

(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
2019年6月6日(06.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/107117 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 7/08 (2006.01) *C08F 30/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041706

(22) 国際出願日: 2018年11月9日(09.11.2018)

(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 2017-229204 2017年11月29日(29.11.2017) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

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

(74) 代理人: 松井 光夫, 外(**MATSUI Mitsuo et al.**); 〒1050013 東京都港区浜松町2丁目7番15号 日本工築2号館9階 松井特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** SILOXANE COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: シロキサン化合物及びその製造方法

(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a siloxane compound which is a polymerizable monomer having a polysiloxane structure, has a purity and high oxygen permeability suitable for an ophthalmic device, and has sufficient compatibility with other polymerizable monomers; and a method for producing said siloxane compound. [Solution] The present invention provides a highly pure siloxane compound having a glycerol (meth)acrylate, wherein the siloxane compound is obtained by subjecting a carboxylic acid and an epoxy-modified siloxane compound having a bulky substituent on silicon atoms in a polysiloxane to an addition reaction to suppress side reactions derived from generated hydroxyl groups or side reactions between the carboxylic acid and the siloxane moiety. Furthermore, a siloxane compound containing a bulky substituent group-terminated glycerol (meth)acrylate is used as a monomer to thereby provide a copolymer which has excellent solubility in solvents such as acetone compared to (co)polymers obtained using SiGMA as a monomer. That is, the present invention provides: a method for producing a (meth)acryl group-containing siloxane compound, the method comprising a step in which an epoxy-modified siloxane compound which is represented by formula (2) and has a bulky substituent on silicon atoms in a polysiloxane is reacted with a methacrylic acid or acrylic acid to obtain a siloxane compound which is represented by formula (1) and has a glycerol (meth)acrylate; a (co)polymer obtained from said siloxane compound; and an ophthalmic device.

(57) 要約：【課題】 本発明は、ポリシロキサン構造を有する重合性モノマーであって、眼科用デバイスとして有益な純度と高い酸素透過性および他の重合性モノマーとの十分な相溶性を有するシロキサン化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。【解決手段】 本発明は、ポリシロキサンのケイ素原子上に嵩高い置換基を有するエポキシ変性シロキサン化合物とカルボン酸とを付加反応させることで、生成する水酸基に由来する副反応やカルボン酸とシロキサン部分との副反応を抑制し、グリセロール（メタ）アクリレートを含むシロキサン化合物を高純度にて提供する。さらに、末端に嵩高い置換基を有するグリセロール（メタ）アクリレート含有シロキサン化合物をモノマーとして用いることで、S i GMAをモノマーとして得られる（共）重合体と比較して、アセトン等の溶媒への溶解性に優れる共重合体を提供する。すなわち、本発明は、（メタ）アクリル基含有シロキサン化合物の製造方法であり、式（2）で表されポリシロキサンのケイ素原子上に嵩高い置換基を有するエポキシ変性シロキサン化合物と、メタクリル酸あるいはアクリル酸とを反応させて、式（1）で表されるグリセロール（メタ）アクリレートを含むシロキサン化合物を得る工程を含む前記製造方法、該シロキサン化合物から得られる（共）重合体、並びに眼科デバイスを提供する。

明 細 書

発明の名称：シロキサン化合物及びその製造方法

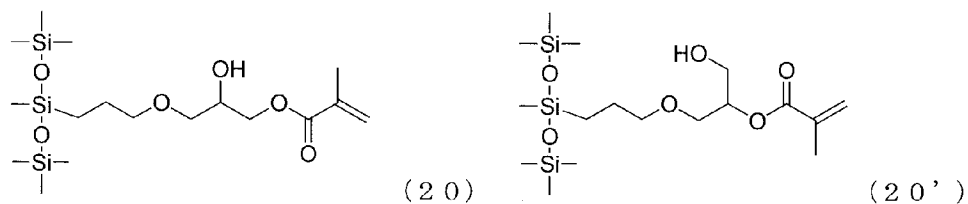
技術分野

[0001] 本発明は医療用デバイス製造に好適な、湿潤性に優れるポリシロキサンモノマー及びその製造方法に関する。詳細には、（メタ）アクリル系モノマー等の他の重合性モノマーとの相溶性に優れ、（共）重合されることにより透明性に優れた、眼科用デバイス等を含む医療用デバイスに適用するのに好適な重合体を与える化合物、及び該化合物を高純度で製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 眼科用デバイスの製造用モノマーとして、様々なシロキサン化合物が知られている。例えば、特許文献1、2、及び3には、下記式（20）、（20'）で示されるグリセロールメタクリレートを有するシロキサン化合物：メチルビス（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（SiGMA）が記載されている。

[化1]



該SiGMAは、ソフトコンタクトレンズ用モノマーとして広く用いられている。SiGMAは、メタクリル酸とエポキシ変性シロキサン化合物の付加反応により形成されるモノマーであり、分子内に水酸基を有するために良好な親水性を発現する。そのため、親水性モノマーである2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミドやN-ビニル-2-ピロリドンとの相溶性に優れるという利点を有している。しかし、SiGMAは、カルボン酸とエポキシ変性シロキサン化合物の付加反応にて製造されるが、生成する水酸基に由来する副反応やカルボン酸とシロキサン部分との副

反応が避けられず、また、分子内に2つの水酸基を有する化合物も副生し、目的とするシロキサン化合物の純度が低下するという問題がある。

[0003] 特許文献4には、グリセロールメタクリレートを有するシロキサン化合物をシリカゲルカラムにて精製する方法が記載されている。しかし、シリカゲルカラム精製による純度の向上は限定的であり、また工業的に得ることは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭54－55455号公報

特許文献2：特開昭56－22325号公報

特許文献3：特開2004－182724号公報

特許文献4：特開2006－169140号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の通り、グリセロール（メタ）アクリレートを有するシロキサン化合物は眼科用デバイス等を製造するのに好適であり、高酸素透過性を有し、及び親水性モノマーとの相溶性を有することは知られているが、該グリセロール（メタ）アクリレートを有するシロキサン化合物を高純度且つ簡便に製造する方法が求められている。更には、SiGMAをモノマーとして得られる（共）重合体は、分子内に多数存在する水酸基が分子内で水素結合を形成するため、溶解性や透明性が損なわれる問題もあり、溶解性に優れ透明な重合体を与えるシロキサン化合物の開発も要求されている。

[0006] 本発明は、グリセロール（メタ）アクリレートを有するポリシロキサン化合物を高純度にて製造する方法を提供することを目的とする。さらには、眼科用デバイスとして有益な純度、高い酸素透過性、および他の重合性モノマーとの十分な相溶性を有するシロキサン化合物を提供することを目的とする。

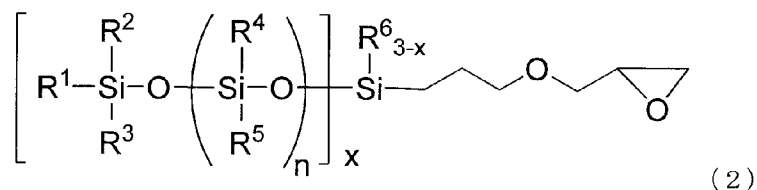
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリシロキサン
のケイ素原子上に嵩高い置換基を有するエポキシ変性シロキサン化合物とカル
ボン酸との付加反応において、生成する水酸基に由来する副反応やカルボ
ン酸とシロキサン部分との副反応が抑制され、グリセロール（メタ）アクリ
レートを含むシロキサン化合物を高純度にて得ることができることを見出
した。さらに、末端に嵩高い置換基を有するグリセロール（メタ）アクリレ
ート含有シロキサン化合物をモノマーとして用いることで、得られる（共）
重合体は、S i GMAをモノマーとして得られる（共）重合体と比較して、
アセトン等の溶媒への溶解性に優れることを見出し、本発明を成すに至った。

[0008] すなわち本発明は、（メタ）アクリル基含有シロキサンの製造方法において、

下記式（２）で表される化合物と、

[化2]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基、又は、前記一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている基であり、 $R^4 \sim R^6$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 x は1～3の整数であり、 n は0～20の整数であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 が全て非置換の炭化水素基である場合には、 $R^1 R^2 R^3 S_i$ 基のケイ素原子に結合する非置換の炭化水素基の立体的嵩高さを示す立体パラメータの値の総計が-5.00以下であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも1つが置換の炭化水素基である場合には、該炭化水素基の炭素原子に結合しているハロゲン原子を水素原子に置き換えた場合の前記

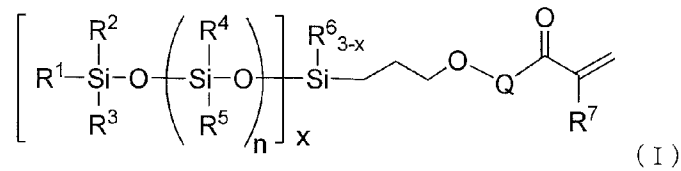
立体パラメータの値の総計が－５．００以下である)

(メタ) アクリル酸とを反応させて、

下記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む、前記製造方法を提供する

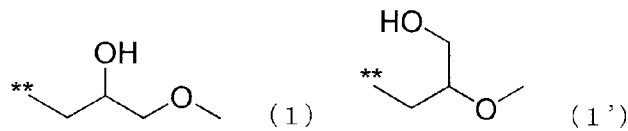
。

[化3]



(式中、Qは、下記 (1) 又は (1') で表される２価の基であり、各式中
**で示される箇所が上記式 (I) における酸素原子との結合箇所であり、

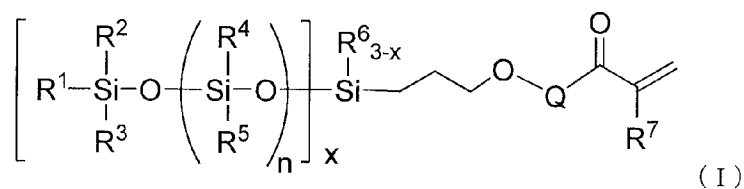
[化4]



R¹～R⁶、n、及びxは上記の通りであり、R⁷は水素原子又はメチル基である)。

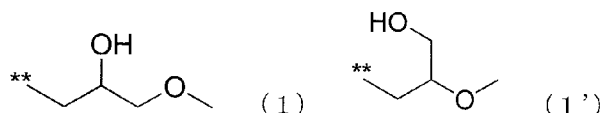
[0009] さらに本発明は、下記式 (I) で表される化合物、及び、該化合物から得られる (共) 重合体、並びに眼科デバイスを提供する。

[化5]



(式中、Qは、下記 (1) 又は (1') で表される２価の基であり、各式中
**で示される箇所が上記式 (I) における酸素原子との結合箇所であり、

[化6]



R¹～R³は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基、又は、前記一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている基であり、R⁴～R⁶は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基であり、R⁷は水素原子又はメチル基であり、xは1～3の整数であり、nは0～20の整数であり、R¹、R²、及びR³が全て非置換の炭化水素基である場合には、R¹R²R³Si-基が有するケイ素原子に結合する非置換の炭化水素基の立体的嵩高さを示す立体パラメータの値の総計が-5.00以下であり、R¹、R²、及びR³の少なくとも1つが置換の炭化水素基である場合には、該炭化水素基の炭素原子に結合しているハロゲン原子を水素原子に置き換えた場合の前記立体パラメータの値の総計が-5.00以下である）。

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、グリセロール（メタ）アクリレートを有するシロキサン化合物を高純度にて製造することができる。また、本発明の化合物は他の親水性モノマーに対する十分な相溶性を有し、且つ、有益な酸素透過性を有する重合体を与える。従って、本発明の化合物及び該化合物の製造方法は眼科デバイス製造用として好適である。

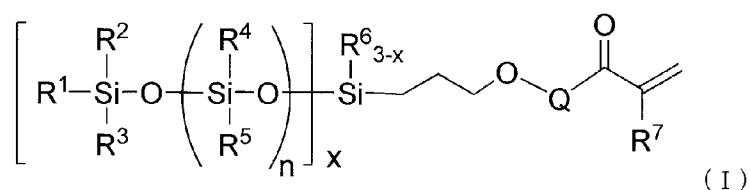
発明を実施するための形態

[0011] 本発明の製造方法は、ポリシロキサンのケイ素原子上に嵩高い置換基を有するエポキシ変性シロキサン化合物を原料として、メタクリル酸あるいはアクリル酸と付加反応させることを特徴とする。即ち、上記式（2）で示される化合物において、末端トリオルガノシリル基（R¹R²R³Si-）が嵩高い立体構造を有することを特徴とする。末端トリオルガノシリル基が嵩高い立体構造を有することで、（メタ）アクリル酸との反応において副生する水酸

基の反応性を抑制し、上記式（１）で表される、シロキサン化合物を高純度で得ることができる。さらには、末端に嵩高い立体構造を有する上記式（１）の化合物から得られる（共）重合体は、嵩高い基の影響により水酸基の分子内水素結合性が抑制され、得られる（共）重合体はアセトン等に対する良好な相溶性を有することができる。

[0012] すなわち本発明は、下記式（１）で表され、末端に嵩高い立体構造を有することを特徴とする化合物を提供する。

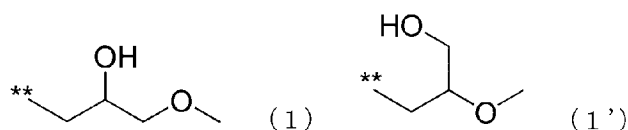
[化7]



上記式（１）において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 が全て非置換の炭化水素基である場合には、 $R^1R^2R^3Si$ －基が有するケイ素原子に結合する非置換の炭化水素基の立体的嵩高さを示す立体パラメータの値の総計が－５．００以下であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも１つが置換の炭化水素基である場合には、該炭化水素基の炭素原子に結合しているハロゲン原子を水素原子に置き換えた場合の前記立体パラメータの値の総計が－５．００以下である。

[0013] 上記式（１）において、 Q は、下記（１）又は（１'）で表される２価の基であり、各式中**で示される箇所が上記式（１）における酸素原子との結合箇所である。

[化8]



上記式（１）を有する化合物と上記式（１'）を有する化合物とは構造異性体である。本発明の製造方法によって得られる化合物（１）は、これら構造異性体の混合であってよい。

[0014] R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立に、非置換の炭素数1～10、好ましくは炭素数1～7の一価炭化水素基、又は、これら一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている基である。非置換の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、及びトリル基等のアリール基；ビニル基、及びアリル基等のアルケニル基、ベンジル基等のアラルキル基が挙げられる。これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が塩素、及びフッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。好ましくは、炭素数1～7のアルキル基、フェニル基、及びこれらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基である。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立に、上記の中から選択され、且つ、 $R^1R^2R^3Si$ ー基が後述する立体パラメータを満たすように組み合わせればよい。特に、 R^1 、 R^2 及び R^3 はいずれも、炭素数2～7のアルキル基が好ましい。炭素数が多い場合、立体障害性が大きくなる一方、シロキサン成分が少なくなるためにシロキサン由来の特性が低下する恐れがある。

[0015] $R^1R^2R^3Si$ ー基が有する立体パラメータの値について、以下により詳細に説明する。炭化水素基（置換基、 R ）の立体的嵩高さを表す指標として、 $Taft$ の立体的パラメータが知られている。該パラメータは炭化水素基（置換基）の立体的嵩高さ（三次元的な広がり）を表すパラメータである。例えば、非特許文献1：ケミストリーレターズ、1263～1266頁、1992年（1992 The Chemical Society of Japan）及び非特許文献2：ケミストリーレターズ、1807～1810頁、1993年（1993 The Chemical Society of Japan）には、ケイ素原子に結合する炭化水素基の $Taft$ パラメータが記載されている。

該パラメーターは、下記式（a）で表され、 $\log k_{rel}$ は、89mol%の

1, 4-ジオキサン水溶液における、25℃での、トリメチルクロロシランに対するオルガノクロロシラン ($R^1R^2R^3SiCl$) の加水分解速度の対数値である。下記式において「A」は置換基Rを意味する。

$$S(A) = \log k_{rel} \quad (a)$$

また、この立体パラメータは以下の式 (b) (c) (d) (e) に従うことが知られており、種々の置換基を有するケイ素原子について見積もることが可能である。

$$S(ACH_2) = 0.20S(A) - 0.57 \quad (b)$$

$$S(A^1A^2A^3C) = S(A^1CH_2) + 1.6S(A^2CH_2) + 4.0S(A^3CH_2) \quad (c)$$

$$S(AO) = 0.39S(A) - 0.34 \quad (d)$$

$$S(A^1A^2A^3Si) = S(A^1) + 1.15S(A^2) + 1.35S(A^3) \quad (e)$$

ここで、 $|S(A^1CH_2)|$ は $|S(A^2CH_2)|$ より大きく、 $|S(A^2CH_2)|$ は $|S(A^3CH_2)|$ よりも大きい。また、 $|S(A^1)|$ は $|S(A^2)|$ より大きく、 $|S(A^2)|$ は $|S(A^3)|$ よりも大きい。この立体パラメーターが小さいほど該ケイ素原子上の立体障害性が高いことを示す。

[0016] また、非特許文献2には、トリアルキルシリル基の立体パラメータが記載されている。例えば、 RMe_2Si 基において、Rが、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基である時、各々の RMe_2Si 基が有する立体パラメータは下記表1に記載の通りである。以下の数値は負の値が大きいほど嵩高く、立体障害性が高いことを意味する。

[表1]

RMe ₂ Si基 の置換基R	立体パラメータ
Me	0.00
Et	-0.57
n-Pr	-0.68
n-Bu	-0.71
i-Pr	-1.48
t-Bu	-3.76

[0017] また、例えば、R¹R²R³Si基が、ジ（n-ブチル）メチルシリル基、トリ（n-ブチル）シリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリ（イソプロピル）シリル基、又はトリ（t-ブチル）シリル基である時、各々のR¹R²R³Si基が有する立体パラメータは下記表2に記載の通りである。

[表2]

R ¹ R ² R ³ Si基	立体パラメータ
(n-Bu) ₂ MeSi	-1.53
(n-Bu) ₃ Si	-2.49
Et ₃ Si	-2.00
Ph ₂ MeSi	-1.83
(i-Pr) ₃ Si	-5.18
(t-Bu) ₃ Si	-13.16

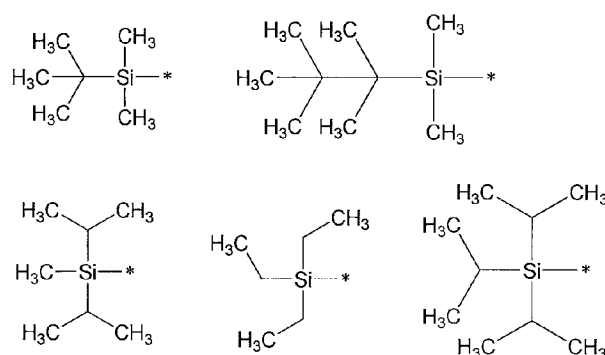
[0018] 本発明は、上記立体パラメータにより、オルガノシリル基（R¹R²R³Si-）の立体構造を特定した。本発明における上記式（2）及び式（1）の化合物はR¹R²R³Si-基を1つ～3つ、好ましくは2つ又は3つ有する。該R¹R²R³Si-基が有する立体パラメータの値の総計が-5.00以下であること、好ましくは-7.00以下であることを特徴とする。

[0019] 上記立体パラメーターを満たす構造として好ましくは、R¹、R²、及びR³の少なくとも1つが、イソプロピル基、t-ブチル基、フェニル基から選ばれる基であるのがよい。また、R¹、R²、及びR³の全てが、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、及びn-ブチル基から選ばれる同一の基であ

る構造も好ましい。

[0020] 特に好ましい構造を下記に示す。下記式に置いて、*印で示される箇所が酸素原子と結合している。

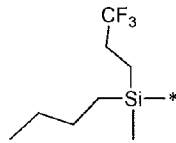
[化9]



これらの基を1～3個、好ましくは2又は3個有することにより、 $R^1 R^2 R^3$ Si-基が有する立体パラメータの値の総計が-5.00以下であること、好ましくは-7.00以下となればよい。

[0021] 上記の通り、本発明の化合物において立体パラメータは末端トリオルガノシリル基の立体的嵩高さを規定するためのものである。 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも1つがハロゲン原子置換の炭化水素基である場合には、該炭化水素基の炭素原子に結合しているハロゲン原子を水素原子に置き換えた場合の前記立体パラメータの総計値が-5.00以下、好ましくは-7.00以下であればよい。ハロゲン原子とは、塩素、フッ素、臭素等である。特に好ましくは、上記した一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の1以上がフッ素原子等のハロゲン原子に置換されている化合物である。例えば、下記構造が挙げられる。下記式に置いて、*印で示される箇所が酸素原子と結合している。

[化10]



この場合、フッ素原子を水素原子に置き換えた時の立体パラメータが上記範囲を満たせばよい。すなわち、末端 n -ブチルーメチルー3,3,3-トリフルオロプロピルシリル基の立体パラメータは、3,3,3-トリフルオロプロピル基をプロピル基に置き換えた n -ブチルーメチループロピルシリル基と同じである。

[0022] 上記式(2)及び(1)において、 $R^4 \sim R^6$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基であり、さらに好ましくはメチル基である。 R^7 は水素原子あるいはメチル基である。

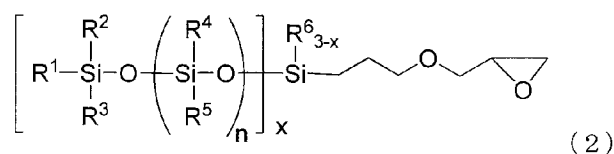
[0023] 上記式(2)及び(1)において、 n は0～20の整数である。好ましくは0又は1～10の整数であり、更に好ましくは0又は1～5の整数である。 n が上記上限値を超えては、末端トリオルガノシリル基の立体的嵩高さによる影響が小さくなる。特に n が0である化合物がよい。

[0024] 上記式(2)及び(1)において x は1～3の整数である。好ましくは2または3である。

[0025] 以下、本発明の製造方法についてさらに詳細に説明する。

上記式(1)で示される化合物は、下記式(2)で表される化合物と

[化11]



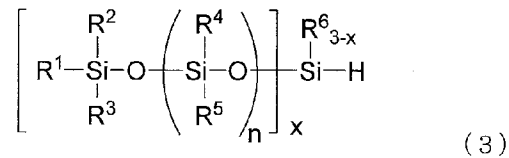
(2)

(式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 n 、及び x は上記の通りである)

メタクリル酸又はアクリル酸とを付加反応させて得られる。

[0026] また、上記式（２）で示される化合物は、下記式（３）で表される化合物と

[化12]

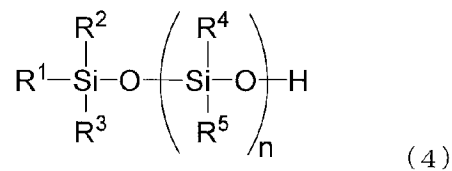


（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 、 n 、及び x は上記の通りである）

アリルグリシジルエーテルとを反応させて得ることができる。

[0027] また、上記式（３）で示される化合物は、下記式（４）で表される化合物またはその金属塩と

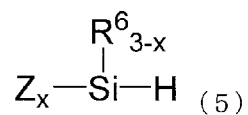
[化13]



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、及び n は上記の通りである）

下記式（５）で表される化合物とを反応させて得ることができる。

[化14]



（式中、 R^6 、及び x は上記の通りであり、 Z は加水分解性基である）

[0028] 上記（５）において、 Z は加水分解性基である。加水分解性基としては、好ましくは、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素等のハロゲン原子、及びメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基であり、特に好ましくは、塩素、及びメトキシ基、エトキシ基である。

[0029] 本発明の製造方法は、従来公知の方法に従い行うことができる。例えば、加水分解性基 Z に対し１モル当量以上の化合物（４）に、上記化合物（５）

を添加して反応させることで上記式（３）で示される化合物を得る。例えば、*t*-ブチルジメチルシラノールとジエトキシメチルシランを反応させるとビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシランが得られる。また、この際に、エタノールも副生する。次いで、得られた化合物（３）に１モル当量以上のアリルグリシジルエーテルを添加し、付加反応を行うことで上記式（２）で示される化合物を得る。また、この際に、付加反応はヒドロシリル化触媒の存在下で行われるのがよい。次いで、得られた化合物（２）に１モル当量以上のメタクリル酸あるいはアクリル酸を添加し、カルボン酸付加反応を行うことで上記式（１）で示される化合物を得る。また、この際に、カルボン酸付加反応は触媒を使用してもよい。これらの反応は典型的には、約０℃から約１５０℃の温度で行われる。反応温度は特に限定されるものではないが、使用する溶媒の沸点を超えない程度の温度が好ましい。

[0030] 上記製造方法において、化合物（４）の添加量は、典型的には化合物（５）の加水分解性基Ｚに対して１モル当量以上となる量比で行われる。下限より少ないと、加水分解性基が残存する為に好ましくない。また、上記に上限値は無いが、収率や経済性等の点から、好ましくは１モル当量～３モル当量となる量比で行われる。また、化合物（４）の金属塩でもよく、金属としては、特に限定するものではないが、リチウムやナトリウム等のアルカリ金属、マグネシウムやカルシウム等のアルカリ土類金属が例示される。例えば、*t*-ブチルジメチルシラノールのリチウム塩ならば、リチウム*t*-ブチルジメチルシラノレートとなる。

[0031] アリルグリシジルエーテルの添加量は、典型的には化合物（３）に対して１モル当量以上となる量比であればよい。上記値より少ないと、ヒドロシリル基が残存するため好ましくない。また、上限値は制限されないが、好ましくは１モル当量～３モル当量となる量比である。アリルグリシジルエーテルの添加量が多いと、収率や経済性等の点から好ましくない。

[0032] ヒドロシリル化触媒は従来公知の触媒であればよい。例えば貴金属触媒、特に塩化白金酸から誘導される白金触媒が好適である。特に、塩化白金酸

の塩素イオンを重曹で完全中和して白金触媒の安定性を向上させることがよい。触媒の添加量は上記付加反応を進行させるための触媒量であればよい。付加反応の温度も特に制限されるものでなく適宜調整すればよい。特に20℃～150℃、より好ましくは50℃～120℃がよい。反応時間は例えば1～12時間、好ましくは3～8時間がよい。

[0033] メタクリル酸あるいはアクリル酸の添加量は、典型的には化合物(2)に対して1モル当量以上となる量比であればよい。上記値より少ないと、エポキシ基が残存するため好ましくない。また、上限値は制限されないが、好ましくは1モル当量～5モル当量となる量比である。メタクリル酸あるいはアクリル酸の添加量が多いと、収率や経済性等の点から好ましくない。

[0034] カルボン酸付加反応における触媒は、従来公知のエポキシ硬化触媒であればよい。例えば、酸触媒、塩基触媒、有機金属触媒やアミン触媒等が挙げられる。酸触媒としては、特に限定するものではないが、例えば塩酸、硫酸、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、三塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化スズ(IV)、塩化鉄(III)、フッ化アンチモン(V)、塩化アンチモン(V)、三塩化りん、五塩化りん、オキシ塩化りん、四塩化チタン、三塩化チタン、塩化ジルコニウム、テトライソプロポキシチタンが例示される。塩基触媒としては、特に限定するものではないが、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化金属化合物や(メタ)アクリル酸リチウム、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム等の中和塩が例示される。有機金属触媒としては、特に限定するものではないが、例えばスタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート等の有機スズ触媒や、アセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトン銅、アセチルアセトン亜鉛、アセチルアセトンベリリウム、アセチルアセトンクロム、ア

セチルアセトンインジウム、アセチルアセトンマンガン、アセチルアセトンモリブデン、アセチルアセトンチタン、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトンバナジウム、アセチルアセトンジルコニウム等のアセチルアセトン金属塩が例示される。アミン触媒としては、例えば、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリンビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-メチル-N', N'-ジメチルアミノエチルピペラジン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアザビスクロウンデセン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチルイミダゾール、トリメチルアミノエチルピペラジン、トリプロピルアミン、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリフェニルアンモニウム塩等が挙げられる。触媒の添加量は上記付加反応を進行させるための触媒量であればよい。付加反応の温度も特に制限されるものでなく適宜調整すればよい。特に20℃~150℃、より好ましくは50℃~120℃がよい。反応時間は例えば1~30時間、好ましくは5~20時間がよい。

[0035] 上記反応は反応溶剤を使用することが好ましい。使用する溶剤は特に制限されるものでないが、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、トルエンなどの芳香族系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミドなどのケトン系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、等が好適に使用できる。

[0036] 反応終了後は、従来公知の方法に従い精製すればよい。例えば、有機層を水で洗浄した後、溶媒を除去することにより生成物を単離することができる。また減圧蒸留や活性炭処理などを使用してもよい。

[0037] 本発明の製造方法の一例としては、加水分解性基Zに対し1.5モル当量の化合物(4)に化合物(5)を滴下する。この際、内温が30℃以下となるように滴下速度を調節する。滴下後、室温下で1時間程度反応させることに

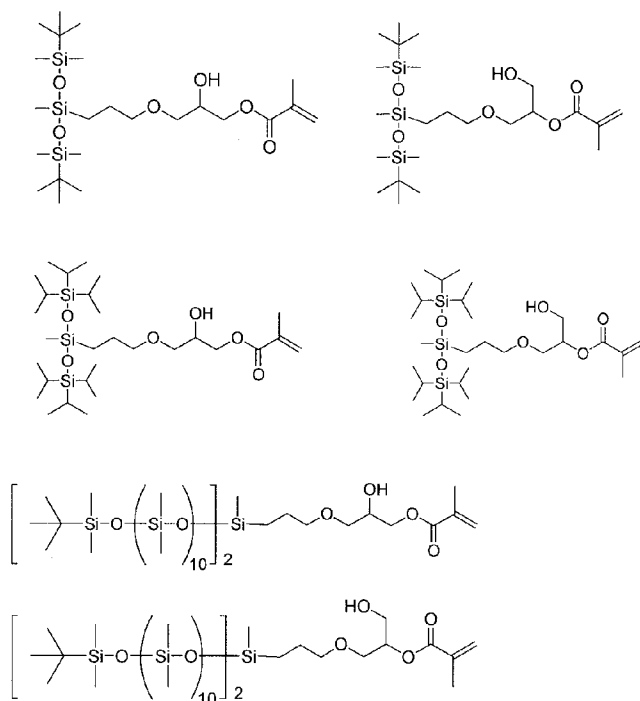
より反応は完結する。反応の完結後、有機層を水で洗浄し、洗浄液のpHが中性付近（ $\text{pH} = 6 \sim 8$ ）になったところで有機層を取り出す。有機層に存在する溶媒および未反応の原料を減圧留去することで、上記式（3）で示されるシロキサン化合物を得ることができる。次いで、シロキサン化合物（3）に1.2モル当量のアリルグリシジルエーテルを添加し、内温 80°C まで昇温させる。これに塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量 $0.5\text{wt}\%$ ）を白金換算で 10ppm で添加する。内温 80°C 以上で3時間程度反応させることにより反応は完結する。反応の完結後、溶媒および未反応の原料を減圧留去することで、上記式（2）で示される化合物を得ることができる。次いで、得られた化合物（2）に4モル当量の（メタ）アクリル酸、 0.2 当量の（メタ）アクリル酸ナトリウムを添加し、内温 100°C まで昇温させる。内温 100°C 以上で12時間程度反応させることにより反応は完結する。また、その際に化合物（2）をGC測定等でモニタリングすることで反応の進行を確認できる。反応の完結後、有機層にn-ヘキサンを 100 質量部加え、 2mol/L の水酸化ナトリウム水溶液および水で洗浄し、洗浄液のpHが中性付近（ $\text{pH} = 6 \sim 8$ ）になったところで有機層を取り出す。有機層に存在する溶媒および未反応の原料を減圧留去することで、上記式（1）で示されるシロキサン化合物を得ることができる。

[0038] 本発明の製造方法によれば上記式（1）で表される化合物を高純度にて得ることができる。特に好ましくは、式（1）において各特定の一の n 、 x 、及び $R^1 \sim R^7$ を有する1種が、化合物の質量全体のうち 95 質量%超、より好ましくは 97 質量%以上を成す化合物である。但し、該特定の1種とは、 Q が上記（1）又は（1'）で示される構造異性体の混合であってよい。本発明において、特定の構造を有する1種の含有量はガスクロマトグラフィー（以下「GC」とする）分析により求められる。詳細な条件は後述する。上記特定の1の構造を有する1種が化合物の質量全体のうち 95 質量%未満であるとき、例えば、水酸基による副反応で生成した化合物等が 5 質量%超存

在するとき、該化合物を他の重合性モノマーと混合したときに濁りを生じ透明な共重合体を得られない場合や弾性率が増大し、好ましくない場合がある。

[0039] 上記式（１）で表される化合物としては、例えば、以下の構造が挙げられる。但し、下記構造に制限されるものではない。

[化15]



[0040] 上記式（１）で示される本発明のシロキサン化合物は、該シロキサン化合物の（メタ）アクリル基の付加重合から導かれる繰返し単位を有する重合体を与えることができる。本発明のシロキサン化合物は、（メタ）アクリル基など、上記シロキサン化合物の（メタ）アクリル基と重合する基を有する他の化合物（以下、重合性モノマー、または親水性モノマーという）との相溶性が良好である。そのため、重合性モノマーと共重合することにより無色透明の共重合体を与えることができる。また、単独で重合することも可能である。上述の通り、本発明の化合物は耐加水分解性に優れる重合体を与える。本発明のシロキサン化合物と他の重合性（親水性）モノマーとの重合から導かれる繰返し単位を含む共重合体の製造において、本発明のシロキサン化

合物の配合割合は、本発明のシロキサン化合物と重合性（親水性）モノマーとの合計 100 質量部に対して本発明のシロキサン化合物を好ましくは 50～90 質量部、より好ましくは 60～80 質量部となる量がよい。

[0041] 重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のアクリル系モノマー；N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、N-メチル（メタ）アクリルアミド等のアクリル酸誘導体；その他の不飽和脂肪族もしくは芳香族化合物、例えばクロトン酸、桂皮酸、ビニル安息香酸；及び（メタ）アクリル基などの重合性基を有するシロキサンモノマーが挙げられる。これらは 1 種単独でも、2 種以上を併用してもよい。

[0042] 本発明の化合物と上記他の重合性モノマーとの共重合は従来公知の方法により行えばよい。例えば、熱重合開始剤や光重合開始剤など既知の重合開始剤を使用して行うことができる。該重合開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどがあげられる。これら重合開始剤は単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。重合開始剤の配合量は、重合成分の合計 100 質量部に対して 0.001～2 質量部、好ましくは 0.01～1 質量部であるのがよい。

[0043] 本発明の化合物から導かれる繰返し単位を含む重合体は、嵩高い基を有することで、分子内に存在する水酸基の分子内水素結合を抑制する。従ってその重合物は、溶媒との親和性に優れ、溶解性、透明性に優れる。

[0044] 本発明の化合物から導かれる繰返し単位を含む重合体は、酸素透過性に優

れ、且つ透明性に優れる。従って、眼科デバイス、例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜を製造するのに好適である。該重合体を用いた眼科デバイスの製造方法は特に制限されるものでなく、従来公知の眼科デバイスの製造方法に従えばよい。例えば、コンタクトレンズ、眼内レンズなどレンズの形状に成形する際には、切削加工法や鋳型（モールド）法などを使用できる。

実施例

[0045] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0046] 下記合成例、実施例、参考例及び比較例で行った分析方法は以下の通りである。

a. ガスクロマトグラフィー分析（GC）

i. 装置とパラメータ

装置：Agilent製GC system 7890A型。検出器：水素炎イオン化検出器（FID）。カラム：J&W HP-5MS（0.25mm*30m*0.25μm）。キャリアガス：ヘリウム。一定流量：1.0mL/分。サンプル注入量：1.0μL。スプリット比：50：1。注入口温度：250℃。検出器温度：300℃。

ii. 温度プログラム

開始温度50℃。開始時間：2分間。勾配：10℃/分；終了時温度：300℃（保持時間：10分間）。

iii. サンプル調製

サンプル溶液をアセトンで0.2質量%に希釈し、GC用バイアル瓶に入れた。

[0047] [合成例1]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた1Lの三口ナスフラスコに、t-ブチルジメチルシラノール370.0gを添加し、内温が30℃を超えないようにジエトキシメチルシラン200.0gを滴下漏斗から滴下した。滴下終

了後、反応液を室温で2時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー（GC）でジエトキシメチルシランの消失を確認して反応終了とした。反応終了後、有機層を分液漏斗に移して水道水で3回洗浄した。有機層を分離し、溶媒及び未反応の原料を内温50℃で減圧留去した後、減圧蒸留を行うことでビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシランを得た。収量381.5g。

[0048] [合成例2]

t-ブチルジメチルシラノールをジイソプロピルメチルシラノールに変えた以外は合成例1を繰り返し、ビス（ジイソプロピルメチルシロキシ）メチルシランを得た。

[0049] [合成例3]

t-ブチルジメチルシラノールをトリイソプロピルシラノールに変えた以外は合成例1を繰り返し、ビス（トリイソプロピルシロキシ）メチルシランを得た。

[0050] [合成例4]

t-ブチルジメチルシラノールをトリエチルシラノールに変えた以外は合成例1を繰り返し、ビス（トリエチルシロキシ）メチルシランを得た。

[0051] [合成例5]

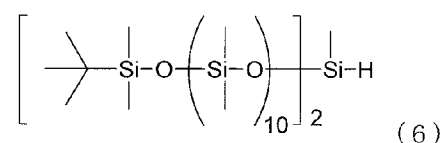
t-ブチルジメチルシラノールをトリエチルシラノールに、ジエトキシメチルシランをトリエトキシシランに変えた以外は合成例1を繰り返し、トリス（トリエチルシロキシ）シランを得た。

[0052] [合成例6]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた2Lの三口ナスフラスコに、*t*-ブチルジメチルシラノール56.0g、トルエン56.0gを添加し、*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液144.0gを滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、反応液を室温で1時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー（GC）で出発物質の消失を確認して反応終了とした。反応終了後にヘキサメチルシクロトリシロキサン245.3g、THF537.6gを添加し、室温で5時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー（GC）でヘキサメチルシ

クロトリシロキサンの消失を確認して反応終了とした。反応後の溶液に、内温が30℃を超えないようにジエトキシメチルシラン30.0gを滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、反応液を室温で2時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー（GC）でジエトキシメチルシランの消失を確認して反応終了とした。反応終了後、有機層を分液漏斗に移して水道水で3回洗浄した。有機層を分離し、溶媒及び未反応の原料を内温50℃で減圧留去し、以下の式（6）で表される化合物を得た。

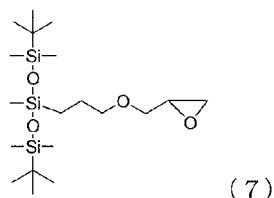
[化,16]



[0053] [合成例 7]

ジムロート、温度計、滴下漏斗を付けた 1 L の三口ナスフラスコに、合成例 1 で得られたビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシラン 140.0 g、アリルグリシジルエーテル 160.0 g を添加し、内温が 90℃ まで昇温した。昇温後、塩化白金酸重曹中和物・ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金含有量 0.5 wt %）1.0 g を添加し、反応液を 100℃ で 5 時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー（GC）でビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシランの消失を確認して反応終了とした。反応終了後、未反応の原料を内温 100℃ で減圧留去し、式（7）で表される 3-グリシドキシプロピルビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシランを得た。収量 178.5 g。末端シロキサンが有する立体パラメータの値の総計は 7.52 である。

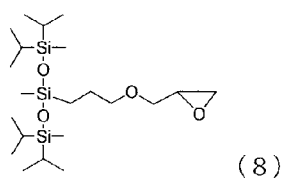
[化17]



[0054] [合成例 8]

ビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシランを合成例 2 で得られたビス（ジイソプロピルメチルシロキシ）メチルシランに変えた以外は合成例 1 を繰り返し、式（8）で表される 3-グリシドキシプロピルビス（ジイソプロピルメチルシロキシ）メチルシランを得た。末端シロキサンが有する立体パラメータの値の総計は -6.36 である。

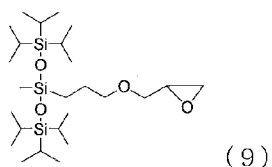
[化18]



[0055] [合成例 9]

ビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシランを合成例 3 で得られたビス（トリイソプロピルシロキシ）メチルシランに変えた以外は合成例 1 を繰り返し、式（9）で表される 3-グリシドキシプロピルビス（トリイソプロピルシロキシ）メチルシランを得た。末端シロキサンが有する立体パラメータの値の総計は -10.36 である。

[化19]



[0056] [合成例 10]

ビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）メチルシランを合成例 4 で得られたビス（トリエチルシロキシ）メチルシランに変えた以外は合成例 1 を繰り返し、式（10）で表される 3-グリシドキシプロピルビス（トリエチルシロキシ）メチルシランを得た。末端シロキサンが有する立体パラメータの値の総計は -4.00 である。

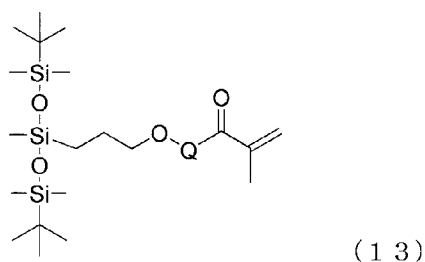
[化20]

CC(C)(C)Si(C)(C)OC(C)(C)Si(C)(C)OCCOC1COC1

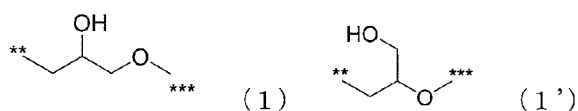
(10)

を 90℃で 9 時間攪拌し、ガスクロマトグラフィー (GC) で化合物 (7) の消失を確認して反応終了とした。反応終了後、n-ヘキサン 50.0 g を添加し、有機層を分液漏斗に移して 2 モル/L 水酸化ナトリウム水溶液 50.0 g で 4 回、水 50.0 g で 2 回洗浄した。有機層を分離し、溶媒を内温 70℃で減圧留去した。得られた生成物は、下記式 (13) で表され、Q が下記式 (1) 又は (1') で表される化合物である。収量 51.2 g。純度 97.4%。

[化23]



[化24]

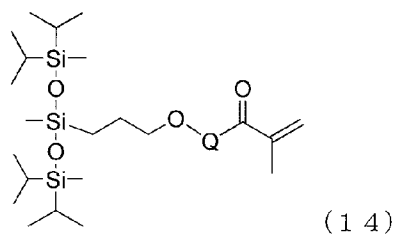


(上記において、**で示される箇所が酸素原子との結合箇所であり、***で示される箇所が炭素原子との結合箇所である)

[0060] [実施例 2]

実施例 1 においてエポキシ化合物 (7) を合成例 8 で得たエポキシ化合物 (8) に変えた以外は実施例 1 の工程を繰り返し、下記式 (14) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 97.1% であった。

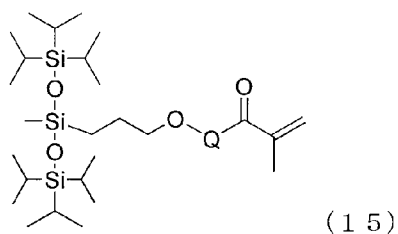
[化25]



[0061] [実施例3]

実施例1においてエポキシ化合物(7)を合成例9で得たエポキシ化合物(9)に変えた以外は実施例1の工程を繰り返し、下記式(15)で表され、Qが上記式(1)又は(1')で表される化合物を得た。純度98.4%であった。

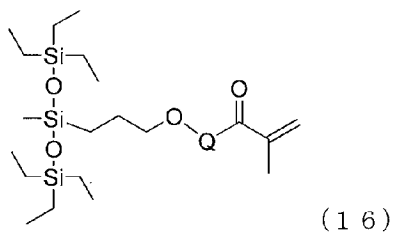
[化26]



[0062] [参考例1]

実施例1においてエポキシ化合物(7)を合成例10で得たエポキシ化合物(10)に変えた以外は実施例1の工程を繰り返し、下記式(16)で表され、Qが上記式(1)又は(1')で表される化合物を得た。純度91.8%であった。

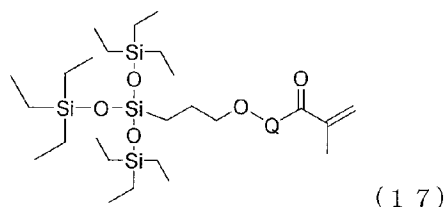
[化27]



[0063] [実施例4]

実施例 1 においてエポキシ化合物 (7) を合成例 1 1 で得たエポキシ化合物 (1 1) に変えた以外は実施例 1 の工程を繰り返し、下記式 (1 7) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 9 5. 7 % であった。

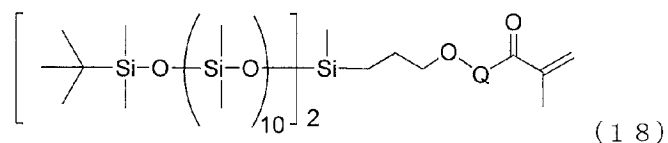
[化28]



[0064] [実施例 5]

実施例 1 においてエポキシ化合物 (7) を合成例 1 2 で得たエポキシ化合物 (1 2) に変え、メタクリル酸の配合量を 1 0. 0 g にした以外は実施例 1 の工程を繰り返し、下記式 (1 8) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 9 6. 4 % であった。

[化29]



[0065] [実施例 6]

実施例 1 においてメタクリル酸ナトリウムをメタクリル酸カリウムに変えた以外は実施例 1 の工程を繰り返し、上記式 (1 3) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 9 7. 2 % であった。

[0066] [実施例 7]

実施例 1 においてメタクリル酸ナトリウムをテトライソプロポキシチタンに変えた以外は実施例 1 の工程を繰り返し、上記式 (1 3) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 9 7. 5 % であった。

[0067] [実施例 8]

実施例 1 においてメタクリル酸ナトリウムを使用しなかった以外は実施例 1 の工程を繰り返し、上記式 (13) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 97.2% であった。

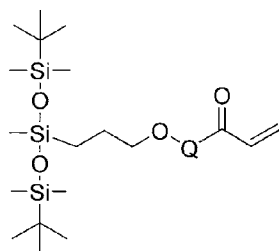
[0068] [実施例 9]

実施例 1 においてメタクリル酸の配合量を 20.0 g にした以外は実施例 1 の工程を繰り返し、上記式 (13) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') である化合物を得た。純度 97.5% であった。

[0069] [実施例 10]

実施例 1 においてメタクリル酸をアクリル酸に替え、メタクリル酸ナトリウムをアクリル酸ナトリウムに替えた以外は実施例 1 の工程を繰り返し、下記式 (20) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 97.5% であった。

[化30]

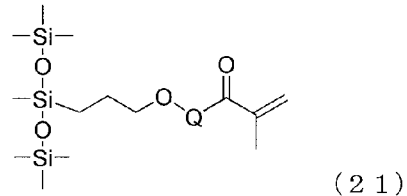
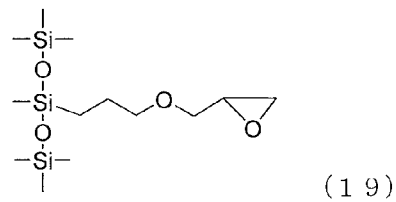


(20)

[0070] [比較例 1]

実施例 1 においてエポキシ化合物 (7) を下記式 (19) で表されるエポキシ化合物 (末端シロキサンの立体パラメータの値は 0 である) に変えた以外は実施例 1 の工程を繰り返し、下記式 (21) で表され、Q が上記式 (1) 又は (1') で表される化合物を得た。純度 82.1% であった。

[化31]



[0071] [表3]

	シロキサン 化合物	触媒	立体パラメータ	純度 (%)
実施例 1	(13)	メタクリル酸ナトリウム	-7.52	97.4
実施例 2	(14)	メタクリル酸ナトリウム	-6.36	97.1
実施例 3	(15)	メタクリル酸ナトリウム	-10.36	98.4
実施例 4	(17)	メタクリル酸ナトリウム	-6.00	95.7
実施例 5	(18)	メタクリル酸ナトリウム	-7.52	96.4
実施例 6	(13)	メタクリル酸カリウム	-7.52	97.2
実施例 7	(13)	テトライソプロポキシチタン	-7.52	97.5
実施例 8	(13)	なし	-7.52	97.2
実施例 9	(13)	メタクリル酸ナトリウム	-7.52	97.3
実施例 10	(20)	アクリル酸ナトリウム	-7.52	97.5
参考例 1	(16)	メタクリル酸ナトリウム	-4.00	91.8
比較例 1	(21)	メタクリル酸ナトリウム	0	82.1

[0072] 表3に示す通り、比較例1の製造方法は、原料エポキシ化合物における末端 $R^1R^2R^3Si-$ 基の立体パラメータの総計が0であり、生成する水酸基に由来する副反応やカルボン酸とシロキサン部分との副反応が避けられず、得られるシロキサン化合物は純度が低い。参考例1の製造方法は、原料エポキシ化合物における末端 $R^1R^2R^3Si-$ 基の立体パラメータの総計が-4.00であり、得られるシロキサン化合物は比較例1に比べると高い純度を有していたが、95%未満と不十分である。これに対し、実施例1～10の製造

方法は、原料エポキシ化合物における末端 $R^1R^2R^3Si$ ー基の立体パラメータの総計が -5.00 以下であり、得られるシロキサン化合物は 95% 超という高純度を有する。また、該本発明の製造方法によれば、カルボン酸の種類や触媒の種類を変えても、グリセロール（メタ）アクリレートを含むシロキサン化合物を 95% 超という高純度で得ることができる。さらには、本発明の製造方法は、工業的に不利な精製方法を必要とせず、簡便かつ高純度で本発明の化合物を得ることができる。

[0073] [実施例 11～15、参考例 2、比較例 2]

下記に従い、上記で得たシロキサン化合物と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）との共重合体を製造し、該共重合体のアセトン溶解性を評価した。

ジムロート、温度計、窒素導入管を付けた 100 mL の三口ナスフラスコに、実施例で得たシロキサン化合物 10.0 g、HEMA 10.0 g、2-プロパノール 20.0 g、2,2'-アゾジイソブチロニトリル 0.01 g を添加し、窒素バブリングを 5 分間行った後、窒素雰囲気化で内温 60°C まで昇温した。昇温後、反応液を 60°C で 10 時間攪拌し、反応終了とした。反応終了後、溶媒および未反応物を内温 90°C で減圧留去した。得られた各共重合物 5.0 g にアセトン 5.0 g を添加し、その溶解性について評価した。結果を表 4 に示す。

[0074] [表 4]

	シロキサン化合物	立体パラメータ	アセトン溶解性
実施例 11	(13)	-7.52	○
実施例 12	(14)	-6.36	○
実施例 13	(15)	-10.36	○
実施例 14	(17)	-6.00	○
実施例 15	(18)	-7.52	○
参考例 2	(16)	-4.00	○
比較例 2	(20)	0	×

○：均一溶解（透明）、×：一部溶解～不溶（不透明）

[0075] 表 4 に示す通り、比較例のシロキサン化合物（SIGMA）と HEMA が

らなる共重合物はアセトンに溶解しなかった。これに対し、本発明のシロキサン化合物からなる共重合体はアセトンに溶解し、溶解性に優れている。さらに本発明の化合物は高純度を有するため、他の重合性モノマーと共重合することにより、無色透明であり、酸素透過性に優れた硬化物を与えることができる。

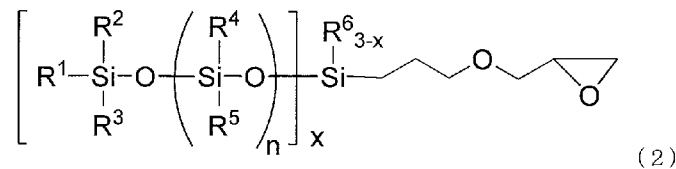
産業上の利用可能性

[0076] 本発明の製造方法によれば、グリセロール（メタ）アクリレートを有するシロキサン化合物を高純度で得ることができる。また、本発明のシロキサン化合物は、（メタ）アクリル系モノマー等の他の重合性モノマーとの相溶性に優れ、（共）重合されることにより眼科用デバイス等を含む医療用デバイスに適用するのに好適な重合体を与える。従って、本発明のシロキサン化合物及び製造方法は、コンタクトレンズ材料、眼内レンズ材料、及び人工角膜材料など、眼科デバイスの製造のために有用である。

請求の範囲

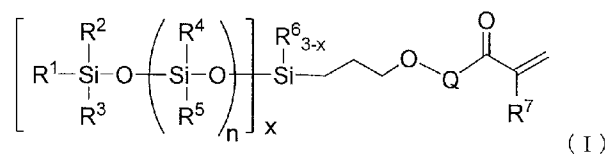
[請求項1] (メタ) アクリル基含有シロキサン製造方法において、
下記式(2)で表される化合物と、

[化1]



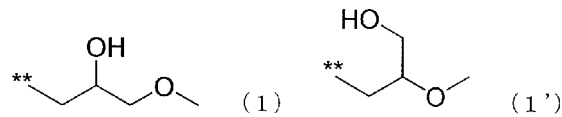
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基、又は、前記一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている基であり、 $R^4 \sim R^6$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 x は1～3の整数であり、 n は0～20の整数であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 が全て非置換の炭化水素基である場合には、 $R^1R^2R^3Si$ 基のケイ素原子に結合する非置換の炭化水素基の立体的嵩高さを示す立体パラメータの値の総計が-5.00以下であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも1つが置換の炭化水素基である場合には、該炭化水素基の炭素原子に結合しているハロゲン原子を水素原子に置き換えた場合の前記立体パラメータの値の総計が-5.00以下である)

(メタ) アクリル酸とを反応させて、
下記式(1)で表される化合物を得る工程を含む、前記製造方法
[化2]



(式中、 Q は、下記(1)又は(1')で表される2価の基であり、
各式中**で示される箇所が上記式(1)における酸素原子との結合箇所であり、

[化3]



$R^1 \sim R^6$ 、 n 、及び x は上記の通りであり、 R^7 は水素原子又はメチル基である）。

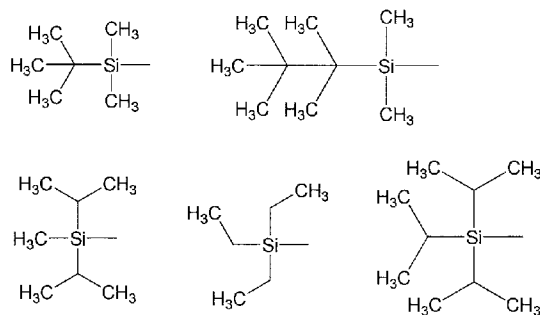
[請求項2] 上記式 (2) において、 $R^1 R^2 R^3 Si$ ー基が有する前記立体パラメータの値の総計が -7.00 以下である、請求項 1 記載の製造方法。

[請求項3] 上記式 (2) の化合物と (メタ) アクリル酸との反応を、(メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩の存在下で行う、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

[請求項4] 前記式 (1) 及び (2) において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも 1 つが、イソプロピル基、 t ーブチル基、及びフェニル基から選ばれる基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の製造方法。

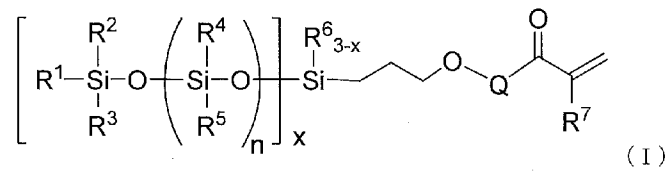
[請求項5] 前記式 (1) 及び (2) において、該 $R^1 R^2 R^3 Si$ ー基が下記のいずれかである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の製造方法。

[化4]



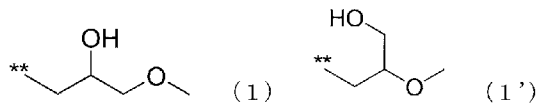
[請求項6] 下記式 (1) で表される化合物

[化5]



(式中、Qは、下記(1)又は(1')で表される2価の基であり、各式中**で示される箇所が上記式(1)における酸素原子との結合箇所であり、

[化6]



$R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基、又は、前記一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている基であり、 $R^4 \sim R^6$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 R^7 は水素原子又はメチル基であり、 x は1～3の整数であり、 n は0～20の整数であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 が全て非置換の炭化水素基である場合には、 $R^1R^2R^3Si$ 基のケイ素原子に結合する非置換の炭化水素基の立体的嵩高さを示す立体パラメータの値の総計が-5.00以下であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも1つが置換の炭化水素基である場合には、該炭化水素基の炭素原子に結合しているハロゲン原子を水素原子に置き換えた場合の前記立体パラメータの値の総計が-5.00以下である)。

[請求項7]

式(1)において、各特定の一の n 、 x 、及び $R^1 \sim R^7$ を有する1種(但し、Qが上記(1)又は(1')で示される基である構造異性体の混合であってよい)が、化合物の質量全体のうち95質量%超を成す、請求項6記載の化合物。

[請求項8] 式(1)において、 $R^1 R^2 R^3 Si$ ー基が有する前記立体パラメータの値の総計が -7.00 以下である、請求項6又は7記載の化合物。

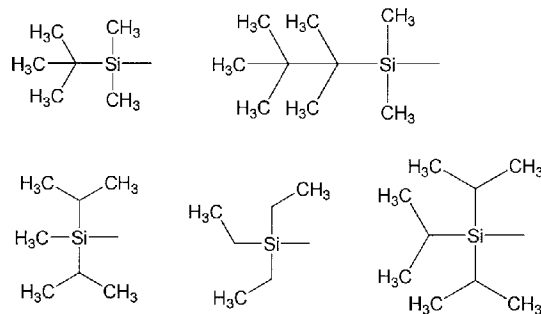
[請求項9] x が2又は3であり、 n が0～5の整数である、請求項6～8のいずれか1項記載の化合物。

[請求項10] n が0である、請求項9記載の化合物。

[請求項11] 式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも1つが、イソプロピル基、 t ーブチル基、及びフェニル基から選ばれる基である、請求項6～10のいずれか1項記載の化合物。

[請求項12] 式(1)において、該 $R^1 R^2 R^3 Si$ ー基が下記のいずれかである、請求項6～10のいずれか1項記載の化合物。

[化7]



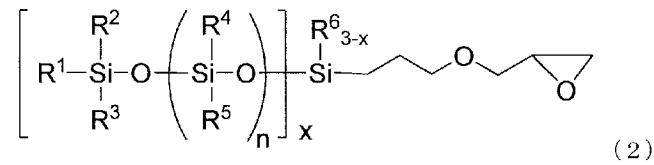
[請求項13] 請求項6～12のいずれか1項記載の化合物の(メタ)アクリル基の付加重合から導かれる繰返し単位を含む重合体。

[請求項14] 請求項6～12のいずれか1項記載の化合物の(メタ)アクリル基と、これと重合性の基を有する他の化合物との重合から導かれる繰返し単位を含む共重合体。

[請求項15] 請求項14記載の共重合体からなる眼科デバイス。

[請求項16] 下記式(2)で表される化合物

[化8]

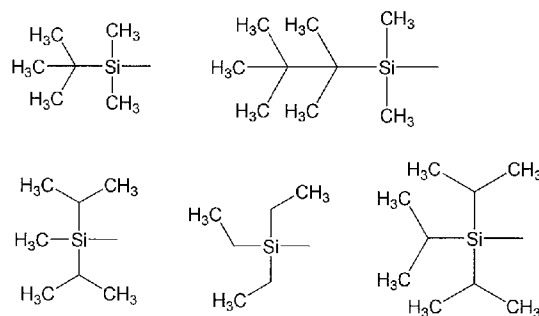


(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基、又は、前記一価炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている基であり、 $R^4 \sim R^6$ は、互いに独立に、炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 x は1～3の整数であり、 n は0～20の整数であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 が全て非置換の炭化水素基である場合には、 $R^1 R^2 R^3 Si$ -基のケイ素原子に結合する非置換の炭化水素基の立体的嵩高さを示す立体パラメータの値の総計が-5.00以下であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の少なくとも1つが置換の炭化水素基である場合には、該炭化水素基の炭素原子に結合しているハロゲン原子を水素原子に置き換えた場合の前記立体パラメータの値の総計が-5.00以下である)。

[請求項17] 式(2)において、 $R^1 R^2 R^3 Si$ -基が有する前記立体パラメータの値の総計-7.00以下を有する、請求項16記載の化合物。

[請求項18] 式(2)において、該 $R^1 R^2 R^3 Si$ -基が下記のいずれかである、請求項16又は17記載の化合物。

[化9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07F7/08 (2006.01) i, C08F30/08 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C07F7/08, C08F30/08

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/085297 A2 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 09 July 2009, pages 27, 28, preparation example 3, fig. 3 & US 2009/0173912 A1	16-18 1-15
X A	WO 2009/085300 A2 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 09 July 2009, page 27, preparation example 3, fig. 3 & US 2009/0176893 A1	16-18 1-15

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17.12.2018	Date of mailing of the international search report 08.01.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041706

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-510316 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 April 2010, claims, examples [0114]-[0120] & WO 2008/066758 A1, claims, examples [0092]-[0094]	1-18
A	JP 2009-542850 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 December 2009, claims, examples & WO 2008/005398 A2, claims, examples	1-18
A	JP 2008-274278 A (GELEST INC.) 13 November 2008, claims, examples & US 2008/0269429 A1, claims, examples	1-18
A	WO 2017/188046 A1 (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02 November 2017, claims, paragraph [0046] & JP 2017-197464 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07F7/08(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i

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））

Int.Cl. C07F7/08, C08F30/08

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/085297 A2 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 2009.07.09, 27, 28 頁 PREPARATION EXAMPLE 3, Figure 3 & US 2009/0173912 A1	16-18 1-15
X A	WO 2009/085300 A2 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 2009.07.09, 27 頁 PREPARATION EXAMPLE 3, Figure 3 & US 2009/0176893 A1	16-18 1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

17.12.2018

国際調査報告の発送日

08.01.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡谷 祐哉

4 H

4672

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 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 2010-510316 A (東レ株式会社) 2010.04.02, [特許請求の範囲], [0114]-[0120] & WO 2008/066758 A1 Claims, [0092]-[0094]	1-18
A	JP 2009-542850 A (東レ株式会社) 2009.12.03, [特許請求の範囲], 実施例 & WO 2008/005398 A2 Claims, Examples	1-18
A	JP 2008-274278 A (ジェレスト, インコーポレイテッド) 2008.11.13, [特許請求の範囲], 実施例 & US 2008/0269429 A1 Claims, Examples	1-18
A	WO 2017/188046 A1 (信越化学工業株式会社) 2017.11.02, [特許請求の範囲], [0046] & JP 2017-197464 A	1-18