

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6604948号  
(P6604948)

(45) 発行日 令和1年11月13日(2019.11.13)

(24) 登録日 令和1年10月25日 (2019.10.25)

(51) Int. Cl.

F 1

*CO8F* 30/08 (2006.01)  
*CO8F* 220/28 (2006.01)  
*CO8L* 43/04 (2006.01)  
*GO2C* 7/04 (2006.01)

CO8 F 30/08  
CO8 F 220/28  
CO8 L 43/04  
GO2 C 7/04

請求項の数 19 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2016-538087 (P2016-538087)
(86) (22) 出願日	平成26年12月8日 (2014.12.8)
(65) 公表番号	特表2016-540087 (P2016-540087A)
(43) 公表日	平成28年12月22日 (2016.12.22)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/069084
(87) 國際公開番号	W02015/088968
(87) 國際公開日	平成27年6月18日 (2015.6.18)
審査請求日	平成29年12月8日 (2017.12.8)
(31) 優先権主張番号	14/102, 025
(32) 優先日	平成25年12月10日 (2013.12.10)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)

(73) 特許権者 508229301  
モメンティブ パフォーマンス マテリア  
ルズ インコーポレイテッド  
M o m e n t i v e P e r f o r m a  
n c e M a t e r i a l s I n c.  
アメリカ合衆国ニューヨーク州12188  
, ウォーターフォード, ハドソン・リバー  
・ロード・260  
(74) 代理人 100087642  
弁理士 古谷 聰  
(74) 代理人 100082946  
弁理士 大西 昭広  
(74) 代理人 100121061  
弁理士 西山 清春

(54) 【発明の名称】親水性シリコーン組成物

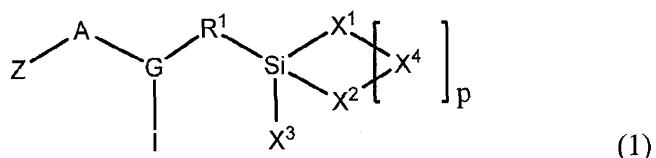
最終頁に続く

(57) 【特許請求の範囲】

### 【請求項1】

式(1)の構造を有する . . . . 不飽和有機ケイ素化合物を含む組成物 :

【化 4 2】



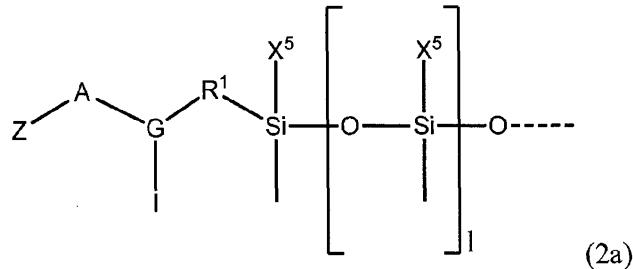
式中：

$X^1$  は、1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、トリメトキシリル、トリメチルシリルオキシ、 $-O[Si(CH_3)_2O-]_n$  ここで  $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、 $(CH_3)_3Si(CH_2)_oCH_2-$  ここで  $o$  は 0 ~ 3 の整数、 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2O-$ 、または  $(CH_3)_3Si(CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_p-$  ここで  $p$  は 0 ~ 200 から選ばれる整数、から独立して選択され。

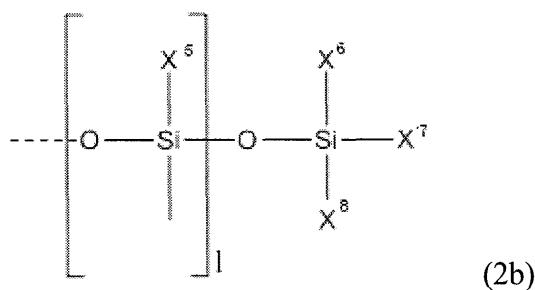
$X^2$  は、1~16の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、トリメトキシリル、トリメチルシリルオキシ、 $-O[Si(CH_3)_2O-]$   $n$  ここで  $n$  は1から9から選ばれる整数、 $(CH_3)_3Si(CH_3)_2CH_2$  ここで  $o$  は0~3の整数、 $(CH_3)_3Si(CH_3)_2O$

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$  - 、または  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_p$  - ここで  $p$  は 0 ~ 200 から選択される整数、または  $-\text{[OSi}(\text{CH}_3)_2\text{]}_m\text{G}^1$  から独立して選択され、ここで  $\text{G}^1$  は  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$  - 、または一般式 (2a) または (2b) を有する反応性または非反応性シリコーン基であり：

【化43】



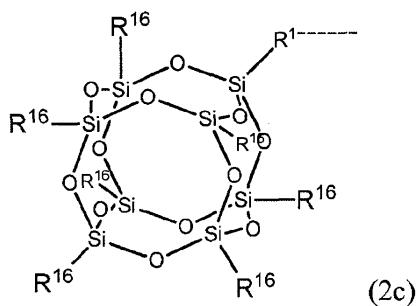
【化44】



式中  $l$  は 0 ~ 200 から選択される整数であり；  $\text{X}^2$  が式 (2a) または (2b) であるとき式 (1) 中の  $p$  は 0 であり；

$\text{X}^3$  及び  $\text{X}^5$  は独立して、メチル、ブチル、トリメチルシリキシ、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$  - 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$  - または  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$  から選択され、但し (i)  $\text{X}^1$  または  $\text{X}^6$  が  $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$  のとき  $\text{X}^3$  または  $\text{X}^5$  の一方は  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$  であり  $\text{X}^1$  が  $\text{X}^3$  と化学結合を形成し、及び / または  $\text{X}^5$  が  $\text{X}^6$  と化学結合を形成して、2 倍の  $-\text{X}^1-\text{X}^3$  - または  $\text{X}^5-\text{X}^6$  - 基を対応して形成し、それがケイ素原子と結合して環状ポリシリキサン環を形成し、及び (ii)  $\text{X}^3$  及び / または  $\text{X}^5$  が  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$  のとき、 $\text{X}^1$  及び / または  $\text{X}^6$  は  $-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$  であり対応する  $\text{X}^1$  が  $\text{X}^3$  と化学結合を形成し、及び / または  $\text{X}^5$  が  $\text{X}^6$  と化学結合を形成して、2 倍の  $-\text{X}^1-\text{X}^3$  - または  $\text{X}^5-\text{X}^6$  - 基を形成し、それがケイ素原子と結合して環状ポリシリキサン環を形成し；または  $\text{X}^1$  、  $\text{X}^2$  、及び  $\text{X}^3$  は任意選択的に各々が  $-\text{O}[\text{Si}(\text{R}^{16})_2\text{O}]_n$  であって相互接続されて式 (2c) に記載したごときポリシリルセスキオキサン環を形成し、

【化45】



式中  $\text{R}^{16}$  は独立して直鎖または分岐鎖アルキルまたはアラルキル基から選択され；

50

$X^4$  はジメチルシロキシ、 $-O[Si(CH_3)_2O-]$ 、または $-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO-$ 部分から独立して選択される任意選択的な接続基であり、

$p$  は 0 ~ 5 から選ばれる整数であり；

$X^6$ 、 $X^7$ 、及び $X^8$  は 1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルコキシ、トリメチルシリルオキシ、または $-O[Si(CH_3)_2O-]_n$ 、ここで $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、から独立して選択され、ここで $X^6$  及び $X^7$ 、 $X^7$  及び $X^8$ 、または $X^6$  及び $X^8$  は環を形成してよく；

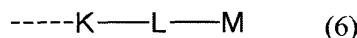
$R^1$  は、化学結合または 1 から 16 の炭素原子を含むアルキレン基から選択され、任意選択で酸素、硫黄及び / または窒素のヘテロ原子を含み；

$G$  はシロキサン部分と反応性部分の間の架橋単位であり、直鎖または分岐鎖のアルキル基または環式炭素基から独立して選択され、 $G$  単位は任意選択的に 1 またはより多くのヘテロ原子を含み；

$A$  はヘテロ原子であり；

I が式 (6) の構造を有する親水性部分であり：

【化 4 6】



式中

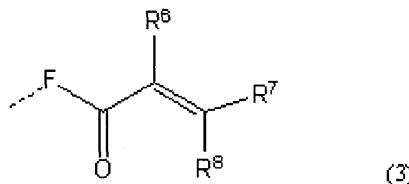
$K$  は 2 倍のヘテロ原子または酸素であり；

$L$  は、(a) 置換または非置換であり、直鎖または分岐鎖であり、脂肪族または芳香族であり、任意選択的にヘテロ原子を含む、0 ~ 50 の炭素原子を有する炭化水素から選択される 2 倍の炭化水素基；(b) エーテル、エステル、アミド、アミン、ウレタン、シアノ、カーボネート、カーバメート、チオール、チオエーテル、チオールエステル、またはこれらの 2 またはより多くの組み合わせから独立して選択される官能性から選択され；そして

$M$  は $-COOR$ 、 $-NR_2$ 、 $-PO(OR)_2$ 、 $-OPO(OR)_2$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OH$  から独立して選択されるイオン性基であり、ここで $R$  は水素または 1 から 10 の炭素原子を有するアルキル基であり、但し  $L$  が炭素原子を含有しない官能性であるとき、 $M$  基は $-NR_2$ 、 $-OPO(OR)_2$ 、 $-OSO_3H$ 、または $-OH$  基を含有することができず；

$Z$  は式 (3) の重合性基であり：

【化 4 7】



式中  $R^6$ 、 $R^7$  及び $R^8$  は独立して、水素または 1 ~ 5 の炭素原子の 1 値の炭化水素基から選択され；そして

$F$  は 1 から約 16 の炭素の脂肪族、脂環式、または芳香族炭化水素基から選択され、任意選択的にヘテロ原子を含有する、任意選択的な連結基であり、但し  $F$  が用いられないとき、 $A$  は式 (3) のカルボニル基に直接連結される。

【請求項 2】

$G$  が一般式 (4a) を有する分岐鎖アルキル部分であり、

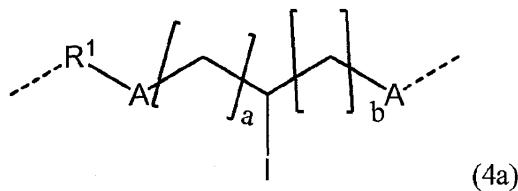
10

20

30

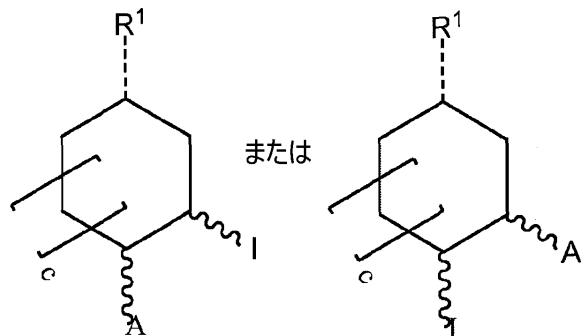
40

【化48】

式中  $a$  は 0 ~ 16 であり  $b$  は 1 であるか ; または

G が 5 から 10 の炭素原子を含む飽和環式炭素単位を含み、一般式 :

【化49】



10

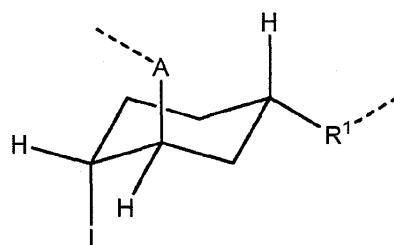
20

を有し、式中  $c = 0 ~ 5$  である、請求項 1 の組成物。

【請求項3】

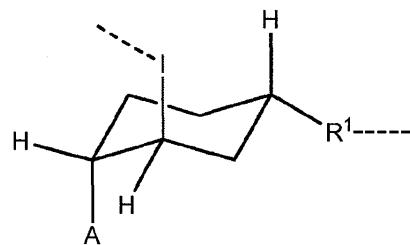
G が (i) 式 :

【化50】



30

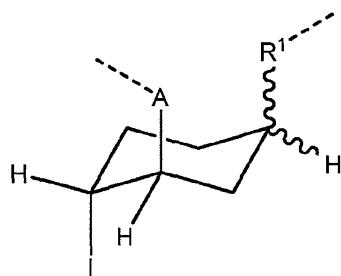
【化51】



40

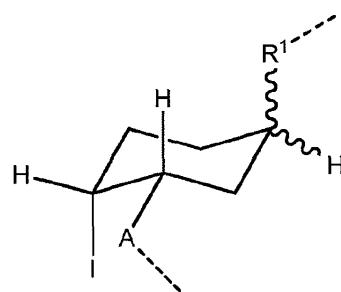
の位置異性体またはこれらの 2 またはより多くの組み合わせ ; または (i i)

【化 5 2】



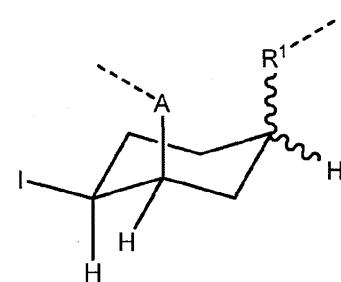
10

【化 5 3】



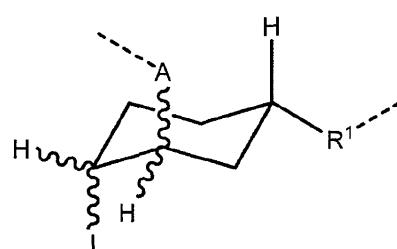
20

【化 5 4】



30

【化 5 5】

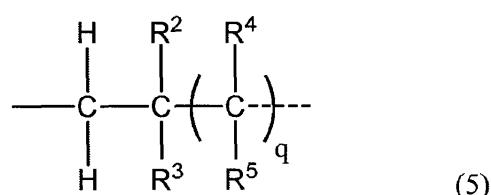


またはこれらの 2 またはより多くの組み合わせから選択される、請求項 2 の組成物。 40

【請求項 4】

( i )  $R^1$  が式 ( 5 ) の構造を有する 2 値の基であり :

【化 5 6】

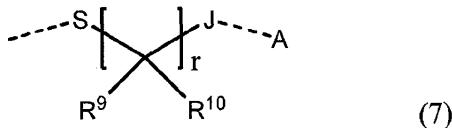


50

式中  $R^3$ 、 $R^4$ 、及び  $R^5$  は水素、1から10の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、及び/または環状炭化水素基から独立して選択され、任意選択的に1またはより多くのヘテロ原子を含み； $R^2$  は1から5の炭素原子を有する炭化水素基であり；そして  $q$  は0から10から選択される整数であり、および/または

(i i i) 重合性基  $Z$  上の  $F$  が式(7)の構造を有し：

【化57】



10

式中：

$r$  は0から約15から選ばれる整数；

$S$  はO、 $CH_2$ 、 $NR^{11}$ 、及び硫黄から独立して選択される2価のヘテロ原子；

$J$  は官能基  $-C(O)-$ 、 $-NR^{12}C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-OS(O)-$ 、及び  $-P(O)OR^{13}$  から独立して選択され；

$R^9$  及び  $R^{10}$  は1から5の炭素原子を有する炭化水素基から独立して選択され；そして

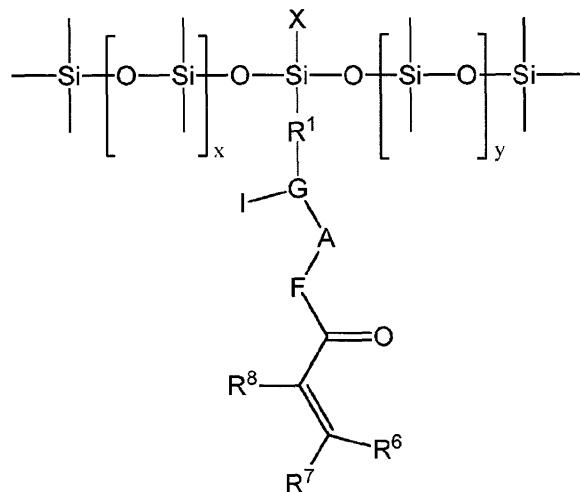
$R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、水素または1~5の炭素原子を有する1価の炭化水素基から独立して選択される、請求項1の組成物。

20

【請求項5】

， - 不飽和化合物が(i)式：

【化58】



30

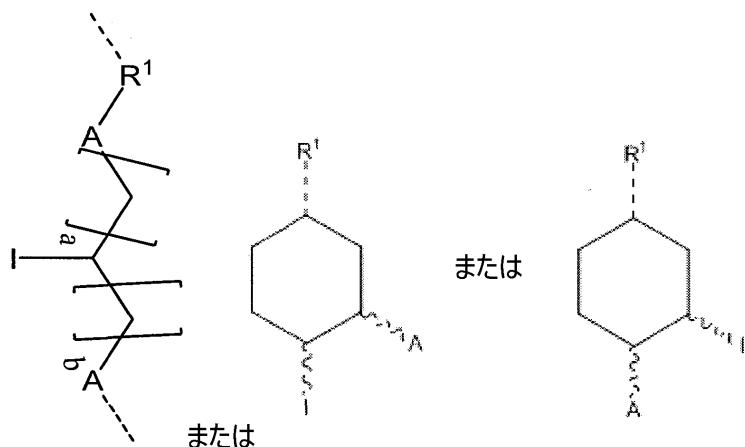
の構造を有し、式中

$R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{16}$  は独立して直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアラルキルから選択され；

$G$  は式：

40

## 【化 5 9】

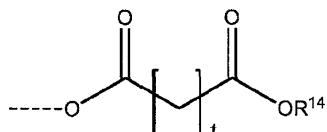


10

の構造から選択され；

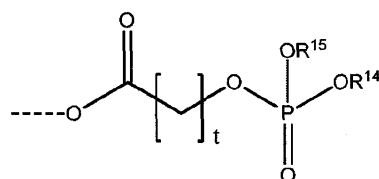
I は以下の構造から独立して選択され：

## 【化 6 0】



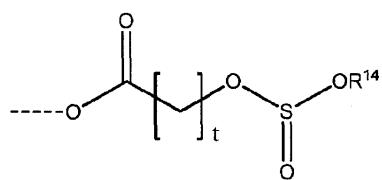
20

## 【化 6 1】

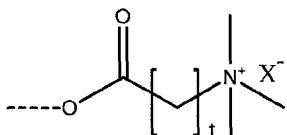


30

## 【化 6 2】



## 【化 6 3】



40

R<sup>1-4</sup> 及び R<sup>1-5</sup> は、水素、1～20の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル、アラルキル、または芳香族単位、アルカリ金属またはアルカリ土類金属アニオン、または遷移金属錯体から独立して選択され；

X<sup>-</sup> はハライド、カルボキシレート、トシレート、スルホネート、ホスフェート、フタレート、フェノレート、またはアルコキシドから独立して選択され；そして

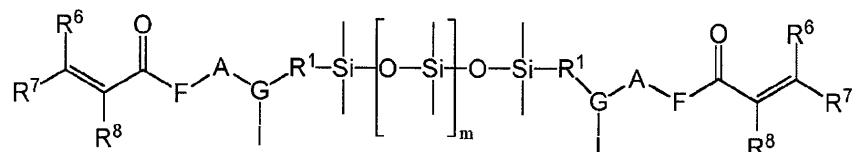
t は1～16から選ばれる整数であり；また

50

A は酸素原子であり、A はカルボニル基 C (O) C (R<sup>8</sup>) = C R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> に直接連結され；

- 不飽和化合物が (i i) 式：

【化 6 4】



10

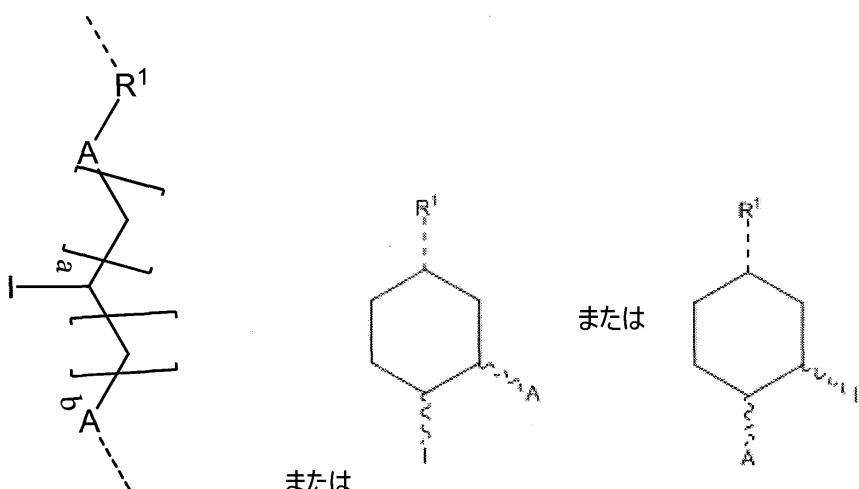
の構造を有し、式中：

m は 0 ~ 200 から選択される整数であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> は独立して直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアラルキルから選択され；

G は以下の構造から選択され：

【化 6 5】



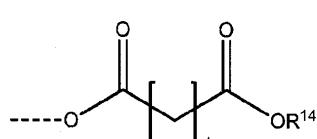
20

または

または

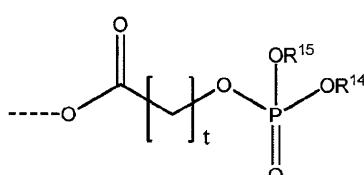
I は以下の構造から独立して選択され：

【化 6 6】



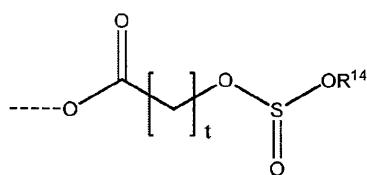
30

【化 6 7】



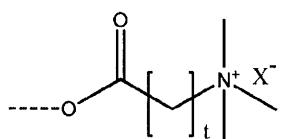
40

【化 6 8】



50

## 【化69】



R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup> は、水素；1~20の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル、アラルキル、または芳香族直鎖もしくは分岐鎖単位、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属アニオンまたは遷移金属錯体から独立して選択され；

10

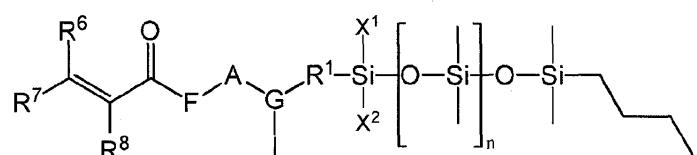
X<sup>-</sup> はハライド、カルボキシレート、トシレート、スルホネート、ホスフェート、フタレート、フェノレート、及びアルコキシドから独立して選択され；

t は1~16から選ばれる整数であり；

A は酸素原子であり、A はカルボニル基 C(=O)C(R<sup>8</sup>) = C R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> に直接連結され；

， - 不飽和化合物が式(iii)：

## 【化70】



20

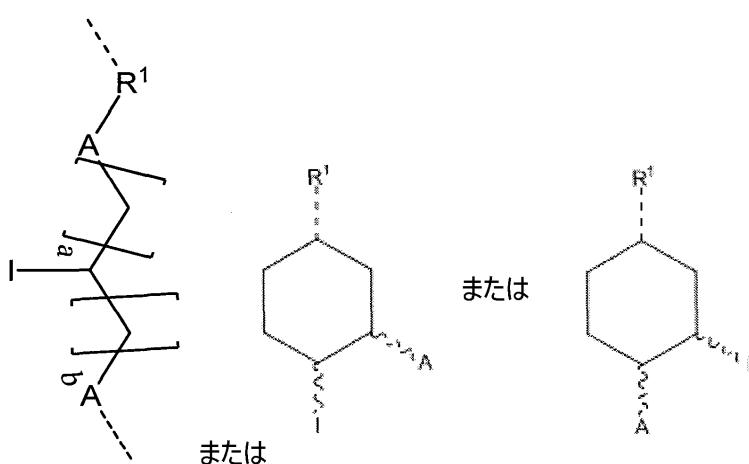
の構造を有し、式中：

n は0~200から選択される整数であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> は直鎖または分岐鎖アルキルまたはアラルキルから独立して選択され；

G は以下の構造から選択され：

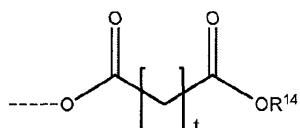
## 【化71】



30

I は以下の構造から独立して選択され：

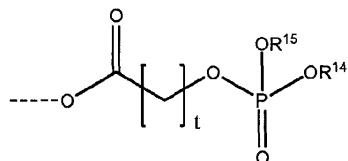
## 【化72】



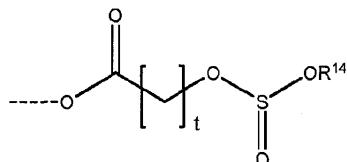
40

50

【化73】

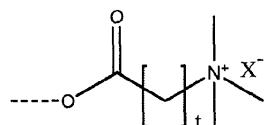


【化74】



10

【化75】



20

$R^{1-4}$  及び  $R^{1-5}$  は、水素；1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキル、アラルキル、または芳香族直鎖もしくは分岐鎖単位、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属アニオン及び／または遷移金属錯体から独立して選択され；

$X^-$  はハライド、カルボキシレート、トシレート、スルホネート、ホスフェート、フタレート、フェノレート、及びアルコキシドから独立して選択され；

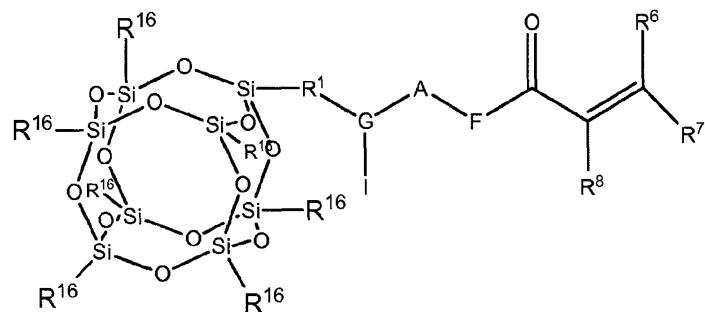
$t$  は1～16から選ばれる整数であり；そして

$A$  は酸素原子であり、 $A$  はカルボニル基  $C(O)C(R^8) = CR^6R^7$  に直接連結され；または

， - 不飽和化合物が (i v) 式：

【化76】

30



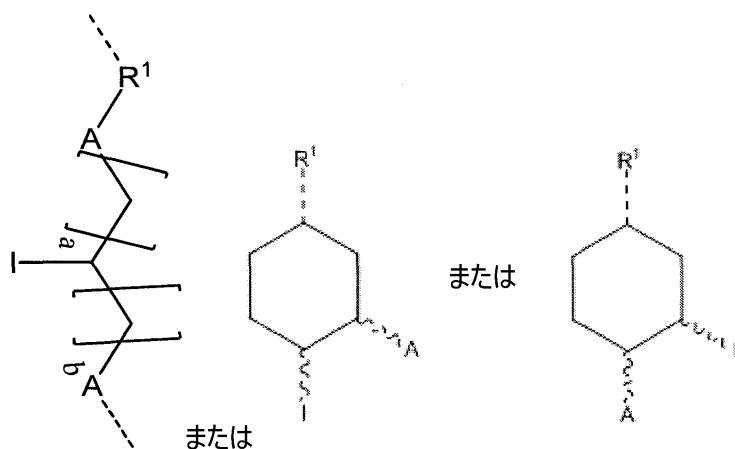
40

の構造を有し、式中：

$R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{1-6}$  は直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアラルキルから独立して選択され；

$G$  は以下の構造から独立して選択され：

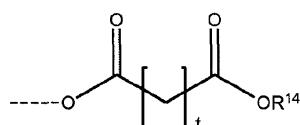
## 【化77】



10

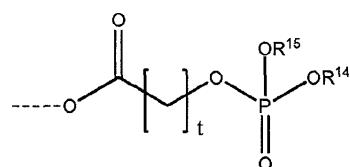
I は以下の構造から独立して選択され：

## 【化78】

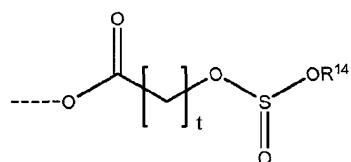


20

## 【化79】

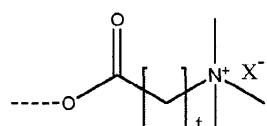


## 【化80】



30

## 【化81】



40

R<sup>1~4</sup> 及び R<sup>1~5</sup> は、水素；1~20 の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキル、アラルキル、または芳香族単位、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属アニオンまたは遷移金属錯体から独立して選択され；

X<sup>-</sup> はハライド、カルボキシレート、トシレート、スルホネート、ホスフェート、フタレート、フェノレート、またはアルコキシドから独立して選択され；

t は 1~16 から選ばれる整数であり；そして

A は酸素原子であり、A はカルボニル基 C(=O)C(R<sup>8</sup>) = C R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> に直接連結される、請求項 1 の組成物。

50

## 【請求項 6】

組成物は有機ケイ素化合物を含むコポリマーである、請求項 1 の組成物。

## 【請求項 7】

コポリマーが単官能性または多官能性のプレポリマーである、請求項 6 の組成物。

## 【請求項 8】

プレポリマーが、(1)有機ケイ素化合物、(2)連鎖移動剤、(3)1またはより多くの有機モノマー、及び(4)ラジカル開始剤の(メタ)アクリレート化反応生成物である、請求項 7 の組成物。

## 【請求項 9】

連鎖移動剤が、2-メルカプトエタノール、2-アミノエチルメルカプタン、アルカンチオール、チオグリコール酸及びエステル、ブロモトリクロロメタン、3-メルカプトブロピオン酸及びエステル、イソオクチル3-メルカプトブロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブロピオネート)、トリメチロールブロパントリス(3-メルカプトブロピオネート)、4,4'-チオビスベンゼンチオール、ヨードニトリル、その他から選択される、請求項 8 の組成物。 10

## 【請求項 10】

組成物がハイドロゲルである、請求項 1 の組成物。

## 【請求項 11】

フリーラジカル重合性有機モノマー、開始剤、及び任意選択的に架橋剤をさらに含む、請求項 10 の組成物。 20

## 【請求項 12】

フリーラジカル重合性有機モノマーが、ビニル系モノマー、アクリラайдモノマー、アクリル系モノマー、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される、請求項 11 の組成物。

## 【請求項 13】

ビニル系モノマーが、N-ビニル-ピロリドン、N-ビニル-カプロラクタム、N-ビニル-アセトアミド、N-ビニル-ホルムアミド、N-ビニル-イソプロピルアミド、ビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ビニルアルコール、ビニル含有シリコーン、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される、請求項 12 の組成物。 30

## 【請求項 14】

アクリル系モノマーが、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシエチル-アクリレート(HEA)、ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチルアンモニウム、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリレート化親水性または疎水性オルガノシリコーン、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される、請求項 10 の組成物。

## 【請求項 15】

親水性シリコーンマクロマーが、ハイドロゲル組成物の約5重量パーセントから約50重量パーセントの量で存在する、請求項 10 の組成物。 40

## 【請求項 16】

親水性シリコーンマクロマーのフリーラジカル重合性有機モノマーに対する比率が(i)1:100から100:1;(ii)1:50から50:1;(iii)1:10から10:1;または(iv)1:1である、請求項 15 の組成物。

## 【請求項 17】

エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ジグリシジルビスフェノールAジメタクリレート、ジメタクリレート末端ポリエチレングリコール、 50

反応性直鎖または側鎖ポリエーテル変性シリコーン、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される架橋剤を任意選択的に含み、および/または組成物が、2, 2', -アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)、2, 2', -アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2, 2', -アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、ベンゾイルパーオキシドのごとき過酸化物、ベンゾインメチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイルホスフィンオキシド、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(HMP P)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、D a r o c u r型、I r g a c u r型、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される熱または光開始剤を含む、請求項10の組成物。

## 【請求項18】

10

請求項10の組成物から形成されるハイドロゲルフィルムを含むコンタクトレンズ。

## 【請求項19】

繊維製品、紙類、皮革、パーソナルケア、ヘルスケア、ホームケア、コーティング、塗料、または種子処理用配合物におけるフィルム形成性添加剤である、請求項10のいずれかによる組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願への相互参照

20

本出願は、2013年12月10日に出願された「親水性シリコーン組成物」と題する米国特許出願第14/102,025号の優先権及び利益を主張するものであり、この米国特許出願の全開示の内容は、この参照によって本願にすべてを取り入れるものとする。

## 【0002】

本願の対象物は、シリコーンモノマー、マクロマー、ポリマー、及びそれらから生成されるハイドロゲルに関する。本願の対象物は、1つの側面において、フリーラジカル重合を行うことのできる水分散性の親水性シリコーンモノマー及びマクロマーを提供する。ここに記載されるモノマー、マクロマー、及びプレポリマーの親水性は、シロキサン単位に連結されているイオン性または非イオン性の基、或いは両者に由来する。本願の対象物はまた、コンタクトレンズなどのバイオメディカル製品を製造するのに適した、ハイドロゲル組成物及びフィルムに関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0003】

長期間にわたって連続装用するためのコンタクトレンズは、ポリジメチルシロキサンから調製されるシリコーンゴムから作成されている。シリコーンゴム製のコンタクトレンズは非常に撥水性であり、また熱伝導性や熱拡散性といった熱的特性が角膜と大きく異なるため、酸素透過性を有するにも関わらず、異物感、特に灼熱感をもたらす。シリコーンゴムから作成されたコンタクトレンズは、着用に心地よさがない。またシリコーンゴムは柔軟で弾性的であるため、切断、研削、及び研磨といった機械的処理を正確に行なうことが困難である。シリコーンゴム製のレンズの表面を親水性にしようとする多くの試みが行われてきているが、完全に満足できるコンタクトレンズは開発されていない。含水率の高いコンタクトレンズは通常、ポリ-N-ビニルビロリドンポリマーで作成されている。高含水率のコンタクトレンズは約60重量%から約80重量%の水分を含んでいるため、それらは(a)含水率の低いコンタクトレンズよりも材料品質が弱く、(b)涙に含まれており使用中にレンズに浸透して蓄積される無機化合物及び有機化合物によって容易に汚染され、そして(c)使用中に水分が蒸発することによってレンズの輪郭維持が良くなく、そのため屈折力が簡単に変化してしまう、といった不具合を有している。

40

## 【0004】

反応性シリコーンハイドロゲル配合物は、それらの比較的高い酸素透過性、柔軟性、快適性、及び角膜に対する低減された合併症のゆえに、長期装用ソフトコンタクトレンズを

50

作成するために使用されている。在來のハイドロゲル材料（例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、HEMA）は、それ自体では酸素透過性に乏しく、吸収した水の分子を通じて酸素を目に運搬している。水はDk値とも呼ばれる酸素透過性が低いが、これはバーラー（Barrett）で表してよく、ここにおいて  $1 \text{ Barrett} = 10^{-11} \text{ (cm}^3 \text{ O}_2 \text{) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$  であり、ここで「 $\text{cm}^3 \text{ O}_2$ 」は標準温度及び圧力における酸素量であり、「 $\text{cm}$ 」は材料の厚みを表し、そして「 $\text{cm}^{-2}$ 」はその材料の表面積の逆数である。水のDk値は80Barrettである。大気に長期間曝露されると、これらのレンズは徐々に脱水され、角膜に運搬される酸素の量は減少する。結果として目の炎症、充血、及び他の角膜合併症が生じうことになり、従ってレンズの使用は、短期間の装用に制限されてしまう。しかし、潜在的な解決策として、反応性シリコーンモノマーを在來のモノマーにブレンドすることは、相溶性の問題によって妨げられてきた。  
10

#### 【0005】

この問題に対して考えられる解決策は、モノマー上に親水性単位を取り入れて、シリコーンモノマーを本質的に親水性のものとすることである。親水性シリコーンモノマーを提供するための1つの手法は、オルガノ変性シリコーンモノマーを有機モノマーと、架橋剤の存在下に重合することである。親水性をもたらすための従来の試みの例には、米国特許第4,260,725号、第5,352,714号、第5,998,498号、第6,867,245号、第6,013,711号、第6,207,782号、第7,601,766号、第7,557,231号、第7,732,546号、第7,781,558号、第7,825,273号に記載のものが含まれ、これらの各々はこの参照によって本願に取り入れるものとする。この手法は、粘度が無秩序に増大することに起因して、大量の未反応モノマーをもたらすことにつながるが、これは浸出可能なモノマーを水-イソプロパノール溶媒混合物によってマトリクスから抽出することを必要とし、処理コストの増大をもたらす。また、これらの方針によって作成されたシリコーンハイドロゲル配合物は依然として、顕著な濡れ性を示すものではない。  
20

#### 【0006】

メタクリロキシプロピルトリス-（トリメチルシロキシ）シランモノマーは、シリコーン含有ハイドロゲルの調製のために用いられてきている。（メタ）アクリロキシプロピルトリス-（トリメチルシロキシ）シランは疎水性であり、ポリウレタン-シリコーンポリマーの調製に使用されている。こうしたポリウレタン-シリコーンポリマーは、疎水性シリコーンのブロックを含有している。これらのポリマーから作成されるコンタクトレンズは、ポリマー内の疎水性領域のゆえに、目に不快感を生じうるであろう。  
30

#### 【0007】

シリコーンハイドロゲルは典型的には、アクリレートまたはメタクリレート官能化シリコーンモノマーから作成され、これらのモノマーは親水性有機モノマー、例えばヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）、N-ビニルビロリドン（NVP）、及びメチルメタクリル酸（MA）やN,N-ジメチルアクリルアミド（DMA）のような他のモノマーと、架橋剤及びフリーラジカル開始剤または光開始剤の存在下に重合される。架橋剤は一般に、その分子の異なる部位に2またはより多くの反応性官能基を有する。典型的には、これらの部位は重合可能なエチレン性不飽和基を含んでいる。シリコーンハイドロゲルを形成するための重合中に、これらは2つの異なるポリマー鎖と共有結合を形成し、安定な3次元網目構造を形成して、ポリマーの強度を向上させる。コンタクトレンズにおいて従来から用いられている架橋剤には、エチレングリコールジメタクリレート及びトリメチロールプロパントリメタクリレートがある。他の有用な架橋剤には、ジエチレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ジグリシジルビスフェノールAジメタクリレート、及びジメタクリレート-末端ポリエチレングリコール、及び反応性直鎖ポリエーテル変性シリコーンなどがある。これらのシリコーンハイドロゲルの酸素透過度は、アクリレートまたはメタクリレート官能化シリコーンモノマーの化学構造、及び架橋ポリマーの調製に用いられる反応性炭素-炭素二重結合を含む他のモノマーの選択によ  
40

って影響される。

【 0 0 0 8 】

シリコーンハイドロゲルコンタクトレンズ材料は典型的には、疎水性の単官能性シリコーンモノマーまたは多官能性親水性シリコーンモノマーのいずれかを用いて作成され、続いて二次的な表面処理が行われる。コンタクトレンズ産業においては多くの場合、単官能性シリコーンモノマーの方が多官能性シリコーンモノマーよりも使用されるが、これは後者の場合、そのモノマーから作成されるレンズに剛性の増大をもたらすからである。公知の単官能性シリコーンモノマーは、しかしながら、欠点を有しうる。例えば、単官能性シロキサン・ポリエーテル(メタ)アクリレートは空気酸化を受けやすい。単官能性(メタ)アクリロキシ官能性シロキサンであって、6員環上で(メタ)アクリロキシ基がシロキサン基に対して1,4-置換を含むもの、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-4-[2-ビス-(トリメチルシロキシ)メチルシラニル-エチル]-シクロヘキシリエステルなどは、高度に規則的なコポリマーを形成し、それがシリコーンハイドロゲルを介しての酸素の透過性を阻止しうる。6員環上の(メタ)アクリロキシ基からシロキサン基への1,3-置換、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-5-[2-ビス-(トリメチルシロキシ)メチルシラニル-エチル]-シクロヘキシリエスチルなどは、より規則的でないコポリマーを形成するが、しかし(メタ)アクリロキシ基の小さな極性は、シリコーンハイドロゲルの親水特性に影響しうる。

〔 0 0 0 9 〕

先に挙げた特許に記載されたシリコーン系材料を含めて、ソフトコンタクトレンズについての最先端技術は依然として、配合の相溶性、最適とは言えない表面濡れ性、脂質沈着、ポリマー調製に際しての相溶化剤、内部湿润剤、または「プラズマ酸化」表面処理のような後加工処理の必要性のような、大きく不十分な点を有している。これらの手法は酸素透過性を減少させうるか、または製造プロセス中のコストを増加させる、相溶化剤の使用を必要とする。有利な濡れ性と酸素透過性を備え、現在の技術水準の材料を含有する在来のシリコーンの欠点やそれに必要とされる高価な表面処理なしに、コンタクトレンズを作成するのに使用可能な親水性シリコーンモノマーに対するニーズが残っている。

[ 0 0 1 0 ]

従って、本質的に有利な濡れ性、空気酸化に対する安定性、高い酸素透過性、及び相溶化剤の必要性なしにポリマーを作成するための、他の反応性モノマーに対する高い溶解性を備えた、親水性シリコーンモノマーに対するニーズが存在している。

## 【発明の概要】

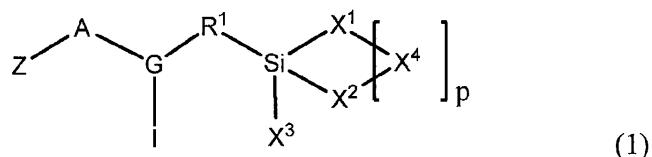
[ 0 0 1 1 ]

本願の対象物である重合性有機ケイ素化合物は、-不飽和エステルまたはアミド基、及びイオン性基が、ヒドロキシシクロアルキレン含有基を介してケイ素原子に対して連結されており、高価な表面処理、相溶化剤の使用に伴う処理コスト、或いは現在の技術におけるより親水性の少ないシリコーンを含有しているモノマーに対する必要性なしに、改善された濡れ性、酸化不安定性、及び酸素透過性をもって、コンタクトレンズの作成に使用可能である。

[ 0 0 1 2 ]

1つの側面において、本発明は式(1)の構造を有する、-不飽和有機ケイ素化合物を含む組成物を提供する：

### 【化 1 】

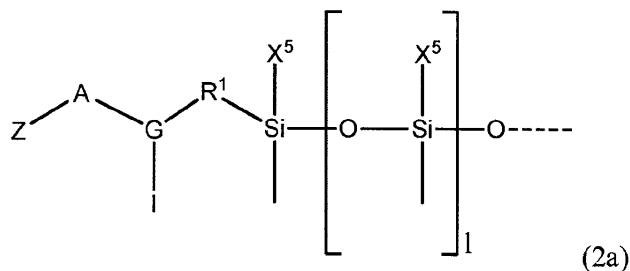


式中：

$X^1$  は 1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、トリメトキシシリル、トリメチルシリルオキシ、-O[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-]<sub>n</sub> ここで  $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>CH<sub>2</sub>- ここで  $o$  は 0 ~ 3 の整数、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-、または(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>- ここで  $p$  は 0 ~ 200 から選ばれる整数、から独立して選択され；

$X^2$  は 1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、トリメトキシシリル、トリメチルシリルオキシ、-O[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-]<sub>n</sub> ここで  $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>CH<sub>2</sub>- ここで  $o$  は 0 ~ 3 の整数、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-、または(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>- ここで  $p$  は 0 ~ 200 から選ばれる整数、または-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>m</sub>G<sup>1</sup>、ここで G<sup>1</sup> は (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-、或いは一般式 (2a) または (2b) の反応性または非反応性シリコーン基から独立して選択され：

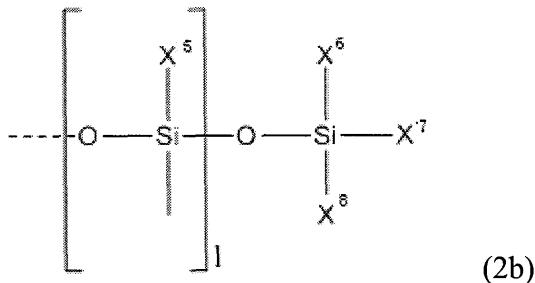
【化 2】



10

20

【化 3】



30

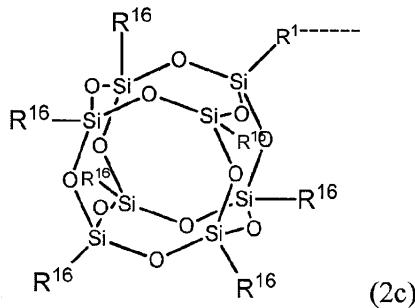
式中 1 は 0 ~ 200 から選択される整数；及び  $X^2$  が式 (2a) または (2b) のとき式 (1) の  $p$  は 0 であり；

$X^3$  及び  $X^5$  はメチル、ブチル、トリメチルシリル、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O- または -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> から独立して選択され、但し、(i)  $X^1$  または  $X^6$  が -O[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-]<sub>n</sub> のとき、 $X^3$  または  $X^5$  の一方は -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> であり、 $X^1$  が  $X^3$  と化学結合を形成し、及び / または  $X^5$  が  $X^6$  と化学結合を形成して、対応する 2 倍の -X<sup>1</sup>-X<sup>3</sup>- 基または  $X^5$ -X<sup>6</sup>- 基を形成し、これがケイ素原子と結合して環状ポリシリコン環を形成し、そして (ii)  $X^3$  及び / または  $X^5$  が -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のとき、 $X^1$  及び / または  $X^6$  は -O[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-]<sub>n</sub> であり、対応する  $X^1$  は  $X^3$  と化学結合を形成し、及び / または  $X^5$  が  $X^6$  と化学結合を形成して 2 倍の -X<sup>1</sup>-X<sup>3</sup>- 基または  $X^5$ -X<sup>6</sup>- 基を形成し、これがケイ素原子に結合して環状ポリシリコン環を形成し；或いは

$X^1$ 、 $X^2$ 、及び  $X^3$  は任意選択的に各々 -O[Si(R<sup>1</sup>~<sup>6</sup>)O-]<sub>n</sub> であり、相互接続されて式 (2c) に示すポリシリコン環を形成し

40

## 【化4】



10

式中  $R^{1 \sim 6}$  は直鎖または分岐鎖アルキルまたはアラルキル基から独立して選択され；  
 $X^4$  はジメチルシリコシ、 $-O[Si(CH_3)_2O-]$ 、または $-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO-$ 部分から独立して選択される任意選択的な接続基であり；  
 $p$  は 0 ~ 5 から選ばれる整数であり；  
 $X^6$ 、 $X^7$ 、及び $X^8$  は 1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルコキシ、トリメチルシリルオキシ、または $-O[Si(CH_3)_2O-]_n$ 、ここで  $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、から独立して選択され、ここで  $X^6$  及び  $X^7$ 、 $X^7$  及び  $X^8$ 、または  $X^6$  及び  $X^8$  は環を形成してよく；

$R^1$  は化学結合または 1 から 16 の炭素原子を含むアルキレン基から選択され、任意選択的に酸素、硫黄及び / または窒素のヘテロ原子を含み；

20

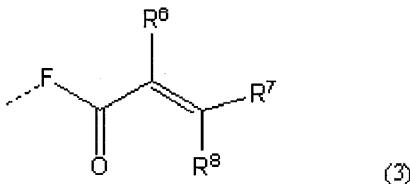
$G$  はシロキサン部分と反応性部分の間の架橋単位であって、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基または環式炭素基から独立して選択され、 $G$  単位は任意選択的に 1 またはより多くのヘテロ原子を含み；

$A$  はヘテロ原子であり；

$I$  は 0 ~ 100 の炭素原子を有する親水性部分であってヘテロ原子を含んでよく；

$Z$  は式 (3) の重合性基であり：

## 【化5】



30

式中  $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は水素または 1 ~ 5 の炭素原子を有する 1 値の炭化水素基から独立して選択され；及び

$F$  は 1 から約 16 の炭素の脂肪族、脂環式、または芳香族炭化水素基から選択され、任意選択的にヘテロ原子を含有する、任意選択的な連結基であり、但し  $F$  が用いられないとき、 $A$  は式 (3) のカルボニル基に直接連結される。

40

## 【0013】

1 つの側面において、この組成物は有機ケイ素化合物を含有するコポリマーである。

## 【0014】

1 つの側面において、この組成物はハイドロゲルである。さらに別の側面において、本発明は、有機ケイ素化合物を含有するハイドロゲルから形成される物品を提供する。1 つの実施形態において、物品はコンタクトレンズである。

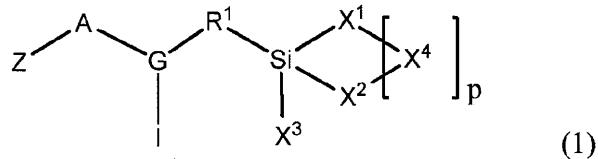
## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本願の対象物は、本発明は式 (1) の構造を有する  $\alpha,\beta$ -不飽和有機ケイ素化合物を含む組成物を提供する：

50

## 【化6】

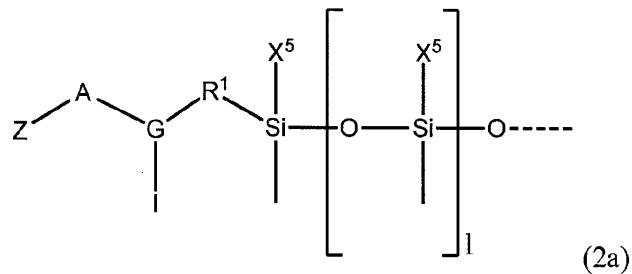


式中：

$X^1$  は 1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、トリメトキシシリル、トリメチルシリルオキシ、 $-O[Si(CH_3)_2O]$  ここで  $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、 $(CH_3)_3Si(CH_2)_oCH_2$  ここで  $o$  は 0 ~ 3 の整数、 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2O$  、または  $(CH_3)_3Si(CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_p$  ここで  $p$  は 0 ~ 200 から選ばれる整数、から独立して選択され；

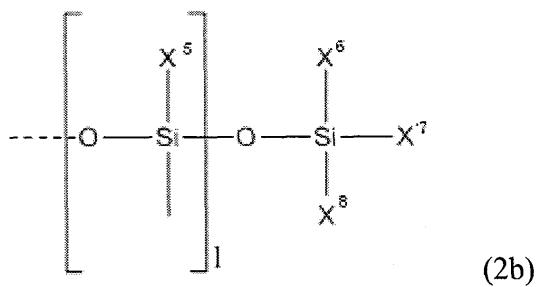
$X^2$  は 1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、トリメトキシシリル、トリメチルシリルオキシ、 $-O[Si(CH_3)_2O]$  ここで  $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、 $(CH_3)_3Si(CH_2)_oCH_2$  ここで  $o$  は 0 ~ 3 の整数、 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2O$  、または  $(CH_3)_3Si(CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_p$  ここで  $p$  は 0 ~ 200 から選ばれる整数、または  $-[OSi(CH_3)_2]_mG^1$  、ここで  $G^1$  は  $(CH_3)_3SiO$  、或いは一般式 (2a) または (2b) の反応性または非反応性シリコーン基から独立して選択され：

## 【化7】



30

## 【化8】



40

式中  $l$  は 0 ~ 200 から選択される整数；及び  $X^2$  が式 (2a) または (2b) のとき式 (1) の  $p$  は 0 であり；

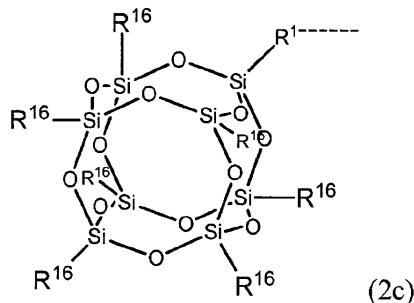
$X^3$  及び  $X^5$  はメチル、ブチル、トリメチルシリキシ、 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2$  、 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2O$  及び  $-OSi(CH_3)_2$  から独立して選択され、但し、(i)  $X^1$  または  $X^6$  が  $-O[Si(CH_3)_2O]$  のとき、 $X^3$  及び  $X^5$  はそれぞれ  $-OSi(CH_3)_2$  であり、 $X^1$  が  $X^3$  と化学結合を形成し、及び  $X^5$  が  $X^6$  と化学結合を形成して、対応する 2 倍の  $-X^1-X^3-$  基または  $X^5-X^6-$  基を形成し、これがケイ素原子と結合して環状ポリシリコン環を形成し、そして (ii)  $X^3$  及び / または  $X^5$  が  $-OSi(CH_3)_2$  のとき、 $X^1$  及び / または  $X^6$

50

は  $-O[Si(CH_3)_2O-]^n$  であり、  $X^1$  は  $X^3$  と化学結合を形成し、及び / または  $X^5$  が  $X^6$  と化学結合を形成して 2 値の  $-X^1-X^3-$  基または  $X^5-X^6-$  基を形成し、これがケイ素原子に結合して環状ポリシロキサン環を形成し；

$X^1$ 、 $X^2$ 、及び  $X^3$  は任意選択的に各々  $-O[Si(R^{16})_2O-]^n$  であることができ、相互接続されて式 (2c) に示すポリシリセスキオキサン環を形成し、 $R^{16}$  は直鎖または分岐鎖アルキルまたはアラルキル基から独立して選択され；

【化 9】



10

式中

$X^6$ 、 $X^7$ 、及び  $X^8$  は 1 ~ 16 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルコキシ、トリメチルシリルオキシ、または  $-O[Si(CH_3)_2O-]^n$ 、ここで  $n$  は 1 から 9 から選ばれる整数、から独立して選択され、ここで  $X^6$  及び  $X^7$ 、 $X^7$  及び  $X^8$ 、または  $X^6$  及び  $X^8$  は環を形成してよく；

$X^4$  はジメチルシロキシ、 $-O[Si(CH_3)_2O-]$ 、または  $-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO-$  部分から独立して選択される任意選択的な接続基であり；  
 $p$  は 0 ~ 5 から選ばれる整数であり；

$R^1$  は一般に化学結合または 1 から 16 の炭素原子を含むアルキレン基であり、任意選択的に酸素、硫黄及び / または窒素のヘテロ原子であり；

$G$  はシロキサン部分と反応性部分の間の架橋単位であって、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基または環式炭素基から独立して選択され、任意選択的にヘテロ原子を含み；

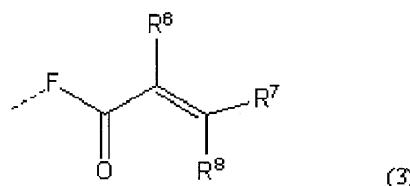
$A$  はヘテロ原子であり、1 つの実施形態において酸素または硫黄から選択され；

$I$  は 0 ~ 100 の炭素原子を有する親水性部分であってヘテロ原子を含んでよく；

$Z$  は式 (3) を有する重合性基であり：

20

【化 10】



30

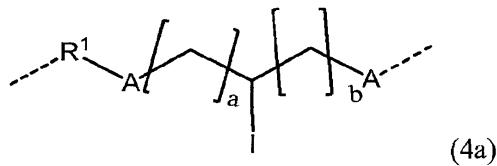
式中  $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は水素または 1 ~ 5 の炭素原子を有する 1 値の炭化水素基から独立して選択され；及び

$F$  は 1 から約 16 の炭素の脂肪族、脂環式、または芳香族炭化水素基から選択され、任意選択的にヘテロ原子を含有する連結基である。 $G$  はそれに結合された  $I$  基を有する、置換された環式炭素単位である。

1 つの実施形態において、 $G$  単位は  $A$  単位と  $R^1$  単位を連結する。1 つの実施形態において、 $G$  は一般式 (4a) を有する分岐鎖アルキル部分であり、

40

## 【化11】

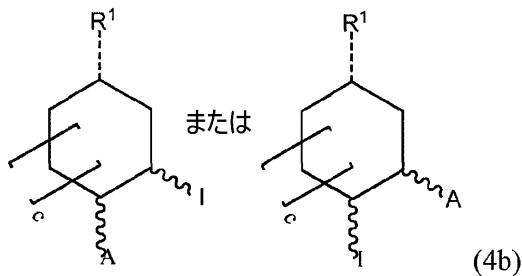


式中 a は 0 ~ 16 であり b は 1 である。

## 【0016】

1 つの実施形態において、G は一般式 (4b) を有し 5 から 10 の炭素原子を含む飽和環式炭素ユニットを含み、式中 c = 0 ~ 5 である。 10

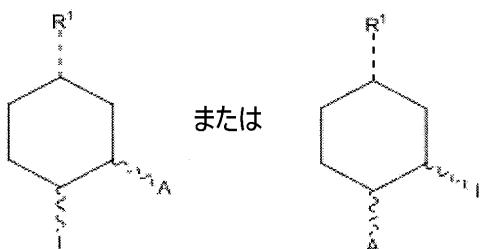
## 【化12】



20

1 つの実施形態において、G はシクロヘキシレン基である。A 基及び R 基は G 基に対して、A 基と R 基が相互にパラまたはメタに配置されるようにして結合可能である。1 つの実施形態において、G 単位はシクロヘキシレン基であり、化合物中で以下のように配置される：

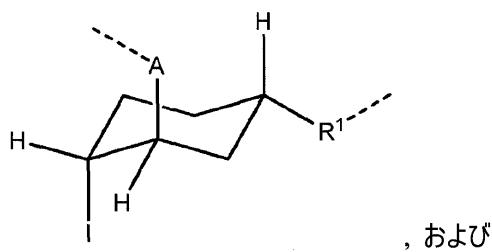
## 【化13】



30

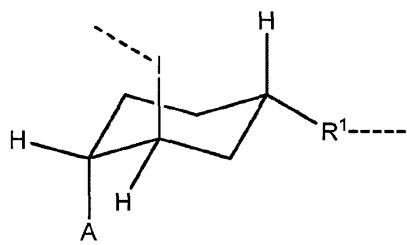
1 つの実施形態において、G は以下の位置異性体の 1 つまたは組み合わせから選択されたシクロヘキシレンである：

## 【化14】



40

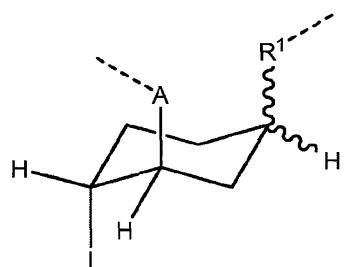
【化15】



【0017】

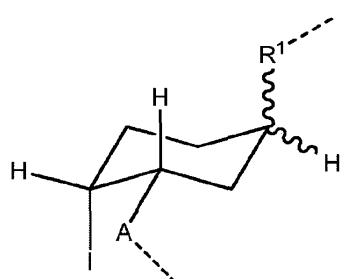
1つの実施形態において、Gは以下の配座異性体の1またはより多くから選択される： 10

【化16】



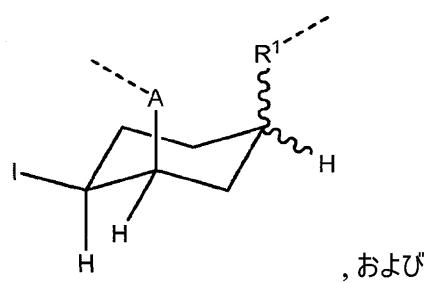
20

【化17】



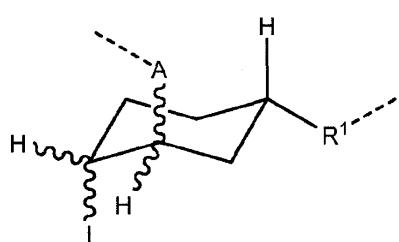
30

【化18】



40

【化19】

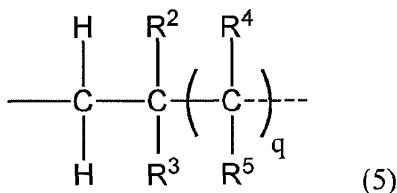


【0018】

R<sup>1</sup>は化学結合または1から16の炭素原子及び任意選択的に酸素、硫黄、または窒素 50

から選ばれるヘテロ原子を含むアルキレン基である。1つの実施形態において、 $R^1$  は一般式：

【化 2 0 】



を有する2価の基であり、式中  $R^3$ 、 $R^4$ 、及び  $R^5$  は、水素、1から10の炭素原子を有し任意選択でヘテロ原子を含有する直鎖、分岐鎖、または環状の炭化水素基から独立して選択され、 $R^2$  は1から5の炭素原子を有する炭化水素基であり；そして  $q$  は0から10より選択される整数である。

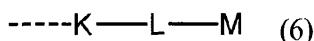
【 0 0 1 9 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び／または $R^5$ の代表的且つ非限定的な例には、水素（ $R^3$ 、 $R^4$ 、及び／または $R^5$ について）、メチル、エチル、2-メチルエチル、プロピル、2-メチルプロピル、カルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、またはこれらの2またはより多くの組み合せが含まれる。

【 0 0 2 0 】

I は 0 ~ 100 の炭素原子を有する親水性部分であり、ヘテロ原子を含んでいてよい。1 つの実施形態において、I は一般式：

【化 2 1】



の親水性部分であり、式中 K は 2 値のヘテロ原子、そして 1 つの実施形態において酸素原子であり、

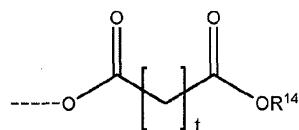
L は任意選択的な 2 個の炭化水素基であって 0 ~ 50 の炭素原子を有する置換または非置換の、直鎖または分岐鎖の、脂肪族または芳香族炭化水素を含み、任意選択的にヘテロ原子を含んでいてよく、そして実施形態において、アルコール、エーテル、エステル、アミド、アミン、ウレア、ウレタン、シアノ、カーボネート、カーバメート、チオール、チオエーテル、チオールエステル、またはこれらの 2 またはより多くの組み合わせから独立して選択される官能性を含むことができ、そして

Mは-COOR、-NR<sub>2</sub>、-PO(OR)<sub>2</sub>、-OPO(OR)<sub>2</sub>、-OSO<sub>3</sub>H、-OHから独立して選択されるイオン性基であり、ここでRは水素または1から10の炭素原子を有する炭化水素から選択される。Lが炭素原子を含有しない基であるとき、M基は-NR<sub>2</sub>、-OPO(OR)<sub>2</sub>、-OSO<sub>3</sub>H、または-OH基を含有することができない。

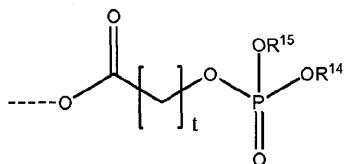
【 0 0 2 1 】

1つの実施形態において、Iは以下の構造：

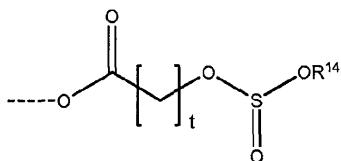
## 【化 2 2】



【化23】

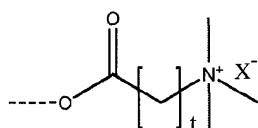


【化24】



10

【化25】



20

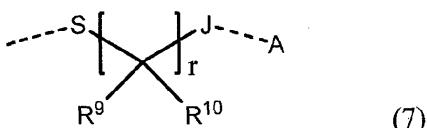
から独立して選択され、式中  $R^{1\sim 4}$  及び  $R^{1\sim 5}$  は、水素、1~20の炭素原子を有するアルキル、アラルキル、または芳香族直鎖もしくは分岐鎖単位、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属アニオンまたは遷移金属錯体から独立して選択され； $X^-$  はハライド、カルボキシレート、トシレート、スルホネート、ホスフェート、フタレート、フェノレート、アルコキシドなどから独立して選択され、そして  $t$  は1~16から選ばれる整数であり；

【0022】

$F$  は、1~16の炭素原子を有し任意選択的にヘテロ原子を含有する、脂肪族、脂環式、または芳香族炭化水素基から選択される連結基である。任意選択的に、 $F$  は結合であり、そのとき  $A$  基は式(3)のカルボニル基に対して直接に連結される。1つの実施形態において、 $F$  は一般式：

30

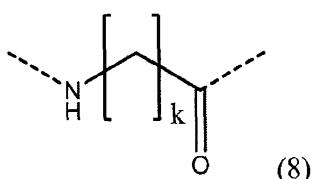
【化26】



を有し、式中  $r$  は0から約15から選ばれる整数； $S$  は  $O$ 、 $CH_2$ 、 $NR^{1\sim 1}$ 、または硫黄から独立して選択される2価のヘテロ原子； $J$  は官能基  $-C(O)-$ 、 $-NR^{1\sim 2}C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-OS(O)-$ 、または  $-P(O)OR^{1\sim 3}$  から独立して選択され； $R^9$  及び  $R^{10}$  は1から5の炭素原子を有する炭化水素基から独立して選択され； $R^{1\sim 1}$ 、 $R^{1\sim 2}$  及び  $R^{1\sim 3}$  は、水素または1~5の炭素原子を有する1価の炭化水素基から独立して選択される。1つの実施形態において、 $F$  は以下の一般構造式：

40

【化27】



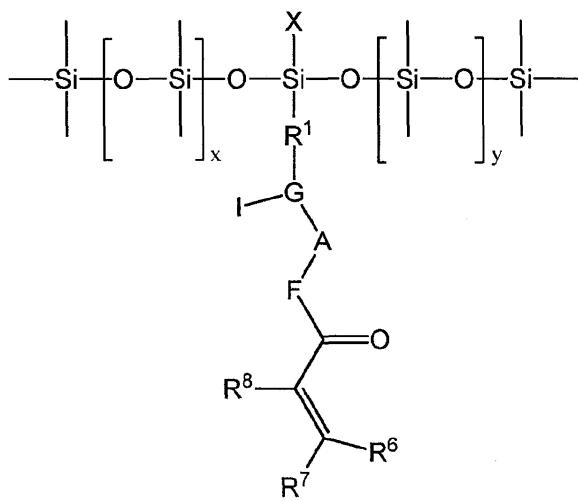
50

を有し、式中  $k$  は 0 ~ 5 である。

【0023】

1つの実施形態において、シリコーンモノマーは式：

【化28】

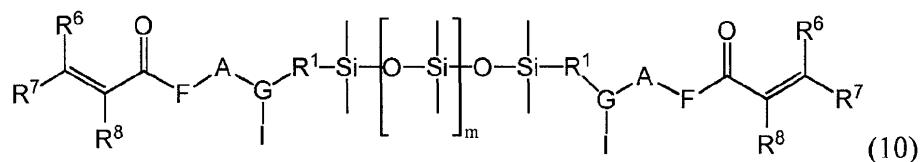


を有し、式中  $x$  及び  $y$  は 0 ~ 100 から選ばれる整数であり、 $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、  
A、F、G、Iは本願に記述した通りでありうる。 $X$ は1 ~ 16の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルコキシ、トリメトキシシリル、トリメチルシリルオキシ、 $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_qO$  - ここで  $q$  は 0 ~ 100 から選ばれる整数であるもの、から独立して選択される。1つの実施形態において、 $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  は、限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどを含む、直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアラルキルから独立して選択される。

【0024】

1つの実施形態において、シリコーンモノマーは式：

【化29】

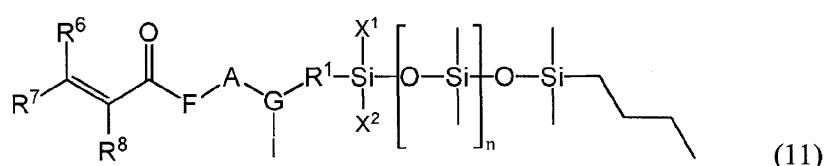


を有し、式中  $m$  は 0 ~ 200 から選択される整数であり、 $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、A、  
F、G、及びIは本願に記述した通りである。1つの実施形態において、 $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  は、限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどを含む、直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアラルキルから独立して選択される。

【0025】

1つの実施形態において、モノマー構造は以下の式によって例示され：

【化30】



式中  $n$  は 0 ~ 200 から選択される整数であり、 $R^1$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、F、A、G、

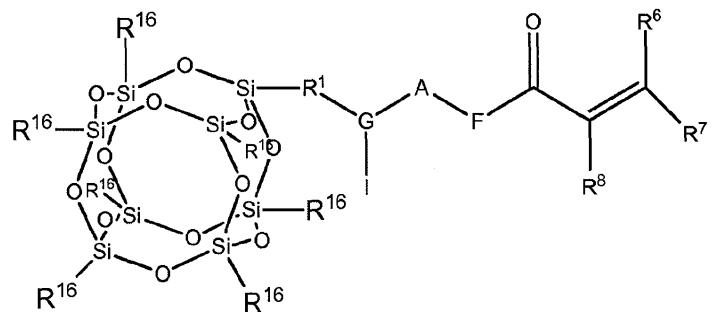
50

及び I は本願に記述した通りである。1つの実施形態において、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどを含む、直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアラルキルから独立して選択される。

## 【0026】

さらに別の実施形態において、モノマー構造は以下の式によって例示され：

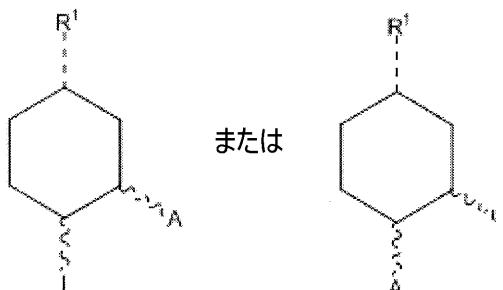
## 【化31】



(12)

R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、F、A、G、及び I は本願に記述した通りである。1つの実施形態において、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどを含む、直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアラルキルから独立して選択される。R<sup>1</sup>~<sup>6</sup>は直鎖または分岐鎖で1から40の炭素原子を有し、任意選択的にヘテロ原子及びヒドロキシ基を含む1価の炭化水素基である。G は以下の構造を有する：

## 【化32】

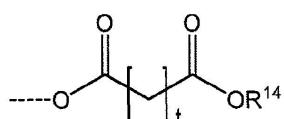


20

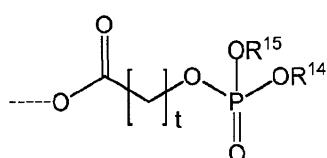
30

I は独立して：

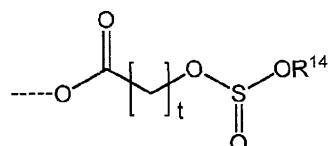
## 【化33】



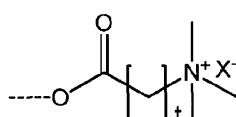
## 【化34】



## 【化35】



## 【化36】



10

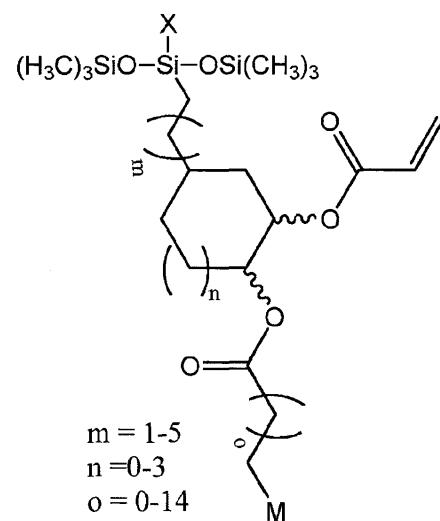
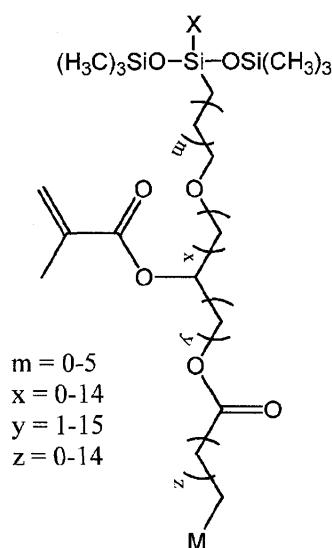
から選択され、式中  $R^{1-4}$  及び  $R^{1-5}$  は、水素、1～20の炭素原子を有するアルキル、アラルキル、または芳香族直鎖もしくは分岐鎖単位、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属アニオンまたは遷移金属錯体から独立して選択され； $X^-$  はハライド、カルボキシレート、トシレート、スルホネート、ホスフェート、フタレート、フェノレート、アルコキシドなどから独立して選択され、そして  $t$  は1～16から選ばれる整数である。1つの実施形態において、Fは結合であり、Aはカルボニル基に直接連結される。

## 【0027】

適切な $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和有機ケイ素化合物の例に含まれるものは、限定するものではないが、

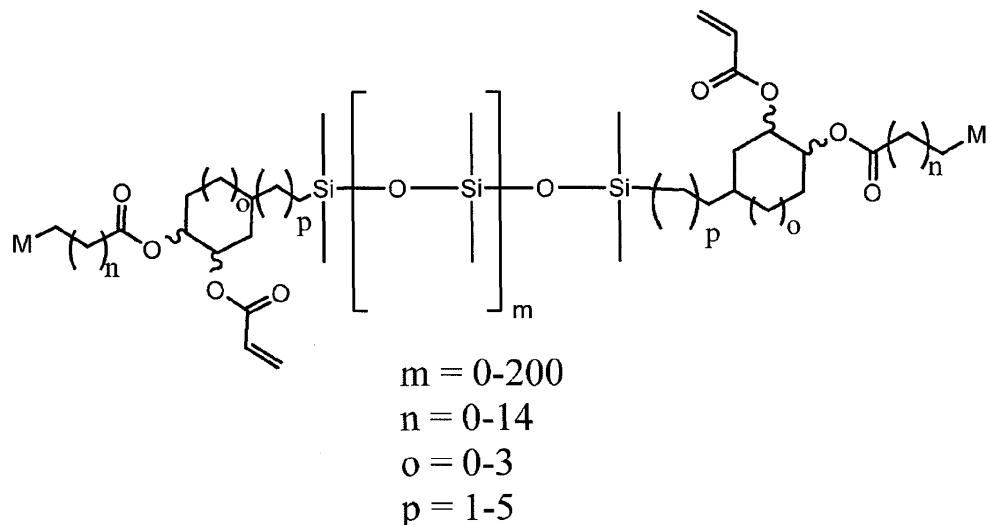
20

## 【化37】

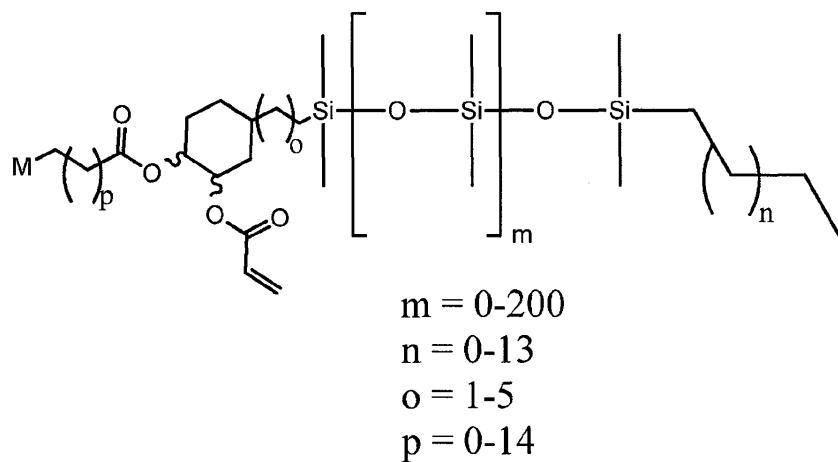


30

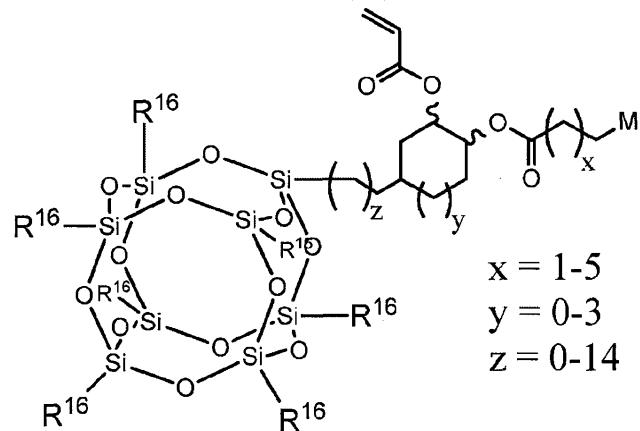
【化 3 8】



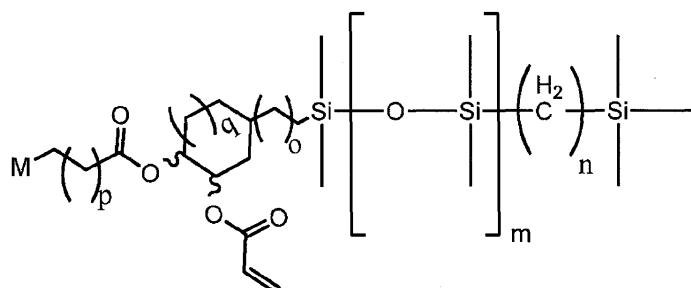
【化 3 9】



【化 4 0 】



## 【化41】

 $m = 0-200$ 

10

 $n = 1-4$  $o = 1-5$  $p = 0-14$  $q = 0-5$ 

式中、 $M - COOR$ 、 $-NR_2$ 、 $-PO(OR)_2$ 、 $-OPO(OR)_2$ 、 $-OSO_3H$ 、及び $-OH$ から独立して選ばれるイオン性基であり、 $R$ は水素または1から10の炭素原子を有する炭化水素基から選択され； $R^{1-6}$ は直鎖または分岐鎖の1価の炭化水素基であって任意選択的に1またはより多くのヘテロ原子を含み； $X$ は1～16の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルコキシ、トリメトキシシリル、トリメチルシリルオキシ、または $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_qO^-$ であって $q$ が0～100から選ばれる整数であるもの、から独立して選択される。

20

## 【0028】

本願の対象物はまたハイドロゲル組成物を提供するものであり、本願の対象物である、 $-$ 不飽和有機ケイ素化合物を含む組成物はハイドロゲルを形成してよい。1つの実施形態において、ハイドロゲルはさらに、フリーラジカル重合性有機モノマー、開始剤、及び任意選択的に架橋剤を含んでよい。1つの実施形態において、ハイドロゲル組成物はさらに、ハイドロゲル組成物の約5重量パーセントから約50重量パーセントの量で存在する、親水性シリコーンマクロマーを含んでよい。別の実施形態においては、親水性シリコーンマクロマーのフリーラジカル重合性有機モノマーに対する比率は、約1：100から約100：1、約1：50から約50：1、約1：10から約10：1、または約1：1である。

30

## 【0029】

式(1)の $-$ 不飽和有機ケイ素化合物から得られるシリコーンハイドロゲルフィルムは、ケイ素含有基に相対して、シクロヘキシル連結基上で $-$ 不飽和カルボニルオキシまたは $-$ 不飽和カルボニルチオレートで置換を行うことに基づいて、高い酸素透過性を示す。いかなる理論にも縛られるものではないが、シクロヘキシル基のトランス-1,3置換は、本願の対象物であるモノマーを含んでいるポリマーに対して、より多くのランダムさ(エントロピー)を導入し、それによって大きな自由容積(空隙率)と、良好な酸素透過性とをもたらすものと考えられる。本願の対象物の化合物のイオン性官能基は、親水性モノマーと共に、シリコーンハイドロゲルフィルムが十分な量の水分と、ケイ素含有ユニットの十分に小さな領域とを有することができるようになり、目がシリコーン含有量の高い領域と直接に接触する結果として生じ、それによってレンズの使用を短期間の装用に制限してしまう、目の炎症、充血、及び他の角膜合併症を生ずることのないフィルムが提供される。

40

## 【0030】

式(1)を有する本願の対象物の $-$ 不飽和有機ケイ素化合物は、水分の吸収後の引き裂きに対して望ましい物理的強度及び抵抗を有する、硬化エラストマーを得るために使用できる。バイオメディカルデバイス、特にコンタクトレンズにおける、式(1)の

50

， - 不飽和有機ケイ素化合物の使用については、以下の段落においてさらに記載する。

【0031】

本願の対象物はまた、式(1)の， - 不飽和有機ケイ素化合物と、少なくとも1つの在来の有機モノマー(コモノマーとも呼ぶ)とを含む、シリコーンハイドロゲル組成物を提供する。この新規なコポリマーは、アルキル2-アルケノエート、シクロアルキル2-アルケノエート、ビニル含有アリール化合物、ビニル含有アラルキル化合物、及び比較的少量の架橋モノマーの1またはより多くと共に重合した、1またはより多くの式(1)の， - 不飽和有機ケイ素化合物を含んでいる。一般に、20から80重量部の式(1)の， - 不飽和有機ケイ素化合物と、80から20部の2-アルケノエート、ビニル含有アリール、ビニル含有アラルキルモノマーを含有し、幅広い適切な性能を有する新規なコポリマーを調製可能である。対象物の1つの実施形態において、この新規なコポリマーは、70から45重量部のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルメタクリレート及び/またはアクリレート、及び/またはシクロヘキシルメタクリレート及び/またはアクリレートと、好ましくは少量の架橋モノマーと共に共重合された、30から55重量部の式(1)の， - 不飽和有機ケイ素化合物を含んでいる。

【0032】

代表的で非限定的なコモノマーには、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、N-ビニルピロリドン(NVP)、メタクリル酸(MA)、及びジメチルアクリルアミド(DMA)、スチレン(ビニルベンゼン)、 - メチルスチレン、N-ビニル-カブロラクタム、N-ビニル-アセトアミド、N-ビニル-ホルムアミド、N-ビニル-イソプロピルアミド、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ビニルアルコール、ビニル含有シリコーン、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；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；3-(トリメチルシリル)プロピルビニルカーボネート；3-(ビニルオキシカルボニルチオ)プロピル-[トリス(トリメチルシロキシ)シラン]；3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルビニルカルバメート；3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルアリルカルバメート；3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルビニルカーボネート、及びこれらの組み合わせが含まれる。

【0033】

架橋剤は、モノマーの合計量を基準として、5重量パーセントまで及びそれ以上、望ましくは0.1から3重量パーセント、及び好ましくは2重量パーセントまでの量で存在してよい。この架橋剤はその混合物を含めて、少なくとも2つの重合可能なエチレン性結合を含む、在来のいかなるエチレン性不飽和化合物であることもできる。かくして、アクリル酸、メタクリル酸、またはクロトン酸、及びジビニルベンゼンの、アルキレングリコール及びポリアルキレングリコールエステルを使用可能である。架橋剤の代表的で非限定的な例には、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジクロトネート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジクロトネート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、トリブチレングリコールジメタクリレート、テトラブチレングリコールジメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジメタクリレート、オクタメチレングリコールジメタクリレート、及びデカメチレングリコールジメタクリレートが含まれる。他の適せさな架橋剤には、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリ

10

20

30

40

50

メタクリレート、ジアリルタータレート、ジアリルマレート、トリアリルメラミン、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ジビニルシトラコネート、ジアリルスマレート、ジビニルスルホン、トリアリルホスファイト、ジアリルベンゼンホスホネート、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアクリルトリアジン、ジビニルエーテル、及びトリアリルシトレートが含まれる。また架橋剤として有用なものは、ポリシロキサニル含有ポリエチレン性不飽和化合物、例えばポリシロキサニルビス(アルキルグリセロールアクリレート)及びポリシロキサニルビス(アルキルグリセロールメタクリレート)である。

#### 【0034】

式(1)を有する本願の対象物の、-不飽和有機ケイ素化合物は望ましくは、どのようなホモジナイス用溶媒の必要性もなしに、親水性コモノマーと混和可能であり、それによってモノマー-コモノマー組成物の全範囲にわたって透明なシリコーンハイドロゲルをもたらす。

10

#### 【0035】

この新規なコポリマーの高い酸素透過性はまた、そのシロキサン含有物にも起因している。ハイドロゲルフィルムの酸素透過率は、本願の対象物で記述されているシリコーンモノマーが、本技術分野で既知のシロキサン及びポリシロキサン類縁体と共に使用されるとき、170Dk単位まで拡張可能である。しかしながら、新規コポリマーにおけるシロキサン結合の数が多くなると、望ましくない撥水特性がポリマー中に発現される傾向が高くなる。そのような事態になった場合、重合性混合物中には、親水性モノマー、例えば2-ヒドロエチルメタクリレート、2-ヒドロエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミドを、他のコモノマーと共に含有させることができることを示す。

20

#### 【0036】

本願の対象物の他の実施形態においては、本技術分野で既知の処理を介して、ポリマーをシリコーンハイドロゲルフィルムへと形成することができる。本願の対象物のシリコーンハイドロゲルフィルムは柔軟で可撓性があり、非常に透明である。本発明のモノマーから作成されたシリコーンハイドロゲルフィルムは良好な表面濡れ性を示し、直鎖アルキルで連結されてメタクリレート化されたシリコーンポリエーテル鎖を有するモノマーを用いて作成されたものに比べて、十分に酸素透過性である。本発明のシリコーンハイドロゲルフィルムは、水に対して100°から25°の範囲にある動的前進接触角と、60°から15°の範囲にある後退接触角を有することが見出されており、これらはポリエーテルまたはシロキサンの分子量に応じて変化しうる。接触角はまた、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルアルコール)、及びヒドロキシアルキルセルロースなどのような湿潤剤を添加することによって、規定された範囲内で変化させることができる。

30

#### 【0037】

重合は、在来の条件下で行うことができる。したがって例えば、重合は具体的には20から80で、より特定的には25から45で実行可能である。重合は、重合性モノマーの合計重量を基準にして0.05から1パーセントの濃度範囲において、触媒的に意義のある量のフリーラジカル触媒を用いて行うことができる。代表的で非限定的なフリーラジカル触媒には、t-ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルパーカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、及びジクミルパーオキシドが含まれる。使用可能な追加的なフリーラジカル重合開始剤には、ビス-(t-ブチルシクロヘキシリル)-パーオキシジカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル、及びアゾビスジメチルバレロニトリルが含まれるが、これらに限定されるものではない。紫外線、ガンマ線、及び高エネルギー放射線、例えばコバルト60放射線による照射も、モノマーの重合に使用可能である。

40

#### 【0038】

本願の対象物のコポリマーはクリアな(不十分な混和性によるヘイズのない)ポリマーであり、10重量パーセントから60重量パーセントの水分を吸収し、優れた表面濡れ性

50

と有効な酸素透過率を示すが、これらは全て、レンズを装用した場合のより良い快適性と、人の角膜の良好な健康状態にとって必要である。本願の対象物はまた、本願で特許請求する対象物できるシリコーンハイドロゲルフィルムから作成されたコンタクトレンズを提供する。本願の対象物のシリコーンハイドロゲルフィルムから生成されたコンタクトレンズは、プラズマ酸化やプラズマコーティングのような高価な二次的処理や、濡れ性改善のための内部湿潤剤を必要としない。すなわち二次的処理なしで、本願の対象物のシリコーンハイドロゲルフィルムから生成されたコンタクトレンズは、柔軟で、可撓性で、本質的に濡れ性であり、高い酸素透過率を示す。

## 【0039】

本願の対象物はまた、式(1)の，<sup>1</sup> - 不飽和有機ケイ素化合物と、他の活性化された炭素 - 炭素二重結合を含むモノマー及び架橋剤との反応により形成される、コポリマーにも向けられている。これらのコポリマーは、1またはより多くの式(1)の，<sup>1</sup> - 不飽和有機ケイ素化合物と、シリコーンハイドロゲルにおいて使用するのに適した少なくとも1つの他の親水性不飽和有機モノマーから作成される。これらの親水性不飽和有機モノマーは代表的で非限定的な例として、N<sub>2</sub>N - ジメチルアクリルアミド、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、N - ビニルピロリドン、及びメタクリル酸を含んでいる。こうしたコポリマーにおいて、式(1)の，<sup>1</sup> - 不飽和有機ケイ素化合物の、他の活性化された炭素 - 炭素二重結合を含むモノマーに対する共重合比率は、1:100から100:1、好ましくは1:20から20:1、そしてより好ましくは1:2から2:1である。

## 【0040】

1つの具体的な実施形態において、コポリマーは、式(1)の，<sup>1</sup> - 不飽和有機ケイ素化合物、ジメチルアクリルアミド、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、及びエチレングリコールジメチルアクリレートの合計重量を基準として、40から60重量パーセントの式(1)の，<sup>1</sup> - 不飽和有機ケイ素化合物、20から30重量パーセントのジメチルアクリルアミド、15から25重量パーセントの2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1から10重量パーセントのN - ビニルピロリドン、及び0.1から3重量パーセントのエチレングリコールジメチルアクリレートから調製される。

## 【0041】

本願の対象物のモノマーを用いてコポリマーを形成するためには、所望のモノマーが混合され、架橋剤の存在下に過酸化物または光開始剤のいずれかが用いられて、既知の熱またはUV硬化技術により、得られた混合物が重合され、硬化されて、透明な薄膜が形成される。ヒドロキシメチルプロピオフェノン及びビスアシルホスフィンオキシドが光開始剤として使用され、UV放射線が365nmの波長を有する場合、ハイドロゲルフィルムはUV照射から20~60秒以内に硬化する。重合によってコポリマーを形成するのに先立って、配合物または処方という名称の混合物を作り出すため、モノマー混合物に添加されるモノマーは、モノマーまたはプレポリマーであってよい。「プレポリマー」は、中程度の分子量で、重合性基を有する反応性中間体ポリマーである。

## 【0042】

本願の対象物のコポリマーは、クリアで透明な、均質な单一相の溶液を形成し、追加のホモジナイズ用溶媒を必要とせず、直接硬化可能である。式(1)の，<sup>1</sup> - 不飽和有機ケイ素化合物は、親水性ハイドロゲルモノマーと混和性である。本発明のモノマーについて、Fedors法(Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, Feb. 1974, vol. 14, No. 2)に基づいて計算した溶解度パラメータ値は、約16.5から約19(J/mol)<sup>1/2</sup>の範囲にあり、これはTRISのようなシリコーンモノマーよりも、在来のハイドロゲルモノマー(例えばHEMA、NVP及びDMA)の溶解度パラメータ値に近い。本発明のモノマーと、親水性コモノマーの間の溶解度パラメータの差が約7.3(J/mol)<sup>1/2</sup>未満であれば、混和性が実現される。

10

20

30

40

50

## 【0043】

本願の対象物の別の実施形態においては、ポリマーは本技術分野で既知のプロセスによって、シリコーンハイドロゲルフィルムへと形成してよい。本願の対象物のシリコーンハイドロゲルフィルムは柔軟で、可撓性があり、高度に透明である。本発明のシリコーンハイドロゲルフィルムは水に対して、80°から30°の範囲にある動的前進接触角を有し、約10から60wt%の水分を吸収することが見出されているが、これらはシリコーンハイドロゲルフィルムの調製に用いられる他の親水性不飽和有機モノマーに応じて変化する。生成されたシリコーンハイドロゲルはまた、コンタクトレンズの用途に必要とされる、良好な機械的性質（例えば低いモジュラス及び高い引き裂き強度）を有することが見出されている。

10

## 【0044】

在来のシリコーンハイドロゲルフィルムは一般に、疎水性シリコーンモノマーと親水性ハイドロゲルモノマーの混合物を、これらが相互に非相溶性であることから、約10から40wt%の溶媒の存在下で硬化させることによって生成される。しかしながら本願の対象物においては、式(1)の、-不飽和有機ケイ素化合物は一般に、在来の親水性ハイドロゲルモノマー（例えばHEMA、NVP及びDMA）と混和性であって、いかなる溶媒も用いることなしに、シリコーンハイドロゲルフィルムを生成するのに適した均質な溶液を形成しうる。より具体的には、本願の対象物の、100%近い単独のシロキサンモノマーは、適当な型を用いて安定なハイドロゲルフィルムを作成するために使用可能であるが、これは直鎖アルキルで連結されたトリシロキサンポリエーテルメタクリレートでは不可能である。

20

## 【0045】

本願の対象物において、得られたポリマー組成物は、本技術分野で既知のプロセスを介して、シリコーンハイドロゲルフィルムへと形成してよい。したがって、本願の対象物はまた、本願の対象物のホモポリマーまたはコポリマーのいずれかから製造されたコンタクトレンズにも向けられている。本願の対象物のモノマー／ポリマーは、米国特許第3,408,429号及び第3,496,254号に開示されたごときスピンドル法、米国特許第4,084,459号及び第4,197,266号に開示されたごときキャストモールド法、これらの方法の組み合わせ、或いはコンタクトレンズ作成用の何らかの他の既知の方法によって、コンタクトレンズへと形成可能である。

30

## 【0046】

重合は、所望とするコンタクトレンズの形状に対応する、回転する型または静止した型のいずれかで行ってよい。必要に応じて、レンズにはさらに機械仕上げを施してよい。重合はまた、ボタン、プレート、またはロッドを形成するための適当な型や容器中で行ってよく、それらは次いで加工されて（例えば旋盤やレーザーによる切断や研磨）、所望の形状を有するコンタクトレンズが与えられる。

## 【0047】

本願の対象物である得られたポリマーから製造されるコンタクトレンズの相対的な柔らかさ及び硬さは変化させうる。一般に、式(1)の、-不飽和有機ケイ素化合物の比率が、ポリマーの調製に用いられる他のモノマーに対して増加すると、材料の柔らかさが増大する。

40

## 【0048】

本願の対象物のコポリマーはまた、紫外線吸収剤、顔料、及び着色剤を、添加剤またはコモノマーの形で含んでよい。

## 【0049】

本願の対象物のシリコーンハイドロゲルは、表面濡れ性特性と共に、高い酸素運搬性を示す。本願の対象物に従って用いられるモノマー及びプレポリマーは、容易に重合して3次元網目構造を形成し、それは酸素の運搬を可能にし、改善された濡れ性と共に、所望の機械的特性及び光学的透明度を有する。本発明のハイドロゲルフィルムの酸素透過率は、異なるシロキサン系が組み合わせて配合された場合に、さらに300Dk単位まで拡張さ

50

れうる。

【0050】

このフィルムの具体的な用途には、眼内コンタクトレンズ、人工角膜、及び使い捨て長期装用ソフトコンタクトレンズ、またはバイオメディカルデバイス用のコーティングとして、或いはこれら的一部が含まれる。追加的な用途には、繊維製品、紙類、皮革、パーソナルケア、ヘルスケア、ホームケア、コーティング、塗料または種子処理用配合物における、フィルム形成剤を含んでよい。

【0051】

本願の対象物の1つの側面において、ポリマーはホモポリマーまたはコポリマーであることができる。ホモポリマー及びコポリマーは、エマルジョン、水性分散液、溶液、ラテックス粒子、または100%活性組成物として調製可能である。エマルジョンは水及び乳化剤の存在下に、フリーラジカル重合によって調製可能である。本願の対象物の，-不飽和有機ケイ素化合物から作成された、これらのホモポリマー、コポリマー、水性分散液、溶液、エマルジョン、及びラテックス粒子は、スキンケア、ヘアケア、及びネイルケア、例えば口紅、マスカラ、ファンデーション、ローション、クリーム、シャンプー、コンディショナー及びマニキュアなどのパーソナルケア配合物における成分として、それらの商品性、触感性、及び適用容易性を向上するために使用することができる。本願の対象物の，-不飽和有機ケイ素化合物から作成された、ホモポリマー、コポリマー、エマルジョン、水性分散液、溶液、及びラテックス粒子は、天然及び合成繊維の両者に対して、滑らかでソフトな感触と濡れ性を付与するために、繊維製品及び繊維処理用途において使用可能である。そしてまたこのホモポリマー、コポリマー、エマルジョン、水性分散液、溶液、及びラテックス粒子は、金属、プラスチック、木材、及び紙用のコーティング配合物、例えばワニス、ラテックス塗料、及び屋根用配合物に取り入れることができる。

【0052】

本願の対象物の別の実施形態において、式(1)の，-不飽和有機ケイ素化合物及びそれから作成されるコポリマーの他の具体的な用途は、コーティング及び接着剤用の添加剤または樹脂としてのものである。本願の対象物の添加剤またはコポリマーを含有するコーティングは、多数の優れた性能を示しうるものであり、それには低い表面エネルギー、滑り特性、柔軟な感触、流れ及び平滑化特性、耐水性及び剥離特性などが含まれる。これらの性能は、グラフィック、繊維製品、プラスチック、木材、建築、自動車、金属、及び感圧性接着剤の用途のためのコーティングにおいて、特に関心事である。重合性，-不飽和アミド基を含んでいるケイ素含有モノマーの単官能性は、ポリマーの合成に際して粘度が過剰に増大するのを防止する。本願の対象物である新規な式(1)の，-不飽和有機ケイ素化合物及びそれから作成されたコポリマーを含むコーティングは、粉体塗料、化成塗料、パッシベーション塗料、プライマー、高固体分塗料、水性塗料、溶剤型塗料、静電塗料、ハードコートその他などであってよい。以下の実施例は例示に過ぎず、本願の対象物を限定するものと解釈してはならない。明示的に別様記載しない限り、全ての部及びパーセントは重量基準であり、全ての温度は摂氏である。

【実施例】

【0053】

シリコーンハイドロゲルフィルムは以下の方法を用いてレンズ性能に関して評価された。  
。

平衡含水率：

【0054】

フィルムをpH 6.5 ~ 8.5 (イオン種に基づいて選択) のバッファに48時間浸漬する。次いで糸くずのないティッシュペーパーを用いて、表面の水分をそっと拭き取る。この水和されたフィルムを正確に秤量し、次いで固体分分析計において150度で15分間乾燥し、再度乾燥重量を測定する。水分含量は次の式を用いて、重量の変化に基づいて計算する。

水和したレンズの重量 - 乾燥したレンズの重量

10

20

30

40

50

## 【数1】

$$\% \text{ 水分含量} = \frac{[\text{水和したレンズの重量} - \text{乾燥したレンズの重量}] \times 100\%}{\text{水和したレンズの重量}}$$

水濡れ性：

## 【0055】

水濡れ性は：Neumann AW及びGood RJの「接触角測定技術」に従って測定する。これは：Good RJ及びStromberg RR編、表面及びコロイドの科学 - 実験方法、11巻、ニューヨーク：Plenum Publishing (1979)、pp. 31 ~ 61 にある。 10

## 【0056】

フィルム表面の水濡れ性は、Tracker TECLES測角器を用いて接触角を測定することによって評価する。静的接触角測定法では、最初に濡れたフィルムを糸くずのないティッシュペーパーで押さえ、次いで1滴の水を表面上に滴下する。接触角を測角器を用いて測定する。接触角の値が小さいことは、親水性の度合いが大きいこと、即ちフィルムの表面濡れ性が良好であることを表す。

酸素透過率 (Dk)：

## 【0057】

これらの試料についての酸素透過率 (Dk) は、ISO 9913 標準法に従って、ポーラログラフィー技術を用いて測定した。フィルムを浸漬セル内にクランプし、ドナーチヤンバを酸素飽和したPBS (リン酸緩衝生理食塩水) で満たす。レセプターセル内の酸素濃度をモニターし、時間の関数としてプロットして、プロットの最初の傾きから透過率を求める。 20

## 【0058】

Dk値とも呼ばれる酸素透過率は、バーラー (Barrer) で表してよく、 $1 \text{ Barrer} = 10^{-11} (\text{cm}^3 \text{O}_2) \text{ cm cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$  であり、ここで ( $\text{cm}^3 \text{O}_2$ ) は標準温度及び圧力における酸素量であり、cmは材料の厚みを表し、そして  $\text{cm}^{-2}$  はその材料の表面積の逆数であり、これは  $3.348 \times 10^{-19} \text{ kmol m} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$  である。水のDk値は80 Barrerである。 30

モジュラス：

## 【0059】

水和されたフィルムのヤング率は、Instron社の引張試験機を用いて測定される。濡れた試料を  $6 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm}$  のストリップに切断し、50Nのロードセルと  $10 \text{ mm} / \text{分}$  のクロスヘッド速度でもって、機械的性質を測定する。モジュラスは応力 - 歪み曲線の最初の傾きから求める。モジュラスは材料の柔らかさと直接に相関している。モジュラスが小さければ、材料はより柔らかい。

屈折率：

## 【0060】

屈折率はASTM D1218、20における炭化水素液体の屈折率及び屈折分散の標準試験法に従って測定される。 40

密度：

## 【0061】

密度はASTM D891-09、20における液体工業化学の比重(見かけ上)のための方法に従って測定される。

実施例1~7：

## 【0062】

実施例1：4-(2-(アクリロイルオキシ)-4-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)シクロヘキシル)オキシ-4-オ 50

## キソブタン酸の合成

## 【0063】

攪拌棒、還流冷却器、及び滴下漏斗を備えた丸底フラスコに、ビニルシクロヘキシリエポキシ官能化トリシロキサン100gとトルエンを入れ、この反応混合物を70~75に加熱した。この時点で、触媒量のチタンイソプロポキシドと2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルを添加し、反応混合物をさらに90へと加熱した。21gのアクリル酸を、反応混合物に徐々に添加した。完了後、反応混合物はDowex-WBA樹脂上を流して、未反応のアクリル酸を除去した。活性炭を用いて生成物を脱色し、セライト床を介して濾過した。濾液は真空ストリッピングされ、淡黄色の生成物、5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)-2-ヒドロキシシクロヘキシリエカル酸が得られた。

## 【0064】

50gの5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)-2-ヒドロキシシクロヘキシリエカル酸と、18gのトルエン及び無水コハク酸を、攪拌棒と、還流冷却器と、窒素流入口を備えた丸底フラスコに入れた。これに対して、トリエチルアミン及びヒドロキノンをそれぞれ触媒及びラジカル捕捉剤として添加し、反応混合物を60~65に加熱した。完了後、生成物を真空ストリッピングし、クロロホルムに再溶解し、ブライン溶液で洗浄した。有機相をTulsion T66-MP樹脂上に流して、トリエチルアミンの痕跡を除去し、活性炭を用いて脱色した。活性炭を除去した後、有機相を濃縮し、淡黄色の粘稠な生成物を得た。

## 【0065】

実施例2：(4-(((2-(アクリロイルオキシ)-5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)シクロヘキシリエカルボニル)ブト-3-エノイック酸の合成

## 【0066】

50gの5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)-2-ヒドロキシシクロヘキシリエカル酸と、18gのトルエン及び無水マレイン酸を、攪拌棒と、還流冷却器と、窒素流入口を備えた丸底フラスコに入れた。これに対して、トリエチルアミン及びヒドロキノンをそれぞれ触媒及びラジカル捕捉剤として添加し、反応混合物を60~65に加熱した。完了後、生成物を真空ストリッピングし、クロロホルムに再溶解し、ブライン溶液で洗浄した。有機相をTulsion T66-MP樹脂上に流して、トリエチルアミンの痕跡を除去し、活性炭を用いて脱色した。活性炭を除去した後、有機相を濃縮し、淡黄色の粘稠な生成物を得た。

## 【0067】

実施例3：3-(((2-(アクリロイルオキシ)-5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)シクロヘキシリエカルボニル)ブト-3-エノイック酸の合成

## 【0068】

攪拌棒と、還流冷却器と、窒素流入口を備えた丸底フラスコに、50gの5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)-2-ヒドロキシシクロヘキシリエカル酸と、20gの無水イタコン酸を徐々に添加した。完了後、生成物を真空ストリッピングし、クロロホルムに再溶解し、ブライン溶液で洗浄した。有機相をTulsion T66-MP樹脂上に流して、トリエチルアミンの痕跡を除去し、活性炭を用いて脱色した。活性炭を除去した後、有機相を濃縮し、淡黄色の粘稠な生成物を得た。

## 【0069】

実施例4：4-(((5-(2-(1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン-3-イル)エチル)-2-メタクリルアミドアセトキシ)シクロヘキシリエカルボニル)ブト-3-エノイック酸の合成

## オキシ) - 4 - オキソブタン酸の合成

## 【0070】

攪拌棒、還流冷却器、及び滴下漏斗を備えた丸底フラスコに、25 g のビニルシクロヘキシリエポキシ官能化トリシロキサン、メチルエチルケトン、及びTEMPO (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル)を入れ、この反応混合物を75 ~ 80

に加熱した。この時点で、一つまみのグリシンメタクリレート及び触媒量のチタンイソプロポキシドを添加し、反応混合物をさらに80 ℃へと加熱した。この反応混合物に対し、10 g のグリシンメタクリレートを徐々に添加した。完了後、生成物を分離し、酢酸エチル中に再溶解し、有機相をブラインで洗浄した。この有機相を濃縮して、淡黄色の生成物、4 - (2 - (1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタメチルトリシロキサン - 3 - イル)エチル) - 2 - ヒドロキシシクロヘキシル 2 - メタクリルアミドアセテートを得た。

## 【0071】

攪拌棒と、還流冷却器と、窒素流入口を備えた丸底フラスコに、15 g の4 - (2 - (1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタメチルトリシロキサン - 3 - イル)エチル) - 2 - ヒドロキシシクロヘキシル 2 - メタクリルアミドアセテート及び4.6 g のトルエンと無水コハク酸を入れた。これに対して、トリエチルアミン及びヒドロキノンをそれぞれ触媒及びラジカル捕捉剤として添加し、反応混合物を60 ~ 65 ℃に加熱した。完了後、生成物を真空ストリッピングし、クロロホルムに再溶解し、ブライン溶液で洗浄した。有機相をTulsion T 66 - MP樹脂上に流して、トリエチルアミンの痕跡を除去し、活性炭を用いて脱色した。活性炭を除去した後、有機相を濃縮し、淡黄色の粘稠な生成物を得た。

## 【0072】

実施例5：ビス(4 - ((2 - (アクリロイルオキシ) - 4 - エチルシクロヘキシル)オキシ) - 4 - オキソブタン酸の合成)官能化ポリジメチルシロキサンの合成

## 【0073】

攪拌棒、還流冷却器、及び滴下漏斗を備えた丸底フラスコに、15 g の4 - ビニル - 1 - シクロヘキサン 1, 2 - エポキシドを入れ、70 ~ 75 ℃に加熱した。この時点で、キシレン中Pt ~ 2 %の白金(0) - 1, 3 - ジビニル 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体溶液を触媒量添加し、反応混合物をさらに90 ℃へと加熱した。この反応混合物に対し、100 g のビスヒドリド官能化ポリジメチルシロキサンを滴下により添加した。反応完了後、反応混合物は70 ~ 75 ℃まで冷却し、100 mLのトルエン、及び触媒量のチタンイソプロポキシドとTEMPO (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル)を添加し、反応混合物をさらに90 ~ 95 ℃へと加熱した。この反応混合物に対し、9.5 g のアクリル酸を滴下により、2時間かけて添加した。この反応は、<sup>1</sup>H - NMR分光法を用いてモニターした。反応完了後、混合物を75 ℃まで冷却し、13 g の無水コハク酸、14 g のトリエチルアミン、及び300 ppmのヒドロキノンを添加した。この反応を、<sup>1</sup>H - NMR分光法を用いてモニターした。完了後、生成物を真空ストリッピングし、ジクロロメタン中に再溶解し、加熱したブライン溶液で洗浄した。有機相をTulsion T 66 - MP樹脂上に流して、トリエチルアミンの痕跡を除去し、活性炭を用いて脱色した。有機相はセライトカラムを介して濾過して活性炭を除去し、次いでDowex WBA樹脂と共に攪拌して、アクリル酸の痕跡を除去した。有機相はさらに濾過及び濃縮されて、淡黄色の粘稠な生成物を得た。

## 【0074】

実施例6：4 - ((2 - (アクリロイルオキシ) - 4 - エチルシクロヘキシル)オキシ) - 4 - オキソブタン酸官能化ポリジメチルシロキサンの合成

## 【0075】

攪拌棒、還流冷却器、及び滴下漏斗を備えた丸底フラスコに、1.6 g の4 - ビニル - 1 - シクロヘキサン 1, 2 - エポキシドを入れ、70 ~ 75 ℃に加熱した。この時点で、キシレン中の白金(0) - 1, 3 - ジビニル 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサ

10

20

30

40

40

50

ン錯体溶液 (Ptは2%程度) を触媒量添加し、反応混合物をさらに90へと加熱した。この反応混合物に対し、10gのモノヒドリド官能化ポリジメチルシロキサンを滴下により添加した。反応完了後、反応混合物は70~75まで冷却し、20mLのトルエン、及び触媒量のチタンイソプロポキシドとTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル)を添加し、反応混合物をさらに90~95へと加熱した。この反応混合物に対し、1.7gのアクリル酸を滴下により、2時間かけて添加した。この反応は、<sup>1</sup>H-NMR分光法を用いてモニターした。反応完了後、反応混合物を75まで再度冷却し、2.5gの無水コハク酸、2.5gのトリエチルアミン、及び300ppmのヒドロキノンを添加した。この反応を、<sup>1</sup>H-NMR分光法を用いてモニターした。完了後、生成物を真空ストリッピングし、ジクロロメタン中に再溶解し、加熱したブライン溶液で洗浄した。有機相をTulsion T66-MP樹脂上に流して、トリエチルアミンの痕跡を除去し、活性炭を用いて脱色した。有機相はセライトカラムを介して濾過して活性炭を除去し、次いでDowex WBA樹脂と共に搅拌して、アクリル酸の痕跡を除去した。有機相はさらに濾過及び濃縮されて、淡黄色の粘稠な生成物を得た。 10

#### 【0076】

実施例7：4-((2-(アクリロイルオキシ)-4-エチルシクロヘキシル)オキシ)-4-オキソブタン酸官能化ポリシルセスキオキサン(POSS)の合成

#### 【0077】

搅拌棒、還流冷却器、及び滴下漏斗を備えた丸底フラスコに、20gのエポキシシクロヘキシルイソブチルPOSS及び40gのトルエンを入れた。この反応混合物を70~75に加熱し、触媒量のチタンイソプロポキシドとTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル)を添加した。この反応混合物をさらに90~95へと加熱し、3.4gのアクリル酸を滴下により添加した。この反応は、<sup>1</sup>H-NMR分光法を用いてモニターした。反応の完了後、反応混合物は70~75まで冷却し、2.7gの無水コハク酸と、2.6gのトリエチルアミンと、300ppmのヒドロキノンを添加した。 20

#### 【0078】

この反応は<sup>1</sup>H-NMR分光法を用いてモニターした。完了後、最終生成物を真空ストリッピングし、ジクロロメタン中に再溶解し、加熱したブライン溶液で洗浄した。有機相をTulsion T66-MP樹脂上に通過させてトリエチルアミンの痕跡を除去し、活性炭を用いて脱色した。有機相はセライトカラムを介して濾過して活性炭を除去し、次いでDowex WBA樹脂と共に搅拌して、アクリル酸の痕跡を除去した。有機相はさらに濾過及び濃縮されて、淡黄色の粘稠な生成物を得た。 30

ハイドロゲルフィルムの例：

#### 【0079】

実施例1から7に記載したモノマーを用い、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)、N-ビニルピロリドン(NVP)といった他の有機モノマー、及びエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)のような架橋剤または前述したABAタイプのシロキサン(約45~52のジメチルシリルオキシ単位を含む)ポリエーテル(合計して約22のEO単位)ジメタクリレートマクロマー(WO2013/142062参照)と共に配合して、選択した特定のハイドロゲルフィルムを調製した。配合物に使用した他の添加剤は、ポリビニルピロリドン(PVP)である。これらのフィルムは、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(0.5wt%)をラジカル開始剤として用いて硬化した。得られたクリアで均質な溶液をPET(ポリ(エチレンテレフタレート))へと、測定間隙が1mmとなるまで注いだ。配合物は105mW/cm<sup>2</sup>のUV照射に20~60秒間曝露することによって硬化した。表1に列挙したように、フィルムは、平衡含水率、水濡れ性、酸素透過率、及びモジュラスについて評価した。 40

【表1】

ハイドロゲル配合物及び特性データ

構成成分(Wt%)	フィルム1	フィルム2	フィルム3	フィルム4	フィルム5	フィルム6	フィルム7	フィルム8	フィルム9	フィルム10
実施例 1	49.5	49.5	69	69	49.8		49.8		37.1	
実施例 5						49.8	19.9	19.9		
実施例 6								49.8	37.1	
実施例 7										24.6
NVP	4.95	24.8								
DMA	19.8	24.8	29.5	26.6	29.8	49.8	29.8	29.8	24.8	49.2
HEMA	24.8									
PVP				2.9						
ABA-D45シロキサンマクロマー					19.9					
EGDMA	0.49	0.49	0.98	0.98					0.49	0.98
UV開始剤	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
2-ブロパノール										24.6
光学的外観	クリア									
モジュラス(MPa)	0.4	0.9	0.9	0.6	0.7	1.8	1.6	1.3	1.2	2
水分含量(wt.%)	25	66	65	62	56	56	54	45	56	78
接触角(度)	45	15	20	30	20	58	54	50	35	40

## 【0080】

これらの、-不飽和有機ケイ素化合物は、ポリマー、及びそれを含む水分吸収性で酸素透過性のシリコーンハイドロゲルフィルムを作成するのに有用であり、バイオメディカルデバイス、特に長期装用ソフトコンタクトレンズへと適合させることができる。

## 【0081】

以上の記述は多くの具体例を含んでいるが、それらの具体例は本願の対象物の範囲に対する限定としてではなく、単にその好ましい実施形態の例示として解釈されるべきである。本技術分野の当業者は、他の多くの考え得る変更例を想起するものであり、それらは本願に添付した特許請求の範囲によって規定された対象物の範囲及び思想に包含される。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100195693

弁理士 細井 玲

(72)発明者 バト, シュリードハル

インド共和国バンガロール560062, カルナータカ, バンガロール・サウス, ウッタラハリ・  
ホブリ, サーベイ・ナンバー24アンド25・マラサンドラ・ヴィレッジ, シュリラム・スラブヒ  
・アパートメンツ, ナンバー-エスディー-504

(72)発明者 ナイク, サンディープ, シャシカント

インド共和国バンガロール560102, カルナータカ, セクション・1, エイチエスアール・レ  
イアウト, テンス・エイ・クロス, トゥエンティナインス・メイン, ナンバー-499

(72)発明者 サクセナ, アヌバヴ

インド共和国バンガロール560037, アイティーピーエル・ロード, クンダラハリ, ハビタト  
・スプレンドール・ビー-112

(72)発明者 ルイス, ケンリック, エム

アメリカ合衆国ニューヨーク州11358, フラッシング, ワンハンドレッドナインティサード・  
ストリート, 43-28

審査官 松元 洋

(56)参考文献 国際公開第2013/142055(WO, A1)

特開2004-085655(JP, A)

特表2009-521547(JP, A)

特公昭50-025461(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 30/00 - 30/10

C08F 220/00 - 220/70

C08L 1/00 - 101/16

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )