

(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
2010年3月4日(04.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/024372 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 30/08 (2006.01) C08F 30/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065036
- (22) 国際出願日: 2009年8月28日(28.08.2009)
- (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 2008-219845 2008年8月28日(28.08.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日油株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1500013 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松岡 陽介 (MATSUOKA Yosuke) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株式会社内 Ibaraki (JP). 伊庭 俊也 (ITEI Toshiya) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株式会社内 Ibaraki (JP). 首藤 健志郎 (SHUTO Kenshiro) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株式会社内 Ibaraki (JP). 坂元 伸行 (SAKAMOTO Nobuyuki) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株式会社内 Ibaraki (JP). 小林 亮太

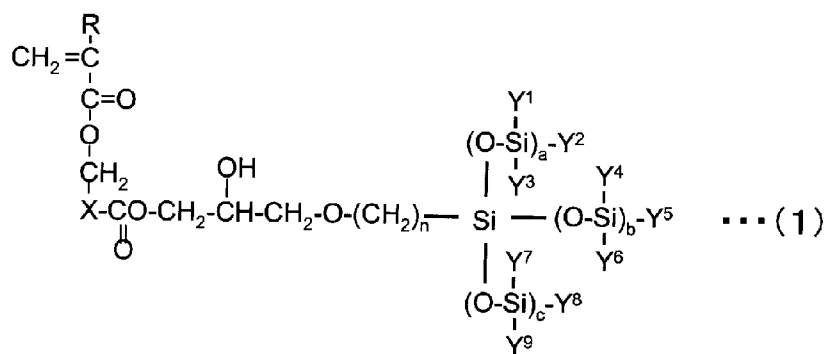
(KOBAYASHI Ryota) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株式会社内 Ibaraki (JP). 反町 真央 (SORIMACHI Mao) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株式会社内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 酒井 一, 外 (SAKAI Hajime et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: SILICONE MONOMER AND MANUFACTURING METHOD AND USAGE THEREOF

(54) 発明の名称: シリコンモノマー、その製造方法および用途



(57) Abstract: Provided are a silicone monomer, a manufacturing method thereof, and a polymerizable composition that includes the same that are useful for the manufacture of contact lens materials that can demonstrate a high level of hydrophilicity and the performance inherent in the silicon monomer sufficiently, wherein a hydrophilic monomer is made compatible with a wide range of mixed compositions and can be copolymerized uniformly. The silicone monomer is represented by formula (1), and the polymerizable composition contains the silicone monomer and MPC. (1) (X: C1-12 organic group that may have 1 or 2 ester groups, R: H, CH₃, Y¹-Y⁹: H, C1-4 alkyl group, C6-10 aryl group. n: 0-3, a, b, c: 0-3, provided that a + b + c ≥ 1)

(57) 要約: 親水性モノマーを広範囲の混合組成において相溶化させ、均一に共重合させることができ、高い親水性とシリコンモノマーが有する性能とを十分発揮させることが可能なコンタクトレンズ材等の製造に有用なシリコンモノマー、その製造方法及びそれを含む重合用組成物を提供する。該シリコンモノマーは、式(1)で表され、重合用組成物は、シリコンモノマーとMPCとを含む。【化1】 (X: エステル基を1又は2有してよいC1~12の有機基、R: H、CH₃、Y¹~Y⁹: H、C1~4のアルキル基、C6~10のアリール基。n: 0~3、a、b、c: 0~3、ただしa + b + c ≥ 1)

WO 2010/024372 A1

WO 2010/024372 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： シリコンモノマー、その製造方法および用途

技術分野

[0001] 本発明は、親水性モノマーと相溶する新規なシリコンモノマー、その製造方法及び該モノマーを利用した重合性組成物に関する。

背景技術

[0002] シリコンは離型剤、繊維処理剤、潤滑剤、艶出し剤、撥水剤、化粧品添加剤など、さまざまな用途で使用されている。近年、眼用レンズの目に対する負担を軽減する目的でレンズ用原料にシリコンモノマーが使用されている(特許文献1、2)。このようにレンズ用原料にシリコンを配合する場合、レンズ表面が疎水性になり、眼障害が懸念されるため、レンズ表面を親水化する必要がある。

従来から、表面を親水化させたレンズ等の重合物を得る方法としては、親水性モノマーをシリコンモノマーと相溶化させ、共重合物を得る方法が知られている。親水性モノマーと相溶可能なシリコンモノマーとして、例えば、メチルジ(トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセロールメタクリレート(SiGMAと略す)(特許文献3、4)が知られており、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの親水性モノマーと相溶化させることで表面を親水化させることができる。

SiGMAは、2-メタクリロイルオキシエチルー2-トリメチルアンモニオエチルホスフェート(MPCと略す)など、より親水性の高いモノマーとの相溶性が十分とは言えず、中には、高容量のシリコンモノマーを含有させることができない問題がある(特許文献5)。

そのため、重合物表面に十分な親水性を付与するために、プラズマ処理などの新たな表面親水化技術も開発されている(特許文献6、7)。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平 1 1－1 1 9 1 6 9 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 1－3 1 1 9 1 7 号公報

特許文献3：特開昭 5 4－0 6 1 1 2 6 号公報

特許文献4：特開平 1 1－3 1 0 6 1 3 号公報

特許文献5：特開 2 0 0 7－1 9 7 5 1 3 号公報

特許文献6：特開 2 0 0 2－5 1 3 9 4 8 号公報

特許文献7：特開 2 0 0 7－0 7 0 4 0 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

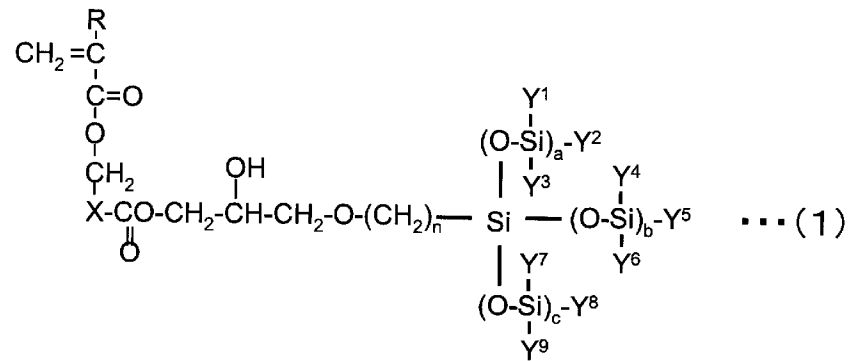
[0004] 本発明の課題は、MPC等の親水性モノマーを従来より広範囲の混合組成において相溶化させ、均一に共重合させることができ、高い親水性とシリコーンモノマーが有する性能とを十分発揮させることが可能な共重合物の製造に有用なシリコーンモノマー、その製造方法及び重合用組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。これまでのシリコーンモノマーは、分子内に水酸基を有することにより、親水性モノマーを相溶化し易くできることが知られている。しかし、その水酸基間でシリコーン相中に強い水素結合が形成されるため、親水性モノマーへの配向が十分でなく、親水性モノマーを十分量配合することが困難であった。そこで、シリコーンモノマーの分子構造において、水素結合性の強い水酸基の近傍に水素結合性の弱い親水基であるエステル基を2～4、好ましくは3個含有させることにより、驚くべきことに従来親水性モノマーと相溶させるために用いられてきたシリコーンモノマーと比較して、MPCなどの親水性モノマーとシリコーンモノマーの相溶性を著しく向上させることが可能であることを見出し、更に、そのような構造のシリコーンモノマーの製造に成功し本発明を完成した。

[0006] 本発明によれば、式(1)で表されるシリコーンモノマーが提供される。

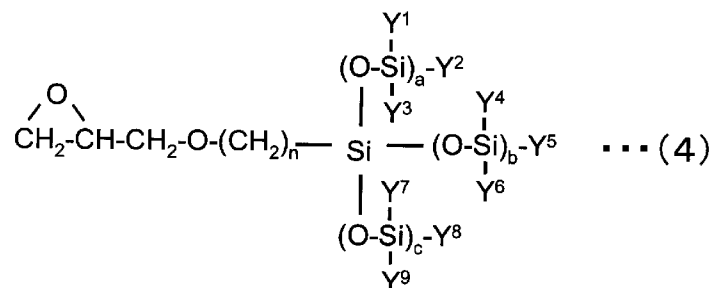
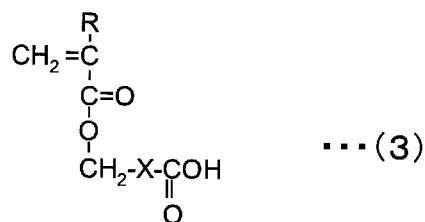
[化1]



(式(1)中、Xはエステル基を1又は2有してよい炭素数1～12の有機基、Rは水素原子またはメチル基を表す。Y¹～Y⁹はそれぞれが互いに独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。nは0～3の整数を表す。a、b及びcはそれぞれが互いに独立に0～3の整数を表す。ただしa+b+c≥1である。)

また本発明によれば、式(3)で表されるカルボン酸と式(4)で表されるエポキシ基含有シロキサンとを反応させることを特徴とする上記式(1)で表されるシリコンモノマーの製造方法が提供される。

[0007] [化2]



(式(3)中、Xはエステル基を1又は2有してよい炭素数1～12の有機基、Rは水素原子またはメチル基を表す。式(4)中、Y¹～Y⁹はそれぞれが互

いに独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基または炭素数 6 ～ 10 のア
リール基を表す。n は 0 ～ 3 の整数を表す。a、b 及び c はそれぞれが互い
に独立に 0 ～ 3 の整数を表す。ただし $a + b + c \geq 1$ である。)

更に本発明によれば、上記式(1)で表されるシリコーンモノマーと、MPCと
を含む重合用組成物が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明のシリコーンモノマーは、上記式(1)で表される構造を有するので
、MPCなどの親水性モノマーを広範囲の混合組成において相溶化させることが
できる。このため、本発明のシリコーンモノマーと親水性モノマーとを含む
重合用組成物は、広範囲の組成において均一に共重合させることができ、高
い親水性とシリコーンモノマーが有する性能とを十分発揮させた、透明性に
優れた共重合物を得ることができる。

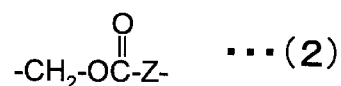
発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明のシリコーンモノマーは、上記式(1)で表される。

式(1)中、Rは水素原子またはメチル基を表す。Xはエステル基を 1 又は 2
有していて良い炭素数 1 ～ 12 の有機基を表す。Xとしては、原料の入手が
容易であることから好ましくは式(2)又は式(5 a)～(5 c)で示される基を
挙げることができる。

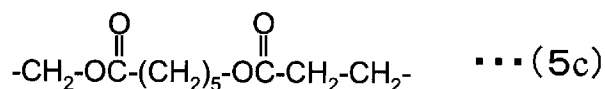
[0010] [化3]



式(2)中、Zは炭素数 1 ～ 6 の二価の炭化水素基又は炭素数 6 ～ 10 の二
価の環状炭化水素基を表す。

[0011]

[化4]

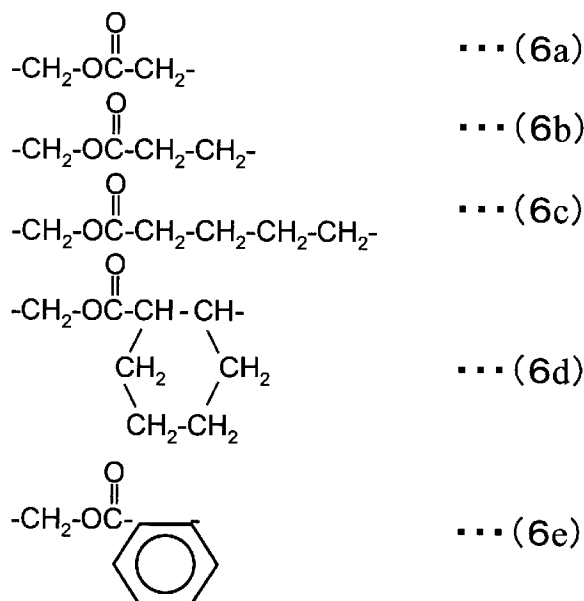


[0012] 式(2)中のZにおいて、炭素数1～6の二価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ヘキシレン基が挙げられ、好ましくは安定性、原料入手性の面からエチレン基が挙げられる。

炭素数6～10の二価の環状炭化水素基としては、例えば、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,2-ナフタレン基、1,3-ナフタレン基、1,4-ナフタレン基、1,5-ナフタレン基、1,6-ナフタレン基、1,7-ナフタレン基、1,8-ナフタレン基、2,3-ナフタレン基、2,6-ナフタレン基が挙げられ、好ましくは入手性の理由から1,2-シクロヘキシレン基、1,2-フェニレン基が挙げられる。

[0013] 式(2)で表される基のより具体的な例としては、式(6a)～(6e)で表される基が挙げられ、好ましくは原料が入手し易いことから式(6b)、式(6d)で表される基が挙げられる。

[化5]



[0014] 式(1)中、 n は0～3の整数を表す。好ましくは安定性が高いことから、 $n=2$ 又は3である。

式(1)中、 $Y^1 \sim Y^9$ はそれぞれが互いに独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基を表す。

炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

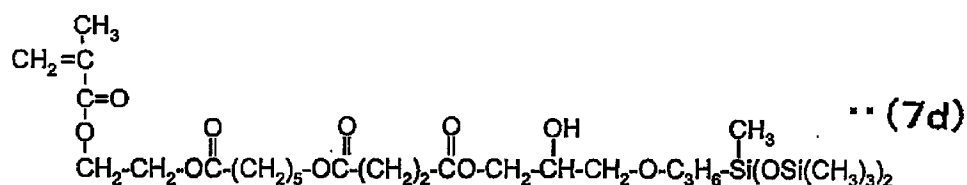
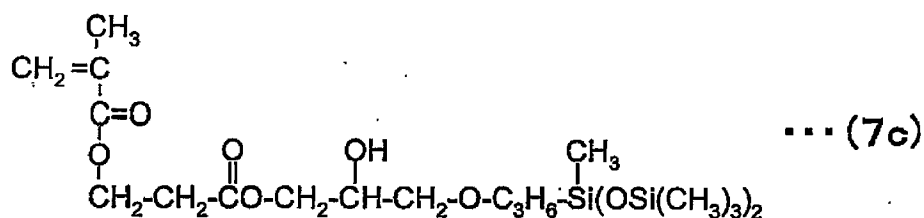
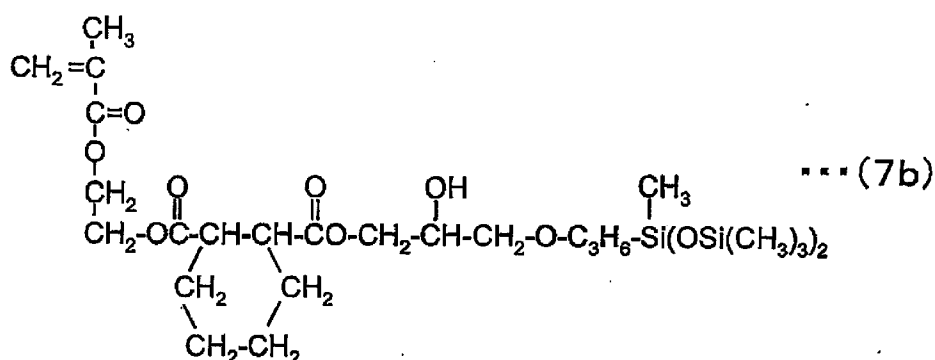
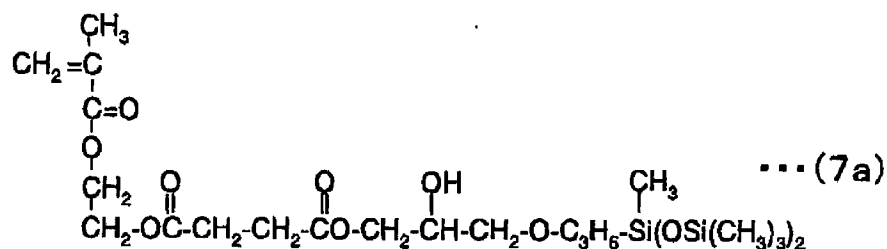
炭素数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチル基が挙げられる。前記 $Y^1 \sim Y^9$ として最も好ましいのは原料の入手が容易であることから、メチル基である。

[0015] 式(1)中、 a 、 b 及び c はそれぞれが互いに独立に0～3、好ましくは0～2の整数を表す。ただし $a+b+c \geq 1$ である。好ましい a 、 b 及び c の組み合わせは、原料の入手が容易であることから、 $a=b=c=1$ 、 $a=b=1$ かつ $c=0$ 、および $a=1$ かつ $b=c=0$ である。

[0016] 式(1)で示されるシリコーンモノマーとしては、例えば、式(7a)～(7d)に示される構造のシリコーンモノマーが好ましく挙げられる。これらのうち、最も好ましいものは親水性モノマーとの相溶性に特に優れ、かつ他のシリ

コーンモノマーとも容易に溶解させることができる式(7a)で表される化合物が挙げられる。

[0017] [化6]

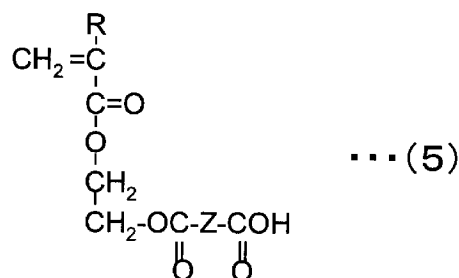


[0018] 式(1)で表されるシリコンモノマーの好ましい製造方法としては、例えば、上記式(3)で表されるカルボン酸と、上記式(4)で表されるエポキシ基含有シロキサンとを反応させる方法が挙げられ、得られる生成物は、分離精製を行うことで所望のシリコンモノマーを得ることができる。

上記式(3)中のX、R、上記式(4)中のY¹~Y⁹、n、a、b及びcは、上記式(1)に対応するものであり、上述の好ましい例及び具体例が挙げられる。

[0019] 式(3)で表されるカルボン酸としては市販のものが使用できるが、好ましくは、親水性モノマーとの相溶性が無い、低い他のシリコンモノマーや、親水性モノマーのそれぞれに対する相溶性が高いという理由から、エステル基を3個含む式(5)で表されるカルボン酸が挙げられる。

[0020] [化7]

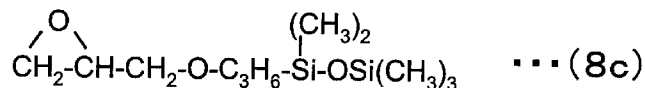
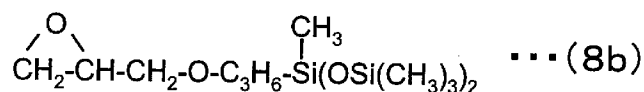
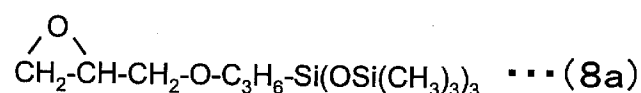


式(5)中、Zは炭素数1～6の二価の炭化水素基または炭素数6～10の二価の環状炭化水素基を示す。Rは水素原子またはメチル基を示す。尚、式(5)中のZの具体例は、前記式(2)のZと同一のものが挙げられる。

[0021] 式(5)で表されるカルボン酸の最も好ましい例としては、原料の入手が容易であることから、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸が挙げられる。

[0022] 上記式(4)で表されるエポキシ基含有シロキサンとしては市販のものが使用できるが、原料を入手し易いことから式(8a)～(8c)で示されるものが好ましく挙げられ、中でも式(8b)で示されるものが更に好ましい。

[0023] [化8]



[0024] 式(3)で表されるカルボン酸と、式(4)で表されるエポキシ基含有シロキサンとの反応は、例えば、無溶媒で、又は非プロトン性溶媒中で行うことができる。反応温度は、通常70～150℃、好ましくは副分解反応が起こり難い70～100℃、反応時間は、通常6時間～48時間、好ましくは12～24時間である。

[0025] 前記反応には、反応を促進するために触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシド、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカー7-エン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルアミンが挙げられる。特に好ましい触媒としては、求核性が低いことから1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカー7-エン、トリエチルアミン、ナトリウムエトキシドが挙げられる。

触媒の使用量は、式(3)で表されるカルボン酸に対して、好ましくは0.03～0.24モル比である。

[0026] 反応に際しては、カルボン酸等が重合しないように重合禁止剤を用いるのが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、1,4-ジヒドロキシベンゼン、4-メトキシフェノールが挙げられ、反応終了後、塩基洗浄により容易に除去することが可能な点から1,4-ジヒドロキシベンゼンまたは4-メトキシフェノールの使用が好ましい。

重合禁止剤の使用量は、反応液中に通常100～1000ppm程度である。

[0027] 反応において、式(3)で表されるカルボン酸と、式(4)で表されるエポキシ基含有シロキサンの仕込み割合は、反応系中の該エポキシ基含有シロキサンを99%以上反応させるために、該エポキシ基含有シロキサン1モルに対して、前記カルボン酸を1.5～3モルの割合になるようにすることが好ましい。

[0028] 反応後に得られるシリコンモノマーは、高沸点で重合性を有する液体であり、再結晶や蒸留操作の利用が困難であるため、洗浄により精製すること

が好ましい。

該洗浄は、例えば、得られた反応液を *n*-ヘキサンに溶解し、洗浄液として、水酸化ナトリウム水溶液や、有機塩基のアセトニトリル溶液で行うことができる。該有機塩基としては、例えば、トリエチルアミン、アンモニア、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミンが挙げられる。

前記 *n*-ヘキサンの使用量は、精製時の油相と水相の分離が容易であることから、反応液の容量の約 9 倍程度であることが望ましい。また、前記洗浄液の使用量は、通常 *n*-ヘキサンと同容量程度である。

[0029] このような洗浄により、反応終了後に残存する過剰の前記カルボン酸を除去することができる。該カルボン酸は、洗浄液中に、塩基との塩として洗浄液(下相)中に抽出されるため、分液ロートを使用して、洗浄液を除去し、洗浄液が塩基性になるまでこの洗浄を繰り返すことが好ましい。

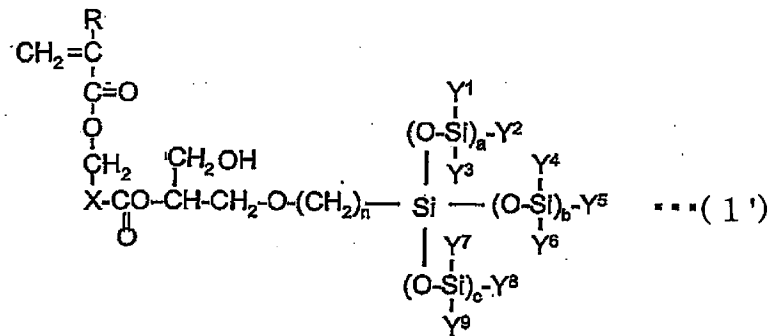
一方、*n*-ヘキサン相には少量の塩基が混入するため、さらに水又は食塩水で洗浄し、アルカリを除去することが好ましい。この操作は、洗浄後の食塩水が中性になるまで繰り返すことが望ましい。

[0030] 上記洗浄後、無水流酸ナトリウム等の脱水剤を使用して、反応液中に含まれる少量の水を脱水し、ろ過後、例えば、エバポレーターを使用して *n*-ヘキサンを留去することにより、所望のシリコーンモノマーが得られる。

n-ヘキサンの留去は、約 60℃以下で行い、真空ポンプを用いて 5～10 mmHg に減圧して約 1 時間吸引する操作により行うことが好ましい。

[0031] 上記精製後の生成物は、通常、目的の式(1)で示されるシリコーンモノマーと、式(1')で示されるシリコーンモノマーとの混合物として得られる。

[化9]



式(1')中、R、X、Y¹~Y⁹、n、a、b及びcは、式(1)のものと同様である。

[0032] 該混合物は、後述する本発明の重合用組成物にそのまま用いることができるが、混合物中の式(1)で示されるシリコンモノマーと式(1')で示されるシリコンモノマーとの含有割合は、質量比で通常2/1~8/1、好ましくは3/1~5/1である。式(1)で示されるシリコンモノマーの割合が2/1未満では、親水性モノマーの相溶化能が低下する恐れがある。

[0033] 本発明のシリコンモノマーは、例えば、レンズ用材料として用いることができる。特に、本発明のシリコンモノマーは、MPC等の高い親水性を示すモノマーと相溶化するために、例えば、本発明のシリコンモノマーと、MPCとを含む本発明の重合用組成物とすることができる。

[0034] 本発明の重合用組成物において、MPCの含有割合は、本発明のシリコンモノマーもしくは、本発明のシリコンモノマーと上記式(1')で示されるシリコンモノマーとの混合物100質量部に対して、通常10~70質量部、好ましくは20~50質量部である。MPCの含有割合が10質量部より少ないと、得られる重合物の表面の親水性が低下する恐れがあり、70質量部より多いと、得られる重合物の酸素透過率が低下する恐れがある。

本発明の重合用組成物には、必要により他の共重合性モノマーを含有させることができる。他の共重合性モノマーの含有割合は、本発明のシリコンモノマー100質量部に対して、通常0~150質量部、好ましくは0~1

00質量部である。

- [0035] 他の共重合モノマーは、共重合可能であれば何ら制限はなく、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基および他の共重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有するモノマーを使用することができる。
- [0036] 他の共重合モノマーとしては、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、ホスホリルコリン(メタ)アクリレート、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；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、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、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マー等の多官能(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；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)アクリレート等の水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；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, N-ジ-n-ブチルアクリルアミド、N, N-ジイソプロピルアクリルアミド、N, N-ジn-ブチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-メチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジン等の芳香族ビニルモノマー；マレイミド類；N-ビニルピロリドン、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、ビニルピラジン等のヘテロ環ビニルモノマー；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等のN-ビニルカルボキサミド類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；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、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、[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、[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、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のシロキサン含有モノマーが挙げられ、好ましくは共重合性が良いことから(メタ)アクリレート類が挙げられる。

[0037] 本発明の重合用組成物を重合する際は、重合をし易くするために過酸化物やアゾ化合物に代表される熱重合開始剤や、光重合開始剤を用いることが好ましい。

熱重合を行う場合は、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できる。一般的には10時間半減期温度が40～120℃のアゾ系開始剤又は過酸化物系開始剤が好適である。

光重合開始剤としては、例えば、カルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物又は金属塩が挙げられる。

これらの重合開始剤は単独又は混合して用いられ、その使用量は、重合用

組成物 100 質量部に対して、およそ 1 質量部以下である。

本発明の重合用組成物は、シリコーンハイドロゲルコンタクトレンズなどの原料として好適に用いることができる。

実施例

[0038] 以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

本実施例における各種測定は、以下に示す方法で行った。

〔測定方法〕

(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル

日本電子社製の AL400 型を用いて測定した。溶媒にクロロホルム-d を使用し、クロロホルムのピークを内部標準 (7.26 ppm) とした。

(2) 高速液体クロマトグラフィー

高速液体クロマトグラフィーシステム (東ソー社製 LC-8020) を使用した。高速液体クロマトグラフィーカラムからの流出液は UV 検出器と RI 検出器を用いて検出した。アセトニトリル 90 体積%と 0.05 M 酢酸アンモニウム水溶液 10 体積%を混合した液を溶離液とし、サンプルは 0.5 体積%の濃度でこの溶離液へ溶解し、分析に供した。高速液体クロマトグラフィー条件は下記のとおりである。

C₁₈ (オクタデシル化シリカ) カラム (15 mm × 4.6 mm)。

(3) 質量分析

Q-micro (Waters 社製、ESI イオン化法) を用い、サンプルをメタノール中へ溶解させて分析を行なった。

(4) 赤外線吸収スペクトル分析

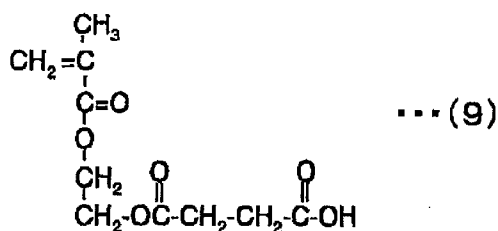
FT/IR-6100 (日本分光社製) を用い、ポリエチレンフィルムへサンプルを吸収させて測定を行なった。

[0039] 実施例 1

冷却管、攪拌装置および滴下ロートを備えた 300 ml 三ツ口フラスコに、前記式 (8b) で示される化合物 (信越化学工業社製) 36.6 g、1,4-ジヒドロキシベンゼン 0.07 g 及びトリエチルアミン 0.66 g を入れ、

ここへ窒素雰囲気下、室温で攪拌しながら式(9)で示される化合物(共栄社化学社製) 50.0 g を約30分間かけて滴下した。

[0040] [化10]

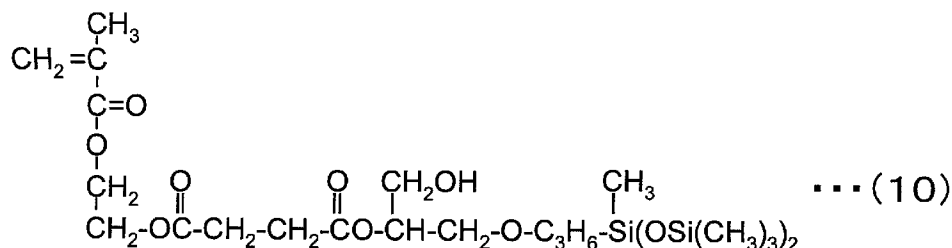


[0041] 滴下終了後攪拌しながら85℃で24時間反応を行った。一晩放置した後、ヘキサン170 mlを加えて室温で2時間攪拌した。析出物をろ過で除き、ヘキサン溶液を5質量%炭酸水素ナトリウムで数回洗浄後、さらに飽和食塩水で中性になるまで洗浄した。無水硫酸ナトリウムを加えて脱水を行った後、硫酸マグネシウムを濾過で除き、ロータリーバキュームエバポレーターによって溶媒を留去した。さらに減圧下60℃で4時間かけて揮発成分を除去し、無色透明液体50.0 gを得た。得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー法(展開溶媒; ヘキサン/酢酸エチル=1/1(v/v))により分離精製し、無色透明液体を得た。

得られた液体を、プロトン核磁気共鳴スペクトルにより測定し分析した結果、6.1 ppm付近(1H)、5.8 ppm付近(1H)および1.9 ppm付近(3H)にメタアクリロイル基由来のピーク、4.4 ppm付近(4H)にO-CH₂-CH₂-O由来のピーク、2.6 ppm付近(4H)にC(=O)-CH₂-CH₂-C=O由来のピーク、1.6 ppm付近(2H)にC-CH₂-C由来のピーク、0.5 ppm付近(2H)に-CH₂-Si由来のピーク、0 ppm付近(21H)にSi-CH₃由来のピークなどが観測された。3.7~3.9 ppm及び5.0 ppm付近には式(10)の化合物に特徴的なピークが観測された。また4.0~4.2 ppm付近に式(7a)で表される化合物に由来するピークが確認された。この面積比から、式(7a)で示されるシリコンモノマーと式(10)で示される化合物の質量比約4/1混合物であること

がわかった。

[0042] [化11]



[0043] さらに、赤外線吸収スペクトル分析を行なった結果、水酸基に由来するピークが 3510 cm^{-1} に、二重結合に由来するピークが 1640 cm^{-1} に、メタクリルエステル結合に由来するピークが 1730 cm^{-1} に、コハク酸エステルに由来するピークが 1740 cm^{-1} に、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合に由来するピークが 1040 cm^{-1} に、メチル基に由来するピークが 2960 cm^{-1} 、 1410 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} に、シロキサンに結合しているメチル基に由来するピークが 845 cm^{-1} に検出された。また、 910 cm^{-1} のエポキシ基に由来するピーク、 1715 cm^{-1} のカルボン酸に由来するピークは検出されなかった。

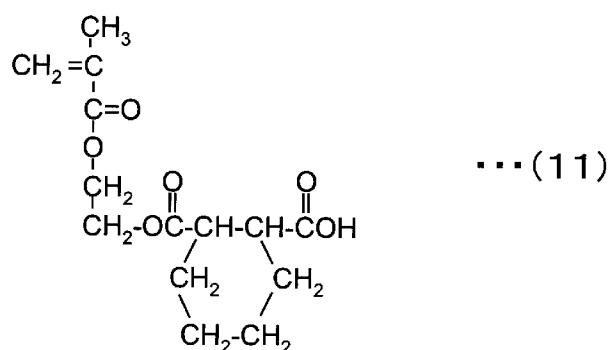
次に高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、単一ピークが観測された。純度は約90%であった。またESI-質量分析を行なったところ、2つの化合物の分子量はどちらも566であった。

[0044] 実施例2

冷却管、攪拌装置および滴下ロートを備えた300ml三ツ口フラスコに、上記式(8b)で示される化合物(信越化学工業社製)36.6g、1,4-ジヒドロキシベンゼン0.07g、トリエチルアミン0.66g及び式(11)で表される化合物(共栄社化学社製)61.8gを入れ、攪拌しながら溶解させた。その後攪拌しながら85℃で24時間反応を行った。

[0045]

[化12]



[0046] 一晩放置した後、ヘキサン170mlを加えて室温で2時間攪拌した。析出物をろ過で除き、ヘキサン溶液を2質量%のトリエチルアミンを溶解させたアセトニトリル溶液で数回洗浄した。無水硫酸マグネシウムを加えてヘキサン相から脱水を行った後、硫酸マグネシウムを濾過で除き、ロータリーバキュームエバポレーターによって溶媒を留去した。さらに減圧下60℃で4時間かけて揮発成分を除去し、無色透明液体35.0gを得た。得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー法(展開溶媒; ヘキサン/酢酸エチル=2/1(v/v))により分離精製し、無色透明液体を得た。

得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、6.1ppm付近(1H)、5.6ppm付近(1H)および1.9ppm付近(3H)にメタアクリロイル基由来のピーク、4.2ppm付近(4H)にO-CH₂-CH₂-O由来のピーク、2.6ppm付近(4H)にC(=O)-CH₂-CH₂-C=O由来のピーク、1.5から1.9ppm付近(10H)にC-CH₂-C由来のピーク、0.5ppm付近(2H)に-CH₂-Si由来のピーク、0ppm付近(21H)にSi-CH₃由来のピークなどが観測された。また3.9~4.1ppm付近に式(7b)で表される化合物に由来するピークが、また3.6~3.7ppmに式(12)で表される化合物に由来するピークが確認された。この面積比から、式(7b)の化合物と下記式で表される化合物の約4/1混合物であることがわかった。

また質量分析によると2つの化合物の分子量はどちらも620であった。

実施例 1 で得た式 (7 a) で示される化合物及び式 (10) で示される化合物

の約4／1混合物60.0質量部と、エタノール8質量部、MPC 20質量部を混合、攪拌したところ、相溶した。

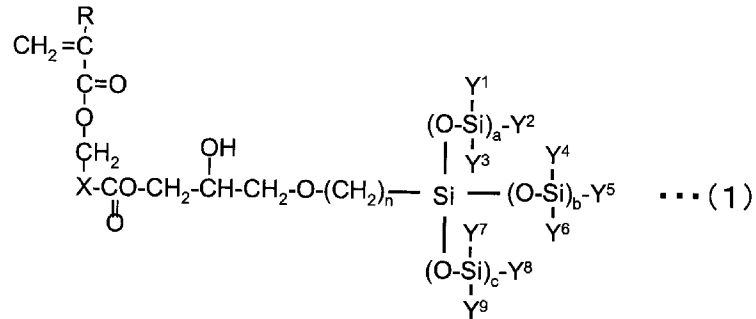
[0052] 比較例2

メチルジ(トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセロールメタクリレート(SIGMA)60.0質量部と、エタノール8質量部、MPC 20質量部を混合、攪拌したところ、沈殿物が見られた。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表されるシリコンモノマー。

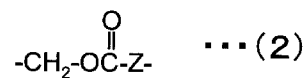
[化1]



(式(1)中、Xはエステル基を1又は2有してよい炭素数1～12の有機基、Rは水素原子またはメチル基を表す。Y¹～Y⁹はそれぞれが互いに独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。nは0～3の整数を表す。a、b及びcはそれぞれが互いに独立に0～3の整数を表す。ただしa+b+c≥1である。)

[請求項2] 式(1)中、Xが式(2)で示される基である請求項1のシリコンモノマー。

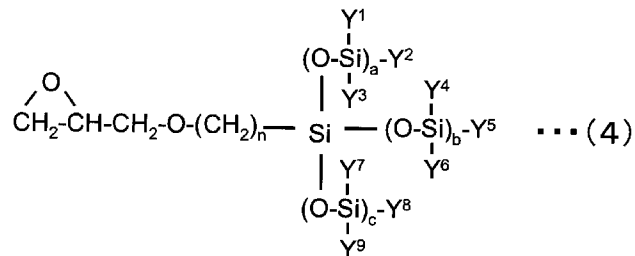
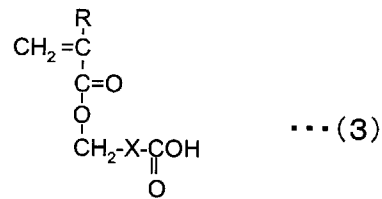
[化2]



(式(2)中、Zは炭素数1～6の二価の炭化水素基又は炭素数6～10の二価の環状炭化水素基を表す。)

[請求項3] 式(3)で表されるカルボン酸と式(4)で表されるエポキシ基含有シロキサンとを反応させることを特徴とする請求項1のシリコンモノマーの製造方法。

[化3]



(式(3)中、Xはエステル基を1又は2有してよい炭素数1～12の有機基、Rは水素原子またはメチル基を表す。式(4)中、Y¹～Y⁹はそれぞれが互いに独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。nは0～3の整数を表す。a、b及びcはそれぞれが互いに独立に0～3の整数を表す。ただしa+b+c≥1である。)

[請求項4] 請求項1のシリコーンモノマーと、2-メタクリロイルオキシエチルー2-トリメチルアンモニオエチルホスフェートとを含む重合用組成物。

[請求項5] 請求項2のシリコーンモノマーと、2-メタクリロイルオキシエチルー2-トリメチルアンモニオエチルホスフェートとを含む重合用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F30/08 (2006.01) i, C08F30/02 (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)

C08F30/08, C08F30/02

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-055455 A (Toyo Contact Lens Co., Ltd.), 02 May 1979 (02.05.1979), entire text & US 4139692 A & GB 2009189 A & DE 2844078 A & FR 2405960 A & CA 1103838 A	1-5
A	JP 55-015110 A (Toyo Contact Lens Co., Ltd.), 02 February 1980 (02.02.1980), entire text & US 4235985 A & GB 2009189 A & DE 2844078 A & FR 2405960 A & CA 1103838 A	1-5

☒ 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
17 November, 2009 (17.11.09)Date of mailing of the international search report
08 December, 2009 (08.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065036

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 56-022325 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 March 1981 (02.03.1981), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F30/08 (2006.01)i, C08F30/02 (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 (I P C))

Int.Cl. C08F30/08, C08F30/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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)

R E G I S T R Y (S T N), C A (S T N)

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
A	JP 54-055455 A (東洋コンタクトレンズ株式会社) 1979.05.02, 全文 & US 4139692 A & GB 2009189 A & DE 2844078 A & FR 2405960 A & CA 1103838 A	1 - 5
A	JP 55-015110 A (東洋コンタクトレンズ株式会社) 1980.02.02, 全文 & US 4235985 A & GB 2009189 A & DE 2844078 A & FR 2405960 A & CA 1103838 A	1 - 5

☒ 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

1 7 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

村上 騎見高

4 J

8 8 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 56-022325 A (信越化学工業株式会社) 1981.03.02, 全文 (ファ ミリーなし)	1 - 5