(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
2025年2月13日(13.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/032949 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/38 (2006.01) *A61L 27/18* (2006.01)
A61L 27/00 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/020976

(22) 国際出願日： 2024年6月10日(10.06.2024)

(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 2023-128873 2023年8月7日(07.08.2023) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡村 薫(**OKAMURA Kaoru**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (**YOSHIMIYA Mikio** et al.); 〒1100005 東京都台東区上野７丁目６番１１号 第一下谷ビル８Ｆ Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2025/032949 A1

(54) **Title:** POLYSILOXANE COMPOUND, POLYMER, HYDROGEL, MEDICAL MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING POLYSILOXANE COMPOUND

(54) 発明の名称： ポリシロキサン化合物、ポリマー、ハイドロゲル、医療用材料、及びポリシロキサン化合物の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a polysiloxane compound that includes one or more (meth)acryloxy groups per molecule, and that is characterized by having a tertiary hydroxyl group at the terminal of a side chain of the polysiloxane compound. Accordingly, provided are: a polysiloxane compound suitable for medical materials; a polymer using the polysiloxane compound; a hydrogel containing the polymer; a medical material containing the polymer; and a method for producing the polysiloxane compound.

(57) 要約：本発明は、１分子中に１個以上の（メタ）アクリロキシ基を含むポリシロキサン化合物であって、前記ポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を有するものであることを特徴とするポリシロキサン化合物である。これにより、医療用材料に好適なポリシロキサン化合物、前記ポリシロキサン化合物を用いたポリマー、前記ポリマーを含むハイドロゲル、前記ポリマーを含む医療用材料、及びポリシロキサン化合物の製造方法が提供される。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリシロキサン化合物、ポリマー、ハイドロゲル、医療用材料、及びポリシロキサン化合物の製造方法

技術分野

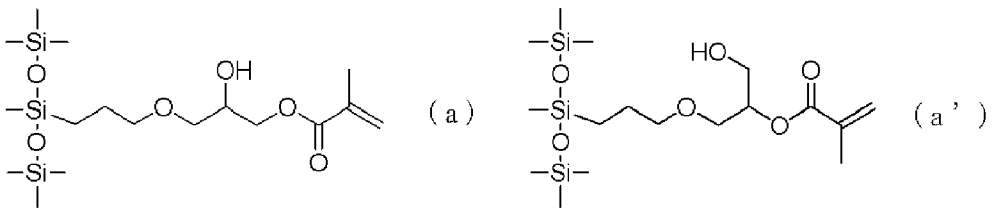
[0001]　本発明は、ポリシロキサン化合物、ポリマー、ハイドロゲル、医療用材料、及びポリシロキサン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、眼科用デバイスをはじめとした医療用材料に用いられる化合物として、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、眼科用デバイス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徴を有する。しかし、疎水性の高い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、医療用材料となる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。

[0003]　特許文献１には、下記式（ａ）、（ａ’）で示される第一級又は第二級水酸基を有するシロキサンが記載されている。

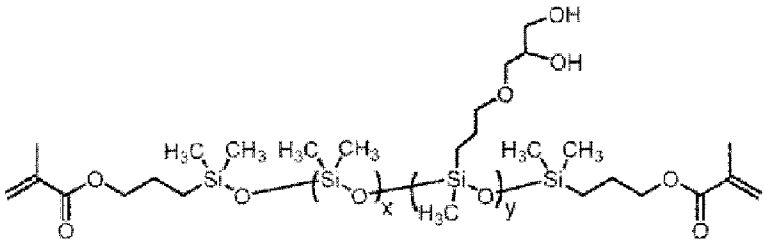
[化1]



（ａ）　（ａ’）

[0004]　また、特許文献２には、下記式（ｂ）で示されるシロキサン側鎖に第一級及び第二級水酸基を有するシロキサンが記載されている。

[化2]



x=122.5; y=11.0 (b)

[0005] これらの化合物は、分子内に水酸基を有するため良好な親水性を発現する。それゆえに、親水性モノマーとの相溶性に優れるという利点を有している。

[0006] しかし、上述のような（ポリ）シロキサンと第一級水酸基又は第二級水酸基を有する化合物でハイドロゲルを作製する場合、これらの反応性の高い水酸基が望ましくない結果をもたらす場合がある。例えば、上記水酸基にラジカルが付加し、ヒドロキシラジカルによる架橋構造が形成される恐れがある。それにより、外観の不良や予期せぬ硬度の増加や柔軟性の低下が引き起こされる。そのため、従来のシロキサン化合物では、有益な透明性、親水性や十分な強度を有する医療用材料を提供することができない。そこで、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。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００５－１７０８２７号公報

特許文献2：特開２０２１－０７３３４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は医療用材料に好適なポリシロキサン化合物、前記ポリシロキサン化合物を用いたポリマー、前記ポリマーを含むハイドロゲル、前記ポリマーを含む医療用材料、及びポリシロキサン化合物の製造方法を提供することを目的とする。

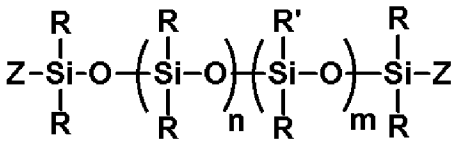
課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明では、１分子中に１個以上の（メタ）アクリロキシ基を含むポリシロキサン化合物であって、前記ポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を有するものであるポリシロキサン化合物を提供する。

[0010] このようなポリシロキサン化合物であれば、医療用材料に好適に用いることができる。

[0011] また、本発明では、前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式（１）で表されるものであることが好ましい。

[化3]



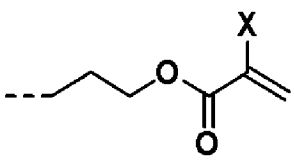
（１）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよく、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ基である。）

[0012] このようなポリシロキサン化合物であれば、医療用材料により好適に用いることができる。

[0013] また、本発明では、前記一般式（１）において、前記Ｚが下記一般式（２）で表されるものであることが好ましい。

[化4]



（２）

（式中、Ｘは水素原子又はメチル基であり、破線はケイ素原子との結合手を

表す。）

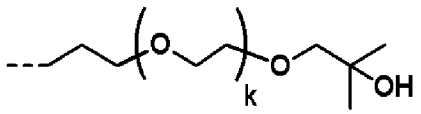
[0014] このようなポリシロキサン化合物であれば、医療用材料にさらに好適に用いることができる。

[0015] さらに、本発明では、前記一般式（１）において、前記Ｒがメチル基であることが好ましい。

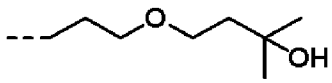
[0016] 本発明のポリシロキサン化合物は、このようなものが好ましい。

[0017] また、本発明では、前記一般式（１）において、前記Ｒ’が下記一般式（３）又は下記式（４）で表されるものであることが好ましい。

[化5]



（3）



（4）

（一般式（３）中、ｋは０～５の整数を表し、一般式（３）及び式（４）中、破線はケイ素原子との結合手を表す。）

[0018] 本発明のポリシロキサン化合物は、このようなものがより好ましい。

[0019] この時、前記一般式（３）において、ｋが０又は１であることが好ましい。

[0020] このようなポリシロキサン化合物であれば、医療用材料にさらに好適に用いることができる。

[0021] また、本発明では前記一般式（１）において、ｎが０～１００の整数であり、ｍが３～１００の整数であり、ｍ／（ｎ＋ｍ）が０．１５以上であることが好ましい。

[0022] このようなポリシロキサン化合物であれば、医療用材料にさらに好適に用いることができる。

[0023] この時、前記一般式（１）において、ｍ／（ｎ＋ｍ）が０．３以上であることが好ましい。

[0024] このようなポリシロキサン化合物であれば、医療用材料にさらに好適に用いることができる。

[0025] また、本発明では、ポリマーであって、上記に記載のポリシロキサン化合物の重合体であるポリマーを提供する。

[0026] このようなポリマーであれば、（メタ）アクリロキシ基などの重合性基を有するほかの化合物との相溶性が良好である。

[0027] このとき、前記ポリシロキサン化合物の質量割合が、前記ポリマーの全質量に対して２０質量％以上であるが好ましい。

[0028] このようなポリマーであれば、ポリシロキサン化合物の特性が表れやすい。

[0029] また、本発明では、上記に記載のポリマーを含むものであるハイドロゲル、又は医療用材料を提供する。

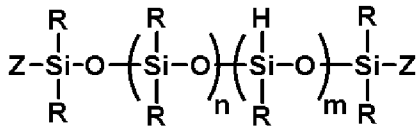
[0030] 本発明のポリマーは、このような用途に好適に用いることができる。

[0031] また、本発明では、ポリシロキサン化合物の製造方法であって、

末端に不飽和基及び第三級水酸基を含有する化合物と、

下記一般式（５）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物と、

[化6]

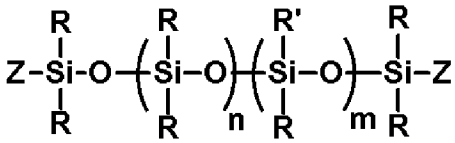


（５）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ基である。）

をヒドロシリル化反応させて、下記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物を得る工程を含むポリシロキサン化合物の製造方法を提供する。

[化7]



（１）

（式中、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよい。Ｚ、Ｒ、ｎ、ｍは前記の通りである。）

[0032] このようなポリシロキサン化合物の製造方法であれば、上記一般式（１）のポリシロキサン化合物を高純度で得ることができる。

[0033] このとき、ハイドロジェンシロキシ単位に対して、前記末端に不飽和基及び第三級水酸基を含有する化合物を、１．０～３．０モル当量とすることが好ましい。

[0034] このようなポリシロキサン化合物の製造方法であれば、経済的にポリシロキサン化合物を高純度で得ることができる。

[0035] このとき、前記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物の含有率を９０％以上とすることが好ましい。

[0036] このようなポリシロキサン化合物の含有率であれば、医療用材料にさらに好適に用いることができる。

発明の効果

[0037] 本発明のポリシロキサン化合物は、側鎖の末端に第三級水酸基を有することにより、親水性モノマーとの相溶性に優れるとともに、医療用材料としたときに透明性の低下や予期せぬ硬度の増加や柔軟性の低下が生じない。さらに、本発明のポリシロキサン化合物の（メタ）アクリロキシ基の重合から導かれる繰返し単位を含む（共）重合体は、好ましい強度を有する。本発明のポリシロキサン化合物は、医療用材料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

[0038] 上述のように、医療用材料に好適なポリシロキサン化合物、前記ポリシロキサン化合物を用いたポリマー、前記ポリマーを含むハイドロゲル、前記ポ

リマーを含む医療用材料、及びポリシロキサン化合物の製造方法の開発が求められていた。

[0039] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討し、１分子中に１個以上の（メタ）アクリロキシ基を含むポリシロキサン化合物であって、前記ポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を有するものである化合物が、他の親水性モノマーとの相溶性に優れていることを見出した。また、前記ポリシロキサン化合物と親水性モノマーの（共）重合体が柔軟性に優れていることをも見出した。

[0040] 即ち、本発明は、１分子中に１個以上の（メタ）アクリロキシ基を含むポリシロキサン化合物であって、前記ポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を有するものであるポリシロキサン化合物である。

[0041] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0042] ［ポリシロキサン化合物］

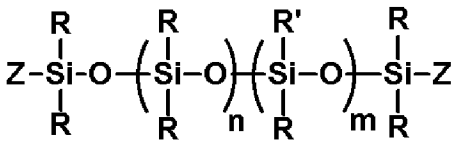
本発明は、１分子中に１個以上の（メタ）アクリロキシ基を含むポリシロキサン化合物であって、前記ポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を有するものである。

[0043] 前記化合物はポリシロキサン構造を有し、かつポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を含有することを特徴とする。本発明のポリシロキサン化合物において、この第三級水酸基が親水基となり、それには立体的な制限が存在する。これにより反応時の副反応を抑制し、また、本発明のポリシロキサン化合物の（メタ）アクリロキシ基の重合から導かれる繰返し単位を含むポリマー（（共）重合体）において水素結合の方向性に由来する強固な水素結合性が生まれ、高い強度が得られると推測される。すなわち、本発明のポリシロキサン化合物は、親水性モノマーとの高い相溶性を有し、導かれる（共）重合体において好ましい強度を提供でき、さらに予期せぬ硬度の増加や柔軟性の低下も生じない。

[0044] 特には、前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式（１）で表されるもの

であることが好ましい。

[化8]

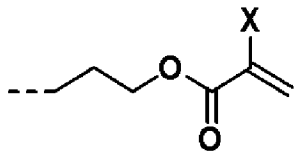


（1）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよく、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ基である。）

[0045] 上記一般式（１）において、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、好ましくは、下記一般式（２）で表されるものである。

[化9]



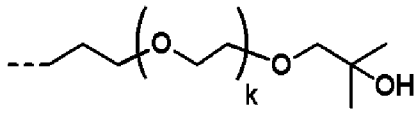
（2）

（式中、Ｘは水素原子又はメチル基であり、破線はケイ素原子との結合手を表す。）

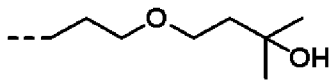
[0046] 上記一般式（１）において、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基である。１価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、及びヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基等が挙げられる。Ｒは、好ましくは炭素数１～４のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。

[0047] 上記一般式（１）において、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよい。前記Ｒ’が下記一般式（３）又は下記式（４）で表されるものであることが好ましい。

[化10]



（3）



（4）

（一般式（３）中、ｋは０～５の整数を表し、一般式（３）及び式（４）中、破線はケイ素原子との結合手を表す。）

[0048] 上記一般式（３）において、ｋは０～５の整数あり、好ましくは０又は１である。

[0049] 上記一般式（１）において、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。好ましくはｎが０～１００の整数であり、ｍが３～１００の整数であり、ｍ／（ｎ＋ｍ）が０．１５以上である。より好ましくはｍ／（ｎ＋ｍ）が０．３以上である。さらに好ましくはｍ／（ｎ＋ｍ）が０．３～１．０である。

[0050] ［ポリシロキサン化合物の製造方法］

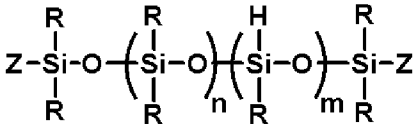
以下、上記一般式（１）で示されるポリシロキサン化合物の製造方法を説明する。

本発明では、ポリシロキサン化合物の製造方法であって、

末端に不飽和基及び第三級水酸基を含有する化合物と、

下記一般式（５）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物と、

[化11]



（5）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ

基である。）

をヒドロシリル化反応させて、上記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物を得る工程を含むポリシロキサン化合物の製造方法を提供する。

[0051] 本発明のポリシロキサン化合物の製造方法は、末端に不飽和基及び第三級水酸基を有する化合物を原料として用いることを特徴とする。本発明のポリシロキサン化合物の製造方法において、水酸基は第三級水酸基であるため、ヒドロシリル化反応において水酸基が望ましくない副反応を起こすことを抑制できる。これにより本発明のポリシロキサン化合物を高純度にて得ることができる。

[0052] 上記ヒドロシリル化反応は従来公知の方法に従い行えばよい。本発明では、上記一般式（５）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物に、末端に不飽和基及び第三級水酸基を有する化合物を、例えば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１５０℃の温度で行われるのがよい。前記ヒドロシリル化反応は溶媒、ヒドロシリル化触媒、又は安定剤の存在下で行ってもよい。溶媒、ヒドロシリル化触媒、及び安定剤は従来公知のものであればよく特に制限されるものではない。

[0053] 上記ヒドロシリル化反応において、ハイドロジェンシロキシ単位に対して、前記末端に不飽和基及び第三級水酸基を有する化合物を、１モル当量以上を添加することが好ましい。より好ましくは１．０～３．０モル当量であり、更に好ましくは１．２～２．０モル当量であり、特に好ましくは１．５～２．０モル当量である。ハイドロジェンシロキシ単位に対して末端に不飽和基及び第三級水酸基を有する化合物を１モル当量以上添加することでハイドロジェンシロキシ単位の残存及び副反応の抑制ができる。また、上限値は制限されないが、３．０モル当量以下であれば収率や経済性の点から好ましい。

[0054] （ヒドロシリル化触媒）

ヒドロシリル化触媒は、例えば、貴金属触媒、特には塩化白金酸から誘導される白金触媒が好ましい。特に、塩化白金酸の水素イオンを炭酸水素ナトリウムで完全中和して白金触媒の安定性を向上させた触媒がよい。例えば１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサンと塩化白金酸の炭酸水素ナトリウム中和物との錯体（カルステッド触媒）がより好ましい。

[0055] ヒドロシリル化触媒の添加量は上記ヒドロシリル化反応を進行させるための触媒量であればよい。例えば、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルジシロキサンと塩化白金酸の炭酸水素ナトリウム中和物との錯体を、上記一般式（５）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物の質量に対し、白金換算量で１ｐｐｍ～８０ｐｐｍとなる量で使用すればよい。

[0056] （溶媒）

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；及び、メチルアルコール、エチルアルコール、直鎖プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、直鎖ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、

トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、及びポリエチレングリコール等のアルコール系溶媒が挙げられる。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。

[0057]（安定剤）

安定剤は、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、特に限定するものではないが、例えば、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、４，４－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、フェノール樹脂類、及びクレゾール樹脂類からなる群より選択される化合物等が挙げられる。リン系酸化防止剤としては、特に限定するものではないが、例えば、トリス［２－［［２，４，８，１０－テトラキス（１，１－ジメチルエチル）ジベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］ジオキサホスフェピン－６－イル］オキシ］エチル］アミン、トリス［２－［（４，６，９，１１－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルジベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］ジオキサホスフェピン－２－イル）オキシ］エチル］アミン、及び亜リン酸エチルビス（２，４－ジｔｅｒｔ－ブチル－６－メチルフェニル）等が挙げられる。アミン系酸化防止剤としては、特に限定するものではないが、例えば、トリ又はテトラＣ１－３アルキルピペリジン又はその誘導体、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）オキサレート、１，２－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルオキシ）エタン、フェニルナフチルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，４－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－シクロヘキシル－１，４－フェニレンジアミン等が挙げられる。イオウ系酸化防止剤としては、特に限定するものではないが、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等が挙げられる。前記安定剤は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。

[0058] 上記のヒドロシリル化反応において、反応終点は、従来公知の方法に従い確認することができる。例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析、薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）、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。

[0059] 本発明のポリシロキサン化合物の製造方法の一例としては、上記一般式（５）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物１モル当量と、末端に不飽和基及び第三級水酸基を有する化合物１．５モル当量、塩化白金酸炭酸水素ナトリウム中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量０．５ｗｔ％）をオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物の質量に対し白金換算量で１０ｐｐｍを添加し、８０℃で加熱攪拌を行う。６時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際に末端に不飽和基及び第三級水酸基を有する化合物、あるいは生成する化合物を^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析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、未反応の原料を減圧留去することで、上記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物を得ることができる。

[0060] ［ポリシロキサン化合物の純度］

本発明のポリシロキサン化合物の純度（含有率）は、例えばゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定を行うことで確認することができる。測定は、従来公知の方法に従い実施すればよく、特に限定はされないが、本発明のポリシロキサン化合物を溶解する溶離液を用いることが好ましい。また検出器は従来公知のもの、例えば示差屈折率（ＲＩ）検出器が使用できる。ポリシロキサン化合物の純度は、ＧＰＣクロマトグラフ上の目的物の面積比から算出することができる。その際、ポリシロキサン化合物の含有率を９０％以上とすることが好ましく、本発明のポリシロキサン化合物の特性が表れやす

い。

[0061] ［ポリマー］

本発明は、ポリマーであって、上記に記載のポリシロキサン化合物の重合体であるポリマーを提供する。本発明のポリシロキサン化合物は、ポリシロキサン化合物の（メタ）アクリロキシ基の（付加）重合から導かれる繰り返し単位を含むポリマー（重合体）を与えることができる。本発明のポリシロキサン化合物は、（メタ）アクリロキシ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、又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、ポリシロキサン化合物単独で重合することも可能である。

[0062] 本発明のポリ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、本発明のポリシロキサン化合物の配合割合は、本発明のポリシロキサン化合物から導かれる繰り返し単位の質量割合がポリマーの全質量に対し２０質量％以上であることが好ましい。即ち、前記ポリシロキサン化合物の質量割合が、前記ポリマーの全質量に対して２０質量％以上であることが好ましい。より詳細には、本発明のポリシロキサン化合物と重合性（親水性）モノマーとの合計１００質量部に対して本発明のポリシロキサン化合物の（メタ）アクリロキシ基の（付加）重合から導かれる繰り返し単位を好ましくは２０～８０質量部、より好ましくは３０～６０質量部となる量がよい。上記繰り返し単位の質量割合が２０質量％以上であれば、本発明のポリシロキサン化合物の特性が表れやすい。

[0063] 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。

[0064] 本発明のポリシロキサン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。前記重合開始剤としては、２－ヒドロキシ－２－メチル－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、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）２塩酸塩等があげられる。これら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。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質量部が好ましく、より好ましくは０．０１～１質量部である。

[0065] 本発明のポリシロキサン化合物の（メタ）アクリロキシ基の重合から導かれる繰り返し単位を含む重合体（ポリマー）は、親水性に優れる。また、前記ポリマーから得られるハイドロゲルは透明性及び強度が高い。また、前記ポリマーから医療用材料を得ることもできる。従って、本発明のポリシロキサン化合物は、医療用材料、例えば、眼科デバイス、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。前記ポリマーを用いた医療用材料の製造方法は特に制限されるものでなく、従来公知の医療用材料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

[0066] 以下、合成例、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、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析はＪＥＯＬ製のＥＣＳ４００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。

また、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定は、すべて下記の条件で行われた。

測定装置：東ソー社ＨＬＣ－８３２０（ＲＩ検出器）

カラム：ＴＳＫゲルガードカラムスーパーＨ－Ｈ、

ＴＳＫゲルスーパーＨ２５００、

ＴＳＫゲルスーパーＨＭ－Ｎ

温度：４０℃

溶離液：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速：０．６ｍＬ／分

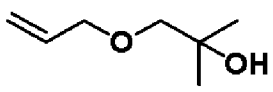
サンプル濃度：０．３質量％（ＴＨＦ溶液）

注入量：５０μＬ

[0067] 合成例１

ジムロート、温度計を付けた５００ｍＬの三口ナスフラスコに、アリルアルコール８０．０ｇ、イソブチレンオキシド１００．０ｇ、カリウムターシャリーブトキシド４６．６ｇを添加し、５０℃まで加熱し、２４時間熟成した。反応後に１０％塩化ナトリウム水溶液で３回洗浄し、内温１５０℃で未反応の原料などを留去した後に単蒸留を行うことで、下記式（Ａ）で表される第三級水酸基を有する不飽和化合物を１３４．１ｇ得た。

[化12]



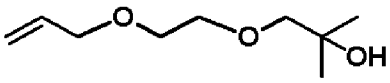
（Ａ）

[0068] 合成例２

合成例１においてアリルアルコール８０．０ｇをアリルグリコール１４１

．０ｇに変えて同様に行い、下記式（Ｂ）で表される第三級水酸基を有する不飽和化合物を１４５．５ｇ得た。

[化13]

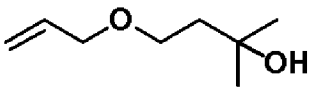


（Ｂ）

[0069] 合成例３

ジムロート、温度計を付けた５００ｍＬの三口ナスフラスコに、３－メチル－１，３－ブタンジオール１００．０ｇ、塩化アリル９５．６ｇ、カリウムターシャリーブトキシド１０７．６ｇ、トルエン１００．０ｇを添加し、５０℃まで加熱し、２４時間熟成した。反応後に１０％塩化ナトリウム水溶液で３回洗浄し、内温２２０℃で未反応の原料などを留去した後に単蒸留を行うことで、下記式（Ｃ）で表される不飽和化合物を１１３．１ｇ得た。

[化14]

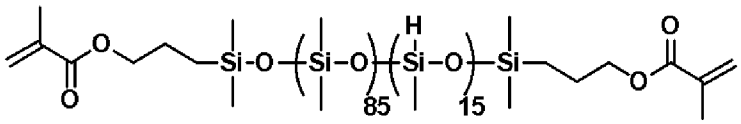


（Ｃ）

[0070] 実施例１－１

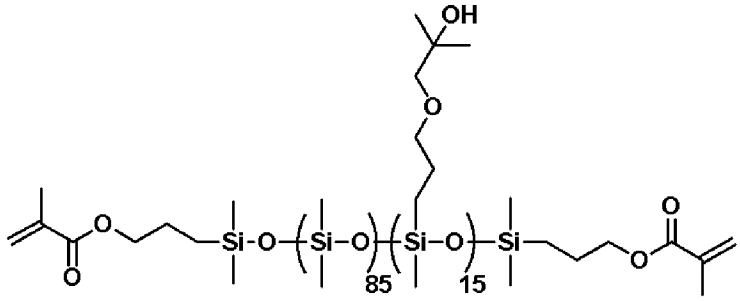
ジムロート、温度計を付けた５００ｍＬの三口ナスフラスコに、下記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇ、上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝１．５）、トルエン１００．０ｇ、塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量０．５ｗｔ％）０．０３ｇを添加し、８０℃まで加熱し、６時間熟成した。反応後に内温１００℃で溶媒及び未反応の原料などを減圧留去することで無色透明液体を得た。収量５８．８ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲから下記式（１００Ａ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化15]



（１００）

[化16]

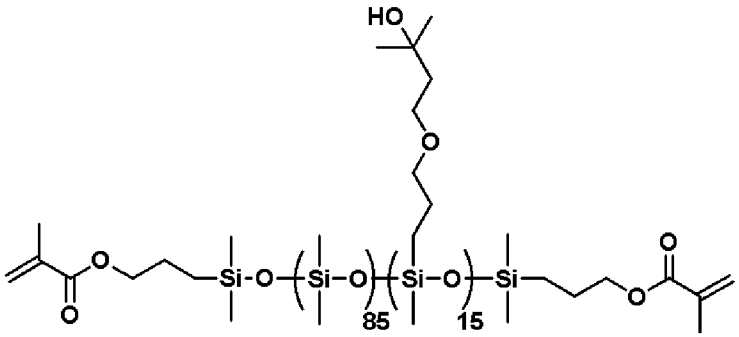


（１００Ａ）

[0071] 実施例１－２

実施例１－１において上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇを、上記式（Ｃ）で表される不飽和化合物２１．４ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝１．５）に替えた他は実施例１－１と同様の方法で無色透明液体を得た。収量６１．２ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（１００Ｃ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化17]



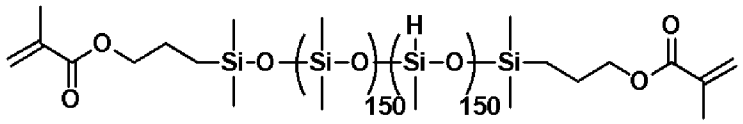
（１００Ｃ）

[0072] 実施例１－３

実施例１－１において上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを下記式（１０１）で表されるハイドロジェンシロキ

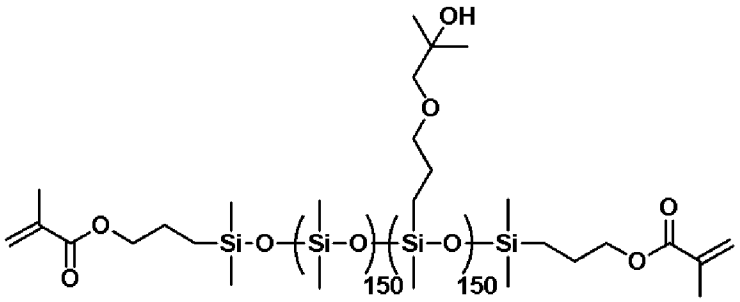
サン化合物５０．０ｇ、上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇを９５．２ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝２．０）に替えた他は実施例１－１と同様の方法で無色透明固体を得た。収量１０３．４ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（１０１Ａ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化18]



（１０１）

[化19]

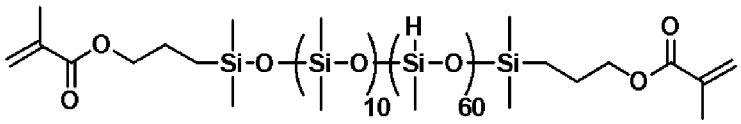


（１０１Ａ）

[0073] 実施例１－４

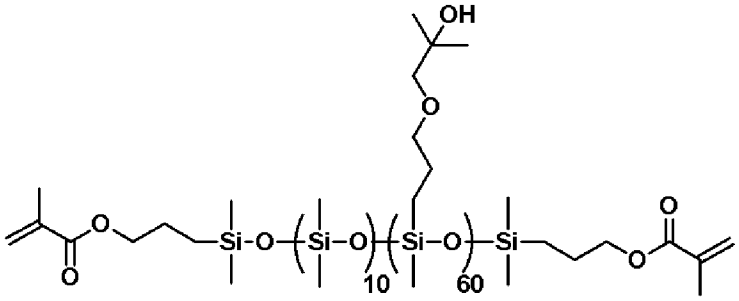
実施例１－１において上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを下記式（１０２）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物２０．０ｇ、上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇを９９．０ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝３．０）に替えた他は実施例１－１と同様の方法で無色透明固体を得た。収量４３．４ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（１０２Ａ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化20]



（１０２）

[化21]

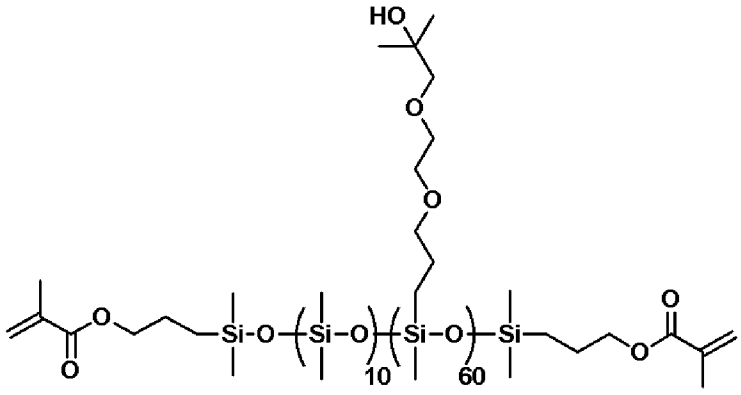


（１０２Ａ）

[0074] 実施例１－５

実施例１－１において上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを上記式（１０２）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物２０．０ｇ、上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇを上記式（Ｂ）で表される不飽和化合物８８．３ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝２．０）に替えた他は実施例１－１と同様の方法で無色透明固体を得た。収量５０．７ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（１０２Ｂ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化22]

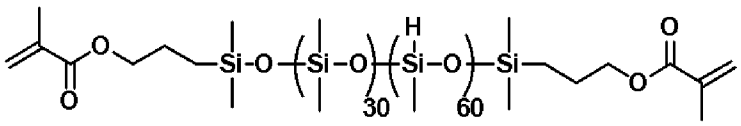


（１０２Ｂ）

[0075] 実施例１－６

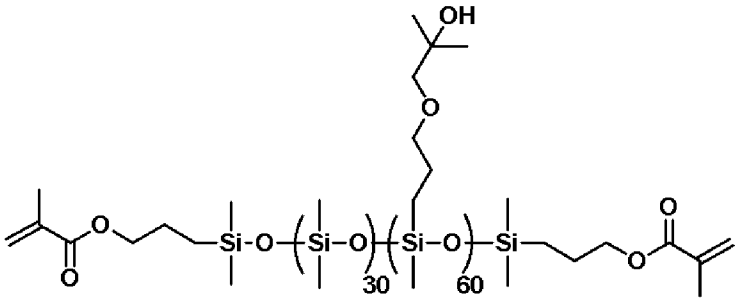
実施例１－１において上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを下記式（１０３）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物３０．０ｇ、上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇを７５．４ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝２．０）に替えた他は実施例１－１と同様の方法で無色透明固体を得た。収量６０．０ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（１０３Ａ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化23]



（１０３）

[化24]

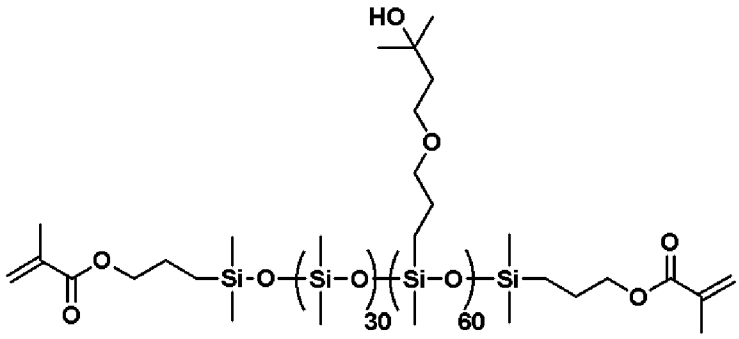


（１０３Ａ）

[0076] 実施例１－７

実施例１－１において上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを上記式（１０３）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物３０．０ｇ、上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇを上記式（Ｃ）で表される不飽和化合物６２．６ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝１．５）に替えた他は実施例１－１と同様の方法で無色透明固体を得た。収量６０．２ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（１０３Ｃ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化25]

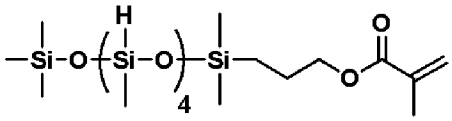


（１０３Ｃ）

[0077] 実施例１－８

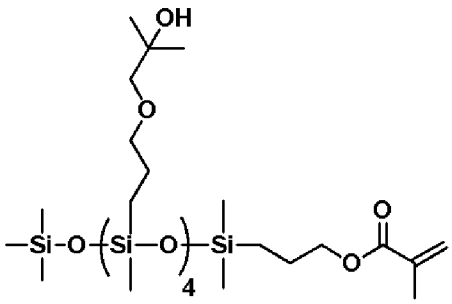
実施例１－１において上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを下記式（１０４）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物３０．０ｇ、上記式（Ａ）で表される不飽和化合物１９．３ｇを４５．５ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝１．５）に替えた他は実施例１－１と同様の方法で無色透明固体を得た。収量６７．７ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（１０４Ａ）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、１００％であった。

[化26]



（１０４）

[化27]



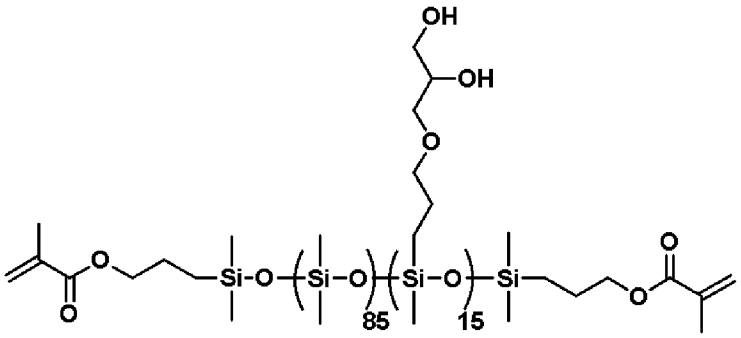
（１０４Ａ）

[0078] 比較例１－１

ジムロート、温度計を付けた５００ｍＬの三口ナスフラスコに、上記式（

１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇ、３－アリルオキシ－１，２－プロパンジオール１９．６ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝１．５）、トルエン１００．０ｇ、塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量０．５ｗｔ％）０．０３ｇを添加し、８０℃まで加熱し、６時間熟成した。反応後に内温８０℃で溶媒を減圧留去し、ｎ－ヘキサン５０ｇを添加してアセトニトリル５０ｇで３回洗浄した。洗浄後に内温８０℃で溶媒を減圧留去し、白濁した液体を得た。収量３２．２ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲから下記式（２００）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、高分子量域にピークが確認され、７２％であった。

[化28]

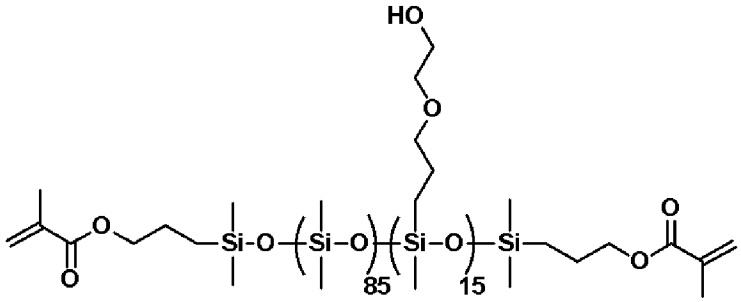


（２００）

[0079] 比較例１－２

比較例１－１において、３－アリルオキシ－１，２－プロパンジオール１９．６ｇをアリルグリコール２２．２ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝２．０）に替えた他は比較例１－１と同様の方法で微濁した液体を得た。収量４３．１ｇ。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより下記式（２０１）で表される化合物であることを確認した。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、高分子量域にピークが確認され、８５％であった。

[化29]



（２０１）

[0080] 比較例１－３

比較例１－１において、上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを上記式（１０３）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物３０．０ｇ、３－アリルオキシ－１，２－プロパンジオール１９．６ｇを１１４．８ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝３．０）に替えた他は比較例１－１と同様の方法で反応を行ったところ、反応中にゲル化してしまい、目的物を得ることができなかった。

[0081] 比較例１－４

比較例１－１において、上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物５０．０ｇを上記式（１０３）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物３０．０ｇ、３－アリルオキシ－１，２－プロパンジオール１９．６ｇをアリルグリコール９７．４ｇ（ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比＝３．０）に替えた他は比較例１－１と同様の方法で白濁したゲル状固体を得た。収量２１．４ｇ。得られた化合物は溶媒に一部不溶のため、可溶分のみＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、高分子量域にピークが確認され、５４％であった。

[0082] 比較例１－５

特開２０２１－０７３３４６号公報に記載の方法（実施例６）において、前駆体であるハイドロジェンシロキサン化合物を上記式（１００）で表されるハイドロジェンシロキサン化合物に替えた他は同様の方法で合成を行い、無色微濁液体の目的物（２００Ｐ）を得た。ＧＰＣ測定を行い、目的物の面積を算出したところ、高分子量域にピークが確認され、８８％であった。

[0083] 実施例１－１～１－８、及び比較例１－１～１－５に示す通り、末端に第三級水酸基を含有する不飽和基含有化合物は、ハイドロジェンシロキサンとの付加反応において、ヒドロシリル化反応の際の副反応が抑制されることから、第一級又は第二級水酸基を含有する不飽和基含有化合物に比べ高い純度でポリシロキサン化合物を製造できる。また、高い変性率においても目的物を製造することができる。加えて、ハイドロジェンシロキシ単位に対する不飽和化合物のモル比が低い場合でも高い純度で合成できることから、使用する不飽和化合物量を減らすことができ、収率や経済性の点から優れている。

[0084] ［実施例２－１～２－８、及び比較例２－１～２－３］

ハイドロゲルの製造例

上記実施例１－１～１－８で得た各化合物、上記比較例１－１～１－２、１－５で得た各化合物、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）、Ｎ、Ｎ－ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）、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）、イソプロパノール（ＩＰＡ）を、表１に示す組成及び配合比で混合し、均一な溶液になるまで攪拌した。攪拌後N_2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、脱イオン水の順にそれぞれ数秒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。

[0085] ［硬化後外観］

硬化後の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

[0086] ［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製した。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

[0087] ［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

[0088] ［弾性率（ヤング弾性率）および伸び率］

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、水和したフィルムを作製した。前記水和したフィルムのヤング弾性率を、インストロン５９４３を用いて測定した。０．８ｃｍ×４．０ｃｍに切断されたフィルムを５０Ｎのロードセル、１ｃｍ／分のヘッド速度で測定を行い、縦軸に得られる応力、横軸にひずみをとった応力－ひずみ曲線の初期（直線部）の傾きを算出し、ヤング弾性率（ＭＰａ）とした。また、フィルムが破断した時の伸び率を最大伸び率（％）とした。

[0089] [表1]

		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3
ポリシロキサン化合物	100A	50	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0
	100C	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	101A	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
	102A	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
	102B	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
	103A	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
	103C	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
	104A	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0
比較ポリシロキサン化合物	200	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
	201	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
	200P	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
親水性モノマー	HEMA	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	DMA	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	EGDMA	1	1	1.7	1.1	1.1	1.2	1.2	1.5	1	1	1.7
開始剤	IRG1173	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
溶媒	IPA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
評価結果	硬化後外観	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
	透明性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
	平衡含水率(%)	53	54	55	65	63	57	57	59	48	52	56
	弾性率(MPa)	1.2	1.1	0.9	1.4	1.4	1.3	1.4	1	2.3	2.1	2.5
	最大伸び率(%)	70	70	110	80	100	80	90	70	10	10	40

[0090] 表１に示す通り、本発明のポリシロキサン化合物を用いた実施例２－１～

２－８のハイドロゲルは、透明性に優れ、優れた弾性率、及び最大伸び率を有する。一方、表１に示す通り、比較化合物として第一級水酸基又は第二級水酸基を有する化合物（２００）、（２０１）、（２００Ｐ）を用いた比較例２－１～２－３のハイドロゲルは硬化後又は含水後の透明性に難があり、加えて弾性率が高く、最大伸び率も低い。即ち、本発明のポリシロキサン化合物を用いたハイドロゲルは、有益な親水性や十分な強度や柔軟性を有する医療用材料を提供する。

[0091] ［産業上の利用可能性］

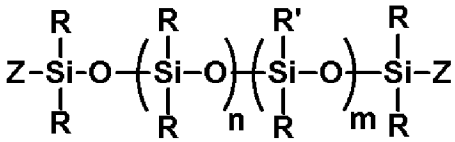
本発明のポリシロキサン化合物は親水性や強度に優れるハイドロゲルを与える。本発明のポリシロキサン化合物は、医療用材料、例えば、眼科用デバイス、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜、及び眼鏡レンズ製造用モノマーとして有用である。

[0092] 本明細書は、以下の態様を包含する。

［１］：１分子中に１個以上の（メタ）アクリロキシ基を含むポリシロキサン化合物であって、前記ポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を有するものであることを特徴とするポリシロキサン化合物。

［２］：前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式（１）で表されるものであることを特徴とする上記［１］のポリシロキサン化合物。

[化30]



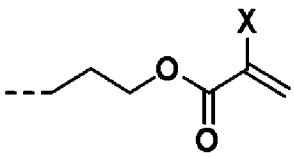
（１）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよく、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ基である。）

［３］：前記一般式（１）において、前記Ｚが下記一般式（２）で表される

ものであることを特徴とする上記［２］のポリシロキサン化合物。

[化31]



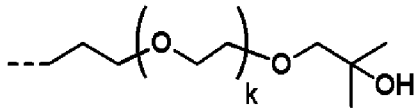
（２）

（式中、Ｘは水素原子又はメチル基であり、破線はケイ素原子との結合手を表す。）

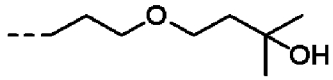
［４］：前記一般式（１）において、前記Ｒがメチル基であることを特徴とする上記［２］又は上記［３］のポリシロキサン化合物。

［５］：前記一般式（１）において、前記Ｒ’が下記一般式（３）又は下記式（４）で表されるものであることを特徴とする上記［２］から上記［４］のいずれか１つのポリシロキサン化合物。

[化32]



（３）



（４）

（一般式（３）中、ｋは０～５の整数を表し、一般式（３）及び式（４）中、破線はケイ素原子との結合手を表す。）

［６］：前記一般式（３）において、ｋが０又は１であることを特徴とする上記［５］のポリシロキサン化合物。

［７］：前記一般式（１）において、ｎが０～１００の整数であり、ｍが３～１００の整数であり、ｍ／（ｎ＋ｍ）が０．１５以上であることを特徴とする上記［２］から上記［６］のいずれか１つのポリシロキサン化合物。

［８］：前記一般式（１）において、ｍ／（ｎ＋ｍ）が０．３以上であることを特徴とする上記［７］のポリシロキサン化合物。

［９］：ポリマーであって、上記［１］から上記［８］のいずれか１つのポ

リシロキサン化合物の重合体であることを特徴とするポリマー。

［１０］：前記ポリシロキサン化合物の質量割合が、前記ポリマーの全質量に対して２０質量％以上であることを特徴とする上記［９］のポリマー。

［１１］：ハイドロゲルであって、上記［９］又は上記［１０］のポリマーを含むものであることを特徴とするハイドロゲル。

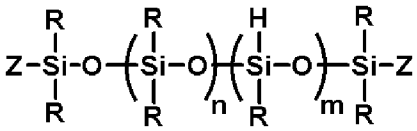
［１２］：医療用材料であって、上記［９］又は上記［１０］のポリマーを含むものであることを特徴とする医療用材料。

［１３］：ポリシロキサン化合物の製造方法であって、

末端に不飽和基及び第三級水酸基を含有する化合物と、

下記一般式（５）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物と、

[化33]

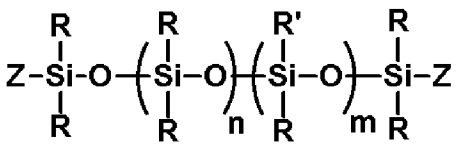


（５）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ基である。）

をヒドロシリル化反応させて、下記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物を得る工程を含むことを特徴とするポリシロキサン化合物の製造方法。

[化34]



（１）

（式中、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよい。Ｚ、Ｒ、

ｎ、ｍは前記の通りである。）

［１４］：ハイドロジェンシロキシ単位に対して、前記末端に不飽和基及び第三級水酸基を含有する化合物を、１．０～３．０モル当量とすることを特徴とする上記［１３］のポリシロキサン化合物の製造方法。

［１５］：前記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物の含有率を９０％以上とすることを特徴とする上記［１３］又は上記［１４］のポリシロキサン化合物の製造方法。

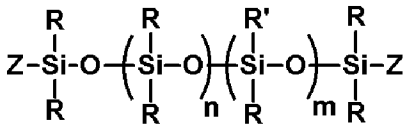
[0093] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

[請求項1] １分子中に１個以上の（メタ）アクリロキシ基を含むポリシロキサン化合物であって、前記ポリシロキサン化合物の側鎖の末端に第三級水酸基を有するものであることを特徴とするポリシロキサン化合物。

[請求項2] 前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式（１）で表されるものであることを特徴とする請求項１に記載のポリシロキサン化合物。

[化1]

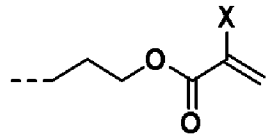


（１）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよく、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ基である。）

[請求項3] 前記一般式（１）において、前記Ｚが下記一般式（２）で表されるものであることを特徴とする請求項２に記載のポリシロキサン化合物。

[化2]



（２）

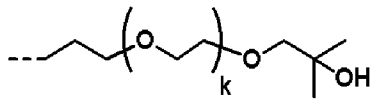
（式中、Ｘは水素原子又はメチル基であり、破線はケイ素原子との結合手を表す。）

[請求項4] 前記一般式（１）において、前記Ｒがメチル基であることを特徴とする請求項２に記載のポリシロキサン化合物。

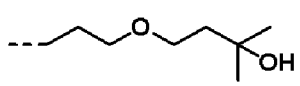
[請求項5] 前記一般式（１）において、前記Ｒ’が下記一般式（３）又は下記

式（４）で表されるものであることを特徴とする請求項２に記載のポリシロキサン化合物。

[化3]



（３）



（４）

（一般式（３）中、ｋは０～５の整数を表し、一般式（３）及び式（４）中、破線はケイ素原子との結合手を表す。）

[請求項6] 前記一般式（３）において、ｋが０又は１であることを特徴とする請求項５に記載のポリシロキサン化合物。

[請求項7] 前記一般式（１）において、ｎが０～１００の整数であり、ｍが３～１００の整数であり、ｍ／（ｎ＋ｍ）が０．１５以上であることを特徴とする請求項２に記載のポリシロキサン化合物。

[請求項8] 前記一般式（１）において、ｍ／（ｎ＋ｍ）が０．３以上であることを特徴とする請求項７に記載のポリシロキサン化合物。

[請求項9] ポリマーであって、請求項１から請求項８のいずれか１項に記載のポリシロキサン化合物の重合体であることを特徴とするポリマー。

[請求項10] 前記ポリシロキサン化合物の質量割合が、前記ポリマーの全質量に対して２０質量％以上であることを特徴とする請求項９に記載のポリマー。

[請求項11] ハイドロゲルであって、請求項９に記載のポリマーを含むものであることを特徴とするハイドロゲル。

[請求項12] 医療用材料であって、請求項９に記載のポリマーを含むものであることを特徴とする医療用材料。

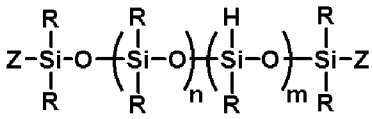
[請求項13] ポリシロキサン化合物の製造方法であって、

末端に不飽和基及び第三級水酸基を含有する化合物と、

下記一般式（５）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサ

ン化合物と、

[化4]

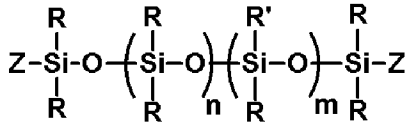


（５）

（式中、Ｚは互いに独立に炭素数１～２０の有機基であり、Ｒは互いに独立に炭素数１～６の１価炭化水素基であり、ｎは０～２００の整数であり、ｍは３～２００の整数である。ただし、Ｚの１個以上は（メタ）アクリロキシ基である。）

をヒドロシリル化反応させて、下記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物を得る工程を含むことを特徴とするポリシロキサン化合物の製造方法。

[化5]



（１）

（式中、Ｒ’は互いに独立に末端に第三級水酸基を有する炭素数３～２０の１価炭化水素基であり、基の途中にエーテル結合を含んでもよい。Ｚ、Ｒ、ｎ、ｍは前記の通りである。）

[請求項14] ハイドロジェンシロキシ単位に対して、前記末端に不飽和基及び第三級水酸基を含有する化合物を、１．０～３．０モル当量とすることを特徴とする請求項１３に記載のポリシロキサン化合物の製造方法。

[請求項15] 前記一般式（１）で表されるポリシロキサン化合物の含有率を９０％以上とすることを特徴とする請求項１３又は請求項１４に記載のポリシロキサン化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/020976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/38(2006.01)i; ***A61L 27/00***(2006.01)i; ***A61L 27/18***(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i
FI: C08G77/38; C08F290/06; A61L27/18; A61L27/00

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)

C08G77/38; A61L27/00; A61L27/18; C08F290/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

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.
A	WO 2020/246313 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 December 2020 (2020-12-10) claims, examples	1-15
A	JP 2023-518030 A (ALCON INC.) 27 April 2023 (2023-04-27) claims, examples	1-15
A	JP 2018-090735 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 14 June 2018 (2018-06-14) claims, examples	1-15
A	JP 2019-143060 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 29 August 2019 (2019-08-29) claims, examples	1-15
A	JP 2021-088689 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, examples	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 August 2024	**13 August 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020976

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/246313 A1	10 December 2020	US 2022/0332863 A1 claims, examples	
		EP 3981802 A1	
		CN 113906037 A	
JP 2023-518030 A	27 April 2023	US 2021/0292558 A1 claims, examples	
		WO 2021/186383 A1	
		EP 4121803 A1	
		CN 115298574 A	
		KR 10-2022-0140859 A	
JP 2018-090735 A	14 June 2018	(Family: none)	
JP 2019-143060 A	29 August 2019	US 2020/0385530 A1 claims, examples	
		WO 2019/163668 A1	
		EP 3757151 A1	
		CN 111757905 A	
		KR 10-2020-0123440 A	
JP 2021-088689 A	10 June 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/020976

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 77/38(2006.01)i; A61L 27/00(2006.01)i; A61L 27/18(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i
FI: C08G77/38; C08F290/06; A61L27/18; A61L27/00

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））

C08G77/38; A61L27/00; A61L27/18; C08F290/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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
A	WO 2020/246313 A1 (信越化学工業株式会社) 10.12.2020 (2020-12-10) 請求の範囲，実施例	1-15
A	JP 2023-518030 A (アルコン インク．) 27.04.2023 (2023-04-27) 特許請求の範囲，実施例	1-15
A	JP 2018-090735 A (信越化学工業株式会社) 14.06.2018 (2018-06-14) 特許請求の範囲，実施例	1-15
A	JP 2019-143060 A (信越化学工業株式会社) 29.08.2019 (2019-08-29) 特許請求の範囲，実施例	1-15
A	JP 2021-088689 A (信越化学工業株式会社) 10.06.2021 (2021-06-10) 特許請求の範囲，実施例	1-15

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
02.08.2024	13.08.2024

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

大塚　龍平 4J 2567

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/020976

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/246313 A1	10.12.2020	US 2022/0332863 A1 Claims, Examples EP 3981802 A1 CN 113906037 A	
JP 2023-518030 A	27.04.2023	US 2021/0292558 A1 Claims, Examples WO 2021/186383 A1 EP 4121803 A1 CN 115298574 A KR 10-2022-0140859 A	
JP 2018-090735 A	14.06.2018	（ファミリーなし）	
JP 2019-143060 A	29.08.2019	US 2020/0385530 A1 Claims, Examples WO 2019/163668 A1 EP 3757151 A1 CN 111757905 A KR 10-2020-0123440 A	
JP 2021-088689 A	10.06.2021	（ファミリーなし）	