

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-40598

(P2014-40598A)

(43) 公開日 平成26年3月6日(2014.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 290/06 (2006.01)	C O 8 F 290/06	2 H 0 0 6
C O 8 G 18/61 (2006.01)	C O 8 G 18/61	4 J 0 3 4
G O 2 C 7/04 (2006.01)	G O 2 C 7/04	4 J 1 2 7

審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2013-208647 (P2013-208647)	(71) 出願人	000138082
(22) 出願日	平成25年10月3日 (2013.10.3)		株式会社メニコン
(62) 分割の表示	特願2010-86602 (P2010-86602)		愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号
	の分割	(74) 代理人	100120329
原出願日	平成22年4月2日 (2010.4.2)		弁理士 天野 一規
		(72) 発明者	馬場 雅樹
			愛知県春日井市高森台五丁目1番地10
			株式会社メニコン内
		(72) 発明者	渡辺 剛
			愛知県春日井市高森台五丁目1番地10
			株式会社メニコン内
		(72) 発明者	小川 晋
			愛知県春日井市高森台五丁目1番地10
			株式会社メニコン内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポリマー材料、眼用レンズ及びコンタクトレンズ

(57) 【要約】

【課題】ポリマー材料に界面活性剤を徐放しないように保持させることにより、当該ポリマー材料における高い水濡れ性及び表面潤滑性を有し、かつこれらを持続させることのできるポリマー材料を提供することのできるポリマー材料の提供を目的とする。

【解決手段】本発明は、(A)アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しない重合性化合物に由来する構成単位、及び(B)重合性基を有するシリコン化合物に由来する構成単位を含み、かつ架橋及びヒドロゲル化された重合体、並びに[II]界面活性剤を含有し、(A)重合性化合物のホモポリマーとしてのガラス転移温度が-70以上10以下であるポリマー材料である。上記[II]界面活性剤の含有量が、0.05質量%以上1質量%以下であることが好ましい。上記界面活性剤としては、ポリオキシエチレン基を有する非イオン性界面活性剤であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

〔Ⅰ〕(A) アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しない重合性化合物に由来する構成単位、及び(Ｂ) 重合性基を有するシリコン化合物に由来する構成単位を含み、かつ架橋及びヒドロゲル化された重合体、並びに

〔ⅠⅠ〕界面活性剤

を含有し、

(A) 重合性化合物のホモポリマーとしてのガラス転移温度が - 70 以上 10 以下であるポリマー材料。

【請求項 2】

〔ⅠⅠ〕界面活性剤の含有量が、0.05 質量%以上 1 質量%以下である請求項 1 に記載のポリマー材料。

【請求項 3】

〔ⅠⅠ〕界面活性剤が、ポリオキシエチレン基を有する非イオン性界面活性剤である請求項 1 又は請求項 2 に記載のポリマー材料。

【請求項 4】

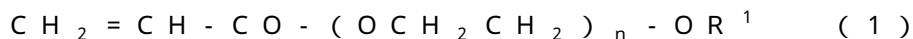
上記ポリオキシエチレン基を有する非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びポリオキシエチレンポリシロキサンエーテルブロック共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 3 に記載のポリマー材料。

【請求項 5】

(A) 重合性化合物のホモポリマーとしての吸水率が 20 % 以下である請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー材料。

【請求項 6】

(A) 重合性化合物が、下記式(1)で表される化合物である請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー材料。



(式(1)中、 R^1 は、メチル基又はエチル基を表す。 n は 1 から 3 の整数を表す。)

【請求項 7】

(A) 重合性化合物が、2 - メトキシエチルアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、2 - メトキシエトキシエチルアクリレート及び 2 - エトキシエトキシエチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 6 に記載のポリマー材料。

【請求項 8】

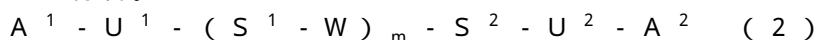
(B) シリコン化合物が、

(B1) ウレタン結合を介してエチレン型不飽和二重結合及びポリジメチルシロキサン構造を有する化合物、及び/又は

(B2) シリコン含有アルキル(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体並びにシリコン含有フマル酸ジエステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー材料。

【請求項 9】

(B1) 成分のシリコン化合物が、下記式(2)で表される請求項 8 に記載のポリマー材料。



〔式(2)中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に下記式(3)、 U^1 及び U^2 はそれぞれ独立に下記式(4)、 S^1 及び S^2 はそれぞれ独立に下記式(5)、 W は下記式(6)で表される基であり、 m は 0 ~ 10 の整数を示す。



(式(3)中、 Y は(メタ)アクリロイル基、ビニル基又はアリル基であり、 Z は酸素原子又は直接結合であり、 R^2 は直接結合又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐鎖若しくは芳香環を有するアルキレン基である。但し、 A^1 及び A^2 中の Y は同一であってもよく、異

10

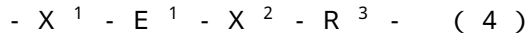
20

30

40

50

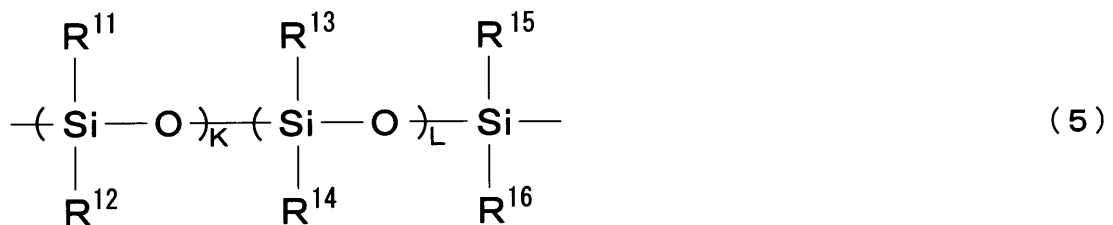
なっている。)



(式(4)中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に直接結合、酸素原子及びアルキレングリコール基から選ばれ、 E^1 は $-NHCO-$ 基(但し、この場合、 X^1 は直接結合であり、 X^2 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^1 は X^2 とウレタン結合を形成している。)、 $-CONH-$ 基(但し、この場合、 X^1 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 X^2 は直接結合であり、 E^1 は X^1 とウレタン結合を形成している。))又は飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(但し、この場合、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に酸素原子及びアルキレングリコール基から選ばれ、 E^1 は X^1 及び X^2 の間で2つのウレタン結合を形成している。))であり、 R^3 は炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基である。)

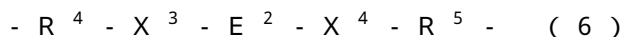
10

【化1】



20

(式(5)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基、フェニル基又は水素原子であり、 K は10~100の整数、 L は0又は1~90の整数であり、 $K+L$ は10~100の整数である。)



(式(6)中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基であり、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^2 は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(但し、この場合、 E^2 は X^3 及び X^4 の間で2つのウレタン結合を形成している。))である。)]

30

【請求項10】

上記【I】重合体が、

(C)アミド基を有する化合物

に由来する構成単位をさらに含む請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のポリマー材料。

【請求項11】

(C)アミド基を有する化合物が、N-ビニルピロリジノンである請求項10に記載のポリマー材料。

【請求項12】

上記【I】重合体が、(A)重合性化合物、(B)シリコン化合物及び(C)N-ビニルピロリジノンを含む重合性組成物から形成され、

40

(A)重合性化合物、(B)シリコン化合物及び(C)N-ビニルピロリジノンの合計量100質量部に対し、

(A)重合性化合物の含有量が10質量部以上45質量部以下、

(B)シリコン化合物の含有量が10質量部以上70質量部以下、

(C)N-ビニルピロリジノンの含有量が10質量部以上50質量部以下である請求項11に記載のポリマー材料。

【請求項13】

上記重合性組成物がさらに非重合性の添加剤を含有し、

この添加剤が、水溶性有機溶媒、清涼化剤及び粘稠化剤からなる群より選ばれる少なく

50

とも１種であり、

添加剤の含有量が、（Ａ）重合性化合物、（Ｂ）シリコン化合物及び（Ｃ）Ｎ－ビニルピロリジノンの合計量１００質量部に対して５質量部以下である請求項１２に記載のポリマー材料。

【請求項１４】

上記水溶性有機溶媒が、炭素数１～３のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、Ｎ－メチル－２－ピロリドン及びジメトキシエタンからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１３に記載のポリマー材料。

【請求項１５】

上記清涼化剤が１－メントール、ｄ－メントール、ｄ１－メントール、ｄ－カンフル、ｄ１－カンフル、ｄ－ボルネオール、ｄ１－ボルネオール、ゲラニオール、ユーカリ油、ベルガモット油、ウィキョウ油、ハッカ油、ローズ油及びクールミントからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１３又は請求項１４に記載のポリマー材料。

【請求項１６】

上記粘稠化剤が、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ソルビトール、デキストラン７０、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びマクロゴール４０００からなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１３、請求項１４又は請求項１５に記載のポリマー材料。

【請求項１７】

含水率が４０％以上である請求項１から請求項１６のいずれか１項に記載のポリマー材料。

【請求項１８】

請求項１から請求項１７のいずれか１項に記載のポリマー材料からなる眼用レンズ。

【請求項１９】

請求項１から請求項１７のいずれか１項に記載のポリマー材料からなるコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ポリマー材料並びにそれからなる眼用レンズ及びコンタクトレンズに関し、詳細には、高酸素透過性に加え、表面の水濡れ性、潤滑性及び柔軟性に優れ、眼用レンズ及びコンタクトレンズに好適なポリマー材料に関する。

【背景技術】

【０００２】

シリコンハイドロゲルは、高い酸素透過性からコンタクトレンズ等の眼用レンズの材料等として使用されている。しかし、シリコンハイドロゲルは、一般的に表面の水濡れ性や潤滑性が低いため、これらの点を改善するべく、表面処理や親水性ポリマーの含有等様々な取り組みがなされている。

【０００３】

このようなシリコンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの表面潤滑性や水濡れ性を向上させる技術として、（１）モノマー成分の混合物中に親水性ポリマーであるポリビニルピロリドンを含む技術（国際公開第０１／７０８３７号参照）、（２）コンタクトレンズを界面活性剤や親水性高分子を含む保存液に含浸させ、コンタクトレンズの表面に界面活性剤等を付着させる技術（特開昭６１－６９０２３号公報）、（３）シリコンハイドロゲルのレンズ表面に直接界面活性剤分子を共有結合させる技術（米国特許第４，５４６，１２３号明細書参照）、（４）シリコン含有モノマー及び親水性モノマーをモノマー成分とするコンタクトレンズの製造時に、添加剤として界面活性剤や有機溶媒を

10

20

30

40

50

用いることによって、上記モノマーを均一に溶解させる技術（米国特許第4,534,916号明細書）、（5）ポリマー基材とキャリアー液体と界面活性剤を含む含浸剤との混合物を炭酸ガス等の超臨界流体中で接触させることにより、ポリマーに界面活性剤を封じ込める技術（特開平8-506612号公報）等が開発されている。

【0004】

しかし、上記従来技術（1）では、疎水性を有するシリコン含有モノマーと親水性ポリマーとをモノマー混合物中で均一に溶解させることは困難であることから、コンタクトレンズの良好な水濡れ性及び表面潤滑性は容易には得られない。また、上記従来技術（2）では、コンタクトレンズの水濡れ性及び表面潤滑性を長期的に持続させることができない。上記の従来技術（3）及び（4）では、界面活性剤の使用量が比較的多くなることから、コンタクトレンズ表面に凝集した界面活性剤やコンタクトレンズ内部に含有された界面活性剤が徐放し、水濡れ性や表面潤滑性が長期的に持続せず、またコンタクトレンズ使用時に眼への刺激が生じることもある。

10

【0005】

また、上記従来技術（5）では、実質的にポリマーとの相互作用が小さい界面活性剤を用いていることから、水や緩衝液等の溶媒中で界面活性剤がポリマーから溶出しやすくなり、水濡れ性及び表面潤滑性を長期的に持続させることができない。また、界面活性剤がコンタクトレンズ等のポリマー材料に含有されると、その取り込み時や徐放時の挙動からポリマー材料自体が変形しやすくなり、安定性が損なわれるといった不都合が生じる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第01/70837号

【特許文献2】特開昭61-69023号公報

【特許文献3】米国特許第4,546,123号明細書

【特許文献4】米国特許第4,534,916号明細書

【特許文献5】特開平8-506612号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

本発明はこれらの不都合を解消するために鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の主な目的は、ポリマー材料に界面活性剤を徐放しないように保持させることにより、当該ポリマー材料における高い水濡れ性及び表面潤滑性を付与させ、かつこれらを持続させることのできるポリマー材料を提供することである。また、本発明の別の目的は、形状安定性に優れたポリマー材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するためになされた発明は、

[I] (A) アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しない重合性化合物に由来する構成単位を含む重合体、及び

40

[II] 界面活性剤

を含有するポリマー材料である。

【0009】

当該ポリマー材料は、[I] 重合体が(A)成分由来の構成単位を備えるため、[II] 界面活性剤を徐放することなくポリマー材料の内部に含有することができる。また当該ポリマー材料は、(A)成分由来の構成単位と界面活性剤との相互作用により界面活性剤を外部に溶出させず、その内部に保持させることができる。その結果、当該ポリマー材料の水濡れ性及び表面潤滑性を向上させることができ、かつその効果を維持させることができる。

【0010】

50

また、(A)重合性化合物は、他のモノマー成分（例えば、後述する(B)成分のシリコン化合物や(C)成分のアミド基を有する化合物など）との相溶性及び共重合性が高い。従って、[I]重合体を形成する重合性組成物が(A)重合性化合物を含有することで、各モノマー成分が均一に混ざり合った状態で重合を行うことができると共に、かつ重合率を高くすることができる。その結果、当該ポリマー材料は、安定性が向上し、これに起因して変形を抑えることができ、加えてモノマー成分の残留率を低減させることもできる。

【0011】

上記[I]界面活性剤の含有量としては、0.05質量%以上1質量%以下が好ましい。上記界面活性剤の含有量を上記下限以上とすることで、当該ポリマー材料表面の水濡れ性や潤滑性がより向上する。また、界面活性剤の含有量を上記上限以下とすることで、ポリマー材料自体の変形や、ポリマー材料からの界面活性剤の溶出量が抑制される。

10

【0012】

上記[I]界面活性剤としては、ポリオキシエチレン基を有する非イオン性界面活性剤が好ましい。かかるポリオキシエチレン基を有する界面活性剤は、上記(A)重合性化合物との相互作用により、効果的にポリマー材料中に取り込まれ保持されるため、当該ポリマー材料表面の水濡れ性、潤滑性を向上させることができる。また、(A)重合性化合物を含有する重合性組成物に[I]界面活性剤を混合して硬化させる場合、ポリオキシエチレン基を有する非イオン性界面活性剤の作用により、重合性組成物中での(A)重合性化合物の分散性及び重合性組成物の均一性が高められ、眼用レンズ等に好適なポリマー材料を提供することができる。

20

【0013】

上記ポリオキシエチレン基を有する非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリシロキサンエーテル類及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。このようなポリオキシエチレン基及び疎水部を有する界面活性剤は、[I]重合体との相互作用が特に高く、当該ポリマー材料と相互作用してその内部に取り込まれ、さらにポリマー材料内部へ強く保持されるため、当該ポリマー材料の水濡れ性、表面の潤滑性をさらに向上させることができる。

30

【0014】

(A)重合性化合物のホモポリマーとしてのガラス転移温度は10以下が好ましい。[I]重合体がこのようなガラス転移温度の(A)重合性化合物に由来する構成単位を含むことで、硬化が一定程度進んだポリマー形成の後期の段階でもポリマー成長末端が動き易くなり、硬化重合の際に他のモノマー成分を効率よくポリマー鎖に組み込むことが可能となるので、未重合のまま残留するモノマーの量をさらに低減させることができる。

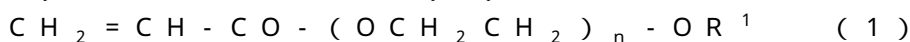
【0015】

(A)重合性化合物のホモポリマーとしての吸水率は20%以下が好ましい。[I]重合体がこのようなホモポリマーの吸水率が20%以下の(A)重合性化合物に由来する構成単位を含むことで、当該ポリマー材料の含水率を一定以下に保ち、その結果、酸素透過性の低下を抑えることができる。

40

【0016】

(A)重合性化合物は、下記式(1)で表される化合物であるとよい。



(式(1)中、R¹はメチル基又はエチル基を表す。nは1から3の整数を表す。)

【0017】

このような上記式(1)で表される化合物は、界面活性剤を徐放させることなくポリマー材料の内部に含有させることができ、他のモノマー成分との相溶性及び共重合性が特に高い。従って、(A)重合性化合物として上記式(1)で表される化合物を使用することで、当該ポリマー材料中における他のモノマー成分の未重合残留率をさらに減少させるこ

50

とができ、当該ポリマー材料の安全性をさらに高めることができる。このように、他のモノマー成分との相溶性が特に高く、かつ共重合性が特に高い具体的な(A)成分の重合性化合物としては、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート又は2-エトキシエトキシエチルアクリレートが好ましい。

【0018】

上記[I]重合体は、

(B)重合性基を有するシリコン化合物

に由来する構成単位をさらに含むとよい。当該ポリマー材料は、重合性基を有するシリコン化合物をモノマー成分の一つとすることで、弾力性、柔軟性及び機械的強度を向上させることができる。

10

【0019】

(B)シリコン化合物としては、

(B1)ウレタン結合を介してエチレン型不飽和二重結合及びポリジメチルシロキサン構造を有する化合物、及び/又は

(B2)シリコン含有アルキル(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体並びにシリコン含有フマル酸ジエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

【0020】

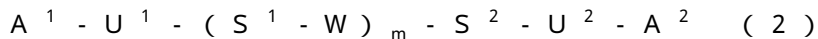
かかる(B1)成分のシリコン化合物は、シロキサン部分により、得られるポリマー材料に高い酸素透過性を付与することができる。また、そのような(B1)成分のシリコン化合物は、ウレタン結合という弾力性のある結合を有することで、当該ポリマー材料の弾力性を高め、脆さをなくし、機械的強度を向上させることができる。一方、(B2)成分のシリコン化合物を用いることにより、得られるポリマー材料に酸素透過性だけではなく高い柔軟性を付与することができる。また(B1)成分と(B2)成分とを併用することにより、シリコンハイドロゲルにさらに高い酸素透過性を付与し、かつ適度な柔軟性と良好な形状保持性を両立させることができる。

20

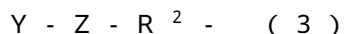
【0021】

(B1)成分のシリコン化合物としては下記式(2)で表されるものが好ましい。このように(B1)成分のシリコン化合物として下記式(2)で表されるものを使用することで、当該ポリマー材料の酸素透過性、弾力性、機械的強度をさらに向上させることができる。

30

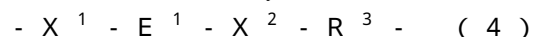


[式(2)中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に下記式(3)、 U^1 及び U^2 はそれぞれ独立に下記式(4)、 S^1 及び S^2 はそれぞれ独立に下記式(5)、 W は下記式(6)で表される基であり、 m は0~10の整数を示す。



(式(3)中、 Y は(メタ)アクリロイル基、ビニル基又はアリル基であり、 Z は酸素原子又は直接結合であり、 R^2 は直接結合又は炭素数1~12の直鎖状、分岐鎖若しくは芳香環を有するアルキレン基である。但し、 A^1 及び A^2 中の Y は同一であってもよく、異なってもよい。)

40

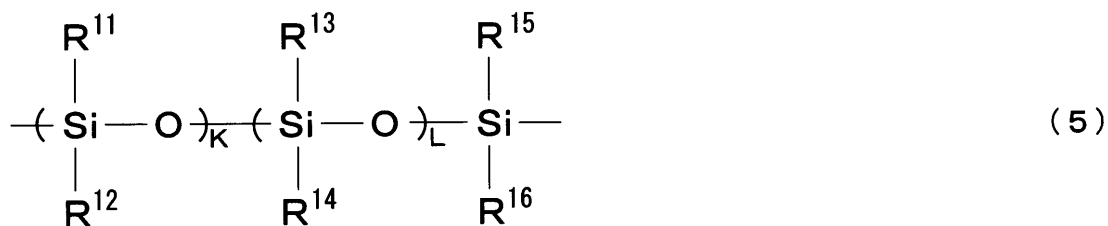


(式(4)中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に直接結合、酸素原子及びアルキレングリコール基から選ばれ、 E^1 は $-NHCO-$ 基(但し、この場合、 X^1 は直接結合であり、 X^2 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^1 は X^2 とウレタン結合を形成している。)、 $-CONH-$ 基(但し、この場合、 X^1 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 X^2 は直接結合であり、 E^1 は X^1 とウレタン結合を形成している。))又は飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(但し、この場合、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に酸素原子及びアルキレングリコール基から選ばれ、 E^1 は X^1 及び X^2 の間で2つのウレタン結合を形成している

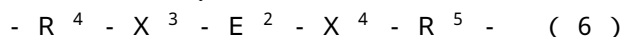
50

。) であり、 R^3 は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基である。)

【化 1】



(式(5)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基、フェニル基又は水素原子であり、 K は 10 ~ 100 の整数、 L は 0 又は 1 ~ 90 の整数であり、 $K + L$ は 10 ~ 100 の整数である。)



(式(6)中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基であり、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^2 は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジソシアネート由来の 2 価の基 (但し、この場合、 E^2 は X^3 及び X^4 の間で 2 つのウレタン結合を形成している。) である。)]

【0022】

上記 [I] 重合体は、

(C) アミド基を有する化合物

に由来する構成単位をさらに含むとよい。当該 [I] 重合体がアミド基を有する化合物に由来する構成単位をさらに含むことで、当該ポリマー材料の水濡れ性をより高めることができる。

【0023】

上記 (C) 成分のアミド基を有する化合物としては、N - ビニルピロリジノンが好ましい。かかる N - ビニルピロリジノンは高い親水性を有するため、当該ポリマー材料の水濡れ性をさらに高めることができる。

【0024】

上記 [I] 重合体が、(A) 重合性化合物、(B) シリコン化合物及び (C) N - ビニルピロリジノンを含む重合性組成物から形成され、上記 (A)、(B) 及び (C) 成分の配合比として、(A) 重合性化合物、(B) シリコン化合物及び (C) N - ビニルピロリジノンの合計量 100 質量部に対して (A) 重合性化合物の含有量が 10 質量部以上 45 質量部以下、(B) シリコン化合物の含有量が 10 質量部以上 70 質量部以下及び (C) N - ビニルピロリジノンの含有量が 10 質量部以上 50 質量部以下であることが好ましい。上記重合性組成物が上記配合比を有することで、当該ポリマー材料において優れた表面潤滑性及び水濡れ性を実現させ、かつ、上述した各成分の特性をバランスよく発現させることができる。

【0025】

上記重合性組成物がさらに非重合性の添加剤を含有し、この添加剤が水溶性有機溶媒、清涼化剤及び粘稠化剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、添加剤の含有量が (A) 重合性化合物、(B) シリコン化合物及び (C) N - ビニルピロリジノンの合計量 100 質量部に対して 5 質量部以下であることが好ましい。上記重合性組成物に上記添加剤を含有することで、各モノマー成分の均一な分散が促進され、当該ポリマー材料の均一性、透明性を向上させることができる。また、これら添加剤を含有させることで、当該ポリマー材料におけるモノマーの未重合量をさらに減少させることができる。さらに、上記重合性組成物によれば、上記添加剤を含有することで、当該ポリマー材料に更なる機能性を付加することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

上記水溶性有機溶媒としては、炭素数 1 ~ 3 のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N - メチル - 2 - ピロリドン及びジメトキシエタンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。当該水溶性有機溶媒によれば、上記重合性組成物における各モノマー成分間の相溶性をさらに向上させることができ、その結果、当該ポリマー材料の均一性や共重合性をさらに向上させることができる。

【 0 0 2 7 】

上記清涼化剤としては、1 - メントール、d - メントール、d l - メントール、d - カンフル、d l - カンフル、d - ボルネオール、d l - ボルネオール、ゲラニオール、ユーカリ油、ベルガモット油、ウィキョウ油、ハッカ油、ローズ油及びクールミントからなる群より選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。かかる清涼化剤を含有することで、上記重合性組成物における (C) 成分のアミド基を有する化合物の分散性を高め、当該ポリマー材料表面の水濡れ性を高くすることができると共に、上記重合性組成物から得られる当該ポリマー材料の使用時に好適な清涼感を付与することができる。

【 0 0 2 8 】

上記粘稠化剤としては、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ソルビトール、デキストラン 7 0、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びマクロゴール 4 0 0 0 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。かかる粘稠化剤を含有することで、(C) 成分のアミド基を有する化合物の分散性を特に高め、上記重合性組成物から得られる当該ポリマー材料の水濡れ性を特に向上させることができると共に、当該ポリマー材料の使用時に好適な潤い感を付与することができる。

【 0 0 2 9 】

当該ポリマー材料は、含水率が 4 0 % 以上であることが好ましい。このように含水率を 4 0 % 以上とすることで、当該ポリマー材料はさらに高い水濡れ性を発揮することができる。

【 0 0 3 0 】

従って、当該ポリマー材料からなる眼用レンズ、特にコンタクトレンズは、上述のように、高い酸素透過性及び水濡れ性を有するため、商品価値及び信頼性の高いものとすることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 1 】

以上説明したように、本発明のポリマー材料は、アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しない重合性化合物に由来の構成単位を含む重合体を含有しているため、界面活性剤を効率よく内部に含有させることができ、かつ外部に溶出させずに保持させることができる。従って、当該ポリマー材料は、優れた表面潤滑性、水濡れ性及び形状安定性を有している。上記特性を有する当該ポリマー材料は、コンタクトレンズなどの眼用レンズ、カテーテル、チューブ、ステント、管、血液バック、プローブ、薄膜等の様々な用途に用いることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 2 】

以下、本発明のポリマー材料の好ましい実施の形態について順に説明する。

【 0 0 3 3 】

本発明のポリマー材料は、

[I] 所定の構成単位を含む重合体、及び

[I I] 界面活性剤

を含有する。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

[I] 重合体

[I] 重合体は、

(A) アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しない重合性化合物

に由来する構成単位を含み、好適には、

(B) 重合性基を有するシリコン化合物、及び / 又は

(C) アミド基を有する化合物

に由来する構成単位を含んでもよい。

かかる [I] 重合体は、(A) 成分のアクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しない重合性化合物を含む重合性組成物の硬化により形成することができる。この重合性組成物は、好ましくは (B) 重合性基を有するシリコン化合物及び / 又は (C) アミド基を有する化合物を含んでいてもよく、その他に (D) 架橋剤、(E) 添加剤、色素、紫外線吸収剤、紫外線吸収性色素、重合開始剤等を含んでもよい。

10

【 0 0 3 5 】

((A) 成分：アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しない重合性化合物)

(A) 成分の重合性化合物は、アクリロイルオキシ基 ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{O} -$) を有し、珪素原子を有しない。(A) 成分の重合性化合物は、上記構造を備えることにより界面活性剤を効率よくポリマー材料の内部に含有させることができる。また (A) 成分と界面活性剤との相互作用により界面活性剤をポリマー材料の外部に溶出させず、その内部に保持させることができる。その結果、当該ポリマー材料の水濡れ性及び表面潤滑性を向上させることができ、かつその効果を維持させることができる。

20

【 0 0 3 6 】

また、(A) 成分の重合性化合物は、後述の好ましい成分である (B) 成分のシリコン化合物及び (C) 成分のアミド基を有する化合物との相溶性が高い。また (A) 成分の重合性化合物は、上記構造を備えることにより、(B) 成分のシリコン化合物及び (C) 成分のアミド基を有する化合物の両方と高い共重合性を有している。従って、上記重合性組成物が (A) 成分の重合性化合物を含むことで、各モノマー成分が均一に混ざり合った状態で重合を行うことができるようになると共に、重合率を高くすることができる。その結果、この重合性組成物から得られる当該ポリマー材料中における未反応の (B) 成分のシリコン化合物及び (C) 成分のアミド基を有する化合物の残留率を低減させることができる。このように当該ポリマー材料は、含まれる未反応モノマー量が低減されているので、高い安全性を有している。(A) 成分の重合性化合物としては、一種又は複数種のものを用いることができる。

30

【 0 0 3 7 】

(A) 成分の化合物としては、ホモポリマーのガラス転移温度が 10 以下であるものが好ましい。[I] 重合体を得るための重合において、(A) 成分の化合物が重合中のポリマー成長末端に位置した場合に、この成長末端部分が形成途上のポリマー中で動き易いとよい。なぜならば、もし成長末端が動き易いと、硬化が一定程度進んだポリマー形成の後期の段階においても、(B) 成分のシリコン化合物及び (C) 成分のアミド基を有する化合物にこのポリマー成長末端が接近し、反応し易くなるからである。この結果、ポリマー形成の後期の段階においても、ポリマー成長末端と (B) 成分のシリコン化合物及び (C) 成分のアミド基を有する化合物とが結合することができ、当該ポリマー材料中に未重合のまま残留する (B) 成分のシリコン化合物及び (C) 成分のアミド基を有する化合物の量が低減する。

40

【 0 0 3 8 】

(A) 成分の化合物がポリマー成長末端に位置した場合の、形成途上のポリマー中での成長末端の動き易さは、この化合物のホモポリマーにおけるガラス転移温度の低さと関係性が高い。すなわち、ホモポリマーにおけるガラス転移温度が低いほど、形成途上の重合体中におけるポリマー成長末端は動き易くなる。以上が、(A) 成分の化合物として、ホモポリマーのガラス転移温度が 10 以下であるものが好ましい理由である。具体的には、(A) 成分の化合物としては、ホモポリマーのガラス転移温度が 10 以下であるも

50

のが好ましく、0 以下であるものがさらに好ましく、-20 以下であるものが特に好ましい。一方で、上記ガラス転移温度が低すぎると、(A)成分を含むポリマー材料は表面の粘着性が甚だしくなったり、或いは形状保持性が低下したりする等、好ましくない特性をもつものとなるおそれがある。具体的には、(A)成分の化合物としては、ホモポリマーのガラス転移温度が-150 以上であるものが好ましく、-120 以上であるものがさらに好ましく、-100 以上であるものが特に好ましい。

【0039】

(A)成分の化合物のホモポリマーとしての吸水率としては、20%以下が好ましく、10%以下がさらに好ましい。なぜなら、当該ポリマー材料が高い親水性を有する(C)成分のアミド基を有する化合物を含有する場合、酸素透過性が低下するおそれがあるからである。そこで、(A)成分として吸水性の低い化合物を用いることで、当該ポリマー材料の含水性を一定程度以下に保ち、その結果当該ポリマー材料の酸素透過性の低下を抑えることができる。なおホモポリマーとしての吸水率は、25 にて蒸留水に16時間以上浸漬したホモポリマーの質量W1、及びその後105 に設定したオーブンにて16時間乾燥させた後のホモポリマーの質量W2をそれぞれ測定し、以下の式より算出される値である。

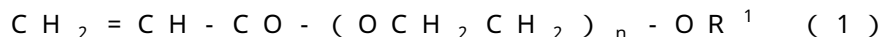
$$\text{吸水率}(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

【0040】

(A)成分の重合性化合物としては、アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有しないものであれば特に限定されないが、さらにエーテル結合を有することが好ましい。(A)成分の重合性化合物が、アクリロイルオキシ基に加えて、エーテル結合を有することによって、界面活性剤をさらに効率よくポリマー材料の内部に効果的に含有させることができる。その結果、当該ポリマー材料の水濡れ性及び表面潤滑性をより向上させることができる。

【0041】

その中でも、(A)成分の重合性化合物としては、下記式(1)で表される化合物であるとよい。



(式(1)中、R¹はメチル基又はエチル基を表す。nは1から3の整数を表す。)

【0042】

(A)成分の化合物が上記式(1)で表される化合物である場合、当該ポリマー材料の水濡れ性及び表面潤滑性をさらに向上させることができる。また、上記化合物は、他のモノマー成分との相溶性及び共重合性が特に高い上、成長ポリマー末端において好適な動き易さを持たせることができる。その結果、当該ポリマー材料における他のモノマー成分の未重合残留率をさらに減少させることができる。

【0043】

具体的な(A)成分の化合物としては、例えば2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等を挙げることができ、この中でも、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート又は2-エトキシエトキシエチルアクリレートが、当該ポリマー材料の水濡れ性及び表面潤滑性を特に優れさせる点で好ましい。

【0044】

(A)成分の重合性化合物の使用割合としては、特に限定されないが、上記重合性組成物中の全モノマー成分((A)成分、(B)成分及び(C)成分をいう。以下同じ。)100質量部に対して、10質量部以上45質量部以下が好ましく、15質量部以上35質量部以下がさらに好ましい。(A)成分の使用割合を上記下限以上とすることで、各モノマー成分の相溶性及び共重合性を高めることができ、また、(A)成分の使用割合を上記

10

20

30

40

50

上限以下とすることで、当該ポリマー材料を構成するシリコン成分や親水性成分の含有量を相対的に増加させることができるため、目的に合わせ、高い酸素透過性又は含水性をポリマー材料に付与することができる。

【0045】

((B) 成分：シリコン化合物)

(B) 成分の重合性基を有するシリコン化合物は、重合性基とシロキサニル基とを有する化合物である。[I] 重合体は、当該構造を有する(B)成分のシリコン化合物に由来する構成単位を含むことが好ましい。[I] 重合体がそのような構成単位を有することによって、[I] 重合体を含有するポリマー材料に高い酸素透過性及び柔軟性を付与することができる。このような重合性基を有するシリコン化合物は、重合性基及びシロキサニル基を有するものである限り、特に限定されるものではない。この重合性基は重合可能な基である限り、特に限定されるものではないが、典型的な例としては、エチレン性不飽和基が挙げられる。エチレン性不飽和基の具体例としては、末端ビニル基、内部ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、位置換アクリロイル基、スチリル基等が挙げられる。(B)成分のシリコン化合物としては、一種又は複数種のものを用いることができる。

10

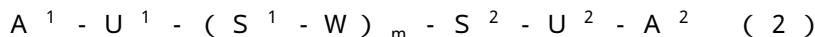
【0046】

(B)成分のシリコン化合物の好ましい例としては、(B1)ウレタン結合を介してエチレン性不飽和基及びポリジメチルシロキサン構造を有する化合物が挙げられる。このようなシリコン化合物は、ウレタン結合及びシロキサン部分を備えることにより、得られるポリマー材料に、柔軟性、弾力的反発性、酸素透過性を付与すると同時に、機械的強度を向上させる作用を有する。すなわち、かかるシリコン化合物は、分子の両末端に重合性基であるエチレン性不飽和基を有し、この重合性基を介して他のモノマー成分と共重合されるので、得られるポリマー材料に分子の架橋による物理的な強化効果だけでなく、化学的結合による補強効果を付与するものである。

20

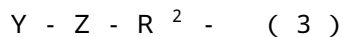
【0047】

(B1)成分のウレタン結合を介してエチレン性不飽和基及びポリジメチルシロキサン構造を有する化合物の典型的な例としては、

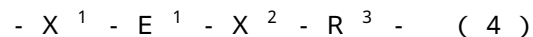


[式(2)中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に下記式(3)、 U^1 及び U^2 はそれぞれ独立に下記式(4)、 S^1 及び S^2 はそれぞれ独立に下記式(5)、 W は下記式(6)で表される基であり、 m は0～10の整数を示す。

30



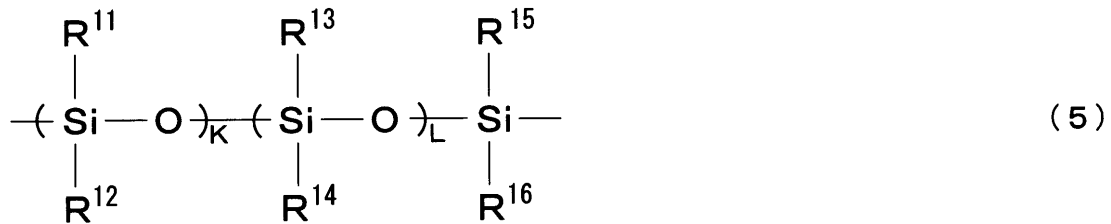
(式(3)中、 Y は(メタ)アクリロイル基、ビニル基又はアリル基であり、 Z は酸素原子又は直接結合であり、 R^2 は直接結合又は炭素数1～12の直鎖状、分岐鎖若しくは芳香環を有するアルキレン基である。但し、 A^1 及び A^2 中の Y は同一であってもよく、異なってもよい。)



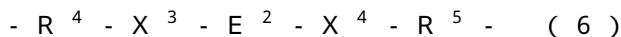
(式(4)中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に直接結合、酸素原子及びアルキレングリコール基から選ばれ、 E^1 は $-NHCO-$ 基(但し、この場合、 X^1 は直接結合であり、 X^2 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^1 は X^2 とウレタン結合を形成している。)、 $-CONH-$ 基(但し、この場合、 X^1 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 X^2 は直接結合であり、 E^1 は X^1 とウレタン結合を形成している。))又は飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(但し、この場合、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に酸素原子及びアルキレングリコール基から選ばれ、 E^1 は X^1 及び X^2 の間で2つのウレタン結合を形成している。)であり、 R^3 は炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基である。)

40

【化 2】



(式(5)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、フッ素置換されたアルキル基、フェニル基又は水素原子であり、 K は10～100の整数、 L は0又は1～90の整数であり、 $K+L$ は10～100の整数である。)



(式(6)中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基であり、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^2 は、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(但し、この場合、 E^2 は X^3 及び X^4 の間で2つのウレタン結合を形成している。)である。)]で表わされるポリシロキサンマクロモノマーが挙げられる。

【0048】

上記式(2)において、 A^1 及び A^2 中の Y は、いずれも重合性基であるが、(A)成分の化合物及び(C)成分のアミド基を有する化合物と容易に共重合するという点で、アクリロイル基がとくに好ましい。

【0049】

上記式(2)において、 A^1 及び A^2 中の Z はいずれも酸素原子又は直接結合であり、好ましくは酸素原子である。また、 A^1 及び A^2 中の R^2 はいずれも直接結合又は炭素数1～12の直鎖状、分岐鎖若しくは芳香環を有するアルキレン基であり、好ましくは炭素数2～4のアルキレン基である。 U^1 、 U^2 及び W は分子鎖中でウレタン結合を含む基を表わす。

【0050】

上記式(2)中の U^1 及び U^2 において、 E^1 は、上記したように、それぞれ ---CONH--- 基、 ---NHCO--- 基又は飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基を表わす。ここで、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基の例としては、エチレンジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートプロパン、ヘキサメチレンジイソシアネート等の飽和脂肪族系ジイソシアネート由来の2価の基；1,2-ジイソシアネートシクロヘキサン、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネート等の脂環式系ジイソシアネート由来の2価の基；トリレンジイソシアネート、1,5-ジイソシアネートナフタレン等の芳香族系ジイソシアネート由来の2価の基；2,2'-ジイソシアネートジエチルフマレート等の不飽和脂肪族系ジイソシアネート由来の2価の基が挙げられる。これらの例の中では、入手容易性及び得られるポリマー材料への強度付与の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネート由来の2価の基、トリレンジイソシアネート由来の2価の基及びイソホロンジイソシアネート由来の2価の基が好ましい。

【0051】

上記式(2)中の U^1 及び U^2 において、 E^1 が ---NHCO--- 基である場合には、 X^1 は直接結合であり、 X^2 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 E^1 は X^2 と式： ---NHCOO--- で表わされるウレタン結合を形成する。また、 E^1 が ---CONH--- 基である場合には、 X^1 は酸素原子又はアルキレングリコール基であり、 X^2 は直接結合であ

り、 E^1 は X^1 と式： $-OCONH-$ で表わされるウレタン結合を形成する。さらに E^1 が上記ジイソシアネート由来の 2 価の基である場合には、 X^1 及び X^2 は、好ましくはそれぞれ独立に酸素原子及び炭素数 1 ~ 6 のアルキレングリコール基から選ばれ、 E^1 は X^1 と X^2 との間で 2 つのウレタン結合を形成する。 R^3 は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基である。

【0052】

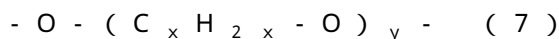
上記式 (2) 中の W において、 E^2 は上記したように、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基を表わす。ここで、飽和若しくは不飽和脂肪族系、脂環式系及び芳香族系の群から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基の例としては、 U^1 及び U^2 における場合と同様の 2 価の基が挙げられる。これらの例の中では、入手容易性及び得られるポリマー材料への強度付与の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネート由来の 2 価の基、トリレンジイソシアネート由来の 2 価の基及びイソホロンジイソシアネート由来の 2 価の基が好ましい。また、 E^2 は X^3 と X^4 との間で 2 つのウレタン結合を形成する。 X^3 及び X^4 は、好ましくは、それぞれ独立に酸素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキレングリコール基であり、また、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖を有するアルキレン基である。

10

【0053】

上記式 (4) 及び (6) における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキレングリコール基が好ましい。このような炭素数 1 ~ 20 のアルキレングリコール基は、下記式 (7) で表される。

20



(式 (7) 中、 x は 1 ~ 4 の整数、 y は 1 ~ 5 の整数を示す。)

【0054】

上記式 (5) において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} がフッ素置換されたアルキル基である場合の例としては、 $-(CH_2)_g-C_pF_{2p+1}$ ($g = 1 \sim 10$ 、 $p = 1 \sim 10$) で表される基が挙げられる。このようなフッ素置換されたアルキル基の具体例としては、3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル基、2 - (パーフルオロブチル) エチル基、2 - (パーフルオロオクチル) エチル基等の側鎖状のフッ素置換されたアルキル基、2 - (パーフルオロ - 5 - メチルヘキシル) エチル基等の分枝鎖状のフッ素置換されたアルキル基等が挙げられる。かかるフッ素置換されたアルキル基を有する化合物の配合量を多くすると、得られるポリマー材料の抗脂質汚染性が向上する。

30

【0055】

S^1 及び S^2 を表す上記式 (5) において、 K は 10 ~ 100 の整数、 L は 0 又は 1 ~ 90 の整数であり、 $K + L$ は 10 ~ 100 の整数であり、好ましくは 10 ~ 80 である。 $K + L$ が 100 よりも大きい場合には、シリコン化合物の分子量が大きくなるため、これと (C) 成分のアミド基を有する化合物との相溶性が悪化し、重合時に相分離して白濁を呈し、均一で透明なポリマー材料が得られないことがある。また、 $K + L$ が 10 未満である場合には、得られるポリマー材料の酸素透過性が低くなり、柔軟性も低下する傾向がある。

40

【0056】

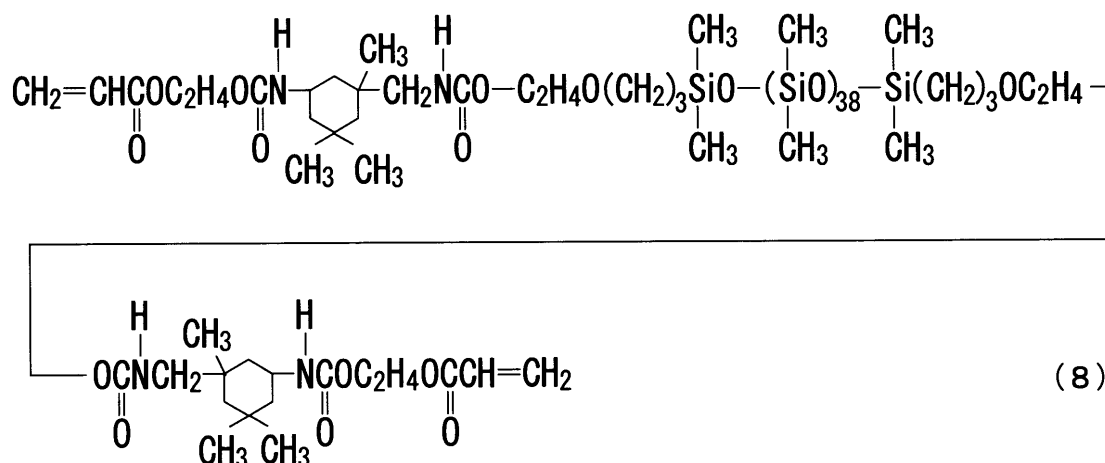
上記式 (2) において、 m は 0 ~ 10 の整数であり、好ましくは 0 ~ 5 の整数である。 m が 10 よりも大きい場合には、上記と同様、シリコン化合物の分子量が大きくなるため、これと (C) 成分の N - ビニルピロリジノンとの相溶性が悪化し、重合時に相分離して白濁を呈し均一で透明なポリマー材料が得られないことがある。

【0057】

上記式 (2) で表される (B1) 成分のシリコン化合物の代表例としては、下記式 (8) 及び下記式 (9) で表される化合物を挙げることができる。

【0058】

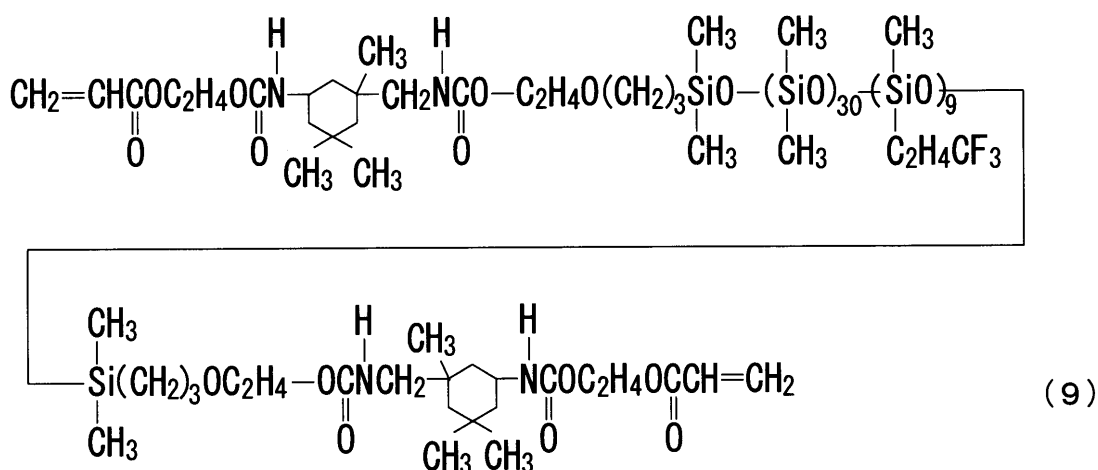
【化 3】



10

【 0 0 5 9 】

【化 4】



20

30

【 0 0 6 0 】

また、(B)成分のシリコン化合物としては、得られるポリマー材料の酸素透過性を向上させ、かつ高い柔軟性を付与するために、(B2)シリコン含有アルキル(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体及びシリコン含有フマル酸ジエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

シリコン含有アルキル（メタ）アクリレート の例としては、例えば、トリメチルシロキシジメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ〔メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス〔メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、モノ〔メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキシプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチル

40

50

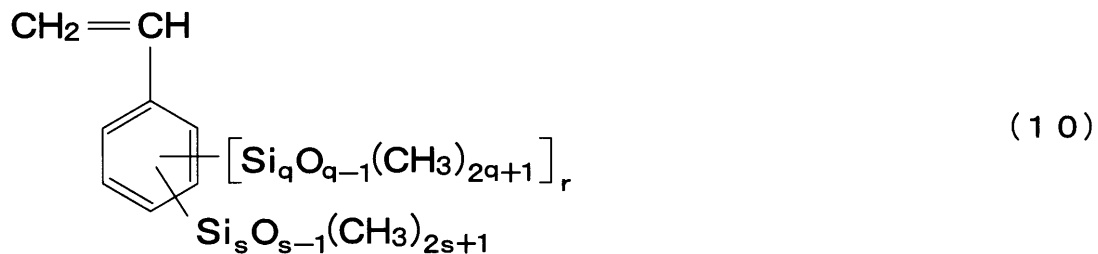
チルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキシメチル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。この中で、入手が容易であり、また得られるポリマー材料の柔軟性が特に高くなる観点から、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレートが特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

シリコーン含有スチレン誘導体の例としては、下記式（ 1 0 ）で表わされる化合物等が挙げられる。

10

【 化 5 】



20

（式（ 1 0 ）中、 q は 1 ～ 1 5 の整数、 r は 0 又は 1、 s は 1 ～ 1 5 の整数を示す。）

【 0 0 6 3 】

上記式（ 1 0 ）で表されるシリコーン含有スチレン誘導体の具体例としては、例えば、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、トリス（トリメチルシロキシ）シロキシジメチルシリルスチレン、[ビス（トリメチルシロキシ）メチルシロキシ]ジ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、ヘプタメチルトリシロキサニルスチレン、ノナメチルテトラシロキサニルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサニルスチレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサニルスチレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサニルスチレン、ヘントリアコンタメチルペンタデカシロキサニルスチレン、トリメチルシロキシペンタメチルジシロキシメチルシリルスチレン、トリス（ペンタメチルジシロキシ）シリルスチレン、トリス（トリメチルシロキシ）シロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、ビス（ヘプタメチルトリシロキシ）メチルシリルスチレン、トリス[メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ]シリルスチレン、ヘプタキス（トリメチルシロキシ）トリシリルスチレン、トリメチルシロキシビス[トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ]シリルスチレン、ノナメチルテトラシロキシウンデシルメチルペンタシロキシメチルシリルスチレン、トリス[トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ]シリルスチレン、（トリストリメチルシロキシヘキサメチル）テトラシロキシ[トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ]トリメチルシロキシシリルスチレン、ノナキス（トリメチルシロキシ）テトラシリルスチレン、ビス（トリデカメチルヘキサシロキシ）メチルシリルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキサニルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、トリプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサニルスチレン、トリメチルシリルスチレン等が挙げられる。

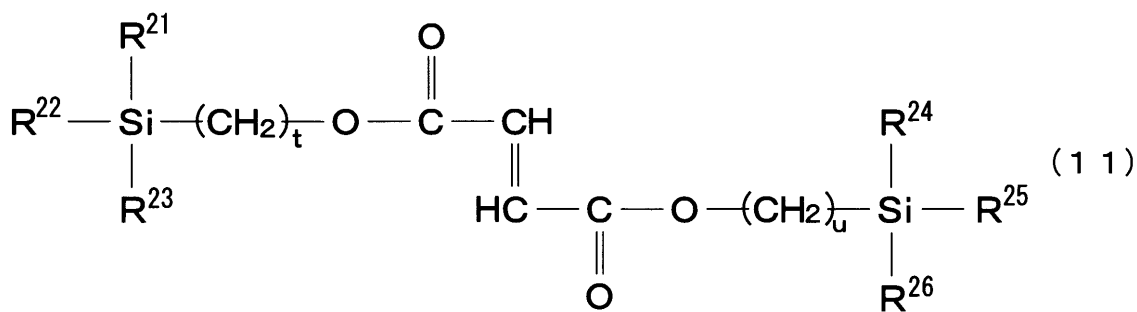
30

40

【 0 0 6 4 】

シリコーン含有フマル酸ジエステルの例としては、下記式（ 1 1 ）で表される化合物等が挙げられる。

【化 6】



10

(式(11)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立にメチル基又はトリメチルシロキシ基を示し、 t 及び u はそれぞれ独立に1～3の整数を示す。)

【0065】

上記式(11)で表されるシリコン含有フマル酸ジエステルの具体例としては、ビス(3-(トリメチルシリル)プロピル)フマレート、ビス(3-(ペンタメチルジシロキサンイル)プロピル)フマレート、ビス(トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル)フマレート等が挙げられる。

20

【0066】

(B1)成分及び(B2)成分は単独で使用してもよいが、シリコンハイドロゲルにさらに高い酸素透過性を付与し、かつ良好な形状保持性と優れた柔軟性を両立させるためには、両者を併用することが好ましい。(B1)成分及び(B2)成分を含む(B)成分のシリコン化合物の使用割合は、特に限定されないが、全モノマー成分100質量部に対して10質量部以上70質量部以下が好ましく、15質量部以上65質量部以下がさらに好ましい。(B)成分の使用割合を上記下限以上とすることによって、十分な酸素透過性と高い柔軟性を有するポリマー材料を得ることができる。また、(B)成分の使用割合を上記上限以下とすることによって、得られるポリマー材料の親水性、透明性等の低減を防止することができる。

30

【0067】

(B)成分のシリコン化合物は、分子中に親水性部分構造を有していてもよい。このようにシリコン化合物が親水性部分構造を有することにより、当該(B)成分のシリコン化合物と(C)成分のアミド基を有する化合物との相溶性が向上し、得られるポリマー材料の水濡れ性を向上させることができる。シリコン化合物の親水性部分構造の例として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸塩、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリテトラヒドロフラン、ポリオキセタン、ポリオキサゾリン、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリジエチルアクリルアミド、ポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)及びこれらのブロックポリマー等が挙げられる。この親水性部分構造はシリコン化合物に対して、くし型状に結合していてもよいし、片末端又は両末端に結合していてもよい。この親水性部分構造の分子量としては、好ましくは100～1,000,000であり、さらに好ましくは1,000～500,000である。分子量が上記下限未満の場合、(C)成分のアミド基を有する化合物と相溶させる程度の十分な親水性を付与できないおそれがある。一方、分子量が上記上限を超える場合、親水性及び疎水性の各々のドメインが大きくなり、透明なポリマー材料が得られなくなる傾向がある。

40

【0068】

((C)成分：アミド基を有する化合物)

(C)成分のアミド基を有する化合物は、(A)成分の重合性化合物及び(B)成分の

50

シリコン化合物と共重合することができる。上記〔I〕重合体は、(C)アミド基を有する化合物に由来する構成単位を含むことが好ましい。上記〔I〕重合体が(C)成分に由来する構成単位を含むことで、当該ポリマー材料の親水性を向上させ、その表面の水濡れ性及び潤滑性を高めることができる。(C)成分のアミド基を有する化合物として、アクリルアミド、あるいは、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン等のN-置換アクリルアミド、N-ビニルピロリジノン、N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。その中でも、親水性が高く、当該ポリマー材料表面の水濡れ性及び潤滑性をさらに高めることができるという点で、N-ビニルピロリジノンが好ましい。

10

【0069】

当該N-ビニルピロリジノンの使用割合としては、特に限定されないが、全モノマー成分100質量部に対して10質量部以上50質量部以下が好ましく、15質量部以上45質量部以下がさらに好ましい。N-ビニルピロリジノンの使用割合を上記下限以上とすることによって、ポリマー材料の水濡れ性を高めることができる。またN-ビニルピロリジノンの使用割合を上記上限以下とすることによって、当該ポリマー材料の酸素透過性及び透明性等の低減を防止することができる。

【0070】

((D)架橋剤)

当該ポリマー材料の架橋密度や柔軟性、硬質性の調節のために、上記重合性組成物に(D)成分として架橋剤を添加することができる。このような架橋剤の例として、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、4-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、3-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチル(メタ)アクリレート、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、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、1,4-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル]ベンゼン、1,3-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル]ベンゼン、1,2-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]ベンゼン、1,3-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]ベンゼン、1,2-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]ベンゼン等が挙げられる。これらの架橋剤は一種又は複数種のものをを用いることができる。

20

30

40

【0071】

上記重合性組成物における架橋剤の使用割合としては、全モノマー成分100質量部に対して0.05質量部以上1質量部以下が好ましく、0.1質量部以上0.8質量部以下が特に好ましい。架橋剤の使用割合を上記下限以上とすることによって、ポリマー材料に形状安定性、強度、耐久性等を付与でき、柔軟性等の調節を確実に行うことができる。一方、架橋剤の使用割合を上記上限以下とすることによって、ポリマー材料が硬くなりすぎることを抑制することができる。

【0072】

((E)成分：添加剤)

50

当該ポリマー材料に所望の特性を付与しようとする場合には、非重合性である、水溶性有機溶媒、清涼化剤、粘稠化剤等を、(E)成分の添加剤として用いることができる。なお、上記(E)成分の添加剤に界面活性剤は含まれない。

【0073】

これらの添加剤の使用割合の上限としては、全モノマー成分100質量部に対して5質量部が好ましく、3質量部が特に好ましい。また、これらの添加剤の使用割合の下限としては、全モノマー成分100質量部に対して0.1質量部が好ましく、0.3質量部が特に好ましい。これらの添加剤のうち、水溶性有機溶媒の使用割合が上記上限を超えると、これらの非重合性成分が増加することで硬化後の溶出工程において溶出に時間がかかり、またこれらの非重合性成分の十分な溶出が困難となり、ポリマー材料中に残留するおそれがある。一方、清涼化剤や粘稠化剤の使用割合が上記上限を超えると、重合性組成物や得られるポリマー材料が不均一・不透明となるおそれがある。逆に、添加剤の使用割合が上記下限より小さいと、添加剤の種類に関わらず添加剤を使用する効果が十分に発揮されないおそれがある。

10

【0074】

水溶性有機溶媒としては炭素数1~3のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドン、ジメトキシエタン等を用いることができる。当該水溶性有機溶媒によれば、(C)成分のN-ビニルピロリジノン等のモノマー成分間の相溶性が向上するため、重合性組成物における均一な分散をさらに促進させることができ、その結果モノマーの未重合率を減少させることができる。

20

【0075】

清涼化剤は、各モノマー成分の相溶性を高め、当該ポリマー材料中の未反応残留成分を低下させることができると共に、例えばポリマー材料からコンタクトレンズ等を製造した際に、眼に対して爽快感を与えたり、コンタクトレンズ装用時の異物感や痒みを解消したりすることができる。

【0076】

上記清涼化剤としては、特に限定されないが1-メントール、d-メントール、dl-メントール、d-カンフル、dl-カンフル、d-ボルネオール、dl-ボルネオール、ゲラニオール、ユーカリ油、ベルガモット油、ウィキョウ油、ハッカ油、ローズ油、クールミント等を挙げることができる。

30

【0077】

粘稠化剤は、各モノマー成分の相溶性を高め、当該ポリマー材料中の未反応残留成分を低下させることができると共に、重合性組成物の粘度を調整することができる。また、当該粘稠化剤によれば、例えばポリマー材料からコンタクトレンズ等を製造した際に眼に対して潤い感を与えることができる。

【0078】

上記粘稠化剤としては、特に限定されないが、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ソルビトール、デキストラン70、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、マクロゴール4000等を挙げることができる。

40

【0079】

上記重合性組成物を重合させて得たポリマー材料をコンタクトレンズ等の眼用レンズとして使用する場合は、重合性又は非重合性の紫外線吸収剤、色素又は紫外線吸収性色素をさらに組成物に含有させ、紫外線吸収性を付与したり、材料を着色したりすることができる。これらは単独で使用しても、あるいは2種以上を選択して使用してもよい。

【0080】

上記重合性紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-

50

5 - t - ブチルベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2', 4' - ジクロロベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (2' - ヒドロキシ - 3' - (メタ) アクリロイルオキシプロポキシ) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系重合性紫外線吸収剤；2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニル) - 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシプロピルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (メタ) アクリロイルオキシプロピル - 3' - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - (2'' - メタクリロイルオキシエトキシ) - 3' - t - ブチルフェニル) - 5 - メチル - 2H - ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系重合性紫外線吸収剤；2 - ヒドロキシ - 4 - メタクリロイルオキシメチル安息香酸フェニル等のサリチル酸誘導体系重合性紫外線吸収剤；2 - シアノ - 3 - フェニル - 3 - (3' - (メタ) アクリロイルオキシフェニル) プロペニル酸メチルエステル等があげられる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0081】

上記重合性色素の具体例としては、例えば、1 - フェニルアゾ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - フェニルアゾ - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - ナフチルアゾ - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - (- アントリルアゾ) - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - ((4' - (フェニルアゾ) - フェニル)アゾ) - 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - (2', 4' - キシリルアゾ) - 2 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、1 - (o - トリルアゾ) - 2 - (メタ) アクリロイルオキシナフタレン、2 - (m - (メタ) アクリロイルアミド - アニリノ) - 4, 6 - ビス(1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチルアミノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (m - ビニルアニリノ) - 4 - (4' - ニトロフェニルアゾ) - アニリノ) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチルオキシ) - 4 - (m - ビニルアニリノ) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (p - ビニルアニリノ) - 4 - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' ナフチルアミノ) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、N - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチル) - 3 - ビニルフタル酸モノアミド、N - (1' - (o - トリルアゾ) - 2' - ナフチル) - 6 - ビニルフタル酸モノアミド、3 - ビニルフタル酸 - (4' - (p - スルホフェニルアゾ) - 1' - ナフチル) モノエステル、6 - ビニルフタル酸 - (4' - (p - スルホフェニルアゾ) - 1' - ナフチル) モノエステル、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - フェニルアゾフェノール、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - (8' - ヒドロキシ - 3', 6' - ジスルホ - 1' - ナフチルアゾ) - フェノール、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - (1' - フェニルアゾ - 2' - ナフチルアゾ) - フェノール、3 - (メタ) アクリロイルアミド - 4 - (p - トリルアゾ) フェノール、2 - アミノ - 4 - (m - (2' - ヒドロキシ - 1' - ナフチルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (N - メチル - p - (2' - ヒドロキシ - 1' - ナフチルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (m - (4' - ヒドロキシ - 1' - フェニルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (N - メチル - p - (4' - ヒドロキシフェニルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (m - (3' - メチル - 1' - フェニル - 5' - ヒドロキシ - 4' - ピラゾリルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (N - メチル - p - (3' - メチル - 1' - フェニル - 5' - ヒドロキシ - 4' - ピラゾリルアゾ) アニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - (p - フェニルアゾアニリノ) - 6 - イソプロペニル - 1, 3, 5 - トリアジン、4 - フェニルアゾ - 7 - (メタ) アクリロイルアミド - 1 - ナフトール等のアゾ系重合性色素；

10

20

30

40

50

0

20

30

40

50

上記重合性紫外線吸収性色素の具体例としては、例えば、2，4 - ジヒドロキシ - 3（p - スチレノアゾ）ベンゾフェノン、2，4 - ジヒドロキシ - 5 - （p - スチレノアゾ）ベンゾフェノン、2，4 - ジヒドロキシ - 3 - （p - （メタ）アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4 - ジヒドロキシ - 5 - （p - （メタ）アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4 - ジヒドロキシ - 3 - （p - （メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4 - ジヒドロキシ - 5 - （p - （メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4 - ジヒドロキシ - 3 - （p - （メタ）アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ）ベンゾフェノン、2，4 - ジヒドロキシ - 5 - （p - （メタ）アクリロイルオキシプロピルフェニ

ルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(N,N-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(o-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(o-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-3-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ-5-(p-(N-エチル-N-(メタ)アクリロイルアミノ)フェニルアゾ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系重合性紫外線吸収色素や、2-ヒドロキシ-4-(p-スチレノアゾ)安息香酸フェニル等の安息香酸系重合性紫外線吸収色素等があげられる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0084】

また、上記重合性の色素、紫外線吸収剤及び紫外線吸収性色素を予めモノマー(例えば(A)、(B)、(C)に代表される成分)と共重合してポリマーとし、これを上記重合性組成物に添加することもできる。さらに、例えばアミノ基含有金属フタロシアニンを成分として合成したポリアミド、あるいはアゾ基含有金属フタロシアニンを開始剤としてモノマー(例えば(A)、(B)、(C)に代表される成分)を予め重合させてポリマーとした色素等を、上記重合性組成物に添加することもできる。

【0085】

以上の重合性の色素、紫外線吸収剤及び紫外線吸収性色素の含有量は、全モノマー成分100質量部に対して3質量部以下が好ましく、0.01質量部以上2質量部以下がさらに好ましい。これら色素、紫外線吸収剤、紫外線吸収色素の総量が、3質量部を超える場合、眼用レンズ材料の機械的強度等が低下する傾向がある。さらに、紫外線吸収剤や色素の毒性も考慮すると、生体組織に直接接触するコンタクトレンズや生体中に埋め込む眼内レンズといった眼用レンズの組成物として適さなくなる傾向がある。特に色素の場合、その量が多すぎると、レンズの色が濃くなって透明性が低下し、レンズが可視光線を透過しにくくなる傾向がある。

【0086】

[II] 界面活性剤

界面活性剤は、当該ポリマー材料に含有される。含有させる方法としては、(1)製造後の上記[I]重合体等を界面活性剤水溶液中で水和させる方法や、(2)水和後の[I]重合体等を界面活性剤水溶液に浸漬して高圧蒸気滅菌等を行う方法、(3)上記[I]重合体の製造時に当該界面活性剤を重合性組成物に含有させて重合させる方法等がある。当該ポリマー材料の内部に含有されている上記界面活性剤は、[I]重合体との相互作用

が強く徐放しにくいいため、当該ポリマー材料の内部に保持されることになる。従って上記界面活性剤は、当該ポリマー材料の水濡れ性及び表面潤滑性を向上させることができる。また上記界面活性剤は、上記(3)の方法で含有される場合には各モノマー成分を均一に重合性組成物中に分散させることができることから、ポリマー内部に効率よく存在でき、かつ未重合モノマー率を低減させることができる。

【0087】

当該ポリマー材料における界面活性剤の含有量は、0.05質量%以上1質量%以下が好ましい。記界面活性剤の含有量を0.05質量%以上とすることで、当該ポリマー材料表面の水濡れ性や潤滑性がより向上する。また、界面活性剤の含有量を1質量%以下とすることで、ポリマー材料自体の変形や、ポリマー材料からの界面活性剤の溶出量が抑制される。

10

【0088】

この界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等のイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等公知のものを用いることができるが、特に限定はされない。上記界面活性剤の中でも、各モノマー成分との相溶性に優れる点から、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤が好ましい。

【0089】

ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤としては、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンポリシロキサンエーテルブロック共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエチレンジアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート(例えばポリソルベート80)等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類(ポリソルベート)、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、チロキサポール等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンステロール、ポリオキシエチレン水素添加ステロール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等を挙げることができる。

20

30

【0090】

上記ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤の中でも、各モノマー成分との相溶性及びポリマー材料中への保持されやすさによる水濡れ性の向上の点から、非イオン性でポリオキシエチレン基を有する界面活性剤であることが好ましい。その中でも、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリシロキサンエーテル類及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体が特に好ましい。

【0091】

[ポリマー材料]

本発明のポリマー材料は、例えば、上記各成分及び[II]界面活性剤を含有する重合性組成物を加熱及び/又は光(紫外線及び/又は可視光)照射し、当該重合性組成物中の各モノマー成分を共重合させ硬化させることによって得ることができる。また、光照射に替えて電子線照射による共重合によっても得ることができる。当該ポリマー材料は、上記[II]界面活性剤を含有する又は含有しない重合性組成物を重合させて得られた重合体に、[II]界面活性剤を含有させることによって得ることができる。

40

【0092】

当該ポリマー材料の含水率としては、40%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましい。当該ポリマー材料の含水率を40%以上とすることによって、ポリマー材料表面の水濡れ性を向上させることができる。なお、ポリマー材料の含水率は、平衡となるまで蒸

50

留水に浸漬させた後に、20 にて1時間以上調節したポリマー材料の質量W3、及び、その後105 に設定した乾燥機中で16時間乾燥させた後のポリマー材料の質量W4をそれぞれ測定し、以下の式より算出した値である。

$$\text{含水率}(\%) = (W3 - W4) / W3 \times 100$$

【0093】

当該ポリマー材料には、上記した清涼化剤、粘稠化剤等の添加剤を、その内部に保持させることができる。これらの添加剤は当該ポリマー材料を眼用レンズとして用いる場合、その製造段階における水和・溶出・滅菌の各工程を経ても、眼用レンズ内部に留めておくことができる。従って、このように内部に保持される添加剤によって当該ポリマー材料に種々の特性、機能性を持たせることができる。すなわち、清涼化剤によって、眼用レンズ装着者の眼に清涼感を与える機能性を付加することができ、粘稠化剤によって、眼用レンズ装着者の眼に潤い感を与える機能性を付加することができる。

10

【0094】

また、当該ポリマー材料は、良好な柔軟性を有している。当該ポリマー材料の硬さや柔軟性の指標である引張弾性率の下限としては、0.1MPaが好ましく、0.15MPaがより好ましい。一方、引張弾性率の上限としては、0.8MPaが好ましく、0.7MPaがより好ましい。ポリマー材料の引張弾性率が上記下限より小さいとポリマー材料にコシがなくなり、眼用レンズとして用いるには手指上での形状保持性が悪くなり、取り扱いが困難となるおそれがある。逆にポリマー材料の引張弾性率が上記上限を超えると、ポリマー材料は硬くなり、眼用レンズの装用感を悪化させるおそれがある。

20

【0095】

当該ポリマー材料の作製においては、塊状重合法又は溶液重合法が用いられる。塊状重合法においては、重合の進行と共に系の粘度が極端に上昇し、高粘度の系中でモノマー成分が拡散できず、重合反応に関与できなくなったモノマーが未重合のまま残留することが多い。また溶液重合法においては、溶媒は反応に関与しないため、ポリマー内に残留することが多い。医療機器であるコンタクトレンズ等の製造においては、これら残留物を極力減量させるべく、水又は有機溶媒又はこれらの混合溶液に、硬化して得られたポリマー材料を浸漬し、好ましくはこれを繰り返すことによって、これら残留物を溶出させてポリマー材料から除く処理が施される。このような処理の溶媒としては、生理食塩液等無機化合物を溶解させた水溶液、又はこれらと有機溶媒との混合溶液を用いても良い。

30

【0096】

以上のような重合方法によって得られた一般的なポリマー材料に対して、本発明のポリマー材料は、未重合のまま残留するモノマー量が低減されている。従って、当該ポリマー材料は種々の用途に使用するに際して、安全性が高い。とりわけ当該ポリマー材料は、コンタクトレンズ等の眼用レンズとして用いる場合等においては、眼と接触又は接近して使用されるものであることから、特に好適である。また、当該ポリマー材料は、残留モノマー量が低減されているので、例えば、眼用レンズの製造工程において、この残留モノマーをポリマー材料から除去するための抽出工程が不要又は簡略化することができる。その結果、製造工程が簡略化できると共に、製造コストを低減することができる。

40

【0097】

本発明のポリマー材料をコンタクトレンズ等の眼用レンズ用材料として用いる場合は、上記重合性組成物を鋳型法にて硬化させることができる。鋳型法にて、重合性組成物を加熱し重合させる場合には、所望の眼用レンズ用材料の形状に対応した鋳型内に、上記重合性組成物及びラジカル重合開始剤を配合し、この鋳型を徐々に加熱して重合を行ない、得られたポリマー材料に必要な応じて切削加工、研磨加工等の機械的加工を施すことによって眼用レンズ材料を製造することができる。この切削はポリマー材料の一方又は両方の面の全面にわたって行なってもよいし、ポリマー材料の一方の面又は両方の面の一部に対して行なってもよい。

【0098】

加熱による重合に用いられる熱重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブ

50

チロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシヘキサノエート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等が挙げられる。これらの熱重合開始剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。熱重合開始剤の使用量は、上記重合性組成物の全モノマー成分100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上2質量部以下、より好ましくは0.01質量部以上1質量部以下である。

【0099】

鋳型内の重合性組成物を加熱する際の加熱温度は、好ましくは50以上150以下であり、より好ましくは60以上140以下である。また、鋳型内の重合性組成物を加熱する際の加熱時間は、好ましくは10分間以上120分間以下、より好ましくは20分間以上60分間以下である。鋳型内での加熱温度を50以上とすることで重合時間を短縮でき、加熱時間を10分以上とすることによって、残留モノマー成分の低減を図ることが可能となる。一方、鋳型内での加熱温度を150以下あるいは加熱時間を120分以下とすることによって、各モノマー成分の揮発を抑制すると共に、鋳型の変形を防止することができる。

【0100】

鋳型法において、重合性組成物を紫外線及び/又は可視光(以下、単に「光」という)照射して重合させる場合には、所望の眼用レンズ材料の形状に対応した鋳型内に、上記重合性組成物及び光重合開始剤を配合した後、この鋳型に光を照射して重合を行ない、得られた成形体に必要に応じて切削加工、研磨加工等の機械的加工を施すことによって眼用レンズ材料を製造することができる。このような光照射による重合においても、加熱による重合の場合と同様に、切削はポリマー材料の一方又は両方の面の全面にわたって行なってもよいし、ポリマー材料の一方の面又は両方の面の一部に対して行なってもよい。

【0101】

光照射による重合に用いられる鋳型の材質は、重合・硬化に必要な光を透過しうる材質である限り特に限定されるものではないが、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリエステル等の汎用樹脂が好ましく、ガラスであってもよい。これらの材料を成形、加工することによって、所望の形状を有する鋳型とすることができる。

【0102】

このような鋳型内に、各モノマー成分を含む上記重合性組成物を配合した後、光を照射して重合を実施する。眼用レンズ材料の機能に応じて、照射される光の波長域を選択することができる。但し、照射する光の波長域によって、使用する光重合開始剤の種類を選択する必要がある。光照度は、好ましくは0.1mW/cm²以上100mW/cm²以下である。異なる照度の光を段階的に照射してもよい。また、光の照射時間は1分以上が好ましい。このような光照度及び照射時間とすることによって鋳型材料の劣化を防ぎつつ、重合性組成物を十分に硬化させることができる。さらに、光の照射と同時に、重合性組成物に対して加熱を行ってもよく、これによって重合反応が促進され、容易に共重合体を形成することができる。

【0103】

光照射による重合に用いられる光重合開始剤の例としては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキサイド(TPO)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド系光重合開始剤；メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルベンゾイルフォルメート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル等のベンゾイン系光重合開始剤；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(HMPPO)、p-イソプロピル-2-ヒドロキシイソブチルフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、N, N-テトラエチル-4, 4-ジアミノベンゾフェ

10

20

30

40

50

ノン等のフェノン系光重合開始剤；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム；2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン等のチオキサンソン系光重合開始剤；ジベンゾスパロン；2-エチルアンスラキノン；ベンゾフェノンアクリレート；ベンゾフェノン；ベンジル等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、光重合開始剤と共に光増感剤を用いてもよい。これら光重合開始剤及び光増感剤の使用割合は、上記重合性組成物の全モノマー成分100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上2質量部以下、より好ましくは0.01質量部以上1質量部以下である。

【0104】

上記重合条件における当該ポリマー材料中の残留モノマーの量は、ポリマー材料に対する質量比が(C)成分のアミド基を有する化合物については、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.2質量%以下がさらに好ましい。また、(B)成分のシリコン化合物のうち、比較的分子量で、残留・溶出の懸念のある(B2)成分については、1質量%以下の残留量が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.02質量%以下がさらに好ましい。(C)成分のアミド基を有する化合物の残留量を1質量%以下にすることによって、当該ポリマー材料の種々の用途、特に眼用レンズ用途における安全性を高めることができ、また、製造段階において、ポリマー材料中の残留モノマーの溶出処理等の工程を省略又は簡略化することができる。またさらに(B2)成分のシリコン化合物は非水溶性であり、(C)成分のアミド基を有する化合物とは異なって、水、生理食塩液等水系の処理液によるポリマー材料からの溶出・除去が困難である。このような特性の(B2)成分のシリコン化合物の残留量を1質量%以下にすることによって、上記同様に、ポリマー材料の安全性の確保、製造工程の省略又は簡略化ができると共に、ポリマー材料の物性や形状の安定性低下を抑制することができる。

【0105】

眼用レンズ材料など当該ポリマー材料の表面特性を改良するために低温プラズマ処理、大気圧プラズマ、コロナ放電等を施すことができる。低温プラズマ処理を施すことによって、より水濡れ性及び/又は耐汚染性に優れた眼用レンズを得ることができる。低温プラズマ処理は、炭素数1~6のアルカン及びフッ素置換されたアルカン、窒素、酸素、二酸化炭素、アルゴン、水素、空気、水、シラン又はこれらの混合物等の希薄気体雰囲気下において行うことができる。特に、イオンエッチングによる物理的な表面改質効果とラジカルのインプラントーションによる化学的な表面改質効果が期待されるという理由から、酸素単独、二酸化炭素単独、あるいは酸素と、水、テトラフルオロメタン、有機シラン、メタン、チッ素等との混合物による希薄気体雰囲気下で低温プラズマ処理を行うことが好ましい。低温プラズマ処理は、減圧下で行ってもよいし、大気圧下で行ってもよい。低温プラズマ処理においては、高周波RF(例えば13.56MHz)、低周波AF(例えば15.0~40.0kHz)、マイクロ波(例えば2.45GHz)にて出力、処理時間、ガス濃度を適宜調整することにより、表面改質効果を制御することができる。

【0106】

上述のように、当該ポリマー材料は、眼用レンズすなわち、コンタクトレンズを始めとして、眼内レンズ、人工角膜、角膜オンレイ、角膜インレイ等として用いるのに安全性が高く、好適である。

【実施例】

【0107】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0108】

[使用成分]

以下の実施例で用いられている略称の意味を示す。なお、上記(A)成分に類似しているものの、上記(A)成分とは異なる成分を「(A)以外の成分」と定義し、(A)成分

10

20

30

40

50

及び (A) 以外の成分をまとめて「モノマー A 成分」と定義する。

(A) 成分

2 - E T A : 2 - エトキシエチルアクリレート

2 - M T A : 2 - メトキシエチルアクリレート

B u A : n - ブチルアクリレート

B u M A : n - ブチルメタクリレート

(A) 以外の成分

2 - H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

D M A A : N , N - ジメチルアクリルアミド

E A : エチルアクリレート

E E A : エトキシエトキシエチルアクリレート

E M A : エチルメタクリレート

M M P : 1 - メチル 3 - メチレン - 2 - ピロリジノン

10

(B) 成分

マクロモノマー (8) : 上記式 (8) で示される化合物

T R I S : 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

(C) 成分

N - V P : N - ビニル - 2 - ピロリジノン

(D) 架橋剤

E D M A : エチレングリコールジメタクリレート

A M A : アリルメタクリレート

20

紫外線吸収剤

H M E P B T : 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリロイルオキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール

色素

P C P M A : フタロシアニン含有ポリメタクリル酸エステル

重合開始剤

T P O : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキサイド

H M P P O : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン

30

【0109】

[合成例]

マクロモノマー (8) の合成

あらかじめチッ素置換された側管にジムロート冷却管、機械式攪拌器及び温度計を取り付けた 1 L 三口フラスコ内に、イソホロンジイソシアネート (I P D I) 75 . 48 g (0 . 34 モル) 及び鉄アセチルアセトネート (F e A A) 0 . 12 g を仕込んだ。次いで、両末端水酸基ジメチルシロキサン (信越化学工業 (株) 製「 K F - 6002」、重合度 40、水酸基当量 1560 g / モル) 529 . 90 g を添加し、80 に加熱したオイルバス中で約 4 時間、攪拌した。

【0110】

次に、2 - ヒドロキシエチルアクリレート (H E A) 39 . 47 g (0 . 34 モル)、重合禁止剤として p - メトキシフェノール (M E H Q) 0 . 20 g を三口フラスコ内に添加し、さらに 80 のオイルバス中で攪拌した。約 3 時間後、反応溶液を採取して、¹H - NMR 及び FT - IR を使用して分析を行い、所定の化合物が得られていることを確認した。さらに、粗生成物を n - ヘキサンとアセトニトリルを用いて抽出・洗浄し、n - ヘキサン層を回収して、減圧下にて有機溶媒ならびに低分子化合物を留去した。このようにして、マクロモノマー (8) の精製化合物 522 . 33 g (収率 81%) を得た。

40

【0111】

合成例で得たマクロモノマー (8) の測定値は以下の通りである。

(1) ¹H - NMR (値、溶媒 : クロロホルム - d)

0 . 06 ppm (S i - C H ₃、m)、0 . 52 ppm (S i - C H ₂、2 H、m)、2

50

・ 91 ppm (NH - CH₂、2H、d)、3.02 ppm (CH₂ - N = C = O、2H、s)、3.42 ppm (-O - CH₂、2H、t)、3.61 ppm (-O - CH₂、2H、m)、4.18 - 4.34 ppm (- (O) CO - CH₂ -、6H、m)、4.54 ppm (NH、1H、s)、4.85 ppm (NH、1H、s)、5.84 ppm (CH =、1H、dd)、6.14 ppm (CH =、1H、dd)、6.43 ppm (CH =、1H、dd)

(2) 赤外線吸収スペクトル (FT - IR)

1262 cm⁻¹ 及び 802 cm⁻¹ (Si - CH₃)、1094 cm⁻¹ 及び 1023 cm⁻¹ (Si - O - Si)、1632 cm⁻¹ (C = C)、1728 cm⁻¹ 付近 (C = O、エステル及びウレタン)。

10

【0112】

[実施例1]

表1のモノマーA成分として(A)成分の2-MTAを30質量部、(A)以外の成分の2-HEMAを70質量部、(D)成分の架橋剤としてEDMAを0.4質量部、及び重合開始剤としてHMPPOを0.5質量部含む重合性組成物を調製した。この重合性組成物を、コンタクトレンズ形状を有する鋳型(ポリプロピレン製、直径14.2mm及び厚さ0.08mmのコンタクトレンズに対応)内に注入し、次いで、この鋳型に高圧水銀ランプ(2kW)を使用してUV光を20分照射して光重合を行った。重合後、鋳型から取り出してコンタクトレンズ形状の重合体を得た。当該重合体を蒸留水に浸漬し平衡となるまで膨潤させた後、当該ポリマー材料を蒸留水中にてすすぎ、界面活性剤であるポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油(以後、HCO-60と記載する)(0.05質量%)を含有するリン酸緩衝液を用いて当該ポリマー材料に浸漬させ、その液中で高圧蒸気滅菌(121、20分)した。

20

【0113】

[実施例2]

(A)成分として2-MTAを20質量部、(A)以外の成分としてDMAAを50質量部、(B)成分のシリコン化合物としてマクロモノマー(8)を30質量部用いた以外は上記実施例1と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0114】

[比較例1]

モノマーA成分として(A)以外の成分の2-HEMAを100質量部用いた以外は上記実施例1と同様にして、コンタクトレンズを得た。

30

【0115】

[比較例2]

モノマーA成分として(A)以外の成分のDMAAを50質量部、(B)成分のシリコン化合物としてマクロモノマー(8)を50質量部用いた以外は上記実施例1と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0116】

[比較例3]

滅菌時において、界面活性剤を含有しないリン酸緩衝液中にて滅菌(高圧蒸気滅菌)した以外は上記実施例1と同様にして、コンタクトレンズを得た。

40

【0117】

[比較例4]

滅菌時において、界面活性剤を含有しないリン酸緩衝液中にて滅菌(高圧蒸気滅菌)した以外は上記実施例2と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0118】

[比較例5]

滅菌時において、界面活性剤を含有しないリン酸緩衝液中にて滅菌(高圧蒸気滅菌)した以外は上記比較例1と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0119】

50

[比較例 6]

滅菌時において、界面活性剤を含有しないリン酸緩衝液中にて滅菌（高圧蒸気滅菌）した以外は上記比較例 2 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【 0 1 2 0 】

実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 6 のコンタクトレンズについて、表面潤滑性及び水濡れ性の評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 1 】

[表面潤滑性の評価]

コンタクトレンズを手指上で二つ折りにして挟み、指でレンズをこすりあわせた際の潤滑性（レンズ同士の接着感、レンズと手指との接着感）を評価した。以下の評価基準に従って判定した。

10

A：レンズ同士の滑りが良好であり、コンタクトレンズとして好適である。

B：レンズ同士をこすり合わせるとわずかにきしみ感が感じられる。

C：レンズと手指の装着性はないが、レンズ同士の滑りが悪く、動きがなくなる時がある。

D：レンズ表面に粘着性があり、レンズと手指との接着感が強い。

【 0 1 2 2 】

[水濡れ性の評価]

滅菌後、ピンセットでレンズを取り出して 2 回軽く振り、レンズに付着した水分を除いた後のレンズ表面の水濡れ性を目視にて確認し、以下の評価基準に従って判定した。

20

A：レンズ全体が一様に良く濡れている。

B：レンズ全体が一様に良く濡れているが、一定時間放置後、部分的にはじかれる。

C：やや水濡れ性に欠け、レンズ周辺部に水はじきが見られる。

D：強い水はじきが見られる。

【 0 1 2 3 】

【表 1】

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
モノマー A成分	(A)成分	2-MTA	30	20	—	—	30	20	—	—
	(A)以外 の成分	2-HEMA	70	—	100	—	70	—	100	—
		DMAA	—	50	—	50	—	50	—	50
(B)成分	マクロモノマー(8)		—	30	—	50	—	30	—	50
(D)成分	EDMA		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
重合開始剤	HMPP0		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
高圧蒸気滅菌処理に用いた液体			HCO-60含有 リン酸緩衝液	HCO-60含有 リン酸緩衝液	HCO-60含有 リン酸緩衝液	HCO-60含有 リン酸緩衝液	リン酸緩衝液	リン酸緩衝液	リン酸緩衝液	リン酸緩衝液
評価結果	表面潤滑性		A	A	B	B	C	B	B	B
	水濡れ性		A	B	B	B	B	C	C	C

表 1 の結果から明らかなように、モノマー A 成分として (A) 成分である 2 - M T A を用い、滅菌処理時に用いた液体に界面活性剤を含有させた実施例 1 及び実施例 2 のコンタクトレンズは、表面潤滑性及び水濡れ性において良好な結果となった。一方、モノマー A 成分として、(A) 成分である 2 - M T A を用いず、(A) 以外の成分である 2 - H E M A 又は D M A A のみを用いた比較例 1 及び比較例 2 は、滅菌処理時の液体に界面活性剤を含有させているにも関わらず、実施例 1 及び実施例 2 に比べて評価に劣る結果となった。また、滅菌処理時に界面活性剤非含有のリン酸緩衝液を用いた比較例 3 及び比較例 4 は、実施例 1 及び実施例 2 と同じ処方であるにも関わらず、表面潤滑性及び水濡れ性共に評価に劣る結果となった。なお、モノマー A 成分として、(A) 成分である 2 - M T A を用いず、(A) 以外の成分である 2 - H E M A 又は D M A A のみを用い、滅菌処理時に界面活性剤非含有のリン酸緩衝液を用いた比較例 5 及び比較例 6 については、さらに水濡れ性が劣る結果となった。

10

【 0 1 2 5 】

以上の結果により、重合性組成物のモノマー成分に (A) アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物を用い、かつ滅菌処理時の液体に界面活性剤を含有させると表面潤滑性及び水濡れ性が向上することが示された。

【 0 1 2 6 】

[実施例 3]

表 2 のモノマー A 成分として、(A) 成分の 2 - M T A を 2 4 質量部、(B) 成分のシリコン化合物としてマクロモノマー (8) を 1 0 質量部及び T R I S を 2 5 質量部、(C) 成分のアミド基を有する化合物として N - V P を 4 1 質量部、(D) 成分の架橋剤として A M A を 0 . 1 質量部、重合開始剤として H M P P O を 0 . 4 質量部、並びに色素として P C P M A を 0 . 0 2 質量部含む重合性組成物を調製した。この重合性組成物を、コンタクトレンズ形状を有する鋳型 (ポリプロピレン製、直径 1 4 . 2 m m 及び厚さ 0 . 0 8 m m のコンタクトレンズに対応) 内に注入した。次いで、この鋳型に高圧水銀ランプ (2 k W) を使用して U V 光を 2 0 分照射して光重合を行った。重合後、鋳型から取り出して、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。当該重合体に二酸化炭素雰囲気下でプラズマ処理 (R F 出力 5 0 W 、 1 0 0 P a) を施した後、界面活性剤である H C O - 6 0 (0 . 5 質量 %) を含有する蒸留水に浸漬させ、平衡となるまで膨潤させることにより水和させた。その後蒸留水中にてすすぎ、リン酸緩衝液中にて滅菌 (高圧蒸気滅菌) しコンタクトレンズを得た。

20

30

【 0 1 2 7 】

[実施例 4]

モノマー A 成分として、(A) 成分の 2 - M T A を 1 8 質量部、(B) 成分のシリコン化合物としてマクロモノマー (8) を 1 5 質量部及び T R I S を 3 7 質量部、及び (C) 成分のアミド基を有する化合物として N - V P を 3 0 質量部用いた以外は、上記実施例 3 と同様にしてコンタクトレンズを得た。

【 0 1 2 8 】

[比較例 7]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分の M M P を 3 5 質量部、D M A A を 1 0 質量部、(B) 成分のシリコン化合物としてマクロモノマー (8) を 3 3 質量部及び T R I S を 2 2 質量部、(D) 成分の架橋剤として E D M A を 0 . 4 質量部用いた以外は上記実施例 3 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

40

【 0 1 2 9 】

[比較例 8]

モノマー A 成分として (A) 以外の成分の M M P を 4 7 質量部、D M A A を 1 5 . 5 質量部、(B) 成分のシリコン化合物としてマクロモノマー (8) を 2 2 . 5 質量部及び T R I S を 1 5 質量部、(D) 成分の架橋剤として E D M A を 0 . 4 質量部用いた以外は上記実施例 3 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【 0 1 3 0 】

50

[比較例 9]

水和時に浸漬させる液体として界面活性剤を含有しない蒸留水を用いた以外は上記実施例 3 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【 0 1 3 1 】

[比較例 1 0]

水和時に浸漬させる液体として界面活性剤を含有しない蒸留水を用いた以外は上記実施例 4 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【 0 1 3 2 】

[比較例 1 1]

水和時に浸漬させる液体として界面活性剤を含有しない蒸留水を用いた以外は上記比較例 7 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【 0 1 3 3 】

[比較例 1 2]

水和時に浸漬させる液体として界面活性剤を含有しない蒸留水を用いた以外は上記比較例 8 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【 0 1 3 4 】

実施例 3 ~ 4 及び比較例 7 ~ 1 2 のコンタクトレンズについて、表面潤滑性及び水濡れ性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。なお、以下の方法に従って、含水率を求めた。

【 0 1 3 5 】

[含水率]

得られたコンタクトレンズを 2 0 にて 1 時間以上調節して重量 (W 1) を測定した後、1 0 5 に設定した乾燥機中で 1 6 時間乾燥させ、再度重量 (W 2) を測定した。以下の式に従い、含水率を求めた。

$$\text{含水率}(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

【 0 1 3 6 】

10

20

【表 2】

		実施例3	実施例4	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
モノマー A成分	(A)成分	24	18	—	—	24	18	—	—
	(A)以外 の成分	—	—	35	47	—	—	35	47
		DMAA	—	—	10	15.5	—	—	10
(B)成分		10	15	33	22.5	10	15	33	22.5
		25	37	22	15	25	37	22	15
(C)成分		41	30	—	—	41	30	—	—
(D)成分		—	—	0.4	0.4	—	—	0.4	0.4
		0.1	0.1	—	—	0.1	0.1	—	—
重合開始剤		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
色素		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水処理に用いた液体		HCO-60含有 蒸留水	HCO-60含有 蒸留水	HCO-60含有 蒸留水	HCO-60含有 蒸留水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	蒸留水
含水率(%)		57	40	40	60	57	40	40	60
評価結果		A	A	C	B	B	B	C	C
表面潤滑性		A	A	C	C	B	B	C	C
水濡れ性		A	A	C	C	B	B	C	C

表 2 の結果から明らかなように、モノマー A 成分として (A) 成分である 2 - M T A を用い、水和処理時に界面活性剤を含有させた蒸留水を用いた実施例 3 及び実施例 4 のコンタクトレンズは、表面潤滑性及び水濡れ性において良好な結果となった。一方、モノマー A 成分として (A) 以外の成分である M M P 及び D M A A を用いた比較例 7 及び 8 は、水和処理時に界面活性剤を含有させた蒸留水を用いているにも関わらず、実施例 3 及び実施例 4 に比べて評価に劣る結果となった。また、水和処理時に界面活性剤非含有の蒸留水を用いた比較例 9 及び比較例 10 は、実施例 3 及び実施例 4 と同処方で含水率も同じであるにも関わらず、表面潤滑性及び水濡れ性共に評価に劣る結果となった。なお、比較例 11 及び比較例 12 については、モノマー A 成分として (A) 以外の成分を用い、かつ、水和処理時に界面活性剤非含有の蒸留水を用いており、試験試料中、水濡れ性、表面潤滑性の両特性が共に最も劣る材料であった。

10

【 0 1 3 8 】

[繰り返し洗浄試験]

実施例 4 のコンタクトレンズについて、ケアレジメンに従ったコンタクトレンズ用洗浄保存液での繰り返し洗浄試験を行った。15 サイクルの洗浄保存前後で生理食塩液中 20 にて測定したレンズ直径、レンズの表面潤滑性、及び水濡れ性を評価した結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 9 】

【表 3】

20

	15サイクル洗浄前	15サイクル洗浄後
レンズ直径(mm)	14. 23	14. 23
表面潤滑性	A	A
水濡れ性	A	A

【 0 1 4 0 】

表 3 の結果から明らかなように、洗浄保存の前後においてレンズ直径、表面潤滑性、及び水濡れ性の变化は認められなかった。従って、本発明のポリマー材料を用いた眼用レンズ材料は、洗浄等の溶媒中において界面活性剤がポリマー材料から溶出しにくく、形状安定性に優れていることが示された。

30

【 0 1 4 1 】

[実施例 5]

表 4 の (A) 成分として 2 - M T A を 24 質量部、(B) 成分のシリコン化合物としてマクロモノマー (8) を 5 質量部及び T R I S を 30 質量部、(C) 成分のアミド基を有する化合物として N - V P を 41 質量部、(D) 成分の架橋剤として A M A を 0.3 質量部、重合開始剤として T P O を 0.6 質量部、紫外線吸収剤として H M E P B T を 1.0 質量部、並びに色素として P C P M A を 0.02 質量部含む重合性組成物を調製した。この重合性組成物を、コンタクトレンズ形状を有する鋳型 (ポリプロピレン製、直径 14.2 mm 及び厚さ 0.08 mm のコンタクトレンズに対応) 内に注入した。次いで、この鋳型に青色ランプ (P H I L I P S 社製 T L 20 W 03) で 20 分照射して光重合を行った。重合後、鋳型から取り出して、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。当該重合体に二酸化炭素雰囲気下でプラズマ処理 (R F 出力 50 W、100 P a) を施した後、蒸留水に浸漬させ、平衡となるまで膨潤させることにより水和させた。その後蒸留水中にてすすぎ、界面活性剤である H C O - 60 (0.05 質量 %) を含有するリン酸緩衝液中にて滅菌 (高圧蒸気滅菌) し、コンタクトレンズを得た。

40

【 0 1 4 2 】

[実施例 6]

表 4 の (A) 成分として 2 - M T A を 25 質量部、(B) 成分のシリコン化合物とし

50

てマクロモノマー（８）を１０質量部及びＴＲＩＳを２５質量部、（Ｃ）成分のアミド基を有する化合物としてＮ－ＶＰを４０質量部、（Ｄ）成分の架橋剤としてＡＭＡを０．３質量部、重合開始剤としてＨＭＰＰＯを０．４質量部、並びに色素としてＰＣＰＭＡを０．０２質量部含む重合性組成物を調製した。この重合性組成物を、コンタクトレンズ形状を有する鋳型（ポリプロピレン製、直径１４．２ｍｍ及び厚さ０．０８ｍｍのコンタクトレンズに対応）内に注入した。次いで、この鋳型に高圧水銀ランプ（２ｋＷ）を使用してＵＶ光を２０分照射して光重合を行った。以降、上記実施例５と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【０１４３】

実施例５，６のコンタクトレンズについて、前述の方法に従って、表面潤滑性及び水濡れ性の評価及び含水率の測定を行った。また、以下の方法に従って、引張弾性率を測定した。得られた結果を表４に示す。

【０１４４】

[引張弾性率]

引張部分の幅が１．８ｍｍのダンベル形状になるようにコンタクトレンズを打ち抜き、島津製作所製万能試験機ＡＧ－ＩＳ　ＭＳ型を用いて引張試験を実施した。測定は２０生理食塩液中で行い、応力－伸び曲線から引張弾性率（ヤング率）を算出した。

【０１４５】

【表４】

		実施例５	実施例６
(Ａ)成分	２－ＭＴＡ	２４	２５
(Ｂ)成分	マクロモノマー(８)	５	１０
	ＴＲＩＳ	３０	２５
(Ｃ)成分	Ｎ－ＶＰ	４１	４０
(Ｄ)成分	ＡＭＡ	０．３	０．３
重合開始剤	ＴＰＯ	０．６	—
	ＨＭＰＰＯ	—	０．４
紫外線吸収剤	ＨＭＥＰＢＴ	１．０	—
色素	ＰＣＰＭＡ	０．０２	０．０２
水和処理に用いた液体		蒸留水	蒸留水
高圧蒸気滅菌処理に用いた液体		ＨＣＯ－６０含有リン酸緩衝液	ＨＣＯ－６０含有リン酸緩衝液
評価結果	表面潤滑性	Ａ	Ａ
	水濡れ性	Ａ	Ａ
	含水率(％)	５７	５８
	引張弾性率(MPa)	０．３	０．４

【０１４６】

表４の結果から明らかなように、実施例５及び実施例６のコンタクトレンズは、共に柔軟性に優れており、表面潤滑性及び水濡れ性に優れたものであることが示された。

【０１４７】

[実施例７]

滅菌時に、界面活性剤であるＨＣＯ－６０（０．０５質量％）を含有する生理食塩液（

0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0148】

[実施例 8]

滅菌時に、ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0149】

[実施例 9]

滅菌時にポリオキシエチレン(9)ラウリルエーテル(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0150】

[実施例 10]

滅菌時にラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(ポリソルベート20)(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0151】

[比較例 13]

滅菌時にポリエチレングリコール(分子量1,000)(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0152】

[比較例 14]

滅菌時にポリエチレングリコール(分子量35,000)(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0153】

[比較例 15]

滅菌時にポリビニルピロリドン(分子量10,000)(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0154】

[比較例 16]

滅菌時にポリビニルピロリドン(分子量40,000)(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0155】

[比較例 17]

滅菌時にポリビニルアルコール(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0156】

[比較例 18]

滅菌時にメトキシ末端ポリオキシエチレン(分子量350)(0.05 質量%)を含有する生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)を用いた以外は、上記実施例 6 と同様にしてコンタクトレンズを得た。

【0157】

[比較例 19]

滅菌時に用いる生理食塩液(0.9% NaCl 水溶液)に何も添加しないこと以外は、上記実施例 6 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

【 表 5 】

	滅菌時に使用した生理食塩液中の含有成分	表面潤滑性	水濡れ性
実施例7	ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油(HCO-60)	A	A
実施例8	ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油	A	A
実施例9	ポリオキシエチレン(9)ラウリルエーテル	A	A
実施例10	ポリソルベート20	A	A
比較例13	ポリエチレングリコール(分子量1,000)	C	C
比較例14	ポリエチレングリコール(分子量35,000)	C	C
比較例15	ポリビニルピロドン(分子量10,000)	B	A
比較例16	ポリビニルピロドン(分子量40,000)	B	A
比較例17	ポリビニルアルコール	C	C
比較例18	メキシ末端ポリオキシエチレン(分子量350)	B	B
比較例19	なし	C	C

10

【 0 1 5 9 】

20

表5の結果から明らかなように、界面活性剤を含有した生理食塩液を滅菌時に用いた実施例7～10は、表面潤滑性及び水濡れ性において優れていることが示された。一方で、界面活性剤以外の成分を含有した生理食塩液を滅菌時に用いた比較例13～18は、上記実施例に比べて表面潤滑性及び水濡れ性の評価に劣ることが示された。また、添加剤を加えていない生理食塩液を滅菌時に用いた比較例19についても優れた効果は得られなかった。

【 0 1 6 0 】

[実施例 1 1]

実施例5で作製した水和前レンズを使用し、界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)硬化ヒマシ油(0.5質量%)を含有する精製水(10mL)中に、50で10分間水和を行い、室温下で新たな精製水に10分間浸漬して溶出処理を行った。その後、リン酸緩衝液約2mL中で滅菌処理(高圧蒸気滅菌)を行ってコンタクトレンズを得た。

30

【 0 1 6 1 】

[実施例 1 2]

水和時に使用する液として、界面活性剤であるポリオキシエチレン(40)硬化ヒマシ油(0.5質量%)を含有する精製水(10mL)を適用した以外は実施例11と同様にしてコンタクトレンズを得た。

【 0 1 6 2 】

[実施例 1 3]

水和時に使用する液として、界面活性剤であるHCO-60(0.5質量%)を含有する精製水(10mL)を適用した以外は、実施例11と同様にしてコンタクトレンズを得た。

40

【 0 1 6 3 】

[実施例 1 4]

水和時に使用する液として、界面活性剤であるポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油(0.5質量%)を含有する精製水(10mL)を適用した以外は実施例11と同様にしてコンタクトレンズを得た。

【 0 1 6 4 】

[実施例 1 5]

水和時に使用する液として、界面活性剤であるポリソルベート80(0.5質量%)を

50

含有する精製水（１０ｍＬ）を適用した以外は実施例１１と同様にしてコンタクトレンズを得た。

【０１６５】

[実施例１６]

水和時に使用する液として、界面活性剤であるボロクサマー４０７（０．５質量％）を含有する精製水（１０ｍＬ）を適用した以外は実施例１１と同様にしてコンタクトレンズを得た。

【０１６６】

[比較例２０]

水和時に使用する液として、界面活性剤を含有しない精製水（１０ｍＬ）を適用した以外は実施例１１と同様にしてコンタクトレンズを得た。 10

【０１６７】

実施例１１～１６及び比較例２０で得られたレンズの水濡れ性評価として、下記方法により接触角（液滴法及び気泡法）測定を行った。結果を表６に示す。

【０１６８】

[接触角]

協和界面化学（株）製Drop Master 500を用いて、温度２５℃の環境下で生理食塩液２μＬを用いた接触角（液滴法）又は気泡２μＬを用いた接触角（気泡法）測定を行った。なお、気泡法の場合、周囲の液体には生理食塩液を用いた。

【０１６９】

20

【表 6】

	水和時に使用した水溶液	接触角(度)	
		液滴法	気泡法
実施例11	ポリオキシエチレン(20)硬化ヒマシ油 0.5%水溶液	44	32
実施例12	ポリオキシエチレン(40)硬化ヒマシ油 0.5%水溶液	48	29
実施例13	ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油 0.5%水溶液	49	30
実施例14	ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油 0.5%水溶液	25	30
実施例15	ポリソルベート80 0.5%水溶液	30	31
実施例16	ポロクサマ-407 0.5%水溶液	21	28
比較例20	精製水	82	39

10

20

30

【0170】

表6の結果により、種々の界面活性剤を含有した水溶液を水和時に用いた実施例11～16は、何も含有しない精製水を水和時に用いた比較例20と比べて接触角が低いことが示された。この結果により、界面活性剤を含有した水溶液を水和時に用いることにより、本発明のポリマー材料の水濡れ性を向上させられることが示された。

40

【0171】

[実施例17]

実施例13のコンタクトレンズを45℃にて1ヶ月間保存した。保存後のコンタクトレンズの直径を測定すると、保存前に比べて0.04mm小さかったが、特に使用上問題はなく、本発明のポリマー材料は形状安定性に優れていることが分かった。

【0172】

[実施例18]

50

実施例 5 において調製した重合性組成物（（A）成分として 2-MTA を 24 質量部、（B）成分のシリコン化合物としてマクロモノマー（8）を 5 質量部及び TRIS を 30 質量部、（C）成分のアミド基を有する化合物として N-VP を 41 質量部、（D）成分の架橋剤として AMA を 0.3 質量部、重合開始剤として TPO を 0.6 質量部、紫外線吸収剤として HMEPBT を 1.0 質量部、並びに色素として PCPMA を 0.02 質量部含む）を、コンタクトレンズ形状を有する鋳型（ポリプロピレン製、直径 14.2 mm 及び厚さ 0.08 mm のコンタクトレンズに対応）内に注入した。次いで、この鋳型に青色ランプ（PHILIPS 社製 TL20W03）で 20 分照射して光重合を行った。重合後、鋳型から取り出して、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。当該重合体に炭酸ガス雰囲気下でプラズマ処理（RF 出力 25 W、100 Pa）を施した後、0.05 質量%の界面活性剤ポリソルベート 80 水溶液（2 mL）に前記ドライレンズを浸漬して 50 で 10 分間水和を行った後、精製水 2 mL に浸漬し、室温で 60 分間溶出処理を行った。その後、リン酸緩衝液約 2 mL 中で滅菌処理（高圧蒸気滅菌）を行い、滅菌後のレンズの水濡れ性評価として、目視による外観観察を行った。また、以上の処理から水和前後での外液中のポリソルベート 80 の減少量に基づいて、レンズへの界面活性剤取り込み量を求めた。結果を表 7 に示す。

【0173】

[実施例 19]

水和時に浸漬させる界面活性剤ポリソルベート 80 水溶液の濃度を 0.02 質量%とした以外は、上記実施例 18 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0174】

[比較例 20]

水和時に浸漬させる界面活性剤ポリソルベート 80 水溶液の濃度を 0.01 質量%とした以外は、上記実施例 18 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0175】

[比較例 21]

水和時に浸漬させる液体を精製水とした以外は、上記実施例 18 と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0176】

[界面活性剤ポリソルベート 80 の定量]

1) テトラチオシアノコバルト(II)酸アンモニウム溶液（以下、コバルト溶液と記載）：100 mL 容メスフラスコに、チオシアン酸アンモニウム 31.0 g 及び硝酸コバルト(II)六水和物 14.0 g を量りとり、精製水でメスアップした。

2) 測定溶液の調製と吸光度測定：10 mL サンプル瓶に、試験液（レンズ浸漬前後の水和液）1 mL、飽和食塩液 6 mL 及びコバルト溶液 200 μ L をとり、良く振り混ぜてから 1 時間放置した後、622 nm における吸光度を測定した。

3) 界面活性剤のレンズ取り込み量：濃度既知のポリソルベート 80 溶液を用いて作成した検量線から、レンズ浸漬前後の液中のポリソルベート 80 濃度（W0、W1、単位%）を求めた。浸漬液量 2 mL を考慮して、レンズ中に取り込まれた界面活性剤量を下記式（a）のように求めた。

さらに、試験に使用したレンズの重量（20、平衡膨潤時）が 30 mg であったことから、下記式（b）に従って、コンタクトレンズ全重量に対する界面活性剤の含有量を算出した。

【0177】

取り込まれた界面活性剤（ μ g）=（W0 - W1）/ 100 \times 2 \times 10⁶

W0：レンズ浸漬前の液中のポリソルベート 80 濃度（%）

W1：レンズ浸漬後の液中のポリソルベート 80 濃度（%）...（a）

【0178】

コンタクトレンズ中の界面活性剤含有量（%）

= 取り込まれた界面活性剤（ μ g）/ コンタクトレンズ重量（mg）/ 10 ...（b）

【 0 1 7 9 】

【 表 7 】

	水処理に用いた液体	水濡れ性	界面活性剤取り込み量 (μg)	界面活性剤取り込み量 (対レンズ、質量%)
実施例18	ポリソルベート80 0.05%水溶液	A	50	0.17
実施例19	ポリソルベート80 0.02%水溶液	A	20	0.07
比較例20	ポリソルベート80 0.01%水溶液	B	10	0.03
比較例21	精製水	B	—	—

【 0 1 8 0 】

表7の結果により、コンタクトレンズ中に取り込まれた界面活性剤の量がコンタクトレンズ全重量に対して0.07～0.17%である実施例18及び実施例19は、水濡れ性に優れることが示された。一方、取り込まれる界面活性剤量がコンタクトレンズ全重量に対して0.03%である比較例20や界面活性剤を含有していない比較例21においては

10

20

30

40

50

上記実施例 18、19 に比べて水濡れ性に劣ることが示された。

【0181】

[製造例 1]

表 8 のモノマー A 成分として、(A) 成分である 2-MTA を 20 質量部、(B) 成分のシリコン化合物としてマクロモノマー(8) を 30 質量部及び TRIS を 30 質量部、(C) 成分の NVP を 20 質量部、(D) 成分の架橋剤として EDMA を 0.4 質量部、及び重合開始剤として HMPPO を 0.4 質量部含む(表 8 の組成)重合性組成物を調製した。この重合性組成物を、コンタクトレンズ形状を有する鋳型(ポリプロピレン製、直径 14.2 mm 及び厚さ 0.08 mm のコンタクトレンズに対応)内に注入し次いで、この鋳型に高圧水銀ランプ(2 kW)を使用して UV 光を 20 分照射して光重合を行った。重合後、鋳型から取り出して、重合体を得た。

10

【0182】

[製造例 2]

モノマー A 成分として、(A) 成分である 2-ETA を 20 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【0183】

[製造例 3]

モノマー A 成分として、(A) 成分である EE A を 20 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【0184】

[製造例 4]

モノマー A 成分として、(A) 成分である EA を 20 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

20

【0185】

[製造例 5]

モノマー A 成分として、(A) 成分である Bu A を 20 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【0186】

[製造例 6]

モノマー A 成分として、(A) 成分である 2-MTA を 25 質量部、(B) 成分のシリコン化合物としてマクロモノマー(8) を 10 質量部及び TRIS を 25 質量部、(C) 成分の NVP を 40 質量部、(D) 成分の架橋剤として EDMA を 0.4 質量部及び重合開始剤として HMPPO を 0.4 質量部(表 8 の組成)を用いた以外は上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

30

【0187】

[製造例 7]

モノマー A 成分として、(A) 成分である 2-ETA を 25 質量部用いた以外は、上記製造例 6 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【0188】

[製造例 8]

モノマー A 成分として、(A) 成分である EE A を 25 質量部用いた以外は、上記製造例 6 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

40

【0189】

[製造例 9]

モノマー A 成分として、(A) 成分である EA を 25 質量部用いた以外は、上記製造例 6 同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【0190】

[製造例 10]

モノマー A 成分として、(A) 成分である Bu A を 25 質量部用いた以外は、上記製造例 6 同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

50

【 0 1 9 1 】

[比較製造例 1]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である 2 - H E M A を 2 0 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【 0 1 9 2 】

[比較製造例 2]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である D M A A を 2 0 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【 0 1 9 3 】

[比較製造例 3]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である M M P を 2 0 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

10

【 0 1 9 4 】

[比較製造例 4]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である E M A を 2 0 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【 0 1 9 5 】

[比較製造例 5]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である B u M A を 2 0 質量部用いた以外は、上記製造例 1 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

20

【 0 1 9 6 】

[比較製造例 6]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である 2 - H E M A を 2 5 質量部用いた以外は、上記製造例 6 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【 0 1 9 7 】

[比較製造例 7]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である D M A A を 2 5 質量部用いた以外は、上記製造例 6 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【 0 1 9 8 】

[比較製造例 8]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である M M P を 2 5 質量部用いた以外は、上記製造例 6 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

30

【 0 1 9 9 】

[比較製造例 9]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である E M A を 2 5 質量部用いた以外は、上記製造例 6 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

【 0 2 0 0 】

[比較製造例 1 0]

モノマー A 成分として、(A) 以外の成分である B u M A を 2 5 質量部用いた以外は、上記製造例 6 と同様にして、コンタクトレンズ形状の重合体を得た。

40

【 0 2 0 1 】

【表 8】

成分		配合量(質量部)	
		組成 α	組成 β
モノマーA成分		20	25
(B)成分	マクロモノマー(8)	30	10
	TRIS	30	25
(C)成分	N-VP	20	40
(D)成分	EDMA	0.4	0.4
重合開始剤	HMPPO	0.4	0.4

10

【0202】

また、使用したモノマーA成分のホモポリマーについて、ガラス転移温度(T_g)及び吸水率の値を表9に示す。モノマーA成分のホモポリマーのガラス転移温度は示差走査熱量測定(DSC)によりスキャン速度20 /分での測定値、あるいは文献(ポリマーハンドブック3rd Ed.)から引用した値である。またモノマーA成分のホモポリマーの吸水率は、25 にて蒸留水に16時間以上浸漬したホモポリマーの質量 W_1 (g)、及びその後105 に設定したオープンにて16時間乾燥させた後のホモポリマーの質量 W_2 (g)をそれぞれ測定し、以下の式より算出した値である。なお、モノマーA成分のホモポリマーは、モノマーA成分100質量部に対し、架橋剤であるEDMA0.4質量部及び重合開始剤であるHMPPO0.4質量部を加えた混合物を、上記方法によって硬化させて得た。

20

【0203】

$$\text{吸水率}(\%) = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

【0204】

【表 9】

モノマーA成分		ホモポリマーの ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	ホモポリマーの 吸水率(%)
(A)成分	2-MTA	-50	5.1
	2-ETA	-50	5.0
	EEA	-70	5.5
	EA	-24	1.4
	BuA	-59	1.6
(A)以外の 成分	EMA	65	1.6
	BuMA	20	1.4
	2-HEMA	55	8.4
	DMAA	89	90.3
	MMP	50	83.7

40

【0205】

50

製造例 1 ~ 10 及び比較製造例 1 ~ 10 で得たコンタクトレンズ形状の重合体についてモノマー残留率を、下記方法に従って測定した。得られた結果を表 10 に示す。

【0206】

[残留モノマー成分の定量]

< 残留 N - V P の定量 >

製造例 1 ~ 10 及び比較製造例 1 ~ 10 で得たコンタクトレンズ形状の重合体を、アセトニトリルに浸漬し、残留成分を抽出した。この抽出液を H P L C にて分析し、残留している (C) 成分の N - V P 成分について、モノマーの残留率 (%) を算出した。残留率の定量の際は濃度既知の N - V P のアセトニトリル溶液を調製して H P L C 分析を行い、この分析結果より、x 軸に N - V P 濃度 (p p m)、y 軸に H P L C 分析ピークの面積をとり検量線を作成した。N - V P の重合性組成物中の配合量に対する残留率 S 1 (%)、コンタクトレンズ形状の重合体に対する残留モノマーの質量比率 S 2 (%) は下記により算出し、0 . 1 % の桁まで求めた。なお、V : 抽出溶媒量 (m L)、A : N - V P のピーク面積、a : 検量線傾き、b : 検量線切片、W : ポリマー材料の質量 (g)、w : 重合性組成物における N - V P の配合質量分率 (%) である。

10

【0207】

$$S 1 (\%) = \{ V \times (A - b) \} / (a \times W \times w \times 1 0 0)$$

$$S 2 (\%) = \{ V \times (A - b) \} / (a \times W \times 1 0 0 0 0)$$

【0208】

< 残留 T R I S の定量 >

製造例 1 ~ 10 及び比較製造例 1 ~ 10 について、得られたコンタクトレンズ形状のポリマー材料について、(B) 成分である T R I S の配合量に対するモノマーの残留率を測定した。測定は上記 N - V P の場合と同様の方法で行い、上記 N - V P の場合における S 1 (%) 及び S 2 (%) と同様に、T R I S の重合性組成物中の配合量に対する残留率 S 3 (%) 及びコンタクトレンズ形状のポリマー材料に対する残留モノマーの質量比率 S 4 (%) を 0 . 0 1 % の桁まで算出した。

20

【0209】

【表 10】

	組成	モノマーA成分		残 留 率 (*1)			
				N-VP		TRIS	
				S1(%)	S2(%)	S3(%)	S4(%)
製造例1	組成 α	(A)成分	2-MTA	0.1	0.1未満	0.01未満	0.01未満
製造例2			2-ETA	0.1	0.1未満	0.01未満	0.01未満
製造例3			EEA	0.1	0.1未満	0.01未満	0.01未満
製造例4			EA	0.1	0.1未満	0.03	0.01
製造例5			BuA	0.2	0.1未満	0.03	0.01
製造例6	組成 β		2-MTA	0.6	0.3	0.01未満	0.01未満
製造例7			2-ETA	0.6	0.3	0.01未満	0.01未満
製造例8			EEA	0.8	0.3	0.01未満	0.01未満
製造例9			EA	1.9	0.8	0.04	0.01
製造例10			BuA	1.7	0.7	0.04	0.01
比較製造例1	組成 α	(A)以外の成分	2-HEMA	3.9	0.8	0.14	0.04
比較製造例2			DMAA	1.2	0.2	0.03	0.01未満
比較製造例3			MMP	6.7	1.3	0.02	0.01未満
比較製造例4			EMA	23.8	4.7	19.70	5.91
比較製造例5			BuMA	23.4	4.6	7.75	2.33
比較製造例6	組成 β		2-HEMA	4.8	1.9	0.01未満	0.01未満
比較製造例7			DMAA	4.3	1.7	0.01未満	0.01未満
比較製造例8			MMP	10.5	4.2	0.03	0.01未満
比較製造例9			EMA	19.4	7.7	22.28	5.57
比較製造例10			BuMA	16.8	6.7	9.82	2.46

*1) N-VPがピークとして検出されなかった場合、あるいは算出値S1、S2が0.1%未満となった場合は、「0.1%未満」と記載した。またTRISの場合は非水溶性の化合物のため、S3、S4はともに0.01%まで求めることとし、TRISがピークとして検出されなかった場合、あるいは算出値S3、S4が0.01%未満となった場合は、「0.01%未満」と記載した。

【0210】

表10の結果から明らかなように、製造例1～10は比較製造例1～10に対して、N-VPの残留率が、N-VPの重合性組成物中の配合量に関わらず、明らかに低減されていることが示された。また製造例1～10では、比較製造例1、4、5、9、10に対して、水に不溶のTRISの残留率が極めて低く抑えられていることも示された。

【0211】

[実施例20]

実施例6において調製した重合性組成物に、(E)成分の添加剤として清涼化剤である1-メントールを0.5質量部加えた以外は、実施例6と同様にして、コンタクトレンズを得た。但し、滅菌処理時には、界面活性剤を含有しないリン酸緩衝液を用いた。

【0212】

[実施例21]

重合性組成物に、(E)成分の添加剤として水溶性有機溶媒である1-メントールを1.0質量部加えた以外は、上記実施例20と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0213】

[実施例22]

10

20

30

40

50

重合性組成物に、界面活性剤であるHCO-60を0.5質量部加えた以外は、上記実施例20と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0214】

[実施例23]

重合性組成物に、界面活性剤であるHCO-60を1.0質量部加えた以外は、上記実施例20と同様にして、コンタクトレンズを得た。

【0215】

実施例6、20～23において硬化後鑄型より取り出して得たコンタクトレンズ形状のポリマー材料を、上記方法と同様にアセトニトリルに浸漬して抽出処理を行い、残留N-V Pモノマーの残留率(S1、S2)の測定を行った。また、当該ポリマー材料を表面処理、水和、溶出、滅菌処理の各処理を順次施して得たコンタクトレンズについて、上記方法と同様にして、表面潤滑性、水濡れ性の評価を行った。得られた結果を表11に示す。

【0216】

【表 1 1】

	重合性組成物への添加	滅菌処理に使用した液体	N-VP残留率(%)		表面潤滑性	水濡れ性
			S1	S2		
実施例6	なし	HCO-60 0.05%含有リン酸緩衝液	1.0	0.4	A	A
実施例20	1-メントール 0.5%	リン酸緩衝液	0.6	0.3	A	A
実施例21	1-メントール 1.0%	リン酸緩衝液	0.4	0.2	A	A
実施例22	HCO-60 0.5%	リン酸緩衝液	0.7	0.3	A	A
実施例23	HCO-60 1.0%	リン酸緩衝液	0.4	0.2	A	A

【0 2 1 7】

表 1 1 の結果から明らかなように、(E) 成分の添加剤を使用することにより、当該ポリマー材料の残留 N - V P がさらに低減されていることが示された。また、(E) 成分の添加剤の代わりに界面活性剤を用いても、当該ポリマー材料の残留 N - V P がさらに低減されていることが示された。そして、(E) 成分の添加剤を使用した場合、あるいは(E) の代わりに界面活性剤を使用した場合でも、滅菌時に界面活性剤を適用した場合と同様

10

20

30

40

50

に良好な表面潤滑性、水濡れ性を示して、眼用レンズ材料として適切な表面を有することも示された。

【 0 2 1 8 】

[実施例 2 4]

実施例 2 0 にて製造したコンタクトレンズ中の 1 - メントール含有量をメタノール抽出液の GC 分析を実施することで確認した。生理食塩液中での滅菌後の 1 - メントール含有量は、理論量の 1 1 % 相当であった。このことからレンズの製造工程において、多くが溶出したものと考えられる。しかしその後、室温にて同液中で 6 ヶ月間保存した場合においても、レンズ中の 1 - メントール含有量は理論量の 8 % であり、大きな変化はないことが示された。

10

【 0 2 1 9 】

[実施例 2 5]

実施例 2 0 において、界面活性剤である H C O - 6 0 を 0 . 0 5 % 含む生理食塩液中にて滅菌する他は、実施例 2 0 と同様にコンタクトレンズを作製した。同様に 1 - メントール含有量を定量したところ、滅菌直後は理論量の 1 4 %、室温 6 ヶ月保存後は理論量の 8 % であった。保存液中の界面活性剤が 1 - メントールの溶出性に与える影響はないと考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 2 0 】

本発明のポリマー材料は、優れた水濡れ性及び表面濡れ性を有することに加え、界面活性剤を含有しているにも関わらず安定性の高いものとすることができるので、コンタクトレンズなどの眼用レンズを始めとして、眼内レンズ、人工角膜、角膜オンレイ、角膜インレイ等に好適に用いられる。その他、眼用レンズ以外にもカテーテル、チューブ、ステント、管、血液バック、プローブ、薄膜等の様々な用途に用いることができる。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 須藤 大輔
愛知県春日井市高森台五丁目 1 番地 1 0 株式会社メニコン内
- (72)発明者 本山 裕也
愛知県春日井市高森台五丁目 1 番地 1 0 株式会社メニコン内
- (72)発明者 宮坂 絵理
愛知県春日井市高森台五丁目 1 番地 1 0 株式会社メニコン内

F ターム(参考) 2H006 BB07

4J034 BA08 CA02 DM01 FA02 HA01 HA07 HC17 HC22 HC46 HC52
HC61 HC71 HC73 KA01 KB02 KC35 KD02 KE02 LA33 QD03
RA13

4J127 AA07 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441 BD491 BE24Y BE241
BF62X BF621 BF78X BF781 BG04X BG041 BG17Y BG171 BG27Y BG271
BG28X BG281 BG38X BG381 CA02 CB152 CB153 CB161 CB201 CB224
CB283 CC112 CC231 CC383 DA16 DA17 DA20 DA61 FA25 FA26
FA55