

(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2012-17285

(P2012-17285A)

(43) 公開日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 7/10 (2006.01)</b>	C07F 7/10 C S P W	2 H 0 0 6
<b>C08F 20/58 (2006.01)</b>	C08F 20/58	4 H 0 4 9
<b>G02C 7/04 (2006.01)</b>	G02C 7/04	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

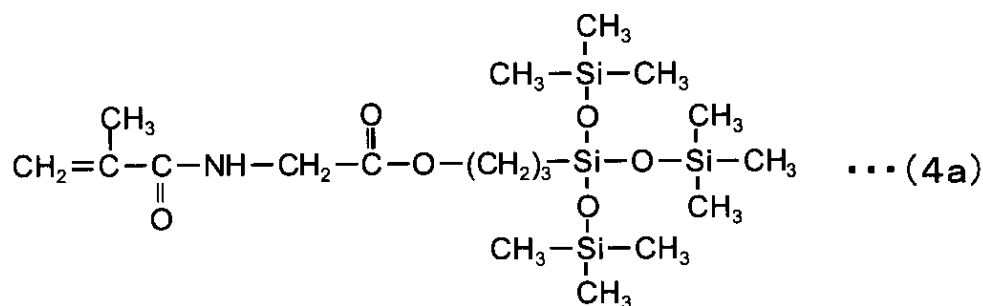
(21) 出願番号	特願2010-155105 (P2010-155105)	(71) 出願人	000004341
(22) 出願日	平成22年7月7日 (2010.7.7)		日油株式会社
			東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
		(74) 代理人	100081514
			弁理士 酒井 一
		(74) 代理人	100082692
			弁理士 蔵合 正博
		(72) 発明者	松岡 陽介
			茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株
			式会社内
		(72) 発明者	岩切 規郎
			茨城県つくば市東光台5丁目10 日油株
			式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 シリコーンモノマー、その製造方法、単量体組成物及び重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】シリコーン含量が大きく、(メタ)アクリル系モノマー等の重合性モノマーと共重合したとき、高い透明度及び酸素透過率が想定できる、眼に適用するのに好適なシリコーンモノマー、その製造方法、該モノマーを用いた単量体組成物及び重合体を提供する。

【解決手段】シリコーンモノマーの一例を次に示す。



10

該モノマーは、コンタクトレンズ等の眼用デバイスの製造に有用である。

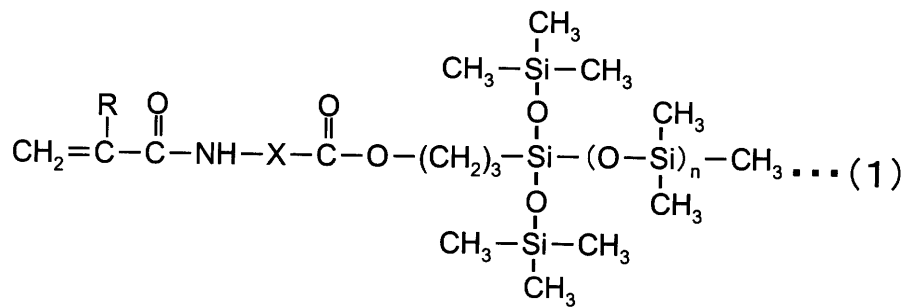
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式(1)で表されるシリコンモノマー。

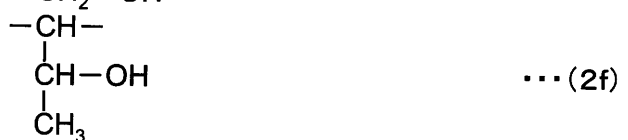
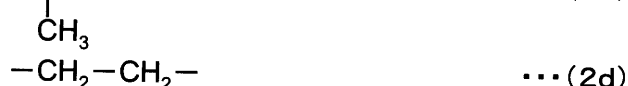
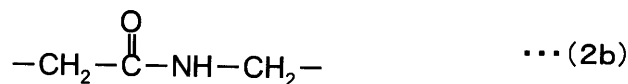
## 【化 1】



10

(式(1)中、Rは水素原子又はメチル基を示す。Xは式(2a)～式(2f)から選ばれる基を示す。nは0または1を示す。)

## 【化 2】



20

30

## 【請求項 2】

アミノ酸及び(メタ)アクリル酸クロライドを反応させてなるN-(メタ)アクリロイルアミノ酸と、ハロゲン化アルキル変性シリコンとを反応させる工程を含む請求項1記載の式(1)で示されるシリコンモノマーの製造方法。

## 【請求項 3】

請求項1に記載のシリコンモノマー20～60質量%と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-(メタクリロイルオキシエチル)-2-(トリメチルアンモニオエチル)ホスフェートまたはこれら2種以上の混合物からなる群より選ばれる親水性モノマー40～80質量%とを含む単量体組成物。

40

## 【請求項 4】

請求項3に記載の単量体組成物を重合させて得た重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜等の眼科デバイスを製造する際に利用可能な、重合性を有するシリコンモノマー、その製造方法、該シリコンモノマーを用いた単量体組成物及び重合体に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

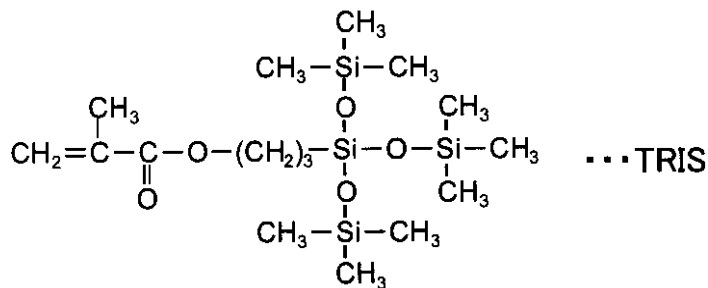
生体用デバイスを含む種々の物品は、例えば、有機ケイ素化合物含有材料から形成されている。ソフトコンタクトレンズなどの生体用デバイスに有用な有機ケイ素化合物材料の一つにケイ素含有ヒドロゲル材料が挙げられる。一般に、ケイ素系の材料は、水よりも高い酸素透過性を有するので、より高い酸素透過性を有する物品が提供できる。

従来ハードコンタクトレンズに用いられている有機ケイ素化合物材料は、高酸素透過性であるが、ソフトコンタクトレンズに用いられる材料よりも硬い。また、このような有機ケイ素化合物材料は疎水性であるため、これを用いてレンズを製造するには、親水性表面を提供するための追加の処理を必要とする。

例えば、眼科デバイスに用いられる眼用のシリコンモノマーとして、下記TRIS (3-[トリシロキシ]プロピルメタクリレート) が知られている (特許文献1)。

## 【0003】

## 【化1】



10

20

## 【0004】

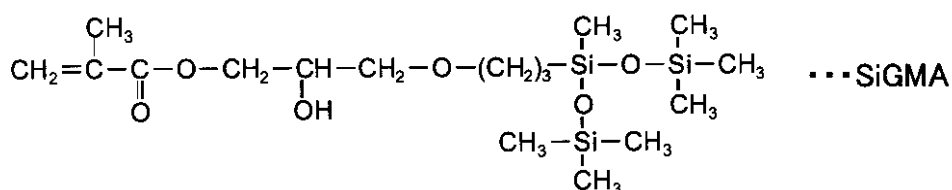
TRISも疎水性のモノマーであるため、眼用レンズ素材として用いる場合には、例えば、親水性モノマーと共重合させることが考えられる。しかし、TRISは、HEMA (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) のような親水性モノマーとの相溶性に劣り、このような親水性モノマーと共重合させた場合、透明ポリマーが得られず、レンズ素材として使用できないという欠点がある。また、N-ビニルピロリドンやN,N-ジメチルアクリルアミドなど、他の親水性モノマーとの組み合わせの多くは含水時に表面が強く撥水するために、TRISはソフトコンタクトレンズ用素材として使用しにくいことが知られている。

30

これを改善する目的で、特許文献2および特許文献3には、SIGMA (ジメチルジ(トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセロールメタクリレート) が提案され、シリコンハイドロゲルコンタクトレンズ用途に相溶化剤モノマーとして使用されている。SIGMAは、適度な酸素透過性能を有するために酸素透過製剤としての役割も果たしている。該SIGMAは水酸基を有していることから良好な親水性を発現することが知られている。

40

## 【化2】



## 【0005】

また、レンズの装用感に悪影響を与えるオリゴマー架橋成分を低減する方法として、特許文献4に該モノマーの新たな製造方法も提案されている。しかしながら、モノマー1分

50

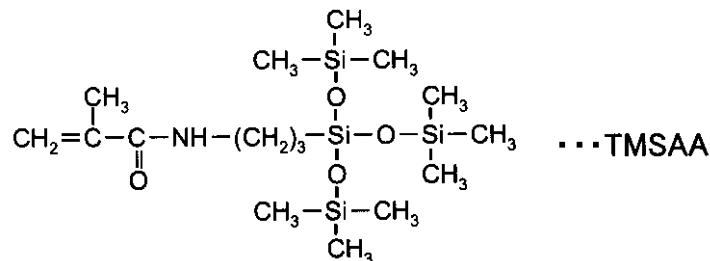
子内のシロキサニル基が占める質量割合をシリコン含量と定義したとき、S i G M A はシリコン含量が 52.4% (S i G M A の 1 分子中のシロキサニル基を構成する各原子の原子量の合計は 221 であり、S i G M A の分子量が 422 であるから、このときのシリコン含量は、 $221 / 422 \times 100 = 52.4\%$ と計算できる。) であり、T R I S のシリコン含量 72% と比較して、ケイ素含量が低いため、十分な酸素透過性を得ることが困難であった。

#### 【0006】

特許文献 5 には分子内にアミド結合を有する下記式で示されるシリコンモノマー T M S A A が提案されている。該シリコンモノマーは、アミド基を有することから T R I S と比較して親水性が向上している。

しかし、十分な親水性を得るには至っておらず、これを用いてソフトコンタクトレンズを調製した際にはレンズ表面が疎水性になり、表面の親水化処理等を行なう必要がある。そのため、製造工程が複雑になるという問題があった。

#### 【化 3】



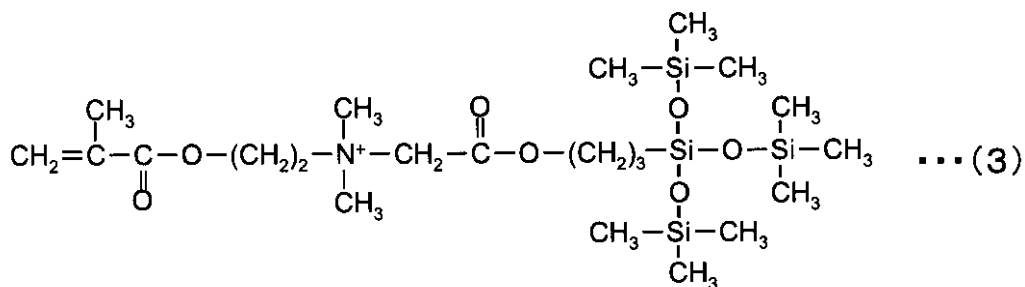
#### 【0007】

特許文献 6 には、メタクリル酸ハライドとオリゴエチレングリコール変性直鎖シリコンとの反応による新たなモノマーが提案されている。オリゴエチレングリコールは、分子内のエーテル基と共に末端の遊離水酸基が大きく親水性に寄与するが、該モノマーの水酸基はエステル結合を形成しているため十分に機能せず、親水性を得るためには、エーテル構造の繰り返し単位を多くする必要がある。そのため、モノマー中のシリコン含量は下がる傾向にあり、レンズの表面親水性と酸素透過性とを同時に満たすことは困難であった。

#### 【0008】

特許文献 7 には、3 級アミンとハロゲン化アルキルとの反応により得られる、式 (3) で表される分子内に 4 級アンモニウムを有するシリコンモノマーが提案されている。このモノマーは、重合によりレンズ表面の親水性は達成されるが、シリコン含量は  $295 / 587 = 50.3\%$  と S i G M A と同程度であり、酸素透過性を満足することが困難である。また該モノマーはカチオン性であるため、これを用いたレンズではタンパク質吸着など、レンズ表面の白濁汚れが懸念される。

#### 【化 4】



#### 【0009】

以上の事情から、眼科デバイスに用いられる眼用のシリコンモノマーの分野では、新たな分子構造の親水性を有するシリコンモノマーであって、製造が容易で、一日使い捨てレンズのような安価な用途にも使用可能な、且つモノマー１分子内にシロキサニル基が占める割合（シリコン含量）が大きいシリコンモノマーの開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】米国特許第３８０８１７８号明細書

【特許文献２】特開昭５４－０６１１２６号公報

【特許文献３】特開平１１－３１０６１３号公報

10

【特許文献４】特開２００８－５１０８１７号公報

【特許文献５】米国特許第４７１１９４３号明細書

【特許文献６】特開２００８－２０２０６０号公報

【特許文献７】特開２００９－５２１５４６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明の課題は、シリコン含量が大きく、（メタ）アクリル系モノマー等の重合性モノマーと共重合した際に、透明度及び酸素透過率が高いと想定される、眼に適用するのに好適なシリコンモノマー、その製造方法、該シリコンモノマーを用いた単量体組成物及び重合体を提供することにある。

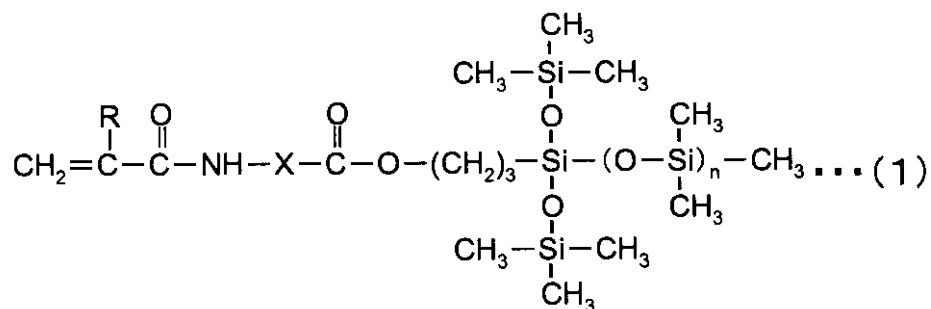
20

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明によれば、式（１）で表されるシリコンモノマーが提供される。

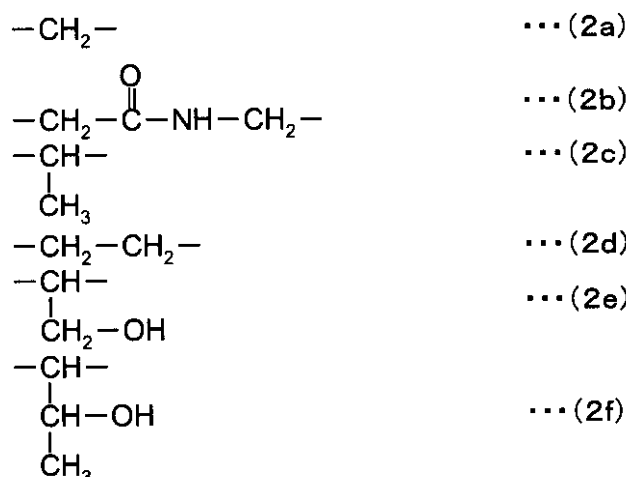
【化５】



30

（式（１）中、Rは水素原子又はメチル基を示す。Xは式（２a）～式（２f）から選ばれる基を示す。nは０または１を表す。）

## 【化 6】



10

## 【0013】

また本発明によれば、アミノ酸及び（メタ）アクリル酸を反応させてなるN-（メタ）アクリロイルアミノ酸と、ハロゲン化アルキル変性シリコンとを反応させる工程を含む上記式（1）で示されるシリコンモノマーの製造方法が提供される。

20

更に本発明によれば、上記シリコンモノマー20～60質量%と、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミドまたはこれら2種以上の混合物からなる群より選ばれる親水性モノマー40～80質量%とを含む単量体組成物が提供される。

更にまた本発明によれば、上記単量体組成物を重合させて得た重合体が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明のシリコンモノマーは、シリコン含量が高く、また分子内に親水性アミノ酸に由来するアミド基、エステル基を有することから親水性が高く、他の（メタ）アクリル系モノマー等の重合性モノマーと相溶性が高いため、共重合させる目的で用いたとき、透明性と酸素透過性を同時に満足すると考えられ、眼科デバイスの原料に用いられるシリコンモノマーとして有用である。また、本発明の単量体組成物及び重合体は、本発明のシリコンモノマーを利用するので、透明性と酸素透過性を同時に満足するコンタクトレンズ等の眼科デバイスの製造に有用である。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

【図1】実施例1で調製したモノマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

【図2】実施例1で調製したモノマーのIRスペクトルを示すチャートである。

【図3】実施例2で調製したモノマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

【図4】実施例2で調製したモノマーのIRスペクトルを示すチャートである。

40

【図5】実施例3で調製したモノマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

【図6】実施例3で調製したモノマーのIRスペクトルを示すチャートである。

【図7】実施例4で調製したモノマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

【図8】実施例4で調製したモノマーのIRスペクトルを示すチャートである。

【図9】実施例5で調製したモノマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

【図10】実施例5で調製したモノマーのIRスペクトルを示すチャートである。

【図11】実施例6で調製したモノマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示すチャートである。

。

【図12】実施例6で調製したモノマーのIRスペクトルを示すチャートである。

## 【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 1 6 】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のシリコンモノマーは、上記式(1)で示されるアミノ酸誘導体のシリコンモノマーであることを特徴とする。ここで、アミノ酸とは、アミノ基とカルボキシル基の両方の官能基を持つ有機化合物を意味する。該モノマーは具体的には、アミノ酸が有するアミンとカルボン酸により、アミド基とエステル基を介して不飽和重合性基とシロキサニル基が化学結合しているモノマーである。

式(1)中、Rは水素原子又はメチル基を示す。nは0または1を表す。

## 【 0 0 1 7 】

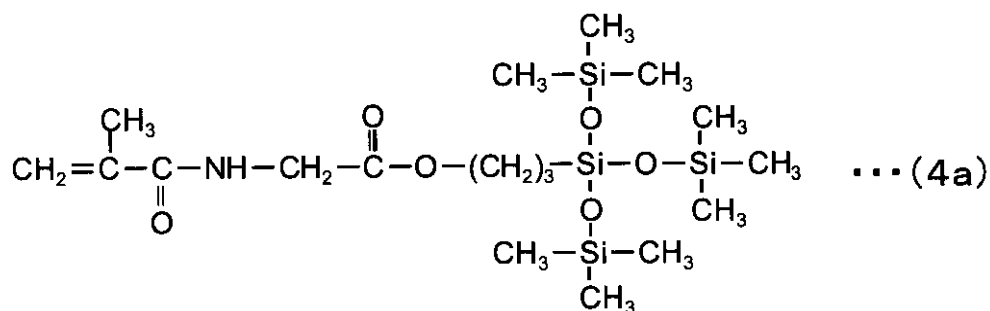
式(1)中、Xは上記式(2a)～(2f)から選ばれる基を示す。

本発明のシリコンモノマーは、1分子中に占めるシロキサニル基の割合がなるべく大きい方が好ましく、この観点から、例えば、式(1)において、Xが式(2a)である化合物、式(1)において、Xが式(2c)である化合物、および式(1)において、Xが式(2d)である化合物が特に好ましく挙げられる。

式(1)において、Xが式(2a)であり、Rがメチル基、n=1で表される化合物は式(4a)で表される。

## 【 0 0 1 8 】

## 【化7】

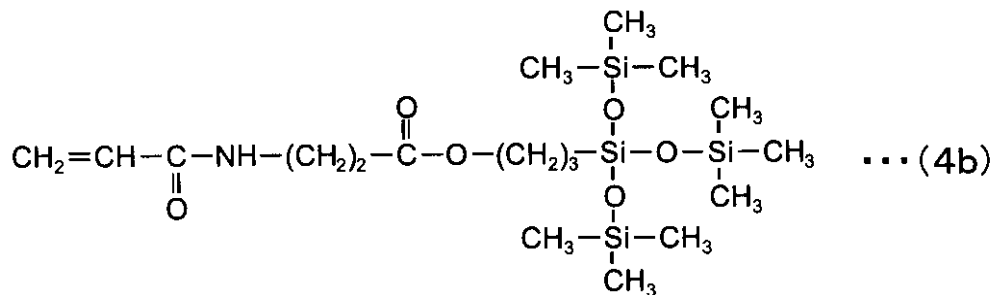


式(4a)で表されるモノマーの分子量は493であり、シロキサニル基を構成する各原子の原子量の合計は295であることから、このモノマーのシリコン含量は $295 / 493 \times 100 = 59.8\%$ である。

## 【 0 0 1 9 】

式(1)において、Xが式(2d)であり、Rが水素原子、n=1で表される化合物は式(4b)で表される。

## 【化8】



式(4b)で表されるモノマーの分子量は493であり、シロキサニル基を構成する各原子の原子量の合計は295であることから、このモノマーのシリコン含量は $295 / 493 \times 100 = 59.8\%$ である。

## 【 0 0 2 0 】

式(4a)または式(4b)のシリコンモノマーは、モノマー中のシリコン含量の割合が約60%と高く、得られる共重合体の酸素透過性を効果的に高められると考えられ

、眼科デバイスの中でもコンタクトレンズ用のシリコンモノマーとしての利用が期待できる。

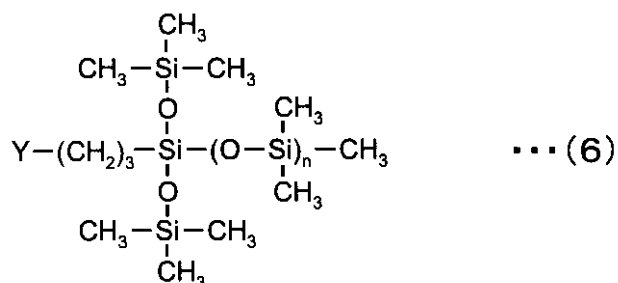
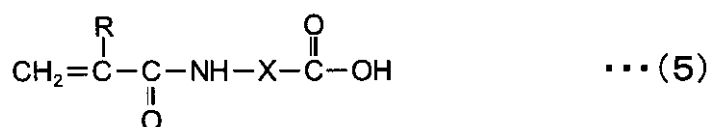
【 0 0 2 1 】

本発明のシリコンモノマーは、アミノ酸及び(メタ)アクリル酸ハロゲン化物、例えば、(メタ)アクリル酸クロライドを反応させてなるN-(メタ)アクリロイルアミノ酸(誘導体)と、ハロゲン化アルキル変性シリコン、例えば、3-ヨードプロピル[トリス(トリメチル)シロキシ]シランとを反応させる本発明の製造方法等により得ることができる。

具体的には、式(5)(式(5)中、Rは水素原子又はメチル基を示す。Xは酸素原子又は窒素原子を含んでも良い炭素数1~6の2価の有機基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルアミノ酸と、式(6)(式(6)中、Yはハロゲンであり、好ましくはBr、またはIである。nは0または1を表す。Yはハロゲンであり、好ましくはBr、またはIである。)で表されるシリコン化合物とを反応させる方法により得られる。

【 0 0 2 2 】

【 化 9 】



【 0 0 2 3 】

該反応は、例えば、式(5)で示される(メタ)アクリロイルアミノ酸5~60質量%を含む有機溶媒中に、式(6)で示されるシリコン化合物を式(5)で示される(メタ)アクリロイルアミノ酸のカルボン酸に対して、10モル%~100モル%混合し、恒温槽中、20~100の温度で行なうことが好ましい。

前記有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく挙げられる。

【 0 0 2 4 】

上記式(5)で示される(メタ)アクリロイルアミノ酸は、公知の方法により得られる。例えば、氷冷下、アミノ酸のナトリウム塩水溶液に塩化(メタ)アクリロイルを滴下することにより合成できる(Journal of Applied Polymer Science, 24, 1551, 1979、米国特許第4172934号明細書)。

上記式(6)で示されるシリコン化合物は、得られるシリコンモノマーの純度に影響するので高純度品であることが好ましく、例えば、Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 1976, 227, 607~610、J. Organomet. Chem., 1988, 340, 31~36、特開2002-68930号公報に示される、トリアルコキシシランまたはトリクロロシランと、ヘキサメチルジシロキサンとから得ることができ、抽出や蒸留精製により高純度化することができる。

【 0 0 2 5 】

上記反応は、反応速度を上げるために塩基の存在下行うことが好ましい。好ましい塩基



としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、トリエチルアミン、1, 8 - ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン(DBU)等の有機塩基が挙げられる。より好ましくは炭酸カリウム、トリエチルアミンが挙げられる。

前記塩基の使用量は、式(6)で示されるシリコン化合物1モルに対して、1モル~3モル程度である。

#### 【0026】

反応に際しては、(メタ)アクリル基が重合しないように重合禁止剤を用いるのが好ましい。重合禁止剤としては、例えばヒドロキノンモノメチルエーテル、1, 4 - ジヒドロキシベンゼン、ジブチルヒドロキシトルエン等が挙げられる。上記禁止剤は、反応液へ100ppm~10000ppm添加することが望ましい。

10

#### 【0027】

反応後に得られるシリコンモノマーは高沸点を有する液体であり、再結晶や蒸留操作の利用が困難であるため、分液洗浄、吸着剤処理等による精製が望ましい。

洗浄により精製する場合は、反応液をn-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素に溶解させて得られる溶液(疎水相)を、イオン交換水、アルカリ水溶液、アルコール水溶液等(親水相)で洗浄することが望ましい。この時用いるアルカリとしては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが望ましい。アルコール水溶液に用いるアルコールとしては、分液状態を形成するために極性が高いメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールから選択されるもの又はこれらの混合物を水と混合して用いることが望ましい。

20

前記疎水相を形成するために、反応液に対して炭化水素を質量比で0.5~3倍量加えるのが好ましい。0.5倍未満では分液させることが困難であり、3倍より多いと経済的に不利である。前記洗浄液の使用量は炭化水素と同程度が好ましい。

#### 【0028】

上記洗浄後、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等の脱水剤を使用して、反応液中に含まれる少量の水を脱水し、固体をろ別した後、例えばエバポレータを使用して溶媒を除去することにより目的物を得ることができる。溶媒の除去は約50以下で行い、真空ポンプにより10mmHg以下で1時間程度行なうのが望ましい。

#### 【0029】

本発明のシリコンモノマーは、例えば、眼科デバイスを形成するポリマーの原料として使用することができる。該シリコンモノマーを用いて眼科デバイスを製造するには、例えば、本発明のシリコンモノマーと共重合可能な、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基などの炭素-炭素不飽和結合を有する他のモノマー、好ましくは得られる重合体表面の十分な親水性がさらに改善される、水酸基、アミド基、両性イオン等の親水基を有する他のモノマーと混合し、重合させることにより得ることができる。

30

眼科デバイスを製造する際の本発明のシリコンモノマーの使用量は、用いる他のモノマーの種類等により異なるが、得られる眼科デバイスの表面親水性の改善や、柔軟性をコントロールするために、原料モノマー中10~80質量%が好ましい。

#### 【0030】

本発明の単量体組成物は、上述の本発明のシリコンモノマーと、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-(メタクリロイルオキシエチル)-2-(トリメチルアンモニオエチル)ホスフェートまたはこれら2種以上の混合物からなる群より選ばれる親水性モノマーとを含み、例えば、コンタクトレンズ等の眼用デバイスの重合用組成物として用いることができる。

40

本発明の単量体組成物において、本発明のシリコンモノマーの含有割合は、組成物全量基準で20~60質量%であり、上記親水性モノマーの合計の含有割合は、組成物全量基準で40~80質量%である。本発明のシリコンモノマーの含有割合が20質量%未満では、重合して得られる重合体の酸素透過性が低い恐れがあり、60質量%を超える場

50

合には重合して得られる重合体の表面濡れ性が低下する恐れがある。

#### 【0031】

前記単量体組成物には、本発明のシリコンモノマーの上記特性を損なわない範囲で、必要に応じて、他のモノマーを適宜含有させることもできる。他のモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)クリレート、(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の非イオン性単量体；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリロイルオキシホスホン酸等の酸を含有するアニオン性単量体；2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基又はアンモニウム基を含有するカチオン性単量体；N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウム- -N-メチルカルボキシベタイン、3-[ [2-(メタクリロイルオキシ)エチル](ジメチル)アンモニオ]-1-プロパンスルホネート等の両性イオン単量体が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

上記他のモノマーを用いる場合の含有割合は、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、適宜決定することができるが、単量体組成物全量基準で、その合計量が、通常40質量%以下、好ましくは30質量%以下である。

#### 【0032】

本発明の重合体は、本発明の単量体組成物を重合させて得られたものであり、例えば、コンタクトレンズ等の眼用デバイスの製造に利用することができる。

前記重合は、例えば、熱重合、光重合、モールド重合等の任意の重合方法を利用して、公知の条件や方法に準じて行うことができる。この際、重合法に応じて適宜公知の重合開始剤を用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0033】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

尚、例中の各測定は以下の機器等を用いて行った。

#### 1) シリコンモノマー純度測定法(GC法)

ガスクロマトグラフ：Agilent社製GC system 7890A、  
キャピラリーカラム：J&W社 HP-1(0.53mm、30m、2.65μm)、  
注入口温度：250、

昇温プログラム：80(0分) 20/分 250(20分)、

検出器：FID、250、キャリアガス：ヘリウム(5ml/分)、スプリット比：5:1、注入量：2μl。

#### 2) <sup>1</sup>H-NMR測定法

日本電子社製JNM-AL400、溶媒；CDCl<sub>3</sub>又はCD<sub>3</sub>OD(TMS基準)。

#### 3) 赤外線吸収(IR)測定法

測定法：液膜法、積算回数：16回

#### 4) 質量測定法(LC-MS法)

LC部：Waters社 2695 Separations Module、

MS部；Waters 2695 Q-micro、

LC溶離液条件：アセトニトリル/50mM酢酸アンモニウム水溶液(9/1)。

#### 【0034】

#### 実施例1-1

MAGLYS(3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル-N-メタクリロイルグリシネート)の合成(シリコン含量59.8%)

1Lナスフラスコに、ジメチルスルホキシド701.7g、メタクリロイルグリシン55.4g(0.387mol)、p-メトキシフェノール(以下、MQと記す)0.35g

を入れ攪拌した後、炭酸カリウム 35.7 g (0.258 モル) を加え、反応液を 40 まで昇温した。さらに 3 - ヨードプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 120.0 g (0.258 モル) を加え、40 にて 6 時間攪拌を行った。冷却後、3 L 分液ロートへ反応液を移した後、ヘプタン 700 g で希釈し、ヘプタン相を、1 % 重曹水 350 g、続いて 50 % エタノール (w/w) 水溶液 700 g で洗浄した。洗浄後、ヘプタン相へメタノール 800 g を混合してメタノール相へ抽出し、メタノールを減圧除去して透明液体 101.8 g を得た (収率 82 %)。GC による得られたシリコン化合物の純度は 94 % であった。各測定結果を以下、並びに図 1 及び図 2 に示す。

#### 【0035】

##### <sup>1</sup>H - NMR 測定

CH<sub>2</sub>=C - : 5.78 ppm (1H)、5.43 ppm (1H)、-CH<sub>2</sub>- : 4.92 ppm (2H)、4.00 ppm (2H)、1.70 ppm (2H)、0.50 ppm (2H)  
-CH<sub>3</sub>: 1.96 ppm (3H)、0.10 ppm (27H)。

##### IR 測定結果

3345 cm<sup>-1</sup>、3090 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、1745 cm<sup>-1</sup>、1670 cm<sup>-1</sup>、1625 cm<sup>-1</sup>、1455 cm<sup>-1</sup>、1255 cm<sup>-1</sup>、1065 cm<sup>-1</sup>、840 cm<sup>-1</sup>。

LC - MS による分子量測定の結果、分子量 493 であることから、上記式 (4a) で表される化合物 (MAGLYS) であることが特定された。このモノマーのシリコン含量は  $295 / 493 \times 100 = 59.8\%$  である。

#### 【0036】

##### 実施例 1 - 2

MaLaS (3 - [トリス (トリメチルシロキシ) シリル] プロピル - N - メタクリロイルアラニネート) の合成 (シリコン含量 58.2 %)

1 L ナスフラスコに、N, N - ジメチルホルムアミド 701.7 g、メタクリロイルアラニン 60.87 g (0.387 モル)、MQ 0.18 g を入れ攪拌した後、炭酸カリウム 35.7 g (0.387 モル) を加え、反応液を 40 まで昇温した。さらに 3 - ヨードプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 120.0 g (0.258 モル) を加え、40 にて 6 時間攪拌を行った。冷却後、3 L 分液ロートへ反応液を移した後、ヘプタン 700 g で希釈し、ヘプタン相を、1 % 重曹水 700 g、続いて 50 % エタノール (w/w) 水溶液 700 g で洗浄した。洗浄後、ヘプタン相を減圧除去して MaLaS 108.0 g を得た (収率 85 %)。GC による該シリコン化合物の純度は 93 % であった。各測定結果を以下、並びに図 3 及び図 4 に示す。

#### 【0037】

##### <sup>1</sup>H - NMR 測定

CH<sub>2</sub>=C - : 5.75 ppm (1H)、5.43 ppm (1H)、

##### 【化 10】

-CH- : 4.46 ppm (1H)、  
|

-CH<sub>2</sub>- : 4.09 ppm (2H)、1.71 ppm (2H)、0.51 ppm (2H)、-CH<sub>3</sub>: 1.96 ppm (3H)、1.44 ppm (3H)、0.13 ppm (27H)。

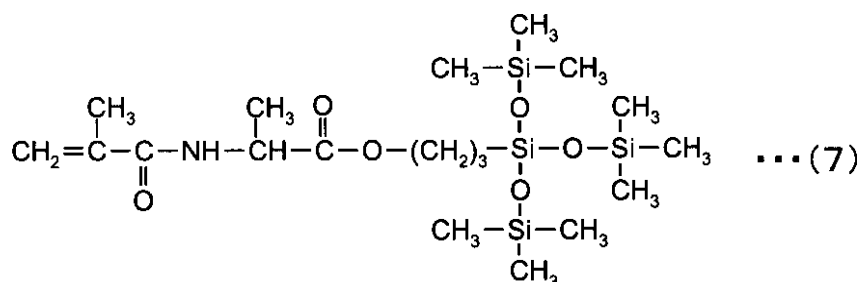
##### IR 測定結果

3335 cm<sup>-1</sup>、3090 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、1740 cm<sup>-1</sup>、1660 cm<sup>-1</sup>、1625 cm<sup>-1</sup>、1550 cm<sup>-1</sup>、1255 cm<sup>-1</sup>、1065 cm<sup>-1</sup>、840 cm<sup>-1</sup>。

LC - MS による分子量測定の結果、分子量 507 であることから、MaLaS は、式 (7) で表されることが特定された。このモノマーのシリコン含量は  $295 / 507 \times 100 = 58.2\%$  である。

【 0 0 3 8 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 3 9 】

実施例 1 - 3

A b a l S ( 3 - [ トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル - N - アクリロイル - アラニネート ) の合成 ( シリコン含量 5 9 . 8 % )

1 L ナスフラスコに、ジメチルスルホキシド 7 0 1 . 7 g、アクリロイル - アラニン 5 5 . 4 3 g ( 0 . 3 8 7 モル )、M Q 0 . 1 8 g を入れ攪拌した後、炭酸カリウム 3 5 . 7 g ( 0 . 3 8 7 モル ) を加え、反応液を 4 0 まで昇温した。さらに 3 - ヨードプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン 1 2 0 . 0 g ( 0 . 2 5 8 モル ) を加え、4 0 にて 6 時間攪拌を行った。冷却後、3 L 分液ロートへ反応液を移した後、ヘプタン 7 0 0 g で希釈し、ヘプタン相を、1 % 重曹水 7 0 0 g、続いて 5 0 % エタノール ( w / w ) 水溶液 7 0 0 g で洗浄した。洗浄後、ヘプタン相を減圧除去して A b a l S 1 0 5 . 5 g を得た ( 収率 8 5 % )。G C による該シリコン化合物の純度は 9 3 % であった。各測定結果を以下、並びに図 5 及び図 6 に示す。

20

【 0 0 4 0 】

<sup>1</sup>H - N M R 測定結果

C H <sub>2</sub> = C H - : 6 . 2 1 p p m ( 2 H )、5 . 6 3 p p m ( 1 H )、- C H <sub>2</sub> - : 4 . 0 4 p p m ( 2 H )、3 . 5 1 p p m ( 2 H )、2 . 5 8 p p m ( 2 H )、1 . 6 7 p p m ( 2 H )、0 . 4 8 p p m ( 2 H )、- C H <sub>3</sub> : 0 . 1 1 p p m ( 2 7 H )。

30

I R 測定結果

3 2 9 0 c m <sup>-1</sup>、3 0 7 5 c m <sup>-1</sup>、2 9 5 5 c m <sup>-1</sup>、1 7 4 0 c m <sup>-1</sup>、1 6 8 0 c m <sup>-1</sup>、1 6 3 0 c m <sup>-1</sup>、1 4 4 0 c m <sup>-1</sup>、1 2 5 5 c m <sup>-1</sup>、1 0 6 5 c m <sup>-1</sup>、8 4 0 c m <sup>-1</sup>

L C - M S による分子量測定の結果、分子量 5 0 7 であることから、上記式 ( 4 b ) で表される化合物 ( A b a l S ) であることが特定された。このモノマーのシリコン含量は 2 9 5 / 4 9 3 × 1 0 0 = 5 9 . 8 % である。

【 0 0 4 1 】

実施例 1 - 4

A g l y g l y S ( N - [ 3 - トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]アクリロイルグリシルグリシン ) の合成 ( シリコン含量 5 6 . 5 % )

40

3 0 0 m L ナスフラスコに、ジメチルスルホキシド 6 5 . 6 g、N - ( N - アクリロイルグリシル ) グリシン 6 . 4 1 g ( 0 . 0 3 4 4 モル )、M Q 0 . 0 8 2 g を入れ攪拌した後、炭酸カリウム 2 . 9 7 g ( 0 . 0 2 1 5 モル ) を加え、反応液を 4 0 まで昇温した。さらに 3 - ヨードプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン 1 0 . 0 g ( 0 . 0 2 1 5 モル ) を加え、4 0 にて 6 時間攪拌を行った。冷却後、3 L 分液ロートへ反応液を移した後、ヘプタン 6 5 . 6 g で希釈し、ヘプタン相を、1 % 重曹水 6 5 . 6 g、続いて 3 0 % エタノール ( w / w ) 水溶液 6 5 . 6 g で洗浄した。洗浄後、ヘプタン相を減圧除去して白色固体 6 . 8 g を得た ( 収率 6 0 % )。G C による該シリコン化合物の純度は 8 2 % であった。各測定結果を以下、並びに図 7 及び図 8 に示す。

【 0 0 4 2 】

50

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ : 6.28 ppm (2H)、5.69 ppm (1H)、 $-\text{CH}_2-$ : 4.8 ppm (2H)、3.97 ppm (4H)、1.69 ppm (2H)、0.49 ppm (2H)、 $-\text{CH}_3$ : 0.11 ppm (27H)。

3 2 9 5  $\text{cm}^{-1}$ 、3 0 8 0  $\text{cm}^{-1}$ 、2 9 6 0  $\text{cm}^{-1}$ 、1 7 4 5  $\text{cm}^{-1}$ 、1 6 6 5  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1 6 3 0  $\text{cm}^{-1}$ 、1 4 4 0  $\text{cm}^{-1}$ 、1 2 5 5  $\text{cm}^{-1}$ 、1 0 5 2  $\text{cm}^{-1}$ 、8 4 0  $\text{cm}^{-1}$ 。

LC - MS による構造特定の結果、分子量 507 であることから、式 (8) で表される  $\text{AglyglyS}$  であることが特定された。このモノマーのシリコン含量は  $295 / 522 \times 100 = 56.5\%$  である。

10

$$\text{CH}_2=\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}-\text{CH}_3 \quad \dots (8)$$

20

## 实施例 1 - 5

30

1 L ナスフラスコに、ジメチルスルホキシド 96 . 1 g、N - メタクリロイルセリン 8 . 38 g ( 0 . 0484 モル)、MQ 0 . 012 g を入れ攪拌した後、炭酸カリウム 4 . 46 g ( 0 . 0323 モル) を加え、反応液を 40 °C まで昇温した。さらに 3 - ヨードプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 15 . 0 g ( 0 . 0323 モル) を加え、40 °C にて 6 時間攪拌を行った。冷却後、3 L 分液ポートへ反応液を移した後、ヘプタン 120 g で希釈し、ヘプタン相を、1 % 重曹水 120 g、続いて 50 % エタノール (w/w) 水溶液 120 g で洗浄した。洗浄後、ヘプタン相を減圧除去して粘調性液体 13 . 2 g を得た (収率 80 %)。GC による該シリコン化合物の純度は 90 % であった。各測定結果を以下、並びに図 9 及び図 10 に示す。

<sup>1</sup>H - NMR 測定

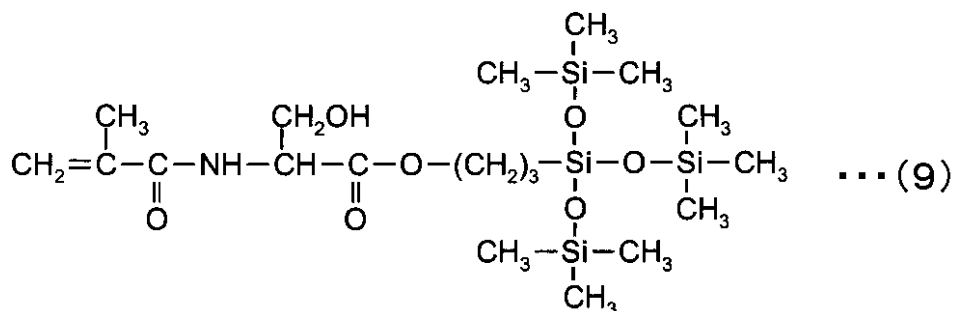
$\text{CH}_2=\text{CH}-$ : 5.81 ppm (2H)、5.46 ppm (1H)、 $-\text{CH}-$ : 4.50 ppm (1H)、4.32 ppm (1H)、 $-\text{CH}_2-$ : 4.11 ppm (2H)、1.71 ppm (2H)、0.51 ppm (2H)、 $-\text{CH}_3$ : 1.99 ppm (3H)、1.20 ppm (3H)、0.11 ppm (27H)。

3 4 3 5  $\text{cm}^{-1}$ 、3 0 9 0  $\text{cm}^{-1}$ 、2 9 5 5  $\text{cm}^{-1}$ 、1 7 4 0  $\text{cm}^{-1}$ 、1 6 8 0  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1 6 2 5  $\text{cm}^{-1}$ 、1 4 5 5  $\text{cm}^{-1}$ 、1 2 5 5  $\text{cm}^{-1}$ 、1 0 6 0  $\text{cm}^{-1}$ 、8 4 0  $\text{cm}^{-1}$ 。

LC-MSによる構造特定の結果、分子量509であることから、式(9)で表されるMaserSであることが特定された。このモノマーのシリコン含量は $295 / 509 \times 100 = 58.0\%$ である。

【 0 0 4 6 】

## 【化 1 3】



10

## 【0047】

## 実施例 1 - 6

M A t h r S ( N - [ 3 - トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]メタクリロイル  
トレオニン) の合成 (シリコン含量 56.4%)

1 L ナスフラスコに、ジメチルスルホキシド 96.1 g、メタクリロイル - D L - トレ  
オニン 9.06 g (0.0484 モル)、M Q 0.012 g を入れ攪拌した後、炭酸カリ  
ウム 4.46 g (0.0323 モル) を加え、反応液を 40 まで昇温した。さらに 3 -  
ヨードプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン 120.0 g (0.0323 モル)  
を加え、40 にて 6 時間攪拌を行った。冷却後、3 L 分液ロートへ反応液を移した後、  
ヘプタン 96 g で希釈し、ヘプタン相を、イオン交換水 96 g、続いて 50% エタノール  
(w/w) 水溶液 96 g で洗浄した。洗浄後、ヘプタン相を減圧除去して粘調性液体 13  
.5 g を得た (収率 80%)。G C による該シリコン化合物の純度は 92% であった。  
各測定結果を以下、並びに図 1 1 及び図 1 2 に示す。

20

## 【0048】

<sup>1</sup>H - NMR 測定

CH<sub>2</sub>=CH- : 5.81 ppm (2H)、5.46 ppm (1H)、-CH- : 4.  
50 ppm (1H)、4.32 ppm (1H)、-CH<sub>2</sub>- : 4.11 ppm (2H)、  
1.71 ppm (2H)、0.51 ppm (2H)、-CH<sub>3</sub>: 1.99 ppm (3H)  
、1.20 ppm (3H)、0.11 ppm (27H)。

30

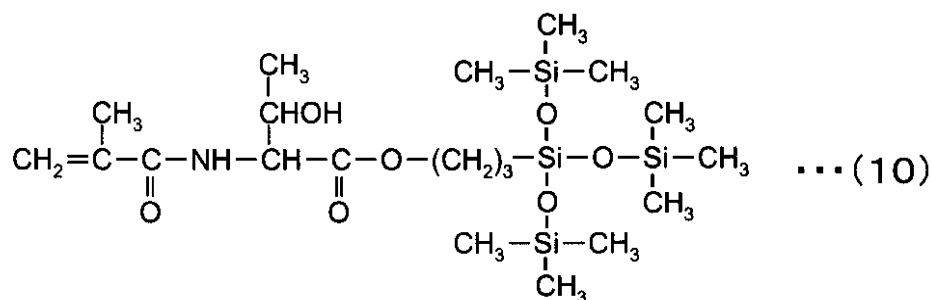
## I R 測定結果

3440 cm<sup>-1</sup>、3085 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、1740 cm<sup>-1</sup>、1680 cm<sup>-1</sup>  
、1625 cm<sup>-1</sup>、1455 cm<sup>-1</sup>、1255 cm<sup>-1</sup>、1065 cm<sup>-1</sup>、840 cm<sup>-1</sup>。

L C - M S による構造特定の結果、分子量 523 であることから、式 (10) で表され  
る M A t h r S であることが特定された。このモノマーのシリコン含量は 295 / 52  
3 × 100 = 56.4% である。

## 【0049】

## 【化 1 4】



40

## 【0050】

## 実施例 2 - 1

50

ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 60 質量部と、実施例 1 - 1 で調製した式 (4a) で表される化合物 (MAGlyS) 40 質量部、エチレングリコールジメタクリレート (EDMA) 0.27 質量部、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.04 質量部を混合し、均一溶解させた。厚さ 1 mm のポリエチレンテレフタレートシートをスペーサーとしてポリプロピレン板で挟んで作製したセルに混合物を流し込み、窒素置換したオープン内で 100、2 時間放置することにより重合体を得た。得られた重合体を生理食塩水へ浸漬し、膨潤させ、透明なゲル状重合体を得た。得られた重合体について以下の評価及び測定を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0051】

##### [ 配合物均一性確認方法 ]

重合前の混合物を無色透明な容器へ入れ、以下の評価基準で目視確認を行なった。

：透明、×：白濁又は沈殿。

##### [ 透明性評価方法 ]

膨潤させて得られたゲル状の重合体の透明性を以下の評価基準で目視確認した。

：透明、：微濁、×：白濁。

##### [ 表面濡れ性 ]

膨潤させて得られたゲル状の重合体を生理食塩水から引き上げ、表面の水膜が切れるまでの時間を計測した。判断基準を以下に示す。

：30秒以上、×：30秒未満。

##### [ 酸素透過性測定方法 ]

酸素透過率測定装置 (201T、Rehder 社) の平面電極セルを使用して、ISO 18369-4 (FATT 法) に定められている方法により酸素透過係数 (Dk) を測定した。

#### 【0052】

##### 実施例 2 - 2 ~ 2 - 5

実施例 2 - 1 と同様の方法で重合し、生理食塩水へ浸漬させることで透明なゲル状重合体を得た。各モノマーの配合比率を表 1 に示す。

#### 【0053】

##### 比較例 1

ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 30 質量部と式 (4a) で表される化合物 (MAGlyS) 70 質量部、エチレングリコールジメタクリレート (EDMA) 0.27 質量部、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.04 質量部を混合し、均一溶解させた。厚さ 1 mm のポリエチレンテレフタレートシートをスペーサーとしてポリプロピレン板で挟んで作製したセルに混合物を流し込み、窒素置換したオープン内で 100、2 時間放置することにより重合体を得た。得られた重合体を生理食塩水へ浸漬し、膨潤させ、透明なゲル状重合体を得た。この重合体は十分な表面親水性を得られなかった。

#### 【0054】

##### 比較例 2

N - ビニルピロリドン (VP) 90 質量部と式 (4a) で表される化合物 (MAGlyS) 90 質量部、エチレングリコールジメタクリレート (EDMA) 0.04 質量部、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.04 質量部を混合し、均一溶解させた。厚さ 1 mm のポリエチレンテレフタレートシートをスペーサーとしてポリプロピレン板で挟んで作製したセルに混合物を流し込み、窒素置換したオープン内で 100、2 時間放置することにより重合体を得た。得られた重合体を生理食塩水へ浸漬し、膨潤させたが、得られたゲル状重合体は白濁していた。

#### 【0055】

##### 比較例 3

式 (4a) で表される化合物 (MAGlyS) の代わりに 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を使用した以外は実施例 2 - 1 と同様にモノマーを混合したが、均一溶解しなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

【 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	比較例1	比較例2	比較例3
MAglyS	40	50	50	50	60	70	10	
TRIS								40
DMA				30				
HEA	30	20	10	10	20	30	90	30
Vp	30	30	40	10	20			30
EDMA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
AIBN	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
配合性の 均一性	○	○	○	○	○	○	○	○
透明性	○	○	○	○	○	○	×	×
表面濡れ性	○	○	○	○	○	×	—	—
DK	50	53	60	61	75	—	—	—

10

MAglyS：式（4a）で表される化合物、

20

TRIS：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、

DMA：N，N-ジメチルアクリルアミド、

HEA：ヒドロキシエチルアクリレート、

Vp：N-ビニルピロリドン、

EDMA：エチレングリコールジメタクリレート、

AIBN：，' アゾビスイソブチロニトリル、

DK：酸素透過係数（単位は、 $\times 10^{-11}$ （ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ） $\cdot$ （ $\text{mlO}_2/\text{ml} \times \text{mmHg}$ ））。

【 産業上の利用可能性 】

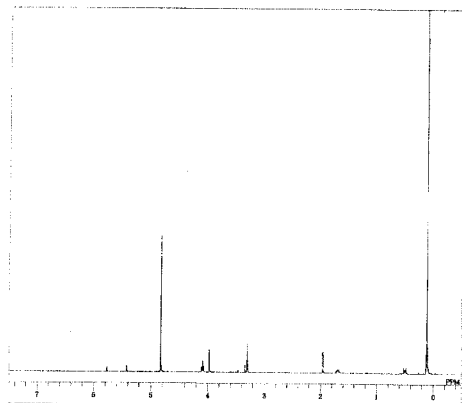
【 0 0 5 7 】

本発明のシリコンモノマー、単量体組成物及び重合体は、コンタクトレンズ等の眼用  
デバイスの製造に好適に使用される。

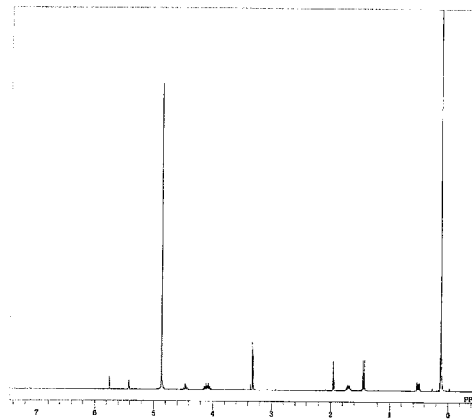
30



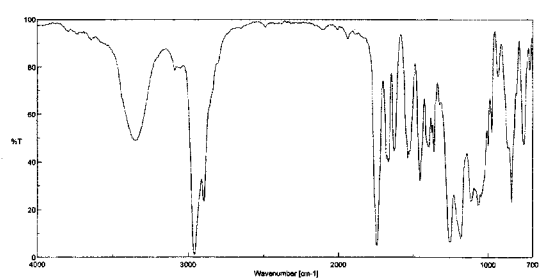
【図 1】



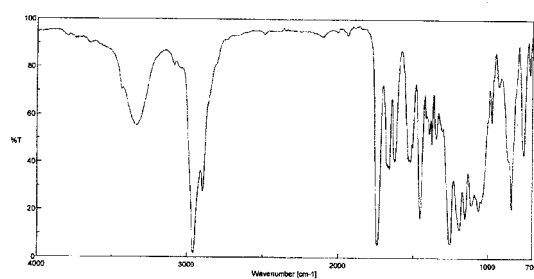
【図 3】



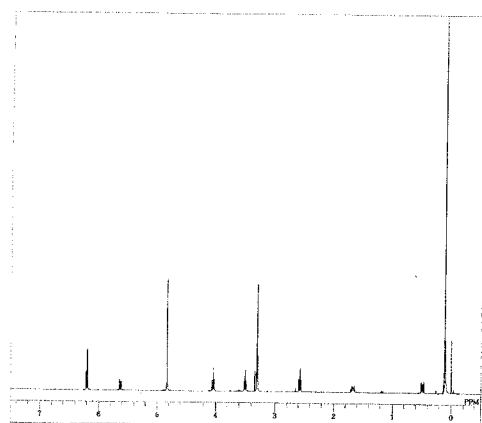
【図 2】



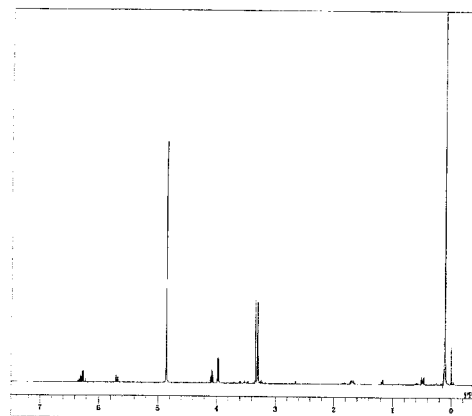
【図 4】



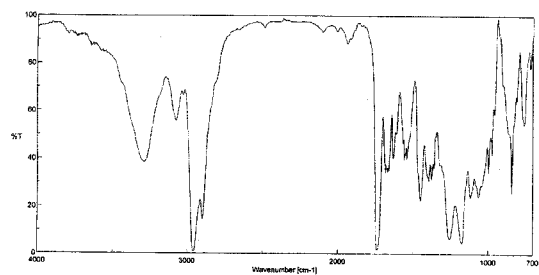
【図 5】



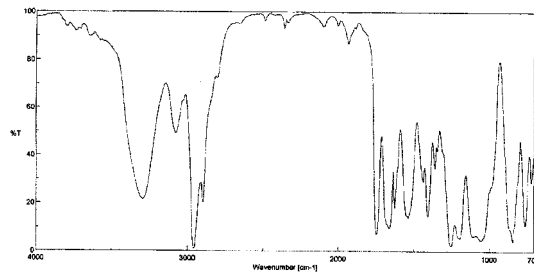
【図 7】



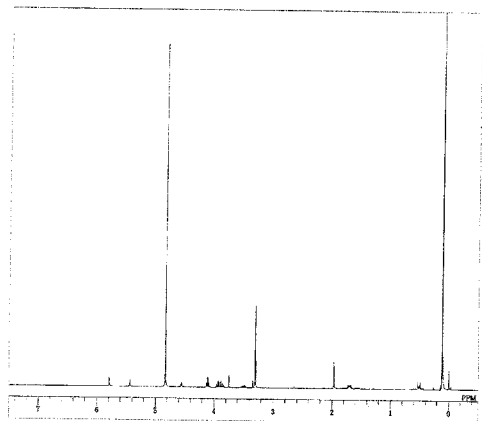
【図 6】



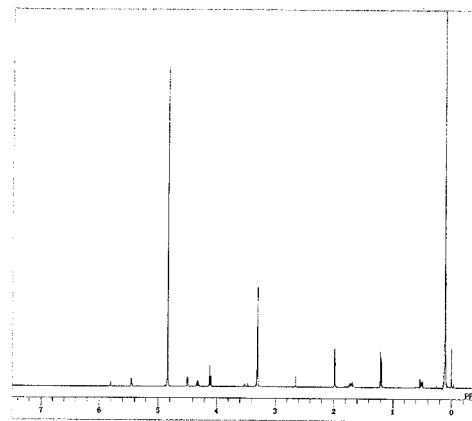
【図 8】



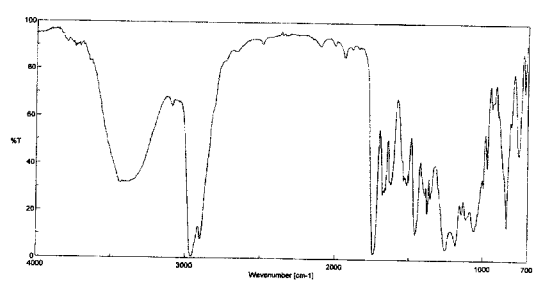
【図 9】



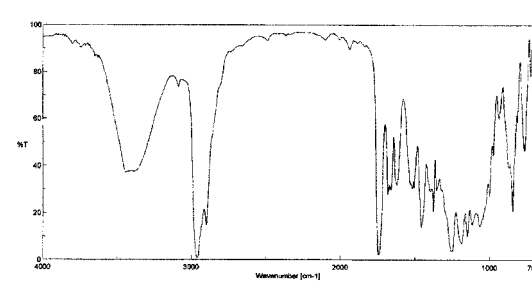
【図 11】



【図 10】



【図 12】



---

フロントページの続き

(72)発明者 吉岡 伸行

茨城県つくば市東光台 5 丁目 1 0 日油株式会社内

(72)発明者 坂元 伸行

茨城県つくば市東光台 5 丁目 1 0 日油株式会社内

F ターム(参考) 2H006 BB01 BB05 BB07

4H049 VN01 VP04 VQ78 VR21 VR23 VR41 VR43 VS78 VU20 VV12

VV14 VW02

4J100 AM21P BA03P BA15P BA34P BA76P BA80P JA33 JA34