表される化合物60.0 g、1,3-ブ
ロパンスルトン20.6 g、アセトニトリル180.0を添加し、80℃で
6時間熟成した。反応後の溶液にn-ヘキサン240.0 gを添加し、アセ
トニトリルで3回洗浄し、内温80℃で溶媒を減圧留去することで無色透明
グリース状固体を得た。収量51.3 g。 ^1H -NMRから式 (13A) で表
される化合物であることを確認した。

[化25]



^1H -NMRデータを以下に示す。

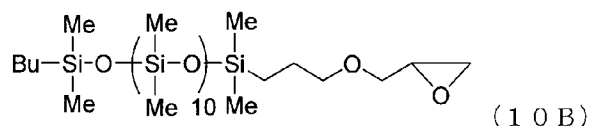
0.0 ppm (30H)、0.5 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、
1.3 ppm (4H)、1.6 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、2.
3 ppm (2H)、2.9 ppm (2H)、3.2 ppm (6H)、3.
4 ppm (2H)、3.5-3.6 ppm (2H)、3.8 ppm (2H)
、3.9 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、5.7 ppm (1H)、
6.2 ppm (1H)。

[0066] 実施例2

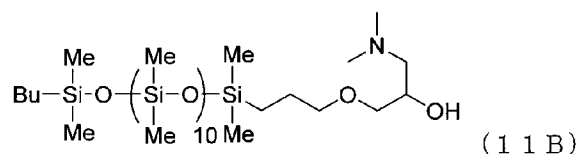
[工程 I]

実施例１の工程Ⅰにおいて（１０Ａ）で表されるエポキシ化合物を（１０Ｂ）で表されるエポキシ化合物に替えた他は実施例１の工程Ⅰを繰り返して無色透明液体を得た。収量１４３．１ｇ。¹H-NMRから下記式（１１Ｂ）で表される化合物であることを確認した。

[化26]



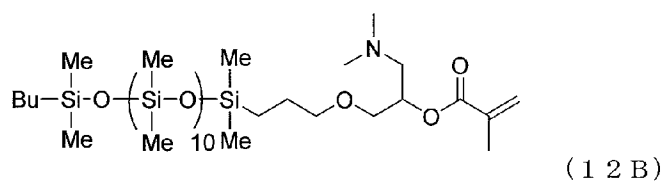
[化27]



[0067] [工程ⅠⅠ]

実施例１の工程ⅠⅠにおいて式（１１Ａ）で表される化合物を式（１１Ｂ）で表される化合物に替えた他は実施例１の工程ⅠⅠを繰り返し、無色透明液体を得た。収量１２９．０ｇであった。¹H-NMRから下記式（１２Ｂ）で表される化合物であることを確認した。

[化28]



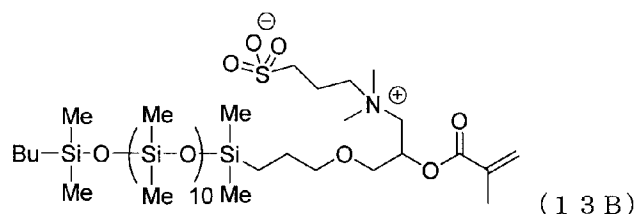
以下に¹H-NMRデータを示す。

０．０ppm（７２H）、０．５ppm（４H）、０．９ppm（３H）、
 １．３ppm（４H）、１．６ppm（２H）、２．０ppm（３H）、２．
 ３ppm（６H）、２．５ppm（２H）、３．４ppm（２H）、３．
 ６ppm（２H）、５．２ppm（１H）、５．６ppm（１H）、６．１
 ppm（１H）。

[0068] [工程ⅠⅠⅠ]

実施例１の工程ⅠⅠⅠにおいて式（１２Ａ）で表される化合物を式（１２Ｂ）で表される化合物に替えた他は実施例１の工程ⅠⅠⅠを繰り返し、無色透明グリース状固体を得た。収量５５．５ｇ。¹H-NMRから式（１３Ｂ）で表される化合物であることを確認した。

[化29]



¹H-NMRデータを以下に示す。

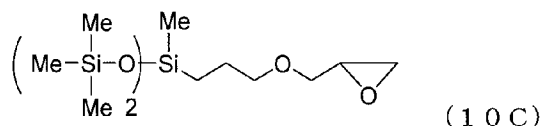
0.0 ppm (72H)、0.5 ppm (4H)、0.9 ppm (3H)、1.3 ppm (4H)、1.6 ppm (2H)、2.0 ppm (3H)、2.3 ppm (2H)、2.9 ppm (2H)、3.2 ppm (6H)、3.4 ppm (2H)、3.5–3.6 ppm (2H)、3.8 ppm (2H)、3.9 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、5.7 ppm (1H)、6.2 ppm (1H)。

[0069] 実施例3

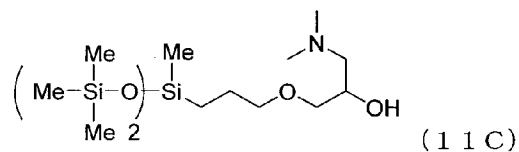
[工程Ⅰ]

実施例１の工程Ⅰにおいて（１０Ａ）で表されるエポキシ化合物を（１０Ｃ）で表されるエポキシ化合物に替えた他は実施例１の工程Ⅰを繰り返して無色透明液体を得た。収量１３５．２ｇ。¹H-NMRから下記式（１１Ｃ）で表される化合物であることを確認した。

[化30]



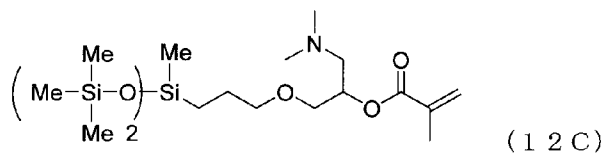
[化31]



[0070] [工程 I I]

実施例 1 の工程 I I において式 (11A) で表される化合物を式 (11C) で表される化合物に替えた他は実施例 1 の工程 I I を繰り返し、無色透明液体を得た。収量 120.0 g であった。 $^1\text{H-NMR}$ から下記式 (12C) で表される化合物であることを確認した。

[化32]



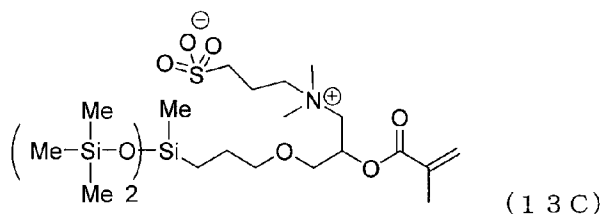
以下に $^1\text{H-NMR}$ データを示す。

0.0 ppm (21 H)、0.4 ppm (2 H)、1.6 ppm (2 H)、2.0 ppm (3 H)、2.3 ppm (6 H)、2.5 ppm (2 H)、3.4 ppm (2 H)、3.6 ppm (2 H)、5.2 ppm (1 H)、5.6 ppm (1 H)、6.1 ppm (1 H)。

[0071] [工程 I I I]

実施例 1 の工程 I I I において式 (12A) で表される化合物を式 (12C) で表される化合物に替えた他は実施例 1 の工程 I I I を繰り返し、白色固体を得た。収量 50.7 g。 $^1\text{H-NMR}$ から式 (13C) で表される化合物であることを確認した。

[化33]



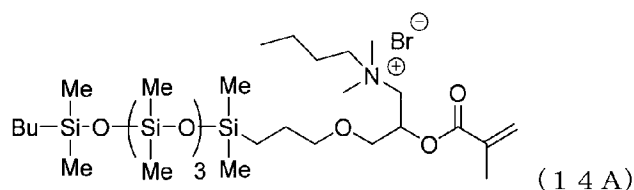
^1H -NMRデータを以下に示す。

0.0 ppm (21 H)、0.5 ppm (2 H)、1.6 ppm (2 H)、
2.0 ppm (3 H)、2.3 ppm (2 H)、2.9 ppm (2 H)、3
.2 ppm (6 H)、3.4 ppm (2 H)、3.5–3.6 ppm (2 H
)、3.8 ppm (2 H)、3.9 ppm (2 H)、5.5 ppm (1 H)
、5.7 ppm (1 H)、6.2 ppm (1 H)。

[0072] 実施例4

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた1 Lの三口ナスフラスコに、上記実施例1の工程11で得た式(12A)で表される化合物60.0 g、1-ブロモブタン26.6 g、アセトニトリル180.0を添加し、80℃で6時間熟成した。反応後の溶液にn-ヘキサン240.0 gを添加し、アセトニトリルで3回洗浄し、内温80℃で溶媒を減圧留去することで無色透明液体を得た。収量55.2 g。 ^1H -NMRから式(14A)で表される化合物であることを確認した。

[化34]



^1H -NMRデータを以下に示す。

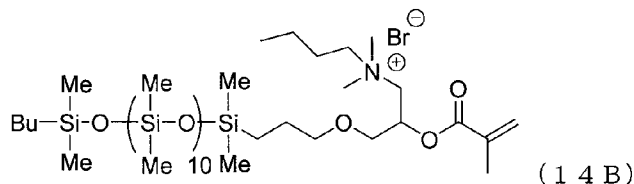
0.0 ppm (30 H)、0.5 ppm (4 H)、0.9 ppm (3 H)、
1.0 ppm (3 H)、1.3–1.4 ppm (8 H)、1.6 ppm (2
H)、2.0 ppm (3 H)、3.2 ppm (6 H)、3.3 ppm (2 H
)、3.4 ppm (2 H)、3.5–3.6 ppm (2 H)、3.8 ppm
(2 H)、5.5 ppm (1 H)、5.7 ppm (1 H)、6.2 ppm (1 H)。

[0073] 実施例5

実施例4において式(12A)で表される化合物を上記実施例2の工程1

Ⅰで得た式(12B)で表される化合物に替えた他は実施例4を繰り返し、無色透明液体を得た。収量54.6g。¹H-NMRから式(14B)で表される化合物であることを確認した。

[化35]



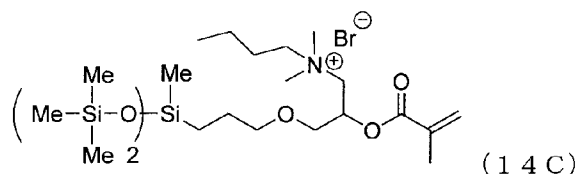
¹H-NMRデータを以下に示す。

0.0ppm (72H)、0.5ppm (4H)、0.9ppm (3H)、1.0ppm (3H)、1.3-1.4ppm (8H)、1.6ppm (2H)、2.0ppm (3H)、3.2ppm (6H)、3.3ppm (2H)、3.4ppm (2H)、3.5-3.6ppm (2H)、3.8ppm (2H)、5.5ppm (1H)、5.7ppm (1H)、6.2ppm (1H)。

[0074] 実施例6

実施例4において式(12A)で表される化合物を上記実施例3の工程Ⅰで得た式(12C)で表される化合物に替えた他は実施例4を繰り返し、白色固体を得た。収量46.9g。¹H-NMRから式(14C)で表される化合物であることを確認した。

[化36]



¹H-NMRデータを以下に示す。

0.0ppm (21H)、0.5ppm (2H)、1.0ppm (3H)、1.3-1.4ppm (4H)、1.6ppm (2H)、2.0ppm (3H)、3.2ppm (6H)、3.3ppm (2H)、3.4ppm (2H)

）、3.5-3.6 ppm (2H)、3.8 ppm (2H)、5.5 ppm (1H)、5.7 ppm (1H)、6.2 ppm (1H)。

[0075] [比較例1～3]

比較例1～3で使用した各化合物は以下の通りである。

SiGMA：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クリレート

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

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

[0076] [ポリマーの製造]

上記実施例1～6で得た各ポリシロキサン化合物又は上記比較例1～3の化合物、N-ビニルピロリドン（NVP）、エチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）、イルガキュア1173（Irg1173）を、表1に示す配合比で混合し、均一な溶液になるまで攪拌した。攪拌後N₂によるバブリング5分間を行い、十分に脱気を行った後、ポリプロピレン製の鋳型へと封入した。高圧水銀ランプを用いてUV照射を行い、硬化した。硬化後、イソプロパノール、50%イソプロパノール水溶液、脱イオン水の順に浸漬させることで洗浄を行い、ハイドロゲルフィルムを得た。得られたフィルムの各物性値を下記に示す方法に従い測定した。結果を表1に示す。

[0077] [平衡含水率]

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

平衡含水率(%) = 100 × (水和フィルムの質量 - 乾燥フィルムの質量) / 水和フィルムの質量

[0078] [透明性]

フィルムを脱イオン水に25℃で48時間浸漬させた後、表面の水分を拭き取り、水和したフィルムを作成した。その外観を目視により観察し、下記の指標により評価した。

A：均一かつ透明であった

B：不均一あるいは白濁していた

[0079] [親水性モノマーとの相溶性]

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

A：均一かつ透明であった

B：白濁した

C：ポリシロキサン化合物とNVPが完全に分離した

[0080] [接触角]

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

[0081]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
シロキサンモノマー	13A	50	-	-	-	-	-	-	-
	13B	-	50	-	-	-	-	-	-
	13C	-	-	50	-	-	-	-	-
	14A	-	-	-	50	-	-	-	-
	14B	-	-	-	-	50	-	-	-
	14C	-	-	-	-	50	-	-	-
比較化合物	SiGMA	-	-	-	-	-	50	-	-
	mPDMS	-	-	-	-	-	-	50	-
	TRIS-PEG 2	-	-	-	-	-	-	-	50
重合性モノマー	NVP	50	50	50	50	50	50	50	50
	EGDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Irg 1173	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	平衡含水率 (%)	46.4	45.1	46.8	45.9	44.6	46.8	43.1	44.9
評価結果	透明性	A	A	A	A	A	A	B	A
	NVPとの相溶性	A	A	A	A	A	A	C	B
	接触角 (°)	49	52	51	51	55	90	104	95

[0082] 表 1 に示す通り、本発明の化合物は親水性モノマーとの相溶性に優れ、且つ、該化合物を共重合させて得たハイドロゲルは高い透明性を有し且つ表面湿潤性に優れる。

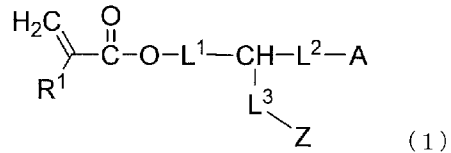
産業上の利用可能性

[0083] 本発明の化合物は得られるハイドロゲルの表面湿潤性を改善する。本発明の化合物は、眼科用デバイス、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜、及び眼鏡レンズ製造用モノマーとして有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物

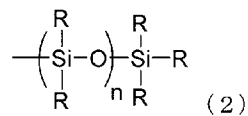
[化1]



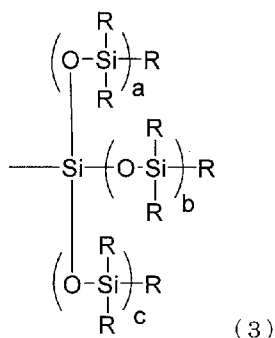
（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 L^1 は、単結合又は炭素数1～6の2価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでいてよく、 Z は第4級アンモニウム基又は両性イオン基を有する、炭素数1～10の1価有機基であり、 A はシロキサン単位数1～100個を有する直鎖又は分岐状のオルガノ（ポリ）シロキサニル基であり、 L^2 は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の、直鎖状、分岐状、又は環状の2価又は3価の炭化水素基であり、及び、 L^3 は、炭素数1の2価又は3価炭化水素基であり、 L^3 が3価の場合、 L^2 は3価であり、 L^3 と L^2 とが結合して環を形成している）。

[請求項2] 上記式（１）において A が下記式（２）または（３）で表される、請求項1記載の化合物

[化2]



[化3]



(式(2)及び(3)において、 n は1～100の整数であり、 a は0～10の整数であり、 b は0～10の整数であり、 c は0～10の整数であり、 a 、 b 及び c のうち少なくとも2つは1以上であり、 R は、互いに独立に炭素数1～10の1価炭化水素基である)。

[請求項3] R^1 がメチル基である、請求項1又は2記載の化合物。

[請求項4] A が式(2)で表され、 n が2～20の整数である、請求項2又は3記載の化合物。

[請求項5] A が式(3)で表され、 a が1であり、 b が1であり、 c が0である、請求項2又は3記載の化合物。

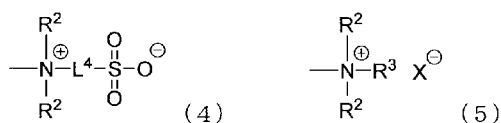
[請求項6] L^2 が $-\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6-$ である、請求項1～5のいずれか1項記載の化合物。

[請求項7] R が炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基である、請求項2～6のいずれか1項記載の化合物。

[請求項8] R がメチル基又はブチル基である、請求項7記載の化合物。

[請求項9] Z が、下記式(4)又は(5)で表される基である、請求項1～8のいずれか1項記載の化合物

[化4]



(式中、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基であり、 R^3 は炭素数1～

10のアルキル基であり、 L^4 は、炭素数1～6の2価炭化水素基であり、 X はハロゲン原子である）。

[請求項10] R^2 がメチル基である、請求項9記載の化合物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項記載の化合物の（メタ）アクリル基の重合から導かれる繰り返し単位を含むポリマー。

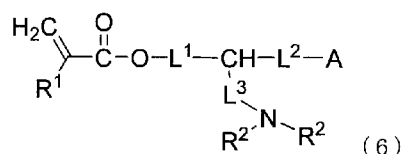
[請求項12] 前記繰り返し単位の質量割合がポリマーの全質量に対し10質量%以上である、請求項11記載のポリマー。

[請求項13] 請求項11または12記載のポリマーを含むポリシロキサンハイドロゲル。

[請求項14] 請求項11または12記載のポリマーを含む眼科用デバイス。

[請求項15] 下記式（6）で表される化合物

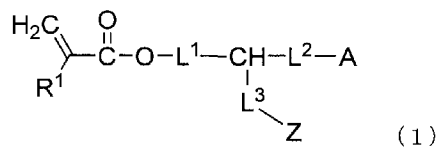
[化5]



（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基であり、 L^1 は、単結合又は炭素数1～6の2価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでよく、 A はシロキサン単位数1～100個を有する直鎖又は分岐状のオルガノ（ポリ）シロキサニル基であり、 L^2 は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の、直鎖状、分岐状、又は環状の2価又は3価の炭化水素基であり、及び、 L^3 は、炭素数1の2価又は3価炭化水素基であり、 L^3 が3価の場合、 L^2 は3価であり、 L^3 と L^2 とが結合して環を形成している）。

[請求項16] 下記式（1）で表される化合物の製造方法であって、

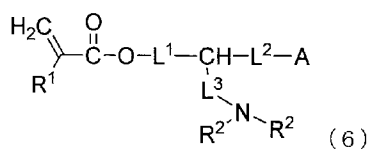
[化6]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 L^1 は、単結合又は炭素数1～6の2価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、又はこれらの組合せを含んでよく、 Z は第4級アンモニウム基又は両性イオン基を有する、炭素数1～10の1価有機基であり、 A はシロキサン単位数1～100個を有する直鎖又は分岐状のオルガノ（ポリ）シロキサニル基であり、 L^2 は、エーテル結合を含んでよい、炭素数2～10の、直鎖状、分岐状、又は環状の2価又は3価の炭化水素基であり、及び、 L^3 は、炭素数1の2価又は3価炭化水素基であり、 L^3 が3価の場合、 L^2 は3価であり、 L^3 と L^2 とが結合して環を形成している）

下記式（6）で表される3級アミノ基含有（ポリ）シロキサン化合物と

[化7]



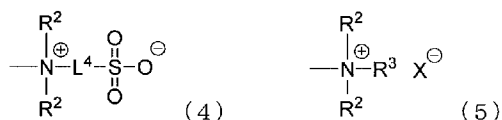
(L^1 、 L^2 、 L^3 、 A 、 R^1 は上記の通りであり、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基である)

ハロゲン化アルキル化合物又はアルキルスルトン化合物とを反応させて

上記式（1）で表される化合物を得る工程を含む、前記製造方法。

[請求項17] Z が、下記式（4）又は（5）で表される基である、請求項16記載の製造方法

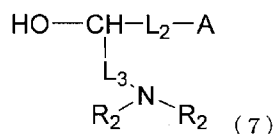
[化8]



(式中、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基であり、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基であり、 L^4 は、炭素数1～6の二価炭化水素基であり、 X はハロゲン原子である)。

[請求項18] 上記式(6)で表される3級アミノ基含有(ポリ)シロキサン化合物を得る工程をさらに含む請求項16又は17記載の製造方法であり、該工程において、下記式(7)で表される2級アルコール含有(ポリ)シロキサン化合物と

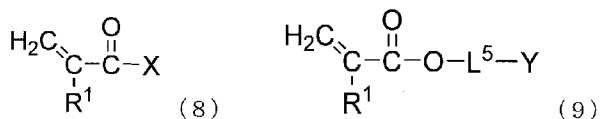
[化9]



(L^2 、 L^3 、 A 、 R^2 は上記の通りである)

下記式(8)又は(9)で表される(メタ)アクリル基含有化合物とを反応させて

[化10]



(L^5 は炭素数1～6の二価炭化水素基であり、エーテル結合、エステル結合、又はこれらの組合せを含んでもよく、 R^1 、及び X は上記の通りであり、 Y はイソシアネート基である)

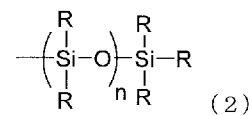
上記式(6)で表される化合物を得る、前記製造方法。

[請求項19] 上記式(7)で表される2級アルコール含有(ポリ)シロキサン化合物を得る工程を更に含む請求項16～18のいずれか1項記載の製

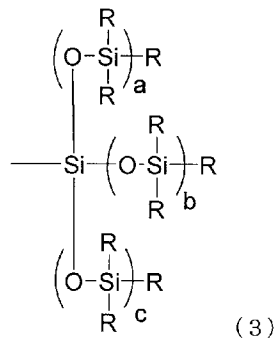
造方法であり、該工程において、エポキシ基含有（ポリ）シロキサン化合物とジアルキルアミン化合物とを反応させて上記式（7）で表される２級アルコール含有（ポリ）シロキサン化合物を得る、前記製造方法。

[請求項20] Aが下記式（2）または（3）で表される、請求項16～19のいずれか1項記載の製造方法

[化11]



[化12]



（式（2）及び（3）において、nは1～100の整数であり、aは0～10の整数であり、bは0～10の整数であり、cは0～10の整数であり、a、b及びcのうち少なくとも2つは1以上であり、Rは、互いに独立に炭素数1～10の1価炭化水素基である）。

[請求項21] Aが式（2）で表され、nが2～20の整数である、請求項20記載の製造方法。

[請求項22] Aが式（3）で表され、aが1であり、bが1であり、cが0である、請求項21記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/021815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F30/08(2006.01)i, C07F7/10(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i,
C08G77/388(2006.01)i, C08G77/392(2006.01)i, C08J3/075(2006.01)i,
G02C7/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F30/08, C07F7/10, C08F290/06, C08G77/388, C08G77/392,
C08J3/075, 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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-533304 A (VERTELLUS SPECIALTIES INC.) 11 December 2014, claims, examples & US 2013/0059926	1-3, 5-8, 11-14
A	A1, claims, examples & WO 2013/033553 A1 & EP 2751153 A1 & CN 104066756 A	4, 9, 10, 15-22
A	JP 5-17324 A (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) 26 January 1993, entire text all drawings (Family: none)	1-22

☒ 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

"I" 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
05 August 2019 (05.08.2019)

Date of mailing of the international search report
13 August 2019 (13.08.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/021815

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-502053 A (BIOCOMPATIBLES LIMITED) 02 March 1995, entire text & US 5648442 A, entire text & GB 9114619 A & WO 1993/001221 A1 & EP 593561 A1	1-22
A	JP 2000-186117 A (NIPPON CONTACK LENS KK) 04 July 2000, entire text (Family: none)	1-22
A	JP 2002-363220 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 December 2002, entire text & US 2004/0106694 A1, entire text & EP 1386924 A1	1-22
A	JP 2009-521546 A (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 04 June 2009, entire text & US 2007/0142583 A1, entire text & EP 1969021 A2 & CN 101356201 A	1-22
A	WO 2010/24119 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 04 March 2010, entire text all drawings & US 2011/0160330 A1, entire text all drawings & CN 102131819 A & TW 201016712 A	1-22
A	JP 2014-505067 A (DSM IP ASSETS B.V.) 27 February 2014, entire text all drawings & US 2014/0135408 A1, entire text all drawings & EP 2670757 A1 & CN 103476779 A	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F30/08(2006.01)i, C07F7/10(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G77/388(2006.01)i,
C08G77/392(2006.01)i, C08J3/075(2006.01)i, G02C7/04(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. C08F30/08, C07F7/10, C08F290/06, C08G77/388, C08G77/392, C08J3/075, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2014-533304 A (ヴァーテラス・スペシャリティーズ・インコーポレーテッド) 2014.12.11, 特許請求の範囲, 実施例 & US	1-3, 5-8, 11-14
A	2013/0059926 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2013/033553 A1 & EP 2751153 A1 & CN 104066756 A	4, 9, 10, 15-22
A	JP 5-17324 A (大阪有機化学工業株式会社) 1993.01.26, 全文全図 (ファミリーなし)	1-22

☑ 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

05.08.2019

国際調査報告の発送日

13.08.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9121

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-502053 A (バイオコンパティブルズ・リミテッド) 1995. 03. 02, 全文 & US 5648442 A, 全文 & GB 9114619 A & WO 1993/001221 A1 & EP 593561 A1	1-22
A	JP 2000-186117 A (株式会社日本コンタクトレンズ) 2000. 07. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2002-363220 A (東レ株式会社) 2002. 12. 18, 全文 & US 2004/0106694 A1, 全文 & EP 1386924 A1	1-22
A	JP 2009-521546 A (ボーシュ アンド ローム インコーポレイテッド) 2009. 06. 04, 全文 & US 2007/0142583 A1, 全文 & EP 1969021 A2 & CN 101356201 A	1-22
A	WO 2010/24119 A1 (関西ペイント株式会社) 2010. 03. 04, 全文全図 & US 2011/0160330 A1, 全文全図 & CN 102131819 A & TW 201016712 A	1-22
A	JP 2014-505067 A (ディーエスエム アイピー アセッツ ビー. ブイ.) 2014. 02. 27, 全文全図 & US 2014/0135408 A1, 全文全図 & EP 2670757 A1 & CN 103476779 A	1-22