(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1月9日(09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/009589 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/075 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
A61L 27/16 (2006.01) *G02C 7/04* (2006.01)
A61L 27/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/024223

(22) 国際出願日： 2024年7月4日(04.07.2024)

(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 2023-110075 2023年7月4日(04.07.2023) JP
特願 2024-050042 2024年3月26日(26.03.2024) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

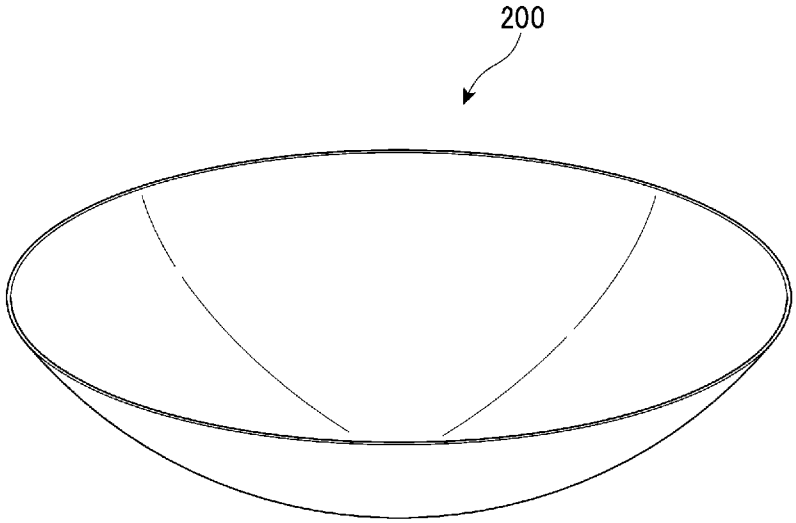
(72) 発明者: 三嶋 栞緒里 (**MISHIMA Shiori**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 鶴岡 大樹(**TSURUOKA Taiki**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 田畑 大樹(**TABATA Daiki**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(54) **Title:** SILICONE HYDROGEL, CONTACT LENS, METHOD FOR PRODUCING SILICONE HYDROGEL, AND METHOD FOR PRODUCING CONTACT LENS

(54) 発明の名称： シリコーンハイドロゲル、コンタクトレンズ、シリコーンハイドロゲルの製造方法、及びコンタクトレンズの製造方法

[図2]



(57) **Abstract:** Provided are: a silicone hydrogel having excellent surface hydrophilicity that is stable over a long period without requiring a surface treatment, e.g., a plasma treatment, even when a hydrophobic mold, e.g., a polypropylene mold, is used; and a method for producing the silicone hydrogel. A silicone hydrogel according to one aspect of the present invention contains water. In a dried object formed by removing the water from the silicone hydrogel, the ratio of the average value (A') of O/Si concentration ratios at a first measurement point to a third measurement point to the average value (B') of O/Si concentration ratios at a fourteenth measurement point to a sixteenth measurement point, A'/B', is 1.20 or higher, the measurement points being defined separately.

WO 2025/009589 A1

[続葉有]

(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, JP, 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)）

(57) 要約：ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、プラズマ処理等の表面処理を必要とせずに、長期間安定な優れた表面親水性を有するシリコーンハイドロゲル、及びその製造方法を提供する。本発明の一態様であるシリコーンハイドロゲルは、水を含み、シリコーンハイドロゲルから水を除去した乾燥体において、別途定義する第１４計測点から第１６計測点のO／Ｓｉ濃度比の平均値（B'）に対する、第１計測点から第３計測点のO／Ｓｉ濃度比の平均値（A'）の比（A'／B'）が１．２０以上である。

明　細　書

発明の名称 ：

シリコーンハイドロゲル、コンタクトレンズ、シリコーンハイドロゲルの製造方法、及びコンタクトレンズの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーンハイドロゲル、コンタクトレンズ、シリコーンハイドロゲルの製造方法、及びコンタクトレンズの製造方法に関する。

本願は、２０２３年７月４日に日本出願された特願２０２３－１１００７５号、及び２０２４年３月２６日に日本出願された特願２０２４－０５００４２号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] シリコーンハイドロゲルは、その酸素透過性の高さから、コンタクトレンズ、眼内レンズ等の材料として使用されている。

一般に、ソフトコンタクトレンズはキャストモールド法によって製造される。この方法ではポリプロピレン製のモールドが用いられることが多いが、ポリプロピレンが疎水性であるため、シリコーンモノマーがモールド表面に配向した状態で重合することで、レンズ表面の親水性が低くなる傾向がある。

レンズ表面の親水性が十分でないと、脂質やタンパク質が付着しやすくなり、レンズの白濁や眼疾患を引き起こす懸念がある。また、涙液の破膜を引き起こしやすいため、眼の乾燥や摩擦といった不快感や、眼瞼炎のような疾患を生じる場合もある。

[0003] このようなシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの表面親水性を向上させる技術として、特許文献１では、親水性モノマーを気化させた後プラズマを発生させ、レンズ表面に親水性重合体膜を形成させる方法が提案されている。

また、特許文献２では、成形後のコンタクトレンズを界面活性剤や親水性

高分子を含む保存液に含浸させ、界面活性剤をコンタクトレンズ表面に付着させる方法が提案されている。

[0004] さらに、特許文献３では、重合性の両親媒性物質を添加して硬化することで、表面に親水基を露出させて親水性を向上する方法が提案されている。

特許文献４では、一部の界面活性剤と強く相互作用する特定の構造を持つモノマーを用いることにより、コンタクトレンズに安定な親水性表面を形成する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開昭５８－２１６２２２号公報

特許文献2：日本国特開昭６１－６９０２３号公報

特許文献3：日本国特表平６－５０３３７３号公報

特許文献4：日本国特開２０１４－４０５９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１で提案されているプラズマ処理は、極めて大がかりな装置が必要であり、また、被膜を形成させるための条件設定が複雑である等の課題を有する。

また、特許文献２で提案されている方法では、コンタクトレンズの水濡れ性及び表面潤滑性を長期的に持続できないという課題を有する。

また、特許文献３で提案されている方法では、両親媒性物質がコンタクトレンズの他の原料と共重合しているため、コンタクトレンズの含水率や機械物性に影響を及ぼし、コンタクトレンズに好適な物性を保持できないという課題を有する。

また、特許文献４で提案されている方法では、長期間の保存や、眼への装用時の摩擦や涙液置換によって、界面活性剤が放出されてコンタクトレンズの表面親水性が低下するという課題を有する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、例えば以下により上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

[0008] 即ち、本発明は以下の態様を有する。

［１］水を含むシリコーンハイドロゲルであって、

シリコーンハイドロゲルから水を除去した乾燥体において、第１４計測点から第１６計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ｂ’）に対する、第１計測点から第３計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ａ’）の比（Ａ’／Ｂ’）が、１．２０以上である、シリコーンハイドロゲル。

（ここで、Ｏ／Ｓｉ濃度比は、Ｘ線光電子分光法を用いたデプスプロファイリングによって求められる乾燥体の表面における酸素原子の割合（ａｔｍ％）とケイ素原子の割合（ａｔｍ％）とから算出される、ケイ素原子の割合に対する酸素原子の割合の比である。Ｏ／Ｓｉ濃度比は、イオン化エネルギー３０００ｅＶの条件で発生したＡｒイオンビームを照射することにより、乾燥体を最表面から厚み方向にエッチングする際、５０秒ごとに順に第１計測点（エッチング時間０秒、乾燥体の最表面）、第２計測点（エッチング時間５０秒）と付けていき、第１６計測点（エッチング時間７５０秒）まで合計１６個の計測点を定め、各計測点におけるＯ／Ｓｉ濃度比を求める。）

［２］シリコーンハイドロゲルが、さらに硬化性組成物の硬化物を含み、

前記硬化性組成物は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）と、親水性モノマー（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）とを含む、［１］のシリコーンハイドロゲル。

［３］前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、（メタ）アクリロイル基、イオン性基、アミド構造、及びアルキレンオキシ構造から選ばれる１種以上を有するモノマーを含む、［２］のシリコーンハイドロゲル。

［４］前記親水性モノマー（Ｂ）が、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン及びＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドから選ばれる少なくとも１種を含む、［２］又

は［３］のシリコーンハイドロゲル。

［５］前記界面活性剤（Ｃ）が非重合性の界面活性剤を含む、［２］～［４］のいずれかのシリコーンハイドロゲル。

［６］前記界面活性剤（Ｃ）が糖系界面活性剤を含む、［２］～［４］のいずれかのシリコーンハイドロゲル。

［７］前記糖系界面活性剤が糖脂肪酸エステルを含む、［６］のシリコーンハイドロゲル。

［８］第１計測点から第１６計測点までの間の隣接する各計測点間でＯ／Ｓｉ濃度比の差がいずれも１０以下となる単層構造をもつ、［１］～［７］のいずれかのシリコーンハイドロゲル。

［９］［１］～［８］のいずれかのシリコーンハイドロゲルを有するコンタクトレンズ。

［１０］下記（１）、（２）、及び（４）を含み、（３）を含んでもよい、［１］のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

（１）：シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、及び１種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む硬化性組成物の調製。

（２）：硬化物を得るための、（１）で調製した硬化性組成物の疎水性モールドを用いた成形。

（３）：水を用いた、（２）で得られた硬化物の膨潤。

（４）：（３）で得られたシリコーンハイドロゲルの洗浄。

［１１］前記界面活性剤（Ｃ）が非重合性の界面活性剤を含む、［１０］の製造方法。

［１２］前記界面活性剤（Ｃ）が糖系界面活性剤を含む、［１０］の製造方法。

［１３］前記糖系界面活性剤が糖脂肪酸エステルを含む、［１２］の製造方法。

［１４］前記疎水性モールドがポリオレフィン製のモールドである、［１０］～［１３］のいずれかの製造方法。

［１５］シリコーンハイドロゲルに対してプラズマ処理をしない、［１０］～［１４］のいずれかの製造方法。

［１６］［１］のシリコーンハイドロゲルを有するコンタクトレンズの製造方法であって、

［１０］～［１５］のいずれかの製造方法によるシリコーンハイドロゲルの製造を含む製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明のシリコーンハイドロゲルによれば、優れた表面親水性及び透明性を有しているため、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜等の眼用デバイスとして、特に有用である。

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法によれば、ポリプロピレン等の疎水性のモールドを用いた場合であっても、プラズマ処理等の表面処理を必要とせずに、長期間安定な優れた表面親水性を有するシリコーンハイドロゲルが得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による分析方法を示す模式図である。

[図2]本発明のシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの一例を示す斜視図である。

[図3]本発明のシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について説明する。以下の実施の形態は、本発明を説明するための単なる例示であって、本発明をこの実施の形態にのみ限定することは意図されない。本発明は、その趣旨を逸脱しない限り、様々な態様で実施することが可能である。

[0012] 本発明において「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの総称である。

[0013] ＜シリコーンハイドロゲル＞

本発明のシリコーンハイドロゲルの一態様は、水を含む。

本態様のシリコーンハイドロゲルは、シリコーンハイドロゲルに含まれる水をシリコーンハイドロゲルから除去した乾燥体において、後述する第１４計測点から第１６計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ｂ’）に対する、第１計測点から第３計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ａ’）の比（Ａ’／Ｂ’）が、１．２０以上である。

ここで、Ｏ／Ｓｉ濃度比は、Ｘ線光電子分光法を用いたデプスプロファイリングによって求められる乾燥体の表面における酸素原子の割合（ａｔｍ％）とケイ素原子の割合（ａｔｍ％）から算出される、ケイ素原子の割合に対する酸素原子の割合の比である。Ｏ／Ｓｉ濃度比は、イオン化エネルギー３０００ｅＶの条件で発生したＡｒイオンビームを照射することにより、乾燥体を最表面から厚み方向にエッチングする際、５０秒ごとに順に第１計測点（エッチング時間０秒、硬化物の最表面）、第２計測点（エッチング時間５０秒）と付けていき、第１６計測点（エッチング時間７５０秒）まで合計１６個の計測点を定め、各計測点におけるＯ／Ｓｉ濃度比を求めたものである。

[0014] 本発明において「乾燥体」とは、シリコーンハイドロゲルから水を除去してなる。シリコーンハイドロゲルは、硬化性組成物の硬化物と、少なくとも水との混合物であってよく、典型的には、硬化性組成物の硬化物を、水を含む溶媒、好ましくは水で膨潤させたものである。

シリコーンハイドロゲルからの水の除去は、水分含有率が３質量％以下、好ましくは２質量％以下、より好ましくは１質量％以下、さらに好ましくは０．１質量％以下になるように常法に従って行えばよい。例えば、乾燥機を用いた乾燥、凍結乾燥を用いることができる。

[0015] 本発明のシリコーンハイドロゲルの別の態様は、水、及び硬化性組成物の硬化物を含む。具体的には、硬化性組成物の硬化物が水で膨潤されている。

本態様のシリコーンハイドロゲルは、シリコーンハイドロゲルに含まれる水をシリコーンハイドロゲルから除去した乾燥体において、前述した第１４

計測点から第１６計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ｂ’）に対する、第１計測点から第３計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ａ’）の比（Ａ’／Ｂ’）が、１．２０以上であってよい。

[0016] 濃度比の比Ａ’／Ｂ’は、１．４０以上が好ましく、１．６０以上がより好ましい。上記濃度比Ａ’／Ｂ’が上記下限値以上であれば、表面へのシリコーンの偏析が抑制され、表面が疎水的なシリコーンハイドロゲルとなりにくい。濃度比の比Ａ’／Ｂ’は、高いことが好ましいが、製造時の界面活性剤の量を低くできることができる観点からは、３．００以下であってよく、２．８０以下であってよく、２．６０以下であってもよい。

[0017] 濃度比の比Ａ’／Ｂ’は、例えば、後述の界面活性剤（Ｃ）の種類、界面活性剤（Ｃ）の硬化物組成物中の濃度により調節することができる。

[0018] Ｘ線光電子分光法を用いた、シリコーンハイドロゲルのデプスプロファイリングは、以下のような手順で行うことができる。

図１は、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による分析方法を示す模式図である。

図１において、符号１０はＸ線光電子分光装置、符号２０はガスイオンビーム装置、符号３０は試料台、符号１００は試料（シリコーンハイドロゲル）を示す。

シリコーンハイドロゲルの表面の水分を十分拭き取り、例えば凍結乾燥により、十分乾燥させた試料を用いる。

Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による分析は、図１に示すように、Ｘ線光電子分光装置１０からＸ線を、試料台３０の上面３０ａに配置した試料１００に照射することによって行う。光電効果によって励起された光電子の運動エネルギーを解析することで、試料１００の表面付近の原子濃度及び原子の結合状態等の情報を取得できる。また、エッチングしながらＸＰＳ測定を行うことで、試料の深さ方向の原子濃度の情報が得られる。本発明においてエッチングは、アルゴンガスイオンビーム（Ａｒ－ｌＢ）からＡｒイオンビームを照射することによって行う。照射方向は、試料面の法線方向に対してθ°

（０°＜θ＜９０°）傾斜した方向で行う（図１参照）。また、各原子の濃度分布は、硬化物に含まれている元素である炭素、酸素、窒素、ケイ素、フッ素と、リン酸緩衝液由来のナトリウム、塩素、リンについて原子の個数を測定し、その総数を１００ａｔｍ％としたときの割合を示している。

[0019] 本発明のシリコーンハイドロゲルは、９０℃の水で５回洗浄した後の接触角が９０°以下であることが好ましい。シリコーンハイドロゲルの接触角は低いほど好ましく、０°であってもよい。

ここで、シリコーンハイドロゲルの接触角とは、シリコーンハイドロゲルと水滴との接触角の意味である。

[0020] シリコーンハイドロゲルの全光線透過率は９０％以上が好ましく、９２％以上がより好ましく、９３％以上がさらに好ましい。全光線透過率は高いほど好ましく、１００％であってもよい。

[0021] 本発明のシリコーンハイドロゲルは、ＪＩＳ　Ｋ７１３６：２０００「プラスチック－透明材料のヘーズの求め方」に準拠して測定されたヘーズが、０．１以上２０以下が好ましく、０．２以上１５以下がより好ましく、０．３以上１０以下がさらに好ましい。ヘーズが上記下限値以上であれば、ハンドリング性に優れ、ヘーズが上記上限値以下であれば、透明性に優れる。

[0022] 本発明のシリコーンハイドロゲルは、構成成分が異なる複数の相を積層する複層構造にて得ることもできる。また、単層構造としてＯ／Ｓｉ濃度比を連続的に変化させることによって得ることもできる。

製造容易性、製造コストの観点からＯ／Ｓｉ濃度比を連続的に変化させることによって、単層構造として得ることが好ましい。

単層構造は、複層構造と異なり層間の境がない。従って、構造として、層間の境により構成成分が大きく変化する箇所がない。すなわち、単層構造は、シリコーンハイドロゲルから水を除去した乾燥体において、第１計測点から第１６計測点までの間の隣接する各計測点間でＯ／Ｓｉ濃度比の差が、いずれの計測点間においても１０以下好ましくは５以下、より好ましくは３以下となる。

[0023] ＜硬化性組成物＞

本発明の硬化性組成物の一態様は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）と、親水性モノマー（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）とを含む。

以下、硬化性組成物を構成する各成分について説明する。

[0024] ＜シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）＞

本発明で用いるシリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、例えば、シリコーンハイドロゲルの酸素透過性、透明性、機械的強度、親水性に寄与する。

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、分子内にシロキサニル基を有することが好ましい。

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、モノマー、マクロモノマー、プレポリマーのいずれであってもよい。

[0025] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）としては、例えば、トリメチルシロキシジメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ［メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ］ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス［メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ］シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、モノ［メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ］ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキシプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキシメチル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピ

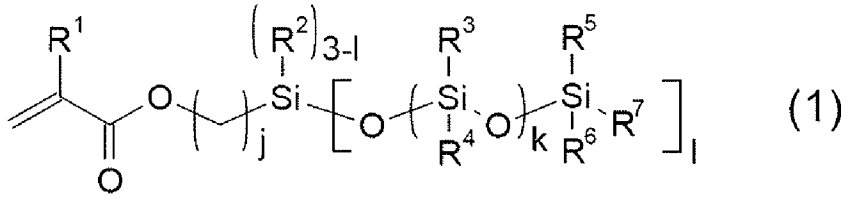
ル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0026] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）としては、さらに、後述する化合物（Ａ１）、化合物（Ａ２）が挙げられる。

[0027] ［化合物（Ａ１）］

化合物（Ａ１）は、下記式（１）で表されるシリコーン系（メタ）アクリレートである。

[0028] [化1]



(1)

[0029] 式（１）中、Ｒ[1]は水素原子又はメチル基を表す。Ｒ[2]～Ｒ[7]はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、又はアルコキシアルキル基を表す。ｊは１～１０の自然数であり、ｋは１～３０の自然数であり、ｌは１～３の自然数である。ｌが１のとき、複数のＲ[2]は同じでも異なってもよく、ｌが２以上のとき、複数の［　］内で示されるシロキサニル基は同じでも異なってもよい。また、ｋが２以上のとき、複数の（－Ｓｉ（Ｒ[3]）（Ｒ[4]）－Ｏ－）で示される基は同じでも異なってもよい。

[0030] Ｒ[1]は、入手が容易であることから、メチル基が好ましい。

[0031] Ｒ[2]～Ｒ[7]におけるアルキル基としては、炭素数１～２２の分岐又は直鎖アルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ペンチル基（アミル基）、ｉ－ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ｉ－オクチル基、ノニル基、ｉ－ノニル基、デシル基、ｉ－デシル基、ウンデシル基、ドデシル基（ラウリル基）、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシ

ル基、オクタデシル基（ステアリル基）、ｉ－オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ドコシル基が挙げられる。

[0032] Ｒ^{2}～Ｒ^{7}のアルコキシ基としては、炭素数１～２２の分岐又は直鎖アルコキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。

[0033] Ｒ^{2}～Ｒ^{7}のアルコキシアルキル基としては、炭素数１～２２の分岐又は直鎖アルコキシアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシブチル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシブチル基が挙げられる。

[0034] Ｒ^{2}～Ｒ^{7}におけるアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基は、それぞれ１つ以上のハロゲンで置換されていてもよい。ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0035] Ｒ^{2}は非置換の又は置換基を有するアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ブチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

Ｒ^{3}～Ｒ^{7}はそれぞれ独立に、アルキル基又はハロゲン化アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、１－フルオロエチル基、２－フルオロエチル基、１，１－ジフルオロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、１－トリフルオロメチルエチル基がより好ましい。

[0036] シリコーンハイドロゲルの酸素透過性が向上することから、Ｒ^{3}～Ｒ^{7}のうち少なくとも１つがハロゲン化アルキル基であることが好ましく、フッ化アルキル基であることがより好ましい。

[0037] ｊは１～１０の自然数であり、１～５が好ましい。

ｋは１～３０の自然数であり、１～２０が好ましい。化合物（Ａ１）は、ｋが異なる複数の化合物の混合物であってもよい。

Ｉは１～３の自然数であり、１又は２が好ましい。

[0038] 化合物（Ａ１）としては、下記の化合物のうち少なくとも１種が好ましい。

[0039] ・式（１）のＲ[1]～Ｒ[6]がメチル基であり、Ｒ[7]がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが１である化合物（ＪＮＣ社製「サイラプレーン（登録商標）ＦＭ－０７１１」、「サイラプレーン（登録商標）ＦＭ－０７２１」及び「サイラプレーン（登録商標）ＦＭ－０７２５」、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＣＲ－Ｍ０７」及び「ＭＣＲ－Ｍ１１」）

[0040] ・式（１）のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[4]及びＲ[6]がメチル基であり、Ｒ[3]及びＲ[5]が３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、Ｒ[7]がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが１である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＦＲ－Ｍ１５」）

[0041] ・式（１）のＲ[1]～Ｒ[6]がメチル基であり、Ｒ[7]がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが２である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＣＳ－Ｍ１１」）

[0042] ・式（１）のＲ[1]～Ｒ[6]がメチル基であり、Ｒ[7]がメトキシプロピル基であり、ｊが３であり、Ｉが２である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＣＳ－ＭＸ１１」）

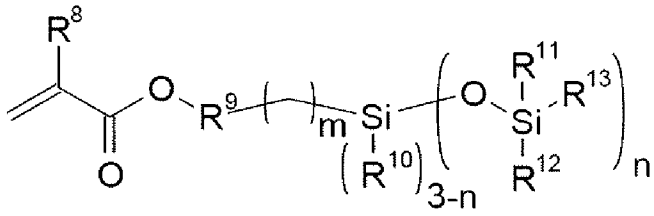
[0043] ・式（１）のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[4]及びＲ[6]がメチル基であり、Ｒ[3]及びＲ[5]が３，３，３－トリフルオロプロピル基であり、Ｒ[7]がｎ－ブチル基であり、ｊが３であり、Ｉが２である化合物（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＦＳ－Ｍ１５」）

[0044] ［化合物（Ａ２）］

化合物（Ａ２）は、下記式（２）で表されるシリコーン系（メタ）アクリレートである。

[0045]

[化2]



(2)

[0046] 式（２）中、Ｒ[8]は水素原子又はメチル基を表す。Ｒ[9]は単結合又は置換基を有してもよいアルキレン基、アルキレンオキシド基、ポリアルキレンオキシド基、アルキレン－オキシ－アルキレン基を表す。

Ｒ[10]～Ｒ[13]はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基を表す。ｍは１～１０の自然数であり、ｎは１～３の自然数である。ｎが１のとき、複数のＲ[10]は同じでも異なってもよい。ｎが２以上のとき、複数の－Ｏ－Ｓｉ（Ｒ[11]）（Ｒ[12]）（Ｒ[13]）は同じでも異なってもよい。

[0047] Ｒ[8]は、入手が容易であることから、メチル基が好ましい。

[0048] Ｒ[9]におけるアルキレン基、アルキレンオキシド基、ポリアルキレンオキシド基、アルキレン－オキシ－アルキレン基は、上記式（１）中のＲ[2]～Ｒ[7]で説明したアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基と同様のものを二価の置換基としたものである。

シリコーンハイドロゲルの表面親水性及び透明性が向上することから、Ｒ[9]は単結合又は非置換の若しくは置換基を有するアルキレンオキシド基若しくはアルキレン－オキシ－アルキレン基が好ましく、単結合又は非置換の若しくは置換基を有するアルキレンオキシド基がより好ましい。

[0049] Ｒ[10]～Ｒ[13]におけるアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシアルキル基は、上記式（１）中のＲ[2]～Ｒ[7]で説明したものと同様である。また、Ｒ[10]～Ｒ[13]におけるアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基は、それぞれ１つ以上のハロゲンで置換されていてもよい。

[0050] Ｒ[10]～Ｒ[13]は非置換の又は置換基を有するアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチ

ル基、ｉ－ブチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0051] ｍは１～１０の自然数であり、１～５が好ましい。

ｎは１～３の自然数であり、シリコーンハイドロゲルの表面親水性及び透明性が向上することから、２又は３が好ましい。

[0052] 化合物（Ａ２）としては、下記の化合物のうち少なくとも１種が好ましい。

[0053] ・式（２）のＲ^{8}がメチル基であり、Ｒ^{9}が単結合であり、Ｒ^{11}～Ｒ^{13}がメチル基であり、ｍが３であり、ｎが３である化合物（ＴＲＩＳ、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＳＩＭ６４８７．６」）

[0054] ・式（２）のＲ^{8}がメチル基であり、Ｒ^{9}が$CH_2CH(OH)CH_2O$であり、Ｒ^{10}～Ｒ^{13}がメチル基であり、ｍが３であり、ｎが２である化合物（ＳＩＭＭＡ、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＳＩＭ６４８１．１５」、Ｂｉｍａｘ社製「ＢＸ－ＳｉＧＭＭＡ」）

[0055] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらの中では、シリコーンハイドロゲルの表面親水性、透明性及び柔軟性が向上することから、化合物（Ａ１）と（Ａ２）を併用することが好ましい。

[0056] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）が化合物（Ａ１）及び化合物（Ａ２）の一方又は両方を含む場合、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）中の化合物（Ａ１）及び化合物（Ａ２）の合計の含有率は５０質量％以上であってよく、８０質量％以上であってよく、９０質量％以上であってよく、１００質量％であってもよい。

[0057] ＜親水性モノマー（Ｂ）＞

本発明で用いる親水性モノマー（Ｂ）は、例えば、シリコーンハイドロゲルの親水性に寄与する。

親水性モノマー（Ｂ）は、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、（メタ）アクリロイル基、イオン性基、アミド構造、及びアルキレンオキ

シ構造から選ばれる１種以上を有するモノマーを含むことが好ましい。

親水性モノマー（Ｂ）は、モノマー、マクロモノマー、プレポリマーであってもよい。

[0058] 親水性モノマー（Ｂ）としては、例えば、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、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－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）アクリレート等の水酸基を有するモノマー；

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を有するモノマー；

（メタ）アクリルオキシエチルコハク酸等のカルボキシル基を有するモノマー；

（３－（メタ）アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、３－（（メタ）アクリルアミド）プロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、（メタ）アクロイルコリンクロライド、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン等のイオン性基を有するモノマー；

Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、４－（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリルアミド、等のアミド構造を有するモノマー；

ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルキレンオキシド構造を有するモノマー；が挙げられる。

[0059] 親水性モノマー（Ｂ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用し

てもよい。

親水性が向上することと、入手が容易であることから、親水性モノマー（Ｂ）としては２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

また、別の態様として、柔軟性、機械的強度を付与できることから、親水性モノマー（Ｂ）としてはＮ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドが好ましく、これらの混合物であってもよい。

[0060] 親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、（メタ）アクリロイル基、イオン性基、アミド構造、及びアルキレンオキシ構造から選ばれる１種以上を有するモノマーを含む場合、親水性モノマー（Ｂ）中の、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、（メタ）アクリロイル基、イオン性基、アミド構造、及びアルキレンオキシ構造から選ばれる１種以上を有するモノマーの合計の含有率は５０質量％以上であってよく、８０質量％以上であってよく、９０質量％以上であってよく、１００質量％であってもよい。

[0061] 親水性モノマー（Ｂ）が、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、及びＮ－ビニル－２－ピロリドンの１種、２種、若しくは３種を含む場合、親水性モノマー（Ｂ）中の、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、及びＮ－ビニル－２－ピロリドンの合計の含有率は５０質量％以上であってよく、８０質量％以上であってよく、９０質量％以上であってよく、１００質量％であってもよい。

[0062] ＜界面活性剤（Ｃ）＞

本発明で用いる界面活性剤（Ｃ）は、硬化性組成物の硬化時に用いる疎水性モールドを疑似的に親水化し、疎水性を有するシリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）の硬化物表面への偏析を抑制することで、シリコーンハイドロゲル表面の親水性を高める効果を有する。

詳細は定かでないが、以下のような作用が推定される。すなわち、硬化性組成物に添加された界面活性剤（Ｃ）がモールドの表面に吸着し、モールドの疎水性表面が界面活性剤で覆われる。界面活性剤は疎水性部分をモールド

表面に向けて吸着するため、モールドの表面は疑似的に親水性となる。その結果、硬化性組成物中の親水性モノマーの濃度が疑似的に親水化したモールド表面近傍において相対的に高くなる。この状態で重合させることでと、親水性モノマーユニットの濃度が内部よりも表面付近で相対的に高くなった硬化物（三次元架橋ポリマー）が得られる。この方法で製造される硬化物を含むシリコーンハイドロゲルは安定した表面親水性を示す傾向にある。

[0063] 界面活性剤（Ｃ）は、非イオン性であってもよく、イオン性であってもよい。表面親水化性能の点から、また、後述するシリコーンハイドロゲルの洗浄時に溶出することから、界面活性剤（Ｃ）のＨＬＢ値は３～１９であることが好ましく、５～１８がより好ましく、１０～１７がさらに好ましい。

[0064] 界面活性剤（Ｃ）として、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤、糖系界面活性剤、生物由来材料から誘導された界面活性剤が好ましい。

界面活性剤（Ｃ）は、その構造中に重合構造を有さない非重合性の界面活性剤を少なくとも含むことが好ましい。特許文献３では、両親媒性物質がコンタクトレンズの他の原料と共重合しているため、コンタクトレンズの含水率や機械物性に影響を及ぼし、コンタクトレンズに好適な物性を保持できないという課題を有する。これに対して、界面活性剤（Ｃ）が、非重合性の界面活性剤を含むことにより、後述する洗浄により界面活性剤をコンタクトレンズ外部に排出できるため、他成分への影響を低減することができる。

[0065] 非重合性界面活性剤としては、糖系界面活性剤、生物由来材料から誘導された界面活性剤（重合性の界面活性剤を除く。）が好ましく、糖系界面活性剤がより好ましい。

ある態様として、界面活性剤（Ｃ）は、非重合性の界面活性剤を含んでもよく、非重合性の界面活性剤と重合性の界面活性剤とを含んでもよい。別の態様として、界面活性剤（Ｃ）は、糖系界面活性剤を含んでもよく、糖系界面活性剤とポリオキシエチレン基を有する界面活性剤とを含んでもよい。

[0066] ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレ

ングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンポリシロキサンエーテルブロック共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエチレンジアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（例えば、ポリソルベート８０）等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（ポリソルベート）、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、チロキサポール等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンステロール、ポリオキシエチレン水素添加ステロール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸が挙げられる。

[0067] 糖系界面活性剤とは、糖を親水基とする非イオン性界面活性剤である。

糖系界面活性剤としては、例えば、糖と脂肪酸がエステル結合してなる糖脂肪酸エステル、糖と高級アルコールがグリコシド結合してなるアルキルグリコシドが挙げられ、糖脂肪酸エステルが好ましい。

糖脂肪酸エステルの脂肪酸は、飽和脂肪酸であることが好ましい。

[0068] 糖脂肪酸エステルとしては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ショ糖安息香酸エステル、ショ糖酢酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グルコースエステルが挙げられ、ショ糖脂肪酸エステルが好ましい。

[0069] 糖脂肪酸エステルの構成脂肪酸の炭素数は特に限定されないが、１２～２２が好ましく、１２～１８がより好ましい。

炭素数１２～２２の飽和脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸（１２）、ミリスチン酸（１４）、ペンタデシル酸（１５）、パルミチン酸（１６）、マルガリン酸（１７）、ステアリン酸（１８）が挙げられる。

ここで（　）内に記した数値は、各飽和脂肪酸の炭素数である。

[0070] 糖脂肪酸エステルの脂肪酸エステル基数は、親水基である糖の分子構造内にあるエステル結合可能な水酸基の数によってその範囲が変化し、例えば、ショ糖脂肪酸エステルでは１～８個、ソルビタン脂肪酸エステルでは２～４個である。

糖脂肪酸エステルは、脂肪酸エステル基数によってＨＬＢ値を調整することが可能である。

[0071] 生物由来材料から誘導された界面活性剤とは、ヒアルロン酸やビタミン等の生物由来材料を原料として用いた界面活性剤のことである。

生物由来材料から誘導された界面活性剤としては、例えば、加水分解ヒアルロン酸アルキル（炭素数１２－１３）グリセリル等の、高分子ヒアルロン酸を加水分解した低分子ヒアルロン酸の親水基の一部にグリセリン骨格を介して疎水基を付与したヒアルロン酸誘導体；パラミチン酸Ｌ－アスコルビル、ステアリン酸Ｌ－アスコルビル、２，６－ジブチリル－Ｌ－アスコルビン酸、２－Ｏ－α－Ｄ－グルコピラノシル－Ｌ－アスコルビン酸等のビタミンＣの誘導体；酢酸ＤＬ－α－トコフェロール、ＤＬ－α－トコフェリルリン酸ナトリウム、Ｄ－α－トコフェロールスクシナート等のビタミンＥの誘導体が挙げられる。

[0072] 界面活性剤（Ｃ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0073] 濃度比の比Ａ’／Ｂ’を高める観点から、界面活性剤（Ｃ）は、糖系界面活性剤が好ましく、糖脂肪酸エステルがより好ましく、ショ糖脂肪酸エステルがさらに好ましい。

[0074] 界面活性剤（Ｃ）が、非重合性の界面活性剤を含む場合、界面活性剤（Ｃ）中の、非重合性の界面活性剤の合計の含有率は３０質量％以上であってよく、５０質量％以上であってよく、６０質量％以上であってよく、８０質量％以上であってよく、１００質量％であってもよい。

界面活性剤（Ｃ）が、糖系界面活性剤を含む場合、界面活性剤（Ｃ）中の、糖系界面活性剤の合計の含有率は３０質量％以上であってよく、５０質量

％以上であってよく、６０質量％以上であってよく、８０質量％以上であってよく、１００質量％であってもよい。

界面活性剤（Ｃ）が、糖脂肪酸エステルを含む場合、界面活性剤（Ｃ）中の、糖脂肪酸エステルの合計の含有率は３０質量％以上であってよく、５０質量％以上であってよく、６０質量％以上であってよく、８０質量％以上であってよく、１００質量％であってもよい。

界面活性剤（Ｃ）が、重合性の界面活性剤を含む場合、界面活性剤（Ｃ）中の、重合性の界面活性剤の合計の含有率は７０質量％以下であってよく、５０質量％以下であってよく、４０質量％以下であってよく、２０質量％以下であってよく、０質量％であってもよい。

[0075] 本発明の硬化性組成物は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）及び界面活性剤（Ｃ）に加えて、さらに、任意の成分を含むことができる。

任意の成分としては、架橋剤（Ｄ）、重合開始剤（Ｅ）、その他の成分が挙げられる。

[0076] ＜架橋剤（Ｄ）＞

本発明の硬化性組成物は、得られるシリコーンハイドロゲルの耐溶剤性の向上と弾性率や含水率等の調整を目的として、架橋剤（Ｄ）を含むことができる。

架橋剤（Ｄ）は、２つ以上の重合性不飽和基を有することが好ましい。

[0077] 架橋剤（Ｄ）としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（２－アリルオキシ）エチルメタクリレート、２－（２－ビニルオキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート系架橋剤；エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチ

レングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル系架橋剤；トリエチレングリコールジアリルエーテル、テトラエチレングリコールジアリルエーテル等のアリルエーテル系架橋剤；メチレンビスアクリルアミドが挙げられる。

架橋剤（Ｄ）としては、（メタ）アクリレート系架橋剤が好ましく、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0078] 架橋剤（Ｄ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

硬化性組成物中の架橋剤（Ｄ）の含有率は０．１～１０質量％が好ましく、０．５～５質量％がより好ましい。上記範囲内であれば、シリコーンハイドロゲルの成形性及び耐溶剤性が良好となる。

[0079] ＜重合開始剤（Ｅ）＞

本発明の硬化性組成物は、重合反応を効果的に進行させるために、重合開始剤（Ｅ）を含むことができる。

重合開始剤としては、公知の光重合開始剤及び熱重合開始剤が挙げられる。

[0080] 光重合開始剤としては、例えば、ベンジル、ベンゾフェノンやその誘導体、チオキサントン類、ベンジルジメチルケタール類、α－ヒドロキシアルキルフェノン類、α－ヒドロキシアセトフェノン類、ヒドロキシケトン類、アミノアルキルフェノン類、アシルホスフィンオキサイド類、オキシムエステル化合物が挙げられる。

硬化時に黄変を起こしにくく、透明な硬化物が得られるため、α－ヒドロキシアルキルフェノン類が好ましい。

[0081] 熱重合開始剤としては、公知の有機過酸化物及びアゾ化合物が挙げられる。

[0082] 重合開始剤（Ｅ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

硬化性組成物中の重合開始剤（Ｅ）の含有量は、硬化性組成物中のモノマー成分の合計を１００質量部としたときに、０．１～３質量部が好ましく、０．１～２質量部がより好ましく、０．２～１質量部がさらに好ましい。上記範囲内であれば、重合率が高くなり、重合開始剤（Ｅ）由来の分解物が残存しにくい。

[0083] ＜その他の成分＞

本発明の硬化性組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、例えば、その他のモノマー（シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）以外、且つ、親水性モノマー（Ｂ）以外のモノマー）、重合性紫外線吸収剤、重合性色素（着色剤）を含むことができる。

[0084] ＜硬化性組成物の比率＞

硬化組成物中のシリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）の含有率は４～５０質量％が好ましく、１０～４０質量％がより好ましい。上記範囲内であれば、シリコーンハイドロゲルの表面親水性、透明性及び酸素透過性が良好となる。

[0085] 硬化組成物中の親水性モノマー（Ｂ）の含有率は５～９５質量％が好ましく、２０～９０質量％がより好ましい。上記範囲内であれば、シリコーンハイドロゲルの表面親水性及び透明性が良好となる。

[0086] 硬化組成物中の界面活性剤（Ｃ）の含有率は１質量％以上が好ましく、１～１２質量％がより好ましく、１～１０質量％がさらに好ましい。

含有率が１質量％以上であれば、成形されたシリコーンハイドロゲルの十分な親水性が得られやすく、含有率が１２質量％以下であれば、シリコーンハイドロゲルが白濁しにくい。

[0087] ＜シリコーンハイドロゲルの製造方法＞

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法は、下記工程（１）～（４）を含む。

[0088] ＜工程（１）＞

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、及び１

種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む硬化性組成物を調製する工程

[0089] シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、界面活性剤（Ｃ）の各成分は、上述した通りである。

本発明の硬化性組成物は、例えば、各成分を任意の順番、または一括して撹拌（混合）装置に投入し、１０～５０℃の温度で、均一になるまで撹拌（混合）することにより調製できる。

[0090] ＜工程（２）＞

工程（１）で調製した硬化性組成物を、疎水性モールドを用いて成形して、硬化物を得る工程

[0091] 疎水性モールドとは、硬化性組成物を充填して重合反応を進行させる際に用いるモールドであり、疎水性の表面を有するモールドである。

疎水性モールドは、ポリオレフィン製のモールドが好ましく、ポリプロピレン製のモールドがより好ましい。

[0092] 硬化性組成物を疎水性モールドに充填して重合反応を行なうと、硬化物が得られる。重合反応は、硬化性組成物に活性エネルギー線を照射するか、硬化性組成物を加熱することで、進行させることができる。

[0093] 活性エネルギー線を照射して重合反応を進行させる場合、活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線が挙げられる。紫外線源としては、例えば高圧水銀灯が挙げられる。紫外線エネルギー量は、０．１～１０Ｊ／ｃｍ^{2}程度が好ましい。

加熱によって重合反応を進行させる場合、温度及び加熱時間は特に限定されないが、６０～１４０℃の温度で、０．１～１２時間とすることができる。

[0094] 重合反応は大気中で行なってもよいが、モノマーの重合率を向上させる目的で窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行なってもよい。

[0095] 重合反応後、疎水性モールドを変形させることにより、硬化物を乾燥状態で取り出すことができる。

また、硬化物を疎水性モールドと共に、溶媒（例えば、水、メタノール、

エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、これらの混合物）中に浸漬し、硬化物を膨潤させて、疎水性モールドから脱離させてもよい。この場合、溶媒に水が含まれていれば、取り出されるものはシリコーンハイドロゲルである。

溶媒を使用せず、重合反応後の硬化物を乾燥状態で取り出すことが好ましい。

[0096] ＜工程（３）＞

工程（２）で得られた硬化物を水で膨潤させる工程

[0097] 工程（２）で硬化物を乾燥状態で取り出した場合、得られた硬化物を、水を含む溶媒（水、あるいは水とアルコール類（メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール）との混合物）に浸漬させて膨潤させることにより、シリコーンハイドロゲルが得られる。なお、この工程（３）は省略して、工程（４）を行ってもよい。

工程（２）で硬化物を溶媒中に浸漬し、硬化物を膨潤させて取り出した場合、この工程（３）は省略することができる。

[0098] ＜工程（４）＞

工程（３）で得られたシリコーンハイドロゲル若しくは硬化物を洗浄する工程

[0099] 得られたシリコーンハイドロゲル若しくは硬化物は、２種以上の界面活性剤（Ｃ）、未反応のモノマー成分（未反応物）、各成分の残渣、副生成物等との混合物となる場合がある。そのため、例えば、溶媒和した後に、新たな溶媒で繰り返し置換する操作で洗浄する。

洗浄に用いる溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、これらの混合物が挙げられ、水としてはリン酸緩衝液等の緩衝液を用いてもよい。洗浄は複数回行うことが好ましく、それぞれ種類や濃度の異なる溶媒を用いてもよい。水を含む溶媒を用いることが好ましい。

[0100] 洗浄操作は、特に限定されるものではない。

例えば、２－プロパノールとリン酸緩衝液を１：１で配合した溶液を６０℃に加温した溶液にシリコーンハイドロゲルを投入し任意の時間浸漬させた後、あらかじめ６０℃に加温したリン酸緩衝液に任意の時間浸漬させてもよい。このような洗浄操作により、シリコーンハイドロゲル中に含まれる未反応物や界面活性剤等の残渣、副生成物等を外部に排出させることができる。具体的には、実施例に記載した方法を用いることができる。

[0101] 工程（３）で得られたシリコーンハイドロゲル若しくは硬化物は、さらに水和することができる。

水和は、１０～９０℃の温度で、硬化物を水又は生理食塩水に１０分間以上浸漬して実施することが好ましい。

得られたシリコーンハイドロゲルは、高温高圧下で滅菌してもよい。シリコーンハイドロゲルの形状や大きさにもよるが、例えば、オートクレーブにて、１２１℃、２気圧の条件下で２０分間処理してもよい。

[0102] ＜作用機序＞

本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法によれば、硬化性組成物に含まれる１種類以上の界面活性剤（Ｃ）が疎水性モールドの表面（内壁面）を疑似的に親水化して、親水性モノマー（Ｂ）をシリコーンハイドロゲルの表面に偏在させることで、洗浄工程で界面活性剤（Ｃ）を排出させた後も、表面親水性の高いシリコーンハイドロゲルを製造することができる。

[0103] このことは、シリコーンハイドロゲルの実際の使用場面での、摩擦や洗浄による表面親水性の低下を引き起こしにくいことを意味する。

以上の主旨から、本発明のシリコーンハイドロゲルは、従来技術にあるようなプラズマ処理等の親水化のための表面処理を施す必要のないことを特徴とする。

[0104] ＜コンタクトレンズ＞

本発明のシリコーンハイドロゲルは、優れた表面親水性及び透明性を有している。

そのため、本発明のシリコーンハイドロゲルは、例えば、コンタクトレン

ズ、眼内レンズ、人工角膜等の眼用デバイスとして、特に有用である。

[0105] 図２は、本発明のシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの一例を示す斜視図である。図３は、本発明のシリコーンハイドロゲルを用いたコンタクトレンズの一例を示す断面図である。図３中、１０１は凸部であり、１０２は凹部であり、１０３は周縁部である。

[0106] コンタクトレンズとして用いる場合、シリコーンハイドロゲルの膜厚は０．０１～４ｍｍが好ましく、０．０１～３ｍｍがより好ましく、０．０２～２ｍｍがさらに好ましく、０．０３～１ｍｍが特に好ましい。

[0107] 本発明のコンタクトレンズは、本発明のシリコーンハイドロゲルの製造方法を用いて製造することができる。

実施例

[0108] 次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。但し、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

なお、以下の記載において、「部」及び「％」は、それぞれ「質量部」及び「質量％」を示す。

[0109] ［評価方法］

（１）膜厚

１／１０００ｍｍのダイヤルゲージにて、シリコーンハイドロゲルの面内を不特定に３箇所測定した。その平均値をシリコーンハイドロゲルの膜厚とした。

[0110] （２）接触角

接触角計（協和界面科学株式会社製、「ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ　５００」）を用い、表面の水分を十分拭き取ったシリコーンハイドロゲルに対して純水２μＬを滴下し、１０秒後の接触角を測定した。

測定は室温（２５℃）で行ない、シリコーンハイドロゲルの測定面は硬化時にポリプロピレン製の型の凸面に触れていた面を測定した。

[0111] （３）透明性

ヘーズメーター　ＮＤＨ－７０００ＩＩ（日本電色工業社製）を用いて、

ＪＩＳ　Ｋ７１３６（２０００年）に基づいて、シリコーンハイドロゲルの全光線透過率を測定した。

膜厚０．８ｍｍのシリコーンハイドロゲルサンプルの全光線透過率を測定し、下記のように透明性を評価した。

Ａ：全光線透過率が９３％以上

Ｂ：全光線透過率が９３％未満

[0112] （４）各原子の原子濃度

シリコーンハイドロゲルから水を除去した乾燥体の厚み方向におけるケイ素原子の濃度比を、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）を用いたデプスプロファイルによって測定した。具体的には、シリコーンハイドロゲル（レンズ）の被接触面（レンズが目に触れる側（レンズの凹面）の表面）であった乾燥体における面から、乾燥体の厚み方向に順に第１計測点（エッチング時間０、乾燥体の最表面）、第２計測点（エッチング時間：５０秒）と番号付けて、第１６計測点（エッチング時間７５０秒）までの各計測点におけるケイ素原子濃度を求めた。なお、ケイ素濃度分布は、乾燥体に含まれている元素である炭素、酸素、窒素、ケイ素、フッ素とリン酸緩衝液由来のナトリウム、塩素、リンについて原子の個数を測定し、その総数を１００Ａｔｏｍ％としたときの割合を示している。同様にして、各原子の原子濃度を求めた。

測定条件は以下の通りである。

測定装置：Ｋ－Ａｌｐｈａ（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ，Ｉｎｃ）

Ｘ線　単色化　Ａｌ・Ｋα

スポットサイズ：４００μｍ

取出し角（試料表面と検出器のなす角）９０度

エッチング条件：イオン化エネルギー３０００ｅＶ×５０ｓ　ｐｉｔｃｈ

イオン銃：Ａｒ単原子イオン

[0113] （５）含水率測定

得られたシリコーンハイドロゲルをリン酸緩衝液に３時間以上浸漬し、十

分膨潤したゲルについて、キムワイプ等で表面の水分をふき取り、室温下で重量（Ｗ１）を測定した。その後、シリコーンハイドロゲルを９０℃に設定した乾燥機中で２４時間乾燥させ、再度重量（Ｗ２）を測定した。以下の式に従い、含水率を求めた。

含水率（％）＝（Ｗ１－Ｗ２）／Ｗ１×１００

[0114] ［界面活性剤］

（Ｃ１）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｐ－１６７０」、ＨＬＢ値１６、パルミチン酸）

（Ｃ２）：ショ糖脂肪酸エステル（三菱ケミカル社製「リョートーシュガーエステル　Ｓ－１５７０」、ＨＬＢ値１５、ステアリン酸）

（Ｃ３）：ポリオキシエチレンオレイルエーテル（日油社製「ノニオン（登録商標）Ｅ－２１５」、ＨＬＢ値１４．４）

[0115] ［モノマー混合物］

シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）として、化合物（Ａ１）、化合物（Ａ２－１）、化合物（Ａ２－２）を単独または併用して用いた。

化合物（Ａ１）として、シリコーンマクロモノマー（Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＭＦＲ－Ｍ１５」）、化合物（Ａ２－１）として、シロキサニルアクリレート（Ｂｉｍａｘ社製「ＢＸ－ＳｉＧＭＭＡ」（メチルジ（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリルメタクリレート））、化合物（Ａ２－２）として、メタクリル酸３－［トリス（トリメチルシリルオキシ）シリル］プロピル（ＴＲＩＳ、Ｇｅｌｅｓｔ社製「ＳＩＭ６４８７．６」）を用いた。

[0116] 親水性モノマー（Ｂ）として、化合物（Ｂ１）、化合物（Ｂ２）、化合物（Ｂ３）を単独または併用して用いた。

化合物（Ｂ１）として、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ、東京化成工業社製）、化合物（Ｂ２）として、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ、東京化成工業社製）、化合物（Ｂ３）として、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン（ＮＶＰ、東京化成工業社製）を用いた。

[0117] 架橋剤（Ｄ）として、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ２００）ジメタク

リレート、重合開始剤（Ｅ）として、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）を用いた。

重合開始剤（Ｅ）は、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）の合計１００部に対して、１部を用いた。

[0118] ［実施例１］

界面活性剤（Ｃ）として、界面活性剤（Ｃ１）を用い、前記モノマー混合物の成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）の合計１００部に対して、表１に記載の配合で添加し、さらに重合開始剤（Ｅ）を添加し、室温で攪拌し、表１に記載の配合を有する硬化性組成物を得た。

界面活性剤（Ｃ１）は均一に混和し、無色透明の液体状の硬化性組成物を得た。

[0119] 硬化性組成物の硬化に用いる疎水性モールドとして、汎用ポリプロピレン製のモールドを用いた。

得られた硬化性組成物を、汎用ポリプロピレン製のモールドに流し込み、あらかじめ９０℃に加温したオーブンに入れて、一晩硬化した。

[0120] 次いで、得られた硬化物を疎水性モールドから取り出した。疎水性モールドから取り出す際には溶媒を用いておらず、乾燥状態で取り出した。

取り出した硬化物を水に漬けて十分に膨潤させ、シリコーンハイドロゲルを得た。

[0121] シリコーンハイドロゲル中に含まれる界面活性剤（Ｃ）等を外部に排出させるため、シリコーンハイドロゲルの乾燥重量に対して、少なくとも１０００倍量の２－プロパノールとリン酸緩衝液を１：１で配合した溶液に６０℃で１時間浸漬させ、続けてリン酸緩衝液に、６０℃で１時間浸漬し、洗浄した。

[0122] 得られたシリコーンハイドロゲルを用いて、膜厚、接触角、透明性を評価した。

膜厚は０．１３ｍｍであった。接触角、透明性及び含水率の評価結果を表１に示す。

また、得られたシリコーンハイドロゲルを純水に２４時間浸漬した後、水から取り出し、凍結乾燥することで水分を除去し、ＸＰＳを用いて、乾燥体の深さ方向の各元素分布を測定した。結果を表３に示す。

また、酸素原子分布／ケイ素原子分布を計算した結果を表２に示した。

[0123] ［実施例２～４、比較例１～２］

表１に記載の前記モノマー混合物の成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）としたこと、界面活性剤の種類及び量を変更したこと以外は、実施例１と同様にして、シリコーンハイドロゲルを得た。膜厚は０．１３ｍｍであった。接触角及び透明性の評価結果を表１に示す。

また、ＸＰＳを用いて、乾燥体の深さ方向の各元素分布を測定した。実施例２の結果を表４に、実施例３の結果を表５に、実施例４の結果を表６に、比較例１の結果を表７に、比較例２の結果を表８にそれぞれ示した。

また、酸素原子分布／ケイ素原子分布を計算した結果を表２に示した。

[0124]

[表1]

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
モノマー混合物(部)	化合物(A1)	10	10	10			10
	化合物(A2-1)	20	20	20			20
	化合物(A2-2)				40	40	
	親水モノマー(B1)	68	68	68			68
	親水モノマー(B2)				38	38	
	親水モノマー(B3)				20	20	
	架橋剤(D)	2	2	2	2	2	2
界面活性剤(部)	(C1)	5	5				
	(C2)			5	5		
	(C3)		3				5
第1計測点から第3計測点までの平均値(A') 酸素原子濃度/ケイ素原子濃度		1.94	2.11	2.04	2.92	1.40	1.00
第14計測点から第16計測点までの平均値(B') 酸素原子濃度/ケイ素原子濃度		0.64	0.62	0.81	1.74	1.18	1.11
A'/B'(-)		3.03	3.40	2.54	1.68	1.19	0.90
(界面活性剤ありA'/B')/(界面活性剤なしA'/B')		1.64	1.84	1.37	1.42	1.00	0.76
水滴接触角	(度)	41.0	40.0	71.6	51.1	85.3	89.2
透明性	(—)	A	A	A	A	A	A
含水率	(%)	59.7	61.7	58.6	44.3	45.7	59.3

[0125]

[表2]

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
第1計測点	3.31	3.36	3.29	4.16	1.77	1.04
第2計測点	1.50	1.71	1.55	2.37	1.16	1.00
第3計測点	1.01	1.26	1.29	2.24	1.26	0.95
第4計測点	0.79	0.85	1.07	2.21	1.29	0.93
第5計測点	0.70	0.72	0.95	2.15	1.28	0.95
第6計測点	0.72	0.70	0.88	2.09	1.27	0.96
第7計測点	0.71	0.66	0.83	2.00	1.26	0.97
第8計測点	0.67	0.66	0.84	2.02	1.24	1.00
第9計測点	0.68	0.66	0.83	1.98	1.23	1.00
第10計測点	0.67	0.64	0.79	1.88	1.22	1.03
第11計測点	0.67	0.65	0.81	1.87	1.19	1.06
第12計測点	0.67	0.64	0.80	1.82	1.21	1.07
第13計測点	0.66	0.62	0.78	1.75	1.18	1.09
第14計測点	0.64	0.65	0.81	1.79	1.16	1.10
第15計測点	0.63	0.63	0.81	1.73	1.23	1.10
第16計測点	0.65	0.59	0.79	1.70	1.14	1.12

[0126]

[表3]

Atomic %	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1計測点	66.0	2.9	18.1	6.4	5.5	0.0	3.3
第2計測点	47.0	3.5	26.5	4.4	17.6	0.0	1.5
第3計測点	60.0	3.4	14.6	6.7	14.5	0.0	1.0
第4計測点	67.3	2.9	9.8	7.2	12.4	0.0	0.8
第5計測点	69.7	3.2	8.1	7.1	11.7	0.0	0.7
第6計測点	69.7	3.2	8.1	7.4	11.2	0.0	0.7
第7計測点	70.6	3.4	7.8	7.1	11.0	0.0	0.7
第8計測点	70.7	3.4	7.4	7.1	11.1	0.1	0.7
第9計測点	71.2	3.3	7.3	7.2	10.7	0.0	0.7
第10計測点	71.3	3.2	7.4	6.7	11.1	0.0	0.7
第11計測点	71.3	3.3	7.4	6.9	11.1	0.0	0.7
第12計測点	71.6	3.4	7.3	6.5	11.0	0.0	0.7
第13計測点	71.8	3.3	7.3	6.6	11.0	0.0	0.7
第14計測点	71.9	3.1	7.2	6.4	11.3	0.0	0.6
第15計測点	71.9	3.0	7.2	6.4	11.3	0.0	0.6
第16計測点	72.3	2.9	7.3	6.0	11.3	0.0	0.6

[0127]

[表4]

Atomic %	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1計測点	66.1	2.7	18.5	6.2	5.5	0.0	3.4
第2計測点	39.4	3.2	33.0	3.3	19.3	0.0	1.7
第3計測点	52.7	3.3	20.9	5.9	16.6	0.0	1.3
第4計測点	66.8	2.8	10.8	6.5	12.7	0.0	0.9
第5計測点	71.2	2.6	8.0	6.7	11.2	0.0	0.7
第6計測点	73.0	2.6	7.4	6.3	10.6	0.0	0.7
第7計測点	73.8	2.7	6.8	6.3	10.3	0.0	0.7
第8計測点	73.6	2.7	6.9	6.2	10.5	0.0	0.7
第9計測点	74.2	2.8	6.7	6.1	10.2	0.0	0.7
第10計測点	74.5	2.8	6.6	5.7	10.3	0.0	0.6
第11計測点	74.7	2.8	6.6	5.7	10.2	0.0	0.6
第12計測点	74.8	2.7	6.5	5.7	10.1	0.0	0.6
第13計測点	74.4	2.7	6.5	5.7	10.5	0.0	0.6
第14計測点	74.7	2.7	6.6	5.7	10.3	0.0	0.6
第15計測点	74.7	2.7	6.5	5.6	10.4	0.0	0.6
第16計測点	75.1	2.6	6.2	5.5	10.5	0.0	0.6

[0128]

[表5]

Atomic %	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1計測点	65.7	2.2	18.4	7.0	5.6	0.4	3.3
第2計測点	59.3	2.1	17.8	5.9	11.4	1.0	1.6
第3計測点	64.1	2.0	13.7	6.6	10.6	0.7	1.3
第4計測点	67.4	2.2	11.2	6.8	10.5	0.3	1.1
第5計測点	69.4	2.3	10.0	6.8	10.5	0.2	0.9
第6計測点	70.9	2.0	9.4	6.5	10.6	0.0	0.9
第7計測点	71.7	2.0	8.8	6.4	10.6	0.1	0.8
第8計測点	72.1	2.1	8.7	6.2	10.4	0.0	0.8
第9計測点	71.8	2.1	8.7	6.5	10.6	0.0	0.8
第10計測点	72.3	2.1	8.4	6.3	10.6	0.0	0.8
第11計測点	72.4	2.0	8.5	6.2	10.5	0.1	0.8
第12計測点	72.7	1.9	8.3	6.4	10.4	0.1	0.8
第13計測点	72.9	1.9	8.1	6.3	10.4	0.0	0.8
第14計測点	72.8	1.9	8.3	6.5	10.3	0.0	0.8
第15計測点	72.9	2.0	8.3	6.3	10.2	0.0	0.8
第16計測点	73.1	1.8	8.3	6.3	10.4	0.0	0.8

[0129]

[表6]

Atomic %	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1計測点	68.3	0.0	23.7	1.9	5.7	0.0	4.2
第2計測点	74.3	0.0	16.5	1.7	7.0	0.0	2.4
第3計測点	74.7	0.0	16.1	1.6	7.2	0.0	2.2
第4計測点	75.1	0.0	15.6	1.7	7.1	0.0	2.2
第5計測点	75.3	0.0	15.4	1.8	7.1	0.0	2.1
第6計測点	75.7	0.0	14.9	1.6	7.1	0.0	2.1
第7計測点	76.1	0.0	14.1	2.0	7.1	0.0	2.0
第8計測点	76.7	0.0	13.9	2.1	6.9	0.0	2.0
第9計測点	76.8	0.0	13.7	2.2	6.9	0.0	2.0
第10計測点	77.5	0.0	13.2	1.9	7.0	0.0	1.9
第11計測点	77.7	0.0	12.9	1.9	6.9	0.0	1.9
第12計測点	77.8	0.0	12.5	2.3	6.9	0.0	1.8
第13計測点	78.0	0.0	12.2	2.3	7.0	0.0	1.8
第14計測点	78.7	0.0	12.1	2.3	6.7	0.0	1.8
第15計測点	78.5	0.1	11.8	2.5	6.8	0.0	1.7
第16計測点	78.7	0.0	11.6	2.4	6.8	0.0	1.7

[0130]

[表7]

Atomic %	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1計測点	63.3	1.1	21.7	1.7	12.2	0.0	1.8
第2計測点	76.2	0.2	11.6	1.8	10.0	0.0	1.2
第3計測点	78.1	0.1	10.9	2.0	8.7	0.0	1.3
第4計測点	78.3	0.1	10.8	2.1	8.4	0.0	1.3
第5計測点	78.7	0.2	10.5	2.0	8.3	0.1	1.3
第6計測点	78.7	0.2	10.7	1.8	8.4	0.0	1.3
第7計測点	78.8	0.2	10.3	2.2	8.2	0.0	1.3
第8計測点	79.6	0.1	10.0	2.0	8.1	0.0	1.2
第9計測点	79.6	0.1	9.9	2.1	8.1	0.0	1.2
第10計測点	79.8	0.0	9.7	2.3	7.9	0.0	1.2
第11計測点	80.2	0.0	9.3	2.2	7.8	0.0	1.2
第12計測点	80.8	0.0	9.3	2.0	7.6	0.0	1.2
第13計測点	80.8	0.0	9.0	2.2	7.6	0.0	1.2
第14計測点	80.5	0.1	9.0	2.5	7.7	0.0	1.2
第15計測点	81.0	0.1	9.0	2.4	7.3	0.0	1.2
第16計測点	81.1	0.0	8.7	2.4	7.6	0.0	1.1

[0131]

[表8]

Atomic %	C	F	O	N	Si	P	O/Si
第1計測点	48.3	26.5	11.6	0.6	11.1	0.0	1.0
第2計測点	47.0	23.4	13.3	0.4	13.4	0.0	1.0
第3計測点	47.3	21.0	13.7	1.1	14.4	0.0	1.0
第4計測点	47.7	19.5	14.0	1.3	15.0	0.0	0.9
第5計測点	48.0	18.5	14.3	1.6	15.2	0.0	0.9
第6計測点	48.8	17.2	14.6	1.6	15.3	0.0	1.0
第7計測点	48.9	16.7	14.7	1.7	15.2	0.0	1.0
第8計測点	48.6	16.2	15.2	1.8	15.3	0.0	1.0
第9計測点	48.7	15.3	15.3	2.5	15.2	0.1	1.0
第10計測点	48.9	14.8	15.8	2.5	15.3	0.0	1.0
第11計測点	48.8	14.7	16.2	2.4	15.3	0.0	1.1
第12計測点	48.7	14.1	16.5	2.6	15.4	0.0	1.1
第13計測点	49.0	13.8	16.5	2.8	15.1	0.0	1.1
第14計測点	48.8	13.4	16.8	3.2	15.3	0.0	1.1
第15計測点	49.0	13.4	17.0	2.6	15.4	0.0	1.1
第16計測点	48.7	13.0	17.3	2.9	15.4	0.0	1.1

[0132] 表１に示す通り、実施例１～４のシリコーンハイドロゲルは、洗浄した後の接触角が良好な接触角の基準である７５°以下を満たしており、そのうち、実施例１、２、４に関しては、洗浄した後の接触角がさらに良好な接触角の基準である６０°以下を満たしており、２－プロパノールやリン酸緩衝液で十分に洗浄した後でも、表面親水性が高く維持されることが確認された。

実施例１～４のシリコーンハイドロゲルは全光線透過率が高く、透明性も良好であった。

[0133] これに対して、比較例１及び比較例２のシリコーンハイドロゲルは、透明性は良好であるものの、２－プロパノールやリン酸緩衝液で十分に洗浄した後の表面親水性が不足していることが確認された。

[0134] ＸＰＳで測定した、乾燥体の最表面の酸素原子濃度とケイ素原子濃度の比に注目すると、実施例１～４はいずれも、比較例１及び比較例２に比べ、酸素原子濃度とケイ素原子濃度の比が大きいことが確認でき、最表面へのシリ

コーンの偏析を抑制できていることが確認できた。

また、表１のＡ’／Ｂ’、（界面活性剤ありのＡ’／Ｂ’）／（界面活性剤なしＡ’／Ｂ’）に注目すると比較例１と比較して、実施例１～４は値が大きくなっていることからも、特定の１種以上の界面活性剤（Ｃ）を加えることで、最表面へのシリコーンの偏析が抑制できていることがわかった。

さらに、含水率に注目すると、実施例４は比較例１に対し、±２％の変化で収まっていることが確認できた。この結果から、界面活性剤を添加しても洗浄工程を行うことで、ゲルの物性にはほとんど変化を与えていないことが確認された。

以上より、特定の１種以上の界面活性剤（Ｃ）を用いることで、シリコーンの表面偏析を抑え、表面の接触角を下げることができ、硬化前に界面活性剤を添加することの有用性を確認できた。

符号の説明

[0135] １０　Ｘ線光電子分光装置

２０　ガスイオンビーム装置

３０　試料台

１００　試料

２００　コンタクトレンズ

２０１　凸部

２０２　凹部

２０３　周縁部

請求の範囲

[請求項1] 水を含むシリコーンハイドロゲルであって、

シリコーンハイドロゲルから水を除去した乾燥体において、第１４計測点から第１６計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ｂ’）に対する、第１計測点から第３計測点のＯ／Ｓｉ濃度比の平均値（Ａ’）の比（Ａ’／Ｂ’）が、１．２０以上である、シリコーンハイドロゲル。

（ここで、Ｏ／Ｓｉ濃度比は、Ｘ線光電子分光法を用いたデプスプロファイリングによって求められる乾燥体の表面における酸素原子の割合（ａｔｍ％）とケイ素原子の割合（ａｔｍ％）とから算出される、ケイ素原子の割合に対する酸素原子の割合の比である。Ｏ／Ｓｉ濃度比は、イオン化エネルギー３０００ｅＶの条件で発生したＡｒイオンビームを照射することにより、乾燥体を最表面から厚み方向にエッチングする際、５０秒ごとに順に第１計測点（エッチング時間０秒、乾燥体の最表面）、第２計測点（エッチング時間５０秒）と付けていき、第１６計測点（エッチング時間７５０秒）まで合計１６個の計測点を定め、各計測点におけるＯ／Ｓｉ濃度比を求める。）

[請求項2] シリコーンハイドロゲルが、さらに硬化性組成物の硬化物を含み、

前記硬化性組成物は、シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）と、親水性モノマー（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）とを含む、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項3] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、分子内に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、（メタ）アクリロイル基、イオン性基、アミド構造、及びアルキレンオキシ構造から選ばれる１種以上を有するモノマーを含む、請求項２に記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項4] 前記親水性モノマー（Ｂ）が、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン及びＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドから選ばれる少なくとも１種を含む、請求項３に記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項5] 前記界面活性剤（Ｃ）が非重合性の界面活性剤を含む、請求項２に

記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項6] 前記界面活性剤（Ｃ）が糖系界面活性剤を含む、請求項２に記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項7] 前記糖系界面活性剤が糖脂肪酸エステルを含む、請求項６に記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項8] 第１計測点から第１６計測点までの間の隣接する各計測点間でＯ／Ｓｉ濃度比の差がいずれも１０以下となる単層構造をもつ、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲル。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載のシリコーンハイドロゲルを有するコンタクトレンズ。

[請求項10] 下記（１）、（２）、及び（４）を含み、（３）を含んでもよい、請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルの製造方法。

（１）：シリコーン系（メタ）アクリレート（Ａ）、親水性モノマー（Ｂ）、及び１種以上の界面活性剤（Ｃ）を含む硬化性組成物の調製。

（２）：硬化物を得るための、（１）で調製した硬化性組成物の疎水性モールドを用いた成形。

（３）：水を用いた、（２）で得られた硬化物の膨潤。

（４）：（３）で得られたシリコーンハイドロゲルの洗浄。

[請求項11] 前記界面活性剤（Ｃ）が非重合性の界面活性剤を含む、請求項１０に記載の製造方法。

[請求項12] 前記界面活性剤（Ｃ）が糖系界面活性剤を含む、請求項１０に記載の製造方法。

[請求項13] 前記糖系界面活性剤が糖脂肪酸エステルを含む、請求項１２に記載の製造方法。

[請求項14] 前記疎水性モールドがポリオレフィン製のモールドである、請求項１０に記載の製造方法。

[請求項15] シリコーンハイドロゲルに対してプラズマ処理をしない、請求項１

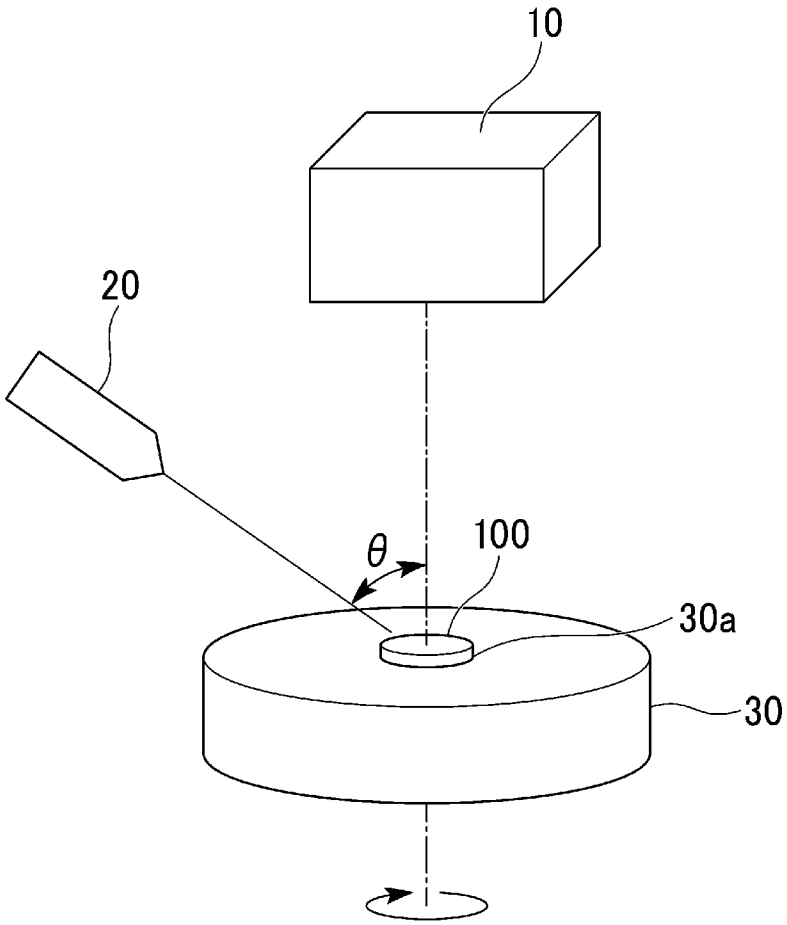
０に記載の製造方法。

[請求項16] 請求項１に記載のシリコーンハイドロゲルを有するコンタクトレンズの製造方法であって、

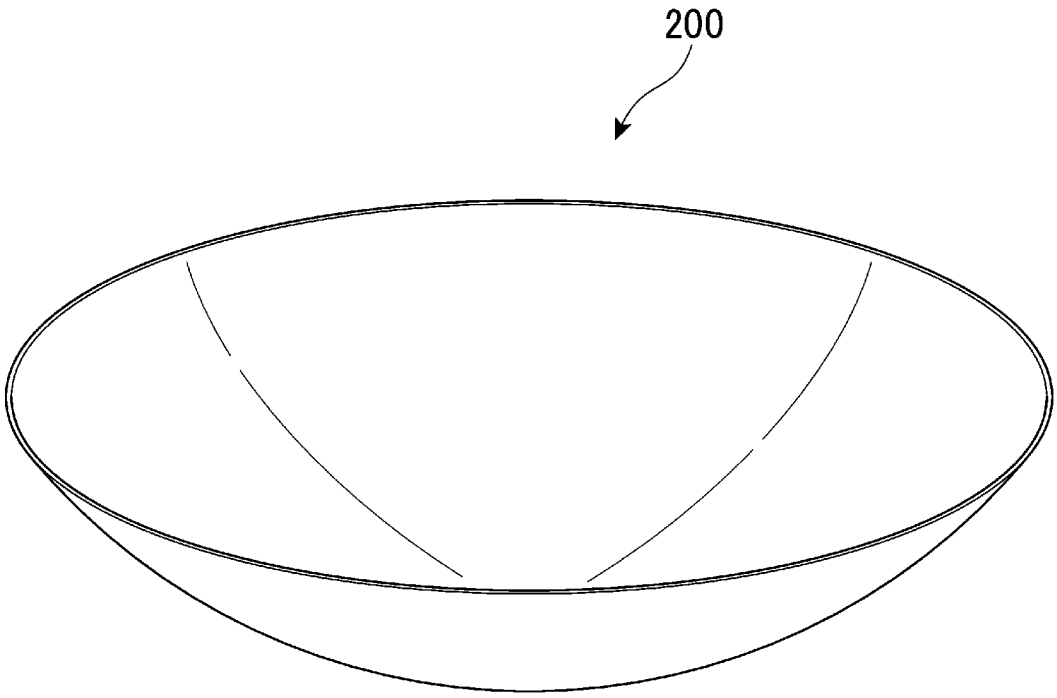
請求項１０～１５のいずれか一項に記載の製造方法によるシリコーンハイドロゲルの製造を含む製造方法。

WO 2025/009589 PCT/JP2024/024223

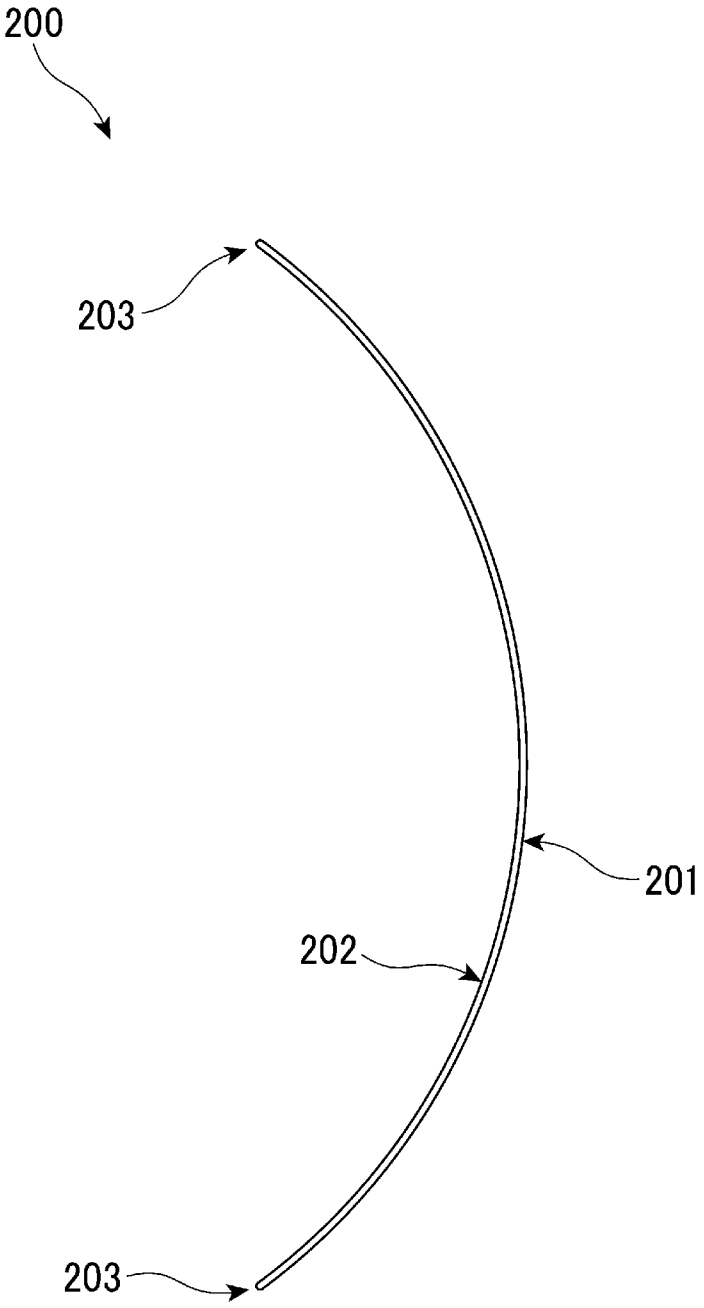
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/024223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/075(2006.01)i; ***A61L 27/16***(2006.01)i; ***A61L 27/52***(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***G02C 7/04***(2006.01)i
FI: C08J3/075 CEY; C08F290/06; A61L27/16; A61L27/52; G02C7/04

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)

A61L27/16; A61L27/52; C08F290/00-290/14; C08F299/00-299/08; C08J3/00-3/28; G02C7/04

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-233922 A (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 28 August 2001 (2001-08-28) entire text	1-16
A	JP 2017-6621 A (BENQ MATERIALS CORP.) 12 January 2017 (2017-01-12) entire text	1-16
A	JP 2011-219512 A (MENICON CO., LTD.) 04 November 2011 (2011-11-04) entire text	1-16
A	WO 2017/018425 A1 (JSR CORPORATION) 02 February 2017 (2017-02-02) entire text	1-16
A	WO 2015/001811 A1 (HOYA CORPORATION) 08 January 2015 (2015-01-08) entire text	1-16
P, A	WO 2024/135813 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 27 June 2024 (2024-06-27) entire text	1-16

☐ 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
10 September 2024	**24 September 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/JP2024/024223

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-233922 A	28 August 2001	US 5177165 A entire text WO 1992/009639 A2 EP 559784 A1 CN 1061978 A KR 10-1993-0702401 A	
JP 2017-6621 A	12 January 2017	US 2016/0370504 A1 entire text EP 3106903 A1 CN 106256841 A	
JP 2011-219512 A	04 November 2011	(Family: none)	
WO 2017/018425 A1	02 February 2017	US 2018/0217294 A1 entire text EP 3329943 A1 CN 107249652 A	
WO 2015/001811 A1	08 January 2015	US 2016/0282516 A1 entire text EP 2845708 A1 CN 104602886 A KR 10-2015-0067085 A	
WO 2024/135813 A1	27 June 2024	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/024223

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 3/075(2006.01)i; A61L 27/16(2006.01)i; A61L 27/52(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; G02C 7/04(2006.01)i
FI: C08J3/075 CEY; C08F290/06; A61L27/16; A61L27/52; G02C7/04

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））

A61L27/16; A61L27/52; C08F290/00-290/14; C08F299/00-299/08; C08J3/00-3/28; G02C7/04

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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2001-233922 A (ボシュ アンド ロム インコーポレイテッド) 28.08.2001 (2001-08-28) 全文	1-16
A	JP 2017-6621 A (明基材料股▲ふん▼有限公司) 12.01.2017 (2017-01-12) 全文	1-16
A	JP 2011-219512 A (株式会社メニコン) 04.11.2011 (2011-11-04) 全文	1-16
A	WO 2017/018425 A1 (ＪＳＲ株式会社) 02.02.2017 (2017-02-02) 全文	1-16
A	WO 2015/001811 A1 (ＨＯＹＡ株式会社) 08.01.2015 (2015-01-08) 全文	1-16
P, A	WO 2024/135813 A1 (三菱ケミカル株式会社) 27.06.2024 (2024-06-27) 全文	1-16

☐ 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
10.09.2024	24.09.2024

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）
川井　美佳 4F 4805
電話番号 03-3581-1101 内線 3472

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/JP2024/024223

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-233922 A	28.08.2001	US 5177165 A 全文 WO 1992/009639 A2 EP 559784 A1 CN 1061978 A KR 10-1993-0702401 A	
JP 2017-6621 A	12.01.2017	US 2016/0370504 A1 全文 EP 3106903 A1 CN 106256841 A	
JP 2011-219512 A	04.11.2011	（ファミリーなし）	
WO 2017/018425 A1	02.02.2017	US 2018/0217294 A1 全文 EP 3329943 A1 CN 107249652 A	
WO 2015/001811 A1	08.01.2015	US 2016/0282516 A1 全文 EP 2845708 A1 CN 104602886 A KR 10-2015-0067085 A	
WO 2024/135813 A1	27.06.2024	（ファミリーなし）	