

明 細 書

発明の名称：医療デバイスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、親水性の表面を有する医療デバイスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、種々の分野においてシリコンゴム、ヒドロゲル（ハイドロゲル）等の樹脂製軟質材料を用いたデバイス、金属、ガラス等の硬質材料を用いたデバイスが多様な用途に用いられている。軟質材料を用いたデバイスの用途としては、生体内に導入したり、生体表面を被覆したりする医療デバイスや、細胞培養シート、組織再生用足場材料等のバイオテクノロジー用デバイスや、顔用パック等の美容デバイスが挙げられる。硬質材料を用いたデバイスの用途としては、パソコン、携帯電話、ディスプレイ等の電化製品、注射薬に使用されるアンプル、毛細管、バイオセンシングチップなどの診断・分析ツールとしての使用が挙げられる。

[0003] 種々のデバイスを、例えば医療デバイスとして生体内に導入したり、生体表面に貼付したりして用いる場合、生体適合性を向上させることを目的とした医療デバイスの基材の表面改質が重要となる。表面改質によって、医療デバイスに表面改質前よりも良好な特性、例えば親水性、易滑性、生体適合性といった特性を与えることができれば、使用者（患者等）にとっては、使用感の向上、不快感の低減などを期待することができる。

[0004] 医療デバイスの基材の表面を改質させる方法に関しては、種々の方法が知られている。

[0005] 従来技術においては１種類のポリマー材料では十分な親水性を付与することが難しかったことから、２種類以上のポリマー材料の層を１層ずつコーティングして積層する方法が知られている（たとえば特許文献１を参照）。中でも、２種類以上のポリマー材料を、１層ずつ下の層の荷電と反対の荷電を

有する層を上積層して、交互に異なる荷電を有する層をコーティングする方法は、L b L 法 (L a y e r b y L a y e r 法) などと呼ばれる。かかる L b L 法により得られるコーティングにおいては、基材およびポリマー材料の各々の層が、他の層と静電相互作用によって結合されていると考えられている。

[0006] また、2種類以上のポリマー材料を基材に架橋して0.1 μm 以上のポリマー層を基材にコーティングする方法が知られている（たとえば特許文献2を参照）。

[0007] 最近では、コスト効率をよくするため、L b L 法を改良した方法として、ポリイオン性物質とオートクレーブ時加水分解物質を使用し、1度の熱処理によりシリコンヒドロゲル表面にポリイオン性物質を吸着させ、同時にシリコンヒドロゲル表面を親水化する方法が開示されている（特許文献3参照）。

[0008] また、1度の熱処理によりシリコンヒドロゲル表面に2種類の親水性ポリマーを架橋させる方法が開示されている（特許文献4参照）。

[0009] また、イオン性重合体によるコンタクトレンズの表面コーティングが開示されている（特許文献5～7参照）。

[0010] さらに、湿潤剤を用いてカップリング剤を添加することなしに湿潤性を改良させる医療用デバイスの表面コーティングが開示されている（特許文献8参照）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開第2013/024799号

特許文献2：特表2013-533517号公報

特許文献3：特表2010-508563号公報

特許文献4：特表2014-533381号公報

特許文献5：特開昭54-116947号公報

特許文献6：特開昭63-246718号公報

特許文献7：特開2002-047365号公報

特許文献8：特表2003-535626号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかしながら、特許文献1に記載されているような、従来のLbLコーティングにおいては、3層～20層程度といった多層を積層させることが通常行われている。多層を積層させるためには、製造工程が多く必要であるため、製造コストの増大を招くおそれがあった。また、かかるLbLコーティングについて検討したところ耐久性に課題がみられた。
- [0013] 特許文献2に記載されているような架橋を用いたコーティングにおいては、架橋したポリマー層の厚みが0.1 μm 以上であるため、例えば、眼用レンズといった医療デバイスに用いる場合に、ポリマー層の厚みを厳密に制御しないと網膜に焦点をあわせるための光の屈折が乱れて視界不良が起こりやすくなる問題があった。また、ポリマー層の厚みの厳密な制御を必要とし、ポリマーを基材に架橋するための複雑な工程を必要とするため、製造コストの増大を招くおそれがあった。
- [0014] 特許文献3に記載されているような改良されたLbLコーティングにおいては、適用できる基材は含水性のヒドロゲルに限定されている。さらに、かかる改良されたLbLコーティングについて検討したところ、表面の親水性などの性能が不十分であった。
- [0015] 特許文献4に記載されているような、1度の熱処理によりシリコンヒドロゲル表面に2種類の親水性ポリマーを架橋させる方法に関しても、適用できる基材は含水性のヒドロゲルに限定されている。さらに、特許文献4に記載されているような方法では、熱処理前にカルボキシル基含有ポリマーをシリコンヒドロゲル表面に架橋させる工程が必要である。また、架橋しうる親水性ポリマー材料のエポキシ基と、シリコンヒドロゲル表面に架橋されたカルボキシル基との間の共有結合を介して、親水性ポリマーをレンズ表面に架橋させている。この架橋は水溶液中で行われる。このような複雑な工程

を必要とするため、製造コストの増大を招くおそれもあった。

[0016] 特許文献5～7に記載されているような、イオン性重合体によるコンタクトレンズの表面コーティングにおいては、表面の親水性などの性能が依然不十分であった。

[0017] 特許文献8に記載されている医療用デバイスの表面コーティングにおいては、

表面の親水性などの性能が依然不十分であった。

[0018] 本発明は、上記の従来技術が有する課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明では、表面が親水化された耐久性に優れる医療デバイスおよびそれを簡便に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] 上記の目的を達成するために、本発明は下記の構成を有する。

[0020] 本発明は、基材と、前記基材の少なくとも一部に親水性ポリマー層を有してなり、次の(a)～(d)を満たす、医療デバイスに係る。

(a) 前記親水性ポリマー層を構成するポリマーが酸性基を含む親水性ポリマーであり；

(b) 前記親水性ポリマー層の厚さが1 nm以上100 nm未満であり；

(c) 前記親水性ポリマー層の塩基性基／酸性基の数比が0.2以下であり；

(d) リン酸緩衝液に浸漬して超音波洗浄にかけた40分後の液膜保持時間が15秒以上である

また、本発明は、基材を、2.0以上6.0以下の初期pHを有する溶液中に配置して、前記溶液を加熱する工程を含み、前記溶液が、前記親水性ポリマーと、酸を含むものである、医療デバイスの製造方法である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、従来技術とは異なり、表面に親水性が付与された耐久性に優れる医療デバイスを得ることができる。また、適用できる基材は含水性のヒドロゲルおよびシリコンヒドロゲルに限られない。また、これらの医

療デバイスを簡便な方法で得ることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明は、基材と、前記基材の少なくとも一部に親水性ポリマー層を有してなり、次の（a）～（d）を満たす、医療デバイスに関する。

（a）前記親水性ポリマー層を構成するポリマーが酸性基を含む親水性ポリマーであり；

（b）前記親水性ポリマー層の厚さが1 nm以上100 nm未満であり；

（c）前記親水性ポリマー層の塩基性基／酸性基の数比が0.2以下であり；

（d）リン酸緩衝液に浸漬して超音波洗浄にかけた40分後の液膜保持時間が15秒以上である

本発明の医療デバイスは、レンズ形状を有しても良く、眼用レンズであることが好ましい。具体的には、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜、角膜インレイ、角膜オンレイ、メガネレンズなどの眼用レンズが挙げられる。眼用レンズ、中でもコンタクトレンズは本発明の最も好ましい態様の一つである。

[0023] 本発明の医療デバイスは、チューブ状をなしても良い。チューブ状デバイスの例として、輸液用チューブ、気体輸送用チューブ、排液用チューブ、血液回路、被覆用チューブ、カテーテル、ステント、シース、チューブコネクタ、アクセスポートなどが挙げられる。

[0024] 本発明の医療デバイスは、シート状またはフィルム状をなしても良い。具体的には、皮膚用被覆材、創傷被覆材、皮膚用保護材、皮膚用薬剤担体、バイオセンサーチップ、内視鏡用被覆材などが挙げられる。

[0025] 本発明の医療デバイスは、収納容器形状を有しても良い。具体的には、薬剤担体、カフ、排液バッグなどが挙げられる。

[0026] 眼用レンズ、中でもコンタクトレンズは本発明の最も好ましい態様の一つである。

[0027] 本発明において、医療デバイスの基材としては、含水性の基材および非含

水性の基材のいずれも使用することができる。含水性の基材の材料としては、ヒドロゲルおよびシリコーンヒドロゲル等を挙げることができる。シリコーンヒドロゲルは、優れた装用感を与える柔軟性と高い酸素透過性を有するために特に好ましい。非含水性の基材の材料としては、低含水性軟質材料および低含水性硬質材料等を挙げることができる。

[0028] 本発明は、含水性の基材の材料に関しては、シリコーンを含まない一般のヒドロゲルにも、シリコーンを含むヒドロゲル（以下、シリコーンヒドロゲルと呼ぶ）にも適用可能である。表面物性を大きく向上させることができることからシリコーンヒドロゲルに特に好適に用いることができる。

[0029] 以下、素材を表すのに United States Adopted Names (USAN) を用いる場合がある。USANにおいては末尾にA、B、C等の記号を添えて素材の変種を表す場合があるが、本明細書では末尾の記号を付与しない場合にはすべての変種を表すものとする。例えば単に「ocufilcon」と表記した場合は、「ocufilconA」、「ocufilconB」、「ocufilconC」、「ocufilconD」、「ocufilconE」、「ocufilconF」等のocufilconのすべての変種を表す。

[0030] ヒドロゲルの具体例としては、例えばヒドロゲルがコンタクトレンズの場合、米国食品医薬品局(FDA)が定めるコンタクトレンズの分類Group 1～Group 4に属する群から選ばれるヒドロゲルが好ましい。良好な水濡れ性および防汚性を示すことから、Group 2およびGroup 4がより好ましく、Group 4が特に好ましい。

[0031] Group 1は、含水率50質量%未満かつ非イオン性のヒドロゲルレンズを示す。具体的には、tefilcon、tetrafilcon、hefilcon、mafilcon、polymaconおよびhioxifilconなどが挙げられる。

[0032] Group 2は、含水率が50質量%以上かつ非イオン性のヒドロゲルレンズを示す。具体的には、alfafilcon、omafilcon、h

ioxifilcon、nelfilcon、nesofilcon、hilaafilconおよびacofilconなどが挙げられる。良好な水濡れ性および防汚性を示すことから、omafilcon、hioxifilcon、nelfilcon、nesofilconがより好ましく、omafilcon、hioxifilconがさらに好ましく、omafilconが特に好ましい。

[0033] Group 3は、含水率50質量%未満かつイオン性のヒドロゲルレンズを示す。具体的には、deltafilconなどが挙げられる。

[0034] Group 4は、含水率が50質量%以上かつイオン性のヒドロゲルレンズを示す。具体的には、etafilcon、focofilcon、ocufilcon、phemfilcon、methafilcon、およびvilfilconなどが挙げられる。良好な水濡れ性および防汚性を示すことから、etafilcon、focofilcon、ocufilcon、phemfilconがより好ましく、etafilcon、ocufilconがさらに好ましく、etafilconが特に好ましい。

[0035] また、シリコーンヒドロゲルの具体例としては、例えばシリコーンヒドロゲルがコンタクトレンズの場合、米国食品医薬品局（FDA）が定めるコンタクトレンズの分類Group 5に属する群から選ばれるシリコーンヒドロゲルが好ましい。

[0036] シリコーンヒドロゲルとしては、主鎖および／または側鎖にケイ素原子を含有し、かつ、親水性を有するポリマーが好ましく、例えばシロキサン結合を含有するモノマーと親水性モノマーとのコポリマーなどが挙げられる。

[0037] 具体的には、lotrafilcon、galyfilcon、naraafilcon、senofilcon、comfilcon、enfilcon、balafilcon、efrofilcon、fanfilcon、somofilcon、samfilcon、olifilcon、asomofilcon、formofilcon、stenfilcon、abafilcon、mangofilcon、riofilcon、sifi

lcon、larafilconおよびdelefilconなどが挙げられる。良好な水濡れ性および易滑性を示すことから、lotrafilcon、galyfilcon、narafilcon、senofilcon、comfilcon、enfilcon、stenfilcon、somofilcon、delefilcon、balafilcon、samfilconがより好ましく、lotrafilcon、narafilcon、senofilcon、comfilcon、enfilconがさらに好ましく、narafilcon、senofilcon、comfilconが特に好ましい。

[0038] 低含水性軟質材料および低含水性硬質材としては、例えば、眼用レンズ等の医療デバイスに用いた場合、角膜への十分な酸素供給が可能な高い酸素透過性を示すことから、ケイ素原子を含む材料であることが好ましい。

[0039] 低含水性硬質材料の具体例としては、例えば低含水性硬質材料がコンタクトレンズの場合、米国食品医薬品局（FDA）が定めるコンタクトレンズの分類に属する群から選ばれる低含水性硬質材料が好ましい。

[0040] かかる低含水性硬質材料としては、主鎖および／または側鎖にケイ素原子を含有するポリマーが好ましい。例えばシロキサン結合を含有するポリマーを主成分としてなる成形品である。これら、ケイ素原子を含有するポリマーにおいて、酸素透過性の点からケイ素原子がシロキサン結合によりポリマー中に含有されるものが好ましい。かかるポリマーの具体例としては、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、両末端に二重結合を持ったポリジメチルシロキサン、シリコーン含有（メタ）アクリレートなどを用いたホモポリマー、あるいはこれらのモノマーと他のモノマーとのコポリマーなどが挙げられる。

[0041] 具体的には、neoficon、pasificon、teleficon、silaficon、pafluficon、petraficonおよびfluoroficonなどが挙げられる。良好な水濡れ性と防汚性を示すことから、neoficon、pasificon、telefoco

n、silafocconがより好ましく、neofoccon、pasifoccon、telefocconがさらに好ましく、neofocconが特に好ましい。

[0042] 本発明の医療デバイスがコンタクトレンズ以外の態様である場合、低含水性硬質材料として好適なものは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。良好な水濡れ性と防汚性を示すことからポリスルホン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートがさらに好ましく、ポリメチルメタクリレートが特に好ましい。

[0043] 低含水性軟質材料の具体例としては、例えば国際公開第2013/024799号に記載されているような含水率が10質量%以下、弾性率が100kPa以上2,000kPa以下、引張伸度が50%以上3,000%以下の医療デバイスに使用される低含水性軟質材料が挙げられる。elastofilconもまた好適である。

[0044] 本発明の医療デバイスが眼用レンズ以外の態様である場合、低含水性軟質材料の好適な例は、シリコーンエラストマー、軟質ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、軟質ポリエステル樹脂、軟質アクリル樹脂、軟質ポリ塩化ビニル、天然ゴム、各種合成ゴム等である。

[0045] 本発明によれば、基材が含水性であっても、低含水性であっても、医療デバイスの表面に適度な親水性と易滑性を付与することができる。したがって、基材の含水率としては0~99質量%のいずれでもよい。医療デバイス表面に適度な親水性と易滑性を付与する効果が一段と高いことから、基材の含水率としては0.0001質量%以上が好ましく、特に好ましくは0.001質量%以上である。また、基材の含水率は、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

[0046] 医療デバイスがコンタクトレンズである場合、眼の中でのレンズの動きが確保されやすいことから、基材の含水率としては15質量%以上が好ましく

、さらに好ましくは20質量%以上である。

[0047] 本発明によれば、基材の少なくとも一部に親水性ポリマー層を有することによって、医療デバイスの表面の少なくとも一部に親水性が与えられる。基材が親水性ポリマー層を有するとは、親水性ポリマーが基材表面に層として形成されていることを意味する。親水性ポリマー層の一部が基材の内部に入り込んでいてもよい。

[0048] 親水性ポリマー層を構成する材料は、通常は基材とは異なる材料である。ただし、所定の効果が得られるのであれば、基材を構成する材料と同一の材料であってもよい。

[0049] 上記親水性ポリマー層を形成するポリマーは、親水性を有する材料から構成される。ただし、親水性の発現を損ねない限りは、それ以外の添加剤等が含まれていてもよい。ここで、親水性を有する材料とは、室温（20～23℃）の水100質量部に0.0001質量部以上可溶な材料であり、水100質量部に0.01質量部以上可溶であるとより好ましく、0.1質量部以上可溶であればさらに好ましく、1質量部以上可溶な材料が特に好ましい。

[0050] 親水性ポリマー層を形成するポリマーとしては、酸性基を含む親水性ポリマーを用いる。酸性基を含む親水性ポリマーは、水濡れ性のみならず体液等に対する防汚性に優れた表面を形成できるために好ましい。ここでいう酸性基としては、具体的には、カルボキシ基およびスルホン酸基から選ばれた基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。カルボキシ基またはスルホン酸基は、塩になっていてもかまわない。

[0051] 上記酸性基を含む親水性ポリマーの例は、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ（ビニル安息香酸）、ポリ（チオフェン-3-酢酸）、ポリ（4-スチレンスルホン酸）、ポリビニルスルホン酸、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）およびこれらの塩などである。以上はホモポリマーの例であるが、前記親水性ポリマーを構成する親水性モノマー同士の共重合体、あるいは該親水性モノマーと他のモノマーの共重合体も好適に用いることができる。

- [0052] 酸性基を含む親水性ポリマーが共重合体である場合、該共重合体を構成する酸性基を有する親水性モノマーとしては、重合性の高さという点でアリル基、ビニル基、および（メタ）アクリロイル基から選ばれた基を有するモノマーが好ましく、（メタ）アクリロイル基を有するモノマーが特に好ましい。このようなモノマーとして好適なものを例示すれば、（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、およびこれらの塩などが挙げられる。これらの中で、（メタ）アクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、およびこれらの塩から選ばれたモノマーがより好ましく、特に好ましいのは（メタ）アクリル酸、およびその塩から選ばれたモノマーである。
- [0053] 上記酸性基を含む親水性ポリマーは、酸性基に加えてアミド基を有することが好ましい。酸性基に加えてアミド基を有する場合、親水性ポリマーが水に溶解すると適度な粘性を発現するため水濡れ性のみならず易滑性のある表面を形成できる。
- [0054] 酸性基およびアミド基を有する親水性ポリマーの例としては、カルボキシル基を有するポリアミド類、前記酸性基を有する親水性モノマーとアミド基を有するモノマーとの共重合体などを挙げることができる。
- [0055] カルボキシル基を有するポリアミド類の好適な例としては、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸などのポリアミノ酸やポリペプチド類などを挙げることができる。
- [0056] アミド基を有するモノマーとしては、重合の容易さの点で（メタ）アクリルアミド基を有するモノマーおよびN-ビニルカルボン酸アミド（環状のものを含む）から選ばれたモノマーが好ましい。かかるモノマーの好適な例としては、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-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、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-イソプロピルアクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）アクリル

アミド、アクリロイルモルホリン、およびアクリルアミドを挙げることができる。これら中でも易滑性の点で好ましいのは、N-ビニルピロリドン、N, N-ジメチルアクリルアミドおよびN, N-ジエチルアクリルアミドであり、N, N-ジメチルアクリルアミドが特に好ましい。

[0057] 酸性基を有する親水性モノマーとアミド基を有するモノマーとの共重合体の好ましい具体例は、(メタ)アクリル酸/N-ビニルピロリドン共重合体、(メタ)アクリル酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体、(メタ)アクリル酸/N, N-ジエチルアクリルアミド共重合体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/N-ビニルピロリドン共重合体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/N, N-ジエチルアクリルアミド共重合体である。特に好ましくは(メタ)アクリル酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体である。

[0058] 酸性基を有する親水性モノマーとアミド基を有するモノマーの共重合体を用いる場合、その共重合比率は、[酸性基を有する親水性モノマーの質量]/[アミド基を有するモノマーの質量]が1/99~99/1のものが好ましい。酸性基を有する親水性モノマーの共重合比率は、2質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、7質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。また、酸性基を有する親水性モノマーの共重合比率は、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましく、70質量%以下がさらに好ましい。アミド基を有するモノマーの共重合比率は、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。また、アミド基を有するモノマーの共重合比率は、98質量%以下がより好ましく、95質量%以下がさらに好ましく、93質量%以下がさらに好ましく、90質量%以下がさらに好ましい。酸性基を有する親水性モノマーとアミド基を有するモノマーの共重合比率が上記の範囲であれば、易滑性や体液に対する防汚性などの機能を発現しやすくなる。

- [0059] また、上記酸性基を有する親水性モノマーとアミド基を有するモノマーに、さらに酸性基やアミド基が異なるモノマーや、酸性基やアミド基を有しないモノマーを1種類もしくは複数共重合させることも可能である。
- [0060] 上記以外のモノマーの好適な例としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、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、グリセロール（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2?ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N?（4?ヒドロキシフェニル）マレイミド、ヒドロキシスチレン、ビニルアルコール（前駆体としてカルボン酸ビニルエステル）を挙げることができる。この内、重合の容易さの点で（メタ）アクリロイル基を有するモノマーが好ましく、（メタ）アクリル酸エステルモノマーがより好ましい。体液に対する防汚性を向上させる観点から、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、およびグリセロール（メタ）アクリレートが好ましく、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。また、親水性、抗菌性、防汚性、薬効性等といった機能を示すモノマーを使用することも可能である。
- [0061] 酸性基を有する親水性モノマーとアミド基を有するモノマーの共重合体に上記酸性基やアミド基が異なるモノマーや、酸性基やアミド基を有しないモノマーである第3のモノマー成分を共重合させる場合、第3のモノマー成分の共重合比率は、2質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、10質量%以上がさらにより好ましい。また、第3のモノマー成分の共重合比率は、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましく、70質量%以下がさらにより好ましい。
- [0062] 酸性基を有するモノマーとアミド基を有するモノマーおよび第3のモノマー成分の共重合比率が上記の範囲であれば、易滑性や体液に対する防汚性などの機能を発現しやすくなる。
- [0063] また、医療デバイスに求められる特性を損ねない限りは、上記材料以外の

添加剤等が親水性ポリマー層に含まれていてもよい。さらに、親水性ポリマー層には、酸性基を含む親水性ポリマーに加え、他の親水性ポリマーが1種類もしくは複数含まれていてもよい。ただし、製造方法が複雑になる傾向があることから、親水性ポリマー層は、1種類の酸性基を含む親水性ポリマーのみからなることが好ましい。

[0064] ここで、1種類のポリマーとは、1の合成反応により製造されたポリマーもしくはポリマー群（異性体、錯体等）を意味する。複数のモノマーを用いて共重合ポリマーとする場合は、構成するモノマー種が同一であっても、配合比を変えて合成したポリマーは同じ1種とは言わない。

[0065] また、親水性ポリマー層が1種類の酸性基を含む親水性ポリマーのみからなるとは、親水性ポリマー層が、該酸性基を有する親水性ポリマー以外のポリマーを全く含まないか、もしくは、仮にそれ以外のポリマーを含んだとしても、該酸性基を有する親水性ポリマー100質量部に対し、それ以外のポリマーの含有量が3質量部以下であることが好ましいことを意味する。それ以外のポリマーの含有量は、0.1質量部以下がより好ましく、0.0001質量部以下がさらに好ましい。

[0066] それ以外のポリマーが塩基性ポリマーの場合であっても、含有量が上記の範囲内であれば、透明性に問題が生じることを抑制できる。従来技術においては、静電吸着作用を利用して基材の表面に親水性ポリマーを積層するため、酸性ポリマーと塩基性ポリマーを併用していたが、本発明によれば、1種類のポリマーのみからなる親水性ポリマー層を基材表面上に形成することもできる。

[0067] 親水性ポリマー層が塩基性基を含む場合、塩基性基／酸性基の数比は0.2以下が好ましい。酸性基と塩基性基の反応由来の塩が形成されず、透明性に優れることから、該比率は0.1以下がより好ましく、0.05以下がさらに好ましい。ここで、塩基性基とは、塩基性の官能基を示し、アミノ基およびその塩などが挙げられる。

[0068] 本発明において親水性ポリマー層を構成する酸性基を有する親水性ポリマ

ーは、基材の表面の少なくとも一部と、水素結合、イオン結合、ファンデルワールス結合、疎水結合、錯形成から選ばれる1種類以上の化学結合を形成する。ここで、親水性ポリマー層は、基材との間に共有結合により結合されていてもよいが、簡便な工程での製造が可能となることから、むしろ、基材との間に共有結合を有していないことが好ましい。

[0069] 本発明医療デバイスは、用途にもよるが、基材表面における一つの面の全面に親水性ポリマー層が存在することが好ましい。基材が厚みを有しない、または、厚みがあっても無視できる程度の2次元形状の場合は、基材表面の片面全面の上に親水性ポリマー層が存在することが好ましい。また、基材の全表面の上に親水性ポリマー層が存在することが好ましい。

[0070] また、上記親水性ポリマーは、基材が含水性であるか、非含水性であるかを問わずに、簡便な工程での製造が可能となることから、基材との間に共有結合を有していないことが好ましい。共有結合を有していないことは、化学反応性基を含まないことで判定する。化学反応性基の具体例としては、アゼチニウム基、エポキシ基、イソシアネート基、アジリジン基、アズラクトン基およびそれらの組合せなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0071] 親水性ポリマー層の厚みは、乾燥状態のデバイス断面を透過型電子顕微鏡を用いて観察したときに、1 nm以上100 nm未満である。厚みがこの範囲にある場合に、水濡れ性や易滑性などの機能を発現しやすくなる。厚みは、5 nm以上がより好ましく、10 nm以上がさらに好ましい。また、厚みは、95 nm以下がより好ましく、90 nm以下がさらに好ましく、特に好ましくは、85 nm以下である。親水性ポリマー層の厚みが100 nm未満であれば、水濡れ性や易滑性に優れ、例えば、眼用レンズといった医療デバイスに用いる場合、網膜に焦点をあわせるための光の屈折が乱れず視界不良が起こりにくくなる。

[0072] また、親水性ポリマー層の厚みは、含水状態で凍結させた状態（以下、凍結状態）のデバイス断面を走査透過型電子顕微鏡を用いて観察したときに、1 nm以上100 nm未満であることが、水濡れ性や易滑性などの機能を発

現しやすくなることから好ましい。厚みは、5 nm以上がより好ましく、10 nm以上がさらに好ましく、15 nm以上が特に好ましい。また、厚みは、95 nm以下がより好ましく、90 nm以下がさらに好ましく85 nm以下が特に好ましい。凍結状態の親水性ポリマー層の厚み測定は、クライオトランスファーホルダーを用いた走査透過型電子顕微鏡観察によって行うことができる。

[0073] 凍結状態の親水性ポリマー層の厚みが100 nm以上の場合、例えば、眼用レンズといった医療デバイスに用いる場合に、網膜に焦点をあわせるための光の屈折が乱れて視界不良が起こりやすくなることから好ましくない。

[0074] また、本発明の医療デバイスをコンタクトレンズとして使用する場合、フロントカーブ面と称する瞼側に接する表面の親水性ポリマー層の平均厚さと、ベースカーブ面と称する角膜側に接する表面の親水性ポリマー層の平均厚さとが同じでもよいが、装用中のコンタクトレンズの過剰な動きが抑制され装用感が向上することから、むしろ、フロントカーブ面とベースカーブ面で20%を超える厚さの相違を有することが好ましい。平均厚さの相違は、親水性ポリマー層の平均厚さが薄い方の平均厚さに対する厚い方の平均厚さの比率である。

[0075] フロントカーブ面の親水性ポリマー層がより厚い場合、空気と接しているフロントカーブ面の保水性がより高く、涙液が蒸発しにくくなることから装用中の乾燥感が抑制されやすい利点を有する。

[0076] ベースカーブ面の親水性ポリマー層がより厚い場合、ベースカーブ面がより滑りやすく、瞬目時の角膜とベースカーブ面の間の摩擦が小さくなり角膜が傷つきにくい利点を有する。

[0077] 平均厚さは、上記乾燥状態の親水性ポリマー層の厚み測定と同様の方法で測定することができる。4ヶ所場所を変えて、各視野につき、5ヶ所膜厚を測定し、計20ヶ所の膜厚の平均を平均厚さとする。

[0078] 親水性ポリマー層は、好ましくは2層以上または2相以上に分離した状態であることが好ましい。

- [0079] ここで、親水性ポリマー層が2層以上に分離した状態とは、医療デバイスの断面を透過型電子顕微鏡を用いて観察したときに、親水性ポリマー層に2層以上の多層構造が観察される状態を示す。透過型電子顕微鏡による観察だけでは、層の分離の判定が困難な場合は、医療デバイスの断面を走査透過電子顕微鏡法および電子エネルギー損失分光法、エネルギー分散型X線分光法、飛行時間型2次イオン質量分析法等の元素分析や組成分析ができる手段を用いて、断面の元素や組成を解析することにより判定する。
- [0080] また、親水性ポリマー層が2相以上に相分離した状態とは、医療デバイスの断面を透過型電子顕微鏡を用いて観察したときに、親水性ポリマー層中で2相以上に相分離した状態が観察される状態を示す。透過型電子顕微鏡による観察だけでは、相の分離の判定が困難な場合については、上記と同様である。
- [0081] 従来、基材表面上に2層以上または2相以上のポリマー層を形成させるためには、2種類以上のポリマーが必要であったが、本発明においては、ポリマーが1種類しか存在しない場合でも、基材表面上に、2層以上または2相以上に分離した親水性ポリマー層を形成し得ることが見出された。
- [0082] 親水性ポリマー層が2層以上の多層構造を有する場合、親水性ポリマー層が十分厚くなり、水濡れ性や易滑性がより良好となる。また、親水性ポリマー層が2相以上に相分離した状態を有する場合、医療デバイスの断面を透過型電子顕微鏡を用いて観察したときにゴミやほこりといった微小異物と区別することが容易となるため、基材表面におけるポリマー層形成を確認しやすく、品質検査の上で効率的である。
- [0083] また、親水性ポリマー層において、親水性ポリマー層の少なくとも一部が基材と混和した状態で存在することが好ましい。親水性ポリマー層が基材と混和した状態は、医療デバイスの断面を走査透過電子顕微鏡法、電子エネルギー損失分光法、エネルギー分散型X線分光法、飛行時間型2次イオン質量分析法等の元素分析または組成分析を行える観察手段で観察したときに、親水性ポリマー層形成前後における基材の断面構造および親水性ポリマー層の

少なくとも一部に基材由来の元素が検出されることで確認できる。親水性ポリマー層が基材と混和することにより、親水性ポリマーが基材により強固に固定されうる。

[0084] 親水性ポリマー層の少なくとも一部が基材と混和した状態で存在する場合、「親水性ポリマー層の少なくとも一部が基材と混和した層」（以下混和層）と「親水性ポリマーからなる層」（以下単独層）からなる二層構造が観察されることが好ましい。混和層の厚みは、混和層と単独層の合計厚みに対して、３％以上が好ましく、５％以上がより好ましく、１０％以上がさらに好ましい。混和層の厚みは、混和層と単独層の合計厚みに対して、９８％以下が好ましく、９５％以下がより好ましく、９０％以下がさらに好ましく、８０％以下が特に好ましい。混和層の厚み割合が小さすぎると、親水性ポリマーと基材の混和が十分ではなく好ましくない。混和層の厚み割合が大きすぎると、親水性ポリマーの性質が十分に発現しない可能性があり好ましくない。

[0085] 層数または相数は、医療デバイスの透明性に優れる点から２～３層または２～３相が好ましく、２層または２相がより好ましい。医療デバイスの透明性が高ければ、例えば皮膚用材料として使用した際、皮膚の状態を医療デバイスを皮膚から剥がすことなしに容易に目視観察できる。また、医療デバイスの透明性が高ければ、眼用レンズ等としての利用が可能となる。

[0086] 本発明の医療デバイスが、例えば生体表面に貼付して用いられる医療デバイスや眼用レンズといった眼用デバイスである場合、使用者の皮膚等への貼り付きを防止する観点および装用者の角膜への貼り付きを防止する観点から、医療デバイスの表面の液膜保持時間が長いことが好ましい。

[0087] ここで、本発明における液膜保持時間とは、リン酸緩衝液に浸漬した医療デバイスを液から引き上げ、空中に表面が垂直になるように保持した際に、医療デバイス表面の液膜が切れずに保持される時間である。なお「液膜が切れる」とは医療デバイスの表面で水をはじく現象が起きる状態を指す。液膜保持時間は１５秒以上が好ましく、２０秒以上がより好ましく、２５秒以上

が特に好ましい。

[0088] 従来技術において表面の親水性ポリマー層の厚みが100nm未満の場合には、水濡れ性のよい医療デバイスであっても、超音波洗浄にかけると水濡れ性が極端に低下し、一度低下した水濡れ性は水中に室温で短時間（例えば1時間程度）放置した程度では回復しない傾向があった。このような現象の発現機序の詳細は不明であるが、超音波により表面の親水性ポリマー層がはがれ落ちるか、もしくは溶出すること、または親水性ポリマー層表面の組成変化が生じて疎水性が強まることが原因として考えられる。したがって、超音波洗浄にかけると水濡れ性が低下する医療デバイスは、外部刺激によって表面状態が変化して水濡れ性が低下するリスクがあるために好ましくない。逆に超音波洗浄にかけた後においても表面の水濡れ性が低下しないか、低下しても短時間で回復するものは、外部刺激によって表面状態が変化しにくい優れた医療デバイスと言える。

[0089] 本発明の医療デバイスが、例えば眼用レンズといった眼用デバイスである場合、乾燥感を感じにくく良好な装用感を長時間維持できる観点から、超音波洗浄にかけた後の医療デバイスの表面の液膜保持時間が長いことが好ましい。

[0090] 医療デバイスをリン酸緩衝液中で超音波洗浄（消費電力40W）に5秒間かけた後、リン酸緩衝液に室温で40分間浸漬した後の医療デバイスの表面の液膜保持時間を評価した。40分後の医療デバイスの表面の液膜保持時間が15秒以上の場合、医療デバイスの表面は十分な水濡れ性と耐久性を有することを意味する。液膜保持時間は15秒以上が好ましく、20秒以上がより好ましく、25秒以上が特に好ましい。特に、超音波洗浄前と同等の液膜保持時間を示す場合、より優れた耐久性を示すため好ましい。測定方法の詳細は後述する。

[0091] 本発明の医療デバイスが、例えば眼用レンズといった眼用デバイスである場合、装用者の角膜への貼り付きを防止する観点から、医療デバイス表面の動的接触角が低いことが好ましい。動的接触角は、60°以下が好ましく、

55°以下がより好ましく、50°以下が特に好ましい。動的接触角（前進時、浸漬速度：0.1 mm/sec）は、リン酸緩衝液による湿潤状態の試料にて測定される。測定方法の詳細は後述する。

[0092] また、本発明の医療デバイスが例えば生体内に挿入して用いられる医療デバイスである場合、医療デバイスの表面が優れた易滑性を有することが好ましい。易滑性を表す指標としては、本明細書の実施例に示した方法で測定される摩擦係数が小さい方が好ましい。摩擦係数は、0.7以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、0.3以下が特に好ましい。また、摩擦が極端に小さいと脱着用時の取扱が難しくなる傾向があるので、摩擦係数は0.001以上が好ましく、0.002以上がより好ましい。

[0093] 本発明の医療デバイスの引張弾性率は、医療デバイスの種類に応じて適宜選択されるべきものであるが、眼用レンズなどの軟質医療デバイスの場合は、引張弾性率は10 MPa以下が好ましく、5 MPa以下が好ましく、3 MPa以下がより好ましく、2 MPa以下がさらに好ましく、1 MPa以下がよりいっそう好ましく、0.6 MPa以下が最も好ましい。また、引張弾性率は、0.01 MPa以上が好ましく、0.1 MPa以上がより好ましく、0.2 MPa以上がさらに好ましく、0.25 MPa以上が最も好ましい。眼用レンズなどの軟質医療デバイスの場合は、引張弾性率が小さすぎると、軟らかすぎてハンドリングが難しくなる傾向がある。引張弾性率が大きすぎると、硬すぎて装用感および装着感が悪くなる傾向がある。

[0094] 本発明の医療デバイスの親水性ポリマー層形成前後の引張弾性率変化率は、15%以下が好ましく、14%以下がより好ましく、13%以下が特に好ましい。引張弾性率変化率が大きすぎると、変形や使用感不良を引き起こす恐れがあり好ましくない。測定方法の詳細は後述する。

[0095] 本発明の医療デバイスの防汚性は、ムチン付着、脂質（パルミチン酸メチル）付着により、評価することができる。これらの評価による付着量が少ないものほど、使用感に優れるとともに、細菌繁殖リスクが低減されるために好ましい。ムチン付着量は10 μg/cm²以下が好ましく、8 μg/cm²

以下がより好ましく、 $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下が特に好ましい。測定方法の詳細は後述する。

[0096] 次に、本発明の医療デバイスの製造方法について説明する。

[0097] 本発明の医療デバイスの製造方法は、基材を、2.0以上6.0以下の初期pHを有する溶液中に配置して、前記溶液を加熱する工程を含み、前記溶液が、前記親水性ポリマーと、酸を含むものである。

[0098] ここで、本発明の発明者らは、基材を、親水性ポリマーと、酸（好ましくは有機酸）を含有する、初期pH2.0以上6.0以下の溶液中に配置した状態で加熱するという極めて簡便な方法によって、医療デバイスに優れた水濡れ性や易滑性等を付与しうることを見出した。この方法によれば、従来知られている特別な方法、たとえば酸性ポリマーと塩基性ポリマーを併用した静電吸着作用を利用した方法、などによらずとも、酸性基を含む親水性ポリマー層を有した基材を得ることができ、製造工程の短縮化という観点から、工業的に非常に重要な意味を持つ。

[0099] 親水性ポリマーは、2,000～1,500,000の分子量を有することが好ましい。十分な水濡れ性や易滑性を示すことから、分子量は、好ましくは、50,000以上であり、より好ましくは、250,000以上であり、さらに好ましくは500,000以上である。また、分子量は、1,200,000以下が好ましく、1,000,000以下がより好ましく、900,000以下がさらに好ましい。ここで、上記分子量としては、ゲル浸透クロマトグラフィー法（水系溶媒）で測定されるポリエチレングリコール換算の質量平均分子量を用いる。

[0100] また、製造時の親水性ポリマーの溶液中の濃度については、これを高くすると、一般に得られる親水性ポリマー層の厚さは増す。しかし、親水性ポリマーの濃度が高すぎる場合、粘度増大により製造時の取り扱い難さが増す可能性があるため、親水性ポリマーの溶液中の濃度については、0.0001～30質量%が好ましい。親水性ポリマーの濃度は、より好ましくは、0.001質量%以上であり、さらに好ましくは、0.005質量%以上である。

。また、親水性ポリマーの濃度は、より好ましくは、20質量%以下であり、さらに好ましくは、15質量%以下である。

[0101] 上記工程において、親水性ポリマーを含有する溶液の初期pHの範囲としては、溶液に濁りが生じず、透明性が良好な医療デバイスが得られることから、2.0～6.0の範囲内であることが好ましい。初期pHは、2.1以上がより好ましく、2.2以上がさらに好ましく、2.4以上がさらにより好ましく、2.5以上が特に好ましい。また、初期pHは、5.0以下がより好ましく、4.0以下がさらに好ましく、3.5未満がさらにより好ましい。

[0102] 初期pHが2.0以上であると、溶液の濁りが生じる場合がより少なくなる。溶液に濁りが生じないと、医療デバイスの表面の水濡れ性および易滑性が高い傾向があるため好ましい。初期pHが6.0以下である場合、得られる親水性ポリマー層は2層以上または2相以上に分離して存在する傾向が見られやすく、医療デバイスの表面の水濡れ性および易滑性が低下することもないため、好ましい。

[0103] 優れた水濡れ性と易滑性を基材に付与可能であることから、基材がケイ素原子を含む材料である場合、親水性ポリマーを含有する溶液の初期pHの範囲としては、3.4以下が好ましく、3.3以下がより好ましく、3.0以下がさらに好ましい。基材がケイ素原子を含まない材料である場合、初期pHの範囲として4.0以下が好ましく、3.5以下がより好ましく、3.3以下がさらに好ましい。

[0104] 上記溶液のpHは、pHメーター（例えばpHメーター Eutech pH2700（Eutech Instruments））を用いて測定することができる。ここで、親水性ポリマーを含有する溶液の初期pHとは、溶液に親水性ポリマーを全て添加した後、室温（23～25℃）にて2時間回転子を用い攪拌し、溶液を均一とした後であって、かつ、基材を溶液中に配置して加熱する前に測定したpHの値を指す。なお、本発明において、pHの値の小数点以下第2位は四捨五入する。

[0105] なお、溶液のpHは、加熱操作を行った際に変化し得る。加熱操作を行った後の溶液のpHも、2.0～6.0であることが好ましい。加熱後のpHは、2.1以上がより好ましく、2.2以上がより好ましく、2.3以上が特に好ましい。また加熱後のpHは、5.9以下がより好ましく、5.5以下がより好ましく、5.0以下がさらに好ましく、4.8以下が特に好ましい。加熱操作を行った後の溶液のpHが、上記範囲である場合、加熱工程の間、溶液のpHが適切な条件に保たれ、得られる医療デバイスの物性が好適なものとなる。なお、本発明における加熱操作を行って医療デバイスに用いられる基材の表面を改質した後で、中和処理を行ったり、水を加えたりしてpHを調整することもできるが、ここでのいう加熱操作を行った後の溶液のpHとは、かかるpH調整処理を行う前のpHである。

[0106] 上記親水性ポリマーを含む溶液の溶媒としては、水が好ましく挙げられる。溶液のpHは、溶液に酸を添加することによって調整することができる。このような酸としては、有機酸および無機酸が使用できる。有機酸の好適な具体例としては、酢酸、クエン酸、ギ酸、アスコルビン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸などを挙げることができる。無機酸の好適な具体例としては、硝酸、硫酸、リン酸、塩酸などを挙げることができる。これらの中で、より優れた親水性表面が得られやすいこと、生体に対する安全性が高いこと、取り扱いが容易であること、などの観点では有機酸が好ましく、炭素数1～20の有機酸がより好ましく、炭素数2～10の有機酸がさらに好ましい。有機酸の中では酢酸、クエン酸、ギ酸、アスコルビン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸が好ましく、ギ酸、リンゴ酸、クエン酸、アスコルビン酸がより好ましく、クエン酸、アスコルビン酸がさらに好ましい。無機酸の中では、揮発性がなく無臭で取り扱いが容易であることなどの観点では、硫酸が好ましい。

[0107] また、pHの微調整を容易にすることや基材が疎水性成分を含む材料であ

る場合に基材が白濁化しにくくなることから、溶液に緩衝剤を添加すること
も好ましい。

[0108] 緩衝剤としては、生理学的に適合性のある公知の緩衝剤を使用することが
できる。例としては以下のとおりである。ホウ酸、ホウ酸塩類（例：ホウ酸
ナトリウム）、クエン酸、クエン酸塩類（例：クエン酸カリウム）、重炭酸
塩（例：重炭酸ナトリウム）、リン酸緩衝液（例： Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、および KH_2PO_4 ）、TRIS（トリス（ヒドロキシメチル）アミノメ
タン）、2-ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノ-2-（ヒドロキシメチ
ル）-1, 3-プロパンジオール、ビス-アミノポリオール、トリエタノー
ルアミン、ACES（N-（2-アセトアミド）-2-アミノエタンスルホ
ン酸）、BES（N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-2-アミノエタ
ンスルホン酸）、HEPES（4-（2-ヒドロキシエチル）-1-ピペラ
ジンエタンスルホン酸）、MES（2-（N-モルホリノ）エタンスルホン
酸）、MOPS（3-〔N-モルホリノ〕-プロパンスルホン酸）、PIPE
S（ピペラジン-N, N'-ビス（2-エタンスルホン酸）、TES（N
-〔トリス（ヒドロキシメチル）メチル〕-2-アミノエタンスルホン酸）
、およびそれらの塩。

[0109] 緩衝剤の量としては、所望のpHを達成する上で有効であるために必要な
分が用いられる。通常は、溶液中において0.001質量%～2質量%、好
ましくは、0.01質量%～1質量%、より好ましくは、0.05質量%～
0.30質量%存在することが好ましい。上記上限および下限のいずれを組
み合わせた範囲であってもよい。

[0110] 上記加熱の方法としては、高圧蒸気滅菌法、電磁波（γ線、マイクロ波な
ど）照射、乾熱法、火炎法などが挙げられる。水濡れ性、易滑性、および製
造工程短縮の観点から、高圧蒸気滅菌法が最も好ましい。装置としては、オ
ートクレーブを用いることが好ましい。

[0111] 加熱温度は、良好な水濡れ性および易滑性を示す医療デバイス表面が得ら
れ、かつ、医療デバイス自体の強度に影響が少ない観点から、60℃～20

0℃が好ましい。加熱温度は、80℃以上がより好ましく、90℃以上がさらに好ましく、101℃以上がさらに好ましく、110℃以上が特に好ましい。また加熱温度は、180℃以下がより好ましく、170℃以下がさらに好ましく、150℃以下が特に好ましい。

[0112] 加熱時間は、短すぎると良好な水濡れ性および易滑性を示す医療デバイス表面が得られにくく、長過ぎると医療デバイス自体の強度に影響を及ぼすおそれがあることから5分～600分が好ましい。加熱時間は、10分以上がより好ましく、15分以上がより好ましい。また、加熱時間は、400分以下がより好ましく、300分以下がより好ましい。

[0113] 上記の加熱処理後、得られた医療デバイスにさらに他の処理を行ってもよい。他の処理としては、親水性ポリマーを含んだ溶液中において再び同様の加熱処理を行う方法、溶液を親水性ポリマーを含まない溶液に入れ替えて同様の加熱処理を行う方法、放射線照射を行う方法、反対の荷電を有するポリマー材料を1層ずつ交互にコーティングするL b L処理 (L a y e r b y L a y e r 処理) を行う方法、金属イオンによる架橋処理を行う方法、化学架橋処理を行う方法など処理が挙げられる。

[0114] また、上記の加熱処理前に、基材に前処理を行ってもよい。前処理としては、例えばポリアクリル酸などの酸や水酸化ナトリウムなどのアルカリによる加水分解処理などが挙げられる。

[0115] ただし、簡便な方法により基材表面の親水化を可能とする本発明の思想に照らし、製造工程が複雑になり過ぎることのない範囲での処理の実施が好ましい。

[0116] 上記の放射線照射に用いる放射線としては、各種のイオン線、電子線、陽電子線、エックス線、 γ 線、中性子線が好ましく、より好ましくは電子線および γ 線であり、最も好ましくは γ 線である。

[0117] 上記のL b L処理としては、例えば国際公開第2013/024800号公報に記載されているような、酸性ポリマーと塩基性ポリマーを使用した処理を用いると良い。

- [0118] 上記の金属イオンによる架橋処理に用いる金属イオンとしては、各種の金属イオンが好ましく、より好ましくは1価および2価の金属イオンであり、最も好ましくは2価の金属イオンである。また、キレート錯体を用いても良い。
- [0119] 上記の化学架橋処理としては、例えば特表2014-533381号公報に記載されているようなエポキシ基とカルボキシル基との間の反応や公知の水酸基を有する酸性の親水性ポリマーとの間で形成される架橋処理を用いると良い。
- [0120] 上記の溶液を親水性ポリマーを含まない溶液に入れ替えて、同様の加熱処理を行う方法において、親水性ポリマーを含まない溶液としては、特に限定されないが、緩衝剤溶液が好ましい。緩衝剤としては、前記のものを用いることができる。
- [0121] 緩衝剤溶液のpHは、生理学的に許容できる範囲である6.3～7.8が好ましい。緩衝剤溶液のpHは、好ましくは6.5以上、さらに好ましくは6.8以上である。また、緩衝剤溶液のpHは、7.6以下が好ましく、さらに好ましくは7.4以下である。
- [0122] 本発明の製造方法においては、前記加熱する工程の終了後に得られる医療デバイスと、前記加熱する工程の開始前における基材の含水率との変化量が、10パーセンテージポイント以下であることが好ましい。ここで、含水率の変化量（パーセンテージポイント）とは、得られた医療デバイスの含水率（質量%）と、その原料となる基材の含水率（質量%）との差のことである。
- [0123] 親水性ポリマー層形成前後の医療デバイスの含水率変化量は、例えば眼用レンズといった眼用デバイスに用いる場合、含水率が向上したことによる屈折率の歪みから引き起こされる視界不良や変形を防止する観点から、10パーセンテージポイント以下が好ましく、8パーセンテージポイント以下がより好ましく、6パーセンテージポイント以下が特に好ましい。測定方法の詳細は後述する。

- [0124] また、親水性ポリマー層形成前後の医療デバイスのサイズ変化率は、例えば眼用レンズといった眼用デバイスに用いる場合、変形に伴う角膜損傷を防止する観点から、５％以下が好ましく、４以下がより好ましく、３％以下が特に好ましい。測定方法の詳細は後述する。

実施例

- [0125] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。まず、分析方法および評価方法を示す。

- [0126] <水濡れ性（液膜保持時間）>

医療デバイスを保存容器中において、室温で２４時間以上静置した。比較例記載の市販コンタクトレンズのみの評価については、室温でビーカー中のリン酸緩衝液５０ｍＬ中で軽く洗浄後、新たなリン酸緩衝液５０ｍＬ中に２４時間以上静置した。

- [0127] 医療デバイスを静置浸漬させていたリン酸緩衝液から引き上げ、空中に保持した際の表面の液膜が保持される時間を目視観察し、 $N = 3$ の平均値を下記基準で判定した。

- A：表面の液膜が２０秒以上保持される。
- B：表面の液膜が１５秒以上２０秒未満で切れる。
- C：表面の液膜が５秒以上１５秒未満で切れる。
- D：表面の液膜が１秒以上５秒未満で切れる。
- E：表面の液膜が瞬時に切れる（１秒未満）。

- [0128] <超音波洗浄にかけた４０分後の水濡れ性（液膜保持時間）>

医療デバイスを保存容器中において、室温で２４時間以上静置した。ポリメチルペンテン製ビーカー（容量１００ｍＬ）の中に新たなリン酸緩衝液５０ｍＬを入れ、その中に医療デバイスを浸漬させた。超音波洗浄機（型式VS-25、（株）ヴェルヴォクリア製、消費電力４０Ｗ）の槽に水を約３ｃｍの高さになるまで入れ、そこに先ほどのリン酸緩衝液と医療デバイスが入ったポリメチルペンテン製ビーカーを置いて超音波を５秒間かけた。その後、速やかに医療デバイスを前記保存容器中に戻して、室温で４０分間静置

した。その後、医療デバイスをリン酸緩衝液から引き上げ、空中に保持した際の表面の液膜が保持される時間を目視観察し、 $N = 3$ （ここで N は試験サンプル数を意味する。）の平均値を下記基準で判定した。

- A：表面の液膜が20秒以上保持される。
- B：表面の液膜が15秒以上20秒未満で切れる。
- C：表面の液膜が5秒以上15秒未満で切れる。
- D：表面の液膜が1秒以上5秒未満で切れる。
- E：表面の液膜が瞬時に切れる（1秒未満）。

[0129] <易滑性>

医療デバイスを保存容器中において、室温で24時間以上静置した。比較例記載の市販コンタクトレンズのみの評価については、室温でピーカー中のリン酸緩衝液50mL中で軽く洗浄後、新たなリン酸緩衝液50mL中に24時間以上静置した。

[0130] 医療デバイスを静置浸漬させていたリン酸緩衝液から引き上げ、人指で5回擦った時の感応評価で行った（ $N = 1$ ）。

- A：非常に優れた易滑性がある（医療デバイス表面を流れるように指が滑り、抵抗を全く感じない）。
- B：AとCの中間程度の易滑性がある。
- C：中程度の易滑性がある（医療デバイス表面を指が滑り、抵抗をほとんど感じない）。
- D：易滑性がほとんど無い（CとEの中間程度）。
- E：易滑性が無い（医療デバイス表面を指が容易に滑らず、大きな抵抗を感じる）。

[0131] <基材および医療デバイスの含水率>

基材をリン酸緩衝液に浸漬して室温で24時間以上静置した。基材をリン酸緩衝液から引き上げ、表面水分をワイピングクロス（日本製紙クレシア製“キムワイブ”（登録商標））で拭き取った後、基材の質量（ W_w ）を測定した。その後、真空乾燥器で基材を40℃、2時間乾燥した後、質量（ W_d

）を測定した。これらの質量から、下式（１）により基材の含水率を算出した。得られた値が１％未満の場合は測定限界以下と判断し、「１％未満」と表記した。N＝３の平均値を含水率とした。親水性ポリマー層を有した基材、すなわち医療デバイスについても同様に含水率を算出した。

基材の含水率（％）＝ $100 \times (W_w - W_d) / W_w$ 式（１）。

[0132] ＜親水性ポリマー層形成前後の基材の含水率変化量＞

上記基材および医療デバイスの含水率の測定結果から、下式（２）により、含水率の変化量を算出した。親水性ポリマー層形成前後の基材の含水率変化量（パーセンテージポイント）＝医療デバイスの含水率（質量％）－基材の含水率（質量％） 式（２）。

[0133] ＜接触角＞

サンプルとして、コンタクトレンズ形状のサンプルから切り出した５mm×１０mm×０．１mm程度のサイズの短冊状試験片を使用し、リン酸緩衝液に対する前進時の動的接触角を濡れ性試験機WET－６２００（株式会社レスカ製）を用いて測定した。浸漬速度は０．１mm／sec、浸漬深さは７mmとした。

[0134] ＜摩擦係数＞

以下の条件でリン酸緩衝液（市販コンタクトレンズ測定の場合はパッケージ中の保存液）で濡れた状態の医療デバイス表面の摩擦係数をN＝５で測定し、平均値を摩擦係数とした。

装置：摩擦感テスターKES－SE（カトーテック株式会社製）

摩擦SENS：H

測定SPEED： $2 \times 1 \text{ mm} / \text{sec}$

摩擦荷重：４４g。

[0135] ＜脂質付着量＞

２０ccのスクリー管にパルミチン酸メチル０．０３g、純水１０g、およびコンタクトレンズ形状のサンプル１枚を入れた。３７℃、１６５rpmの条件下３時間スクリー管を振とうさせた。振とう後、スクリー管内

のサンプルを40℃の水道水と家庭用液体洗剤（ライオン製“ママレモン（登録商標）”）を用いて擦り洗った。洗浄後のサンプルをリン酸緩衝液の入ったスクリー管内に入れ、4℃の冷蔵庫内で1時間保管した。その後、サンプルを目視観察し、白濁した部分があればパルミチン酸メチルが付着していると判定して、サンプルの表面全体に対するパルミチン酸メチルが付着した部分の面積を観察した。

[0136] <ムチン付着量>

コンタクトレンズ形状のサンプルから、規定の打抜型を用いて幅（最小部分）5mm、長さ14mmの試験片を切り出した。ムチンとしてCALBIOCHEM社のMucin, Bovine Submaxillary Gland（カタログ番号499643）を使用した。該試験片を0.1%濃度のムチン水溶液に20時間37℃の条件で浸漬させた後、BCA（ビスニコニン酸）プロテインアッセイ法によってサンプルに付着したムチンの量を定量した。N=3の平均値をムチン付着量とした。

[0137] <引張弾性率>

コンタクトレンズ形状の基材から、規定の打抜型を用いて幅（最小部分）5mm、長さ14mmの試験片を切り出した。該試験片を用い、株式会社エー・アンド・デイ社製のテンシロンRTG-1210型を用いて引張試験を実施した。引張速度は100mm/分で、グリップ間の距離（初期）は5mmであった。親水性ポリマー層の形成前の基材と親水性ポリマー層の形成後の医療デバイスの両方について測定を行った。N=8で測定を行い、最大値と最小値を除いたN=6の値の平均値を引張弾性率とした。親水性ポリマー層を有した基材、すなわち医療デバイスについても同様に引張弾性率を測定した。

[0138] <親水性ポリマー層形成前後の基材の引張弾性率変化率>

上記基材および医療デバイスの引張弾性率の測定結果から、下式（3）により算出した。N=6の平均値を親水性ポリマー層形成前後の引張弾性率変化率とした。

親水性ポリマー層形成前後の基材の引張弾性率変化率（％）＝（親水性ポリマー層形成後の医療デバイスの引張弾性率－親水性ポリマー層形成前の基材の引張弾性率）／親水性ポリマー層形成前の基材の引張弾性率×１００

式（３）。

[0139] ＜サイズ＞

コンタクトレンズ形状の基材（N＝３）について、直径を測定し、平均値をサイズとした。親水性ポリマー層を有した基材、すなわち医療デバイスについても同様にサイズを測定した。

[0140] ＜親水性ポリマー層の形成前後のサイズ変化率＞

上記基材および医療デバイスのサイズの測定結果から、下式（４）により算出した。N＝３の平均値を親水性ポリマー層形成前後のサイズ変化率とした。

[0141] 親水性ポリマー層の形成前後のサイズ変化率（％）＝（親水性ポリマー層の形成後のデバイスのサイズ－親水性ポリマー層の形成前の基材のサイズ）／親水性ポリマー層の形成前の基材のサイズ×１００ 式（４）。

[0142] ＜分子量測定＞

親水性ポリマーの分子量は以下に示す条件で測定した。

装置：島津製作所製 Prominence GPCシステム

ポンプ：LC-20AD

オートサンプラ：SIL-20AHT

カラムオープン：CTO-20A

検出器：RID-10A

カラム：東ソー社製GMPWXL（内径7.8mm×30cm、粒子径13μm）

溶媒：水／メタノール＝１／１（0.1N硝酸リチウム添加）

流速：0.5mL／分

測定時間：30分

サンプル濃度：0.1～0.3質量％

サンプル注入量：100 μ L

標準サンプル：Agilent社製ポリエチレンオキシド標準サンプル（0.1 kD～1258 kD）。

[0143] ＜pH測定法＞

pHメーターEutech pH2700（Eutech Instruments社製）を用いて溶液のpHを測定した。表において、親水性ポリマーを含有する溶液の初期pHは、各実施例記載の溶液に親水性ポリマーを全て添加した後、室温（23～25℃）にて2時間回転子を用い攪拌し溶液を均一とした後に測定した。また、表において、「加熱処理後pH」は、加熱処理を1回行った後、溶液を室温（23～25℃）まで冷却した直後に測定したpHである。

[0144] ＜親水性ポリマー層の分離の判定＞

親水性ポリマー層が2層以上に分離しているかどうかの判定は、透過型電子顕微鏡を用いて医療デバイスの断面を観察することで行った。

装置： 透過型電子顕微鏡条件： 加速電圧 100 kV

試料調製： RuO₄染色を用いた超薄切片法により試料調製を行った。基材と親水性ポリマー層の判別が困難な場合、OsO₄染色を加えても良い。本実施例では、基材がシリコンヒドロゲル系またはシリコン系の場合、RuO₄染色を行った。

超薄切片の作製には、ウルトラミクロトームを用いた。

[0145] ＜親水性ポリマー層の元素組成分析＞

親水性ポリマー層の元素組成分析は、クライオトランスファーホルダーを用いて含水状態で凍結した医療デバイスの断面を走査透過型電子顕微鏡および電子エネルギー損失分光法にて分析することによって行った。

装置： 電界放出型電子顕微鏡加速電圧： 200 kV

測定温度： 約-100℃

電子エネルギー損失分光法： GATAN GIF Tridiem

画像取得： Digital Micrograph

試料調製： RuO_4 染色を用いた超薄切片法により試料調製を行った。基材とコート層の判別が困難な場合、 OsO_4 染色を加えても良い。本実施例では、基材がシリコンヒドロゲル系またはシリコン系の場合、 RuO_4 染色を行った。

超薄切片の作製には、ウルトラミクロトームを用いた。

[0146] <親水性ポリマー層の膜厚>

乾燥状態の親水性ポリマー層の膜厚は、乾燥状態の医療デバイスの断面を透過型電子顕微鏡を用いて観察することで行った。上記<親水性ポリマー層の分離の判定>に記載の条件にて測定した。4ヶ所場所を変えて、各視野につき、5ヶ所膜厚を測定し、計20ヶ所の膜厚の平均値を記載した。

[0147] 凍結状態の親水性ポリマー層の膜厚は、クライオトランスファーホルダーを用いて含水状態で凍結した医療デバイスの断面を走査透過型電子顕微鏡を用いて観察することで行った。上記<親水性ポリマー層の元素組成分析>に記載の条件にて測定した。4ヶ所場所を変えて、各視野につき、5ヶ所膜厚を測定し、計20ヶ所の膜厚を測定した。測定された膜厚の最小値と最大値を記載した。

[0148] <親水性ポリマー層の平均厚さの相違>

親水性ポリマー層の平均厚さは、上記<親水性ポリマー層の膜厚>の乾燥状態の親水性ポリマー層の膜厚測定に記載の条件にて測定した。平均厚さの相違はフロントカーブ面およびベースカーブ面それぞれの平均厚さの薄い方に対する厚い方の比率として下記式(5)で算出した。

平均厚さの相違(%) = (平均厚さが厚い面の平均膜厚 - 平均厚さが薄い面の平均膜厚) / 平均厚さが薄い面の平均膜厚 × 100 式(5)。

[0149] [参考例1]

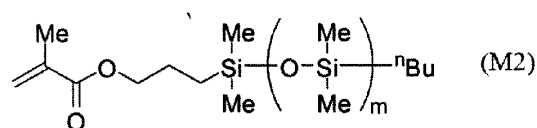
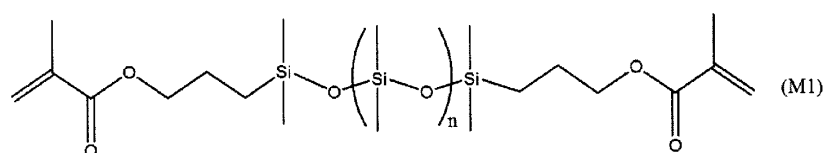
式(M1)で表される両末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサン(FM7726、JNC株式会社、 M_w : 30,000)28質量部、式(M2)で表されるシリコンモノマー(FM0721、JNC株式会社、 M_w : 5,000)7質量部、トリフルオロエチルアクリレート(ビス

コート（登録商標）３Ｆ、大阪有機化学工業株式会社）５７．９質量部、２－エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業株式会社）７質量部およびジメチルアミノエチルアクリレート（株式会社興人）０．１質量部と、これらのモノマーの総質量に対し、光開始剤イルガキュア（登録商標）８１９（長瀬産業株式会社）５，０００ｐｐｍ、紫外線吸収剤（ＲＵＶＡ－９３、大塚化学）５，０００ｐｐｍ、着色剤（ＲＢ２４６、Arran chemical）１００ｐｐｍを準備し、さらに前記モノマーの総質量１００質量部に対して１０質量部のｔ－アミルアルコールを準備して、これら全てを混合し、攪拌した。攪拌された混合物をメンブレンフィルター（孔径：０．４５μｍ）でろ過して不溶分を除いてモノマー混合物を得た。

[0150] 透明樹脂（ベースカーブ側の材質：ポリプロピレン、フロントカーブ側の材質：ポリプロピレン）製のコンタクトレンズ用モールドに上記モノマー混合物を注入し、光照射（波長４０５ｎｍ（±５ｎｍ）、照度：０～０．７ｍＷ／ｃｍ^２、３０分間）して重合し、ケイ素原子を含む低含水性軟質材料からなる成型体を得た。

[0151] 重合後に、得られた成型体を、フロントカーブとベースカーブを離型したモールドごと、６０℃の１００質量％イソプロピルアルコール水溶液中に１．５時間浸漬して、モールドからコンタクトレンズ形状の成型体を剥離した。得られた成型体を、６０℃に保った大過剰量の１００質量％イソプロピルアルコール水溶液に２時間浸漬して残存モノマーなどの不純物を抽出した。その後、室温（２３℃）中で１２時間乾燥させた。

[0152] [化１]



[0153] [リン酸緩衝液]

下記実施例、比較例のプロセスおよび上記した測定において使用したリン酸緩衝液の組成は、以下の通りである。

KCl 0.2 g/L

KH₂PO₄ 0.2 g/L

NaCl 8.0 g/L

Na₂HPO₄ (anhydrous) 1.15 g/L

EDTA 0.25 g/L。

[0154] [実施例 1]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アクリル酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基/酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1/9、Mw: 800, 000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水中に 0.2 質量% 含有させた水溶液を硫酸により pH 2.6 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 30 秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表 1～4 に示す。

[0155] [実施例 2]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アクリル酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基/酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1/9、Mw: 700, 000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量% 含有させた溶液を硫酸により pH 2.7 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表 1～4 に示す。

[0156] [実施例 3]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／2、Mw：500，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.03 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 3.1 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表 1～4 に示す。

[0157] [実施例 4]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 2.4 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、80℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価結果を表 1～4 に示す。

[0158] [実施例 5]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 2.4 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、100℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果

を表 1 ～ 4 に示す。

[0159] [実施例 6]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：800,000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水中に 0.2 質量％含有させた水溶液を硫酸により pH 2.4 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表 1 ～ 4 に示す。

[0160] [実施例 7]

基材として、メタクリル酸 2－ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson 社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／4、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.1 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 3.1 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表 1 ～ 4 に示す。

[0161] [実施例 8]

基材として、メタクリル酸 2－ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson 社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル

比1／4、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.1質量％含有させた溶液を硫酸によりpH4.1に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価結果を表1～4に示す。

[0162] [実施例9]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／4、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.1質量％含有させた溶液を硫酸によりpH5.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0163] [実施例10]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／4、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.1質量％含有させた溶液を硫酸によりpH5.7に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、

新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0164] [実施例11]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue (登録商標)” (Johnson & Johnson社製、etafilcon A) を使用した。アクリル酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体 (塩基性基/酸性基の数比0、共重合におけるモル比1/9、Mw: 800, 000、大阪有機化学工業株式会社製) をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH3.3に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0165] [実施例12]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue (登録商標)” (Johnson & Johnson社製、etafilcon A) を使用した。アクリル酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体 (塩基性基/酸性基の数比0、共重合におけるモル比1/9、Mw: 500, 000、大阪有機化学工業株式会社製) をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH3.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0166] [実施例13]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／2、Mw：700,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた溶液を硫酸によりpH3.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0167] [実施例14]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／4、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.1質量％含有させた溶液を硫酸によりpH4.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0168] [実施例15]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル

比1／4、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.1質量％含有させた溶液を硫酸によりpH4.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0169] [実施例16]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：500，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.1質量％含有させた溶液を硫酸によりpH4.0に調整した溶液に浸漬させ121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0170] [実施例17]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、narafilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた溶液を硫酸によりpH3.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入

れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0171] [実施例18]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TruEye（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、narafilecon A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：500，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた溶液を硫酸によりpH3.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0172] [実施例19]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（コーパービジョン社製、stenfilecon A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた溶液をクエン酸によりpH2.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、90℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0173] [実施例20]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（コーパービジョン社製、stenfilecon

n A) を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：8000，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた溶液をクエン酸によりpH2.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、90℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0174] [実施例21]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（クーパービジョン社製、stenfilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：8000，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.4質量％含有させた溶液をクエン酸によりpH2.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、90℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表1～4に示す。

[0175]

[表1]

【表1】					
	基材	基材の含水率 (%)	親水性ポリマーおよびその溶液濃度	初期pH	加熱処理後pH
実施例1	参考例1	1%未満	0.2質量% アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	2.6	5.0
実施例2	参考例1	1%未満		2.7	4.1
実施例3	参考例1	1%未満	0.03質量% アクリル酸／N、N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.1	3.8
実施例4	参考例1	1%未満	0.2質量% アクリル酸／N、N-ジメチルアクリル アミド共重合体	2.4	2.5
実施例5	参考例1	1%未満		2.4	2.7
実施例6	参考例1	1%未満		2.4	3.9
実施例7	"1day Acuvue [®] "	58	0.1質量% アクリル酸／ビニルピロリドン 共重合体	3.1	3.7
実施例8	"1day Acuvue [®] "	58		4.1	4.9
実施例9	"1day Acuvue [®] "	58		5.0	5.4
実施例10	"1day Acuvue [®] "	58		5.7	5.9
実施例11	"1day Acuvue [®] "	58	0.2質量% アクリル酸／N、N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.3	5.1
実施例12	"1day Acuvue [®] "	58		3.0	4.7
実施例13	"1day Acuvue [®] "	58	0.2質量% アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	3.0	4.8
実施例14	"1day Acuvue [®] "	58	0.1質量% アクリル酸／ビニルピロリドン 共重合体	4.0	4.7
実施例15	"1day Acuvue [®] "	58		4.0	4.8
実施例16	"1day Acuvue [®] "	58	0.1質量% アクリル酸／ビニルピロリドン 共重合体	4.0	4.9
実施例17	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.2質量% アクリル酸／N、N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.0	4.7
実施例18	"1day Acuvue TruEye [®] "	46		3.0	4.6
実施例19	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	2.0	2.1
実施例20	"MyDay [®] "	54		2.2	2.3
実施例21	"MyDay [®] "	54		2.0	2.0

[0176]

[表2]

【表2】									
	液膜保持時間 (秒)	超音波洗浄に かけた40分後の 液膜保持時間 (秒)	易滑性	医療デバイス の含水率 (%)	親水性ポリマー ポリマー層数	親水性ポリマー層の 元素組成分析結果	基材の含水率とデバ イスの含水率の変化 量	接触角 (°)	摩擦係数
実施例1	A(45秒)	A(45秒)	A	3.2	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	3.2	49.3	0.003
実施例2	A(40秒)	A(40秒)	A	3.2	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	3.2	51.9	0.006
実施例3	A(30秒)	A(30秒)	A	4.2	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	4.2	53.8	0.004
実施例4	B(19秒)	B(19秒)	A	4.0	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	4.0	54.8	0.012
実施例5	B(19秒)	B(19秒)	A	5.4	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	5.4	49.1	0.018
実施例6	A(40秒)	A(40秒)	A	9.1	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	9.1	42.0	0.005
実施例7	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	59	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.0	40.7	0.009
実施例8	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.0	50.5	0.444
実施例9	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.8	51.8	0.611
実施例10	A(120秒以上)	A(120秒以上)	C	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.8	52.4	0.615
実施例11	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.1	39.0	0.300
実施例12	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.9	39.0	0.180
実施例13	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.8	38.3	0.050
実施例14	A(120秒以上)	A(120秒以上)	B	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.5	44.6	0.295
実施例15	A(120秒以上)	A(120秒以上)	B	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.1	54.6	0.090
実施例16	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	58	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.0	51.4	0.180
実施例17	A(100秒)	A(100秒)	A	46.6	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.6	46.3	0.220
実施例18	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	46.4	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.4	45.8	0.390
実施例19	A(87秒)	A(87秒)	A	54.5	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.5	48.0	0.03
実施例20	A(49秒)	A(49秒)	A	54.6	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.6	47.5	0.018
実施例21	A(78秒)	A(78秒)	A	54.7	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.7	47.8	0.024

[0177]

[表3]

【表3】

	脂質 付着量	ムチン付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	基材の 引張強度率 (MPa)	医療デバイスの 引張強度率 (MPa)	親水性ポリマー層 形成による 引張強度率変化率 (%)
実施例1	付着なし	8.56	0.53	0.49	-6.7
実施例2	付着なし	6.18	0.53	0.49	-6.7
実施例3	付着なし	9.50	0.53	0.49	-6.7
実施例4	付着なし	1.57	0.53	0.49	-6.7
実施例5	付着なし	1.53	0.53	0.49	-6.7
実施例6	付着なし	5.70	0.53	0.49	-6.7
実施例7	付着なし	3.25	0.30	0.26	-13.1
実施例8	付着なし	1.94	0.30	0.26	-13.1
実施例9	付着なし	2.68	0.30	0.26	-13.1
実施例10	付着なし	2.86	0.30	0.26	-13.1
実施例11	付着なし	2.78	0.30	0.28	-6.8
実施例12	付着なし	3.65	0.30	0.28	-6.8
実施例13	付着なし	9.00	0.30	0.28	-6.8
実施例14	付着なし	1.53	0.30	0.26	-13.1
実施例15	付着なし	3.48	0.30	0.26	-13.1
実施例16	付着なし	3.26	0.30	0.26	-13.1
実施例17	付着なし	2.85	0.70	0.71	0.40
実施例18	付着なし	3.05	0.70	0.71	0.40
実施例19	付着なし	3.15	0.61	0.61	0.7
実施例20	付着なし	3.24	0.61	0.60	-0.9
実施例21	付着なし	3.01	0.61	0.61	0.2

[0178]

[表4]

【表4】

	基材の サイズ (mm)	医療 デバイスの サイズ (mm)	親水性ポリマー層 形成による サイズ変化率 (%)	フロントカーブ面の 親水性ポリマー層 の膜厚—乾燥状態— (nm)	ベースカーブ面の 親水性ポリマー層 の膜厚—乾燥状態— (nm)	平均膜厚の 相違 (%)	フロントカーブ面の 親水性ポリマー層の 膜厚—凍結状態— (nm)
実施例1	14.00	14.01	0.1	13.5	8.5	59	30～45
実施例2	14.00	14.01	0.1	13.5	9.0	50	32～48
実施例3	14.00	14.01	0.1	8.5	6.8	25	30～43
実施例4	14.00	14.01	0.1	17.5	11.5	52	34～46
実施例5	14.00	14.01	0.1	15.0	9.5	58	29～41
実施例6	14.00	14.01	0.1	20.0	11.8	69	28～39
実施例7	14.20	13.90	-2.1	17.5	10.9	61	40～53
実施例8	14.20	13.90	-2.1	14.0	10.0	40	41～51
実施例9	14.20	13.90	-2.1	11.5	7.9	46	30～40
実施例10	14.20	13.90	-2.1	7.5	3.6	108	29～44
実施例11	14.20	13.95	-1.8	28.5	17.3	65	42～56
実施例12	14.20	13.95	-1.8	27.5	17.8	54	45～59
実施例13	14.20	13.95	-1.8	31.0	18.1	71	40～50
実施例14	14.20	13.90	-2.1	29.5	16.9	75	40～55
実施例15	14.20	13.90	-2.1	30.0	18.0	67	35～45
実施例16	14.20	13.90	-2.1	27.5	16.1	71	40～51
実施例17	14.20	14.23	0.2	13.5	8.5	59	70～98
実施例18	14.20	14.23	0.2	15.0	9.9	52	80～95
実施例19	14.20	14.12	-0.6	12.5	8.9	40	40～50
実施例20	14.20	14.14	-0.4	12.5	8.1	54	42～50
実施例21	14.20	14.13	-0.5	12.0	6.9	74	30～42

[0179] [実施例22]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TruEye（登

録商標)” (Johnson & Johnson 社製、narafilecon A) を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／1／8、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液を硫酸によりpH2.6に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0180] [実施例23]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day (登録商標)” (クーパービジョン社製、stenfilecon A) を使用した。アクリル酸／メタクリル酸2－ヒドロキシエチル／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／1／8、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液を硫酸によりpH2.6に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0181] [実施例24]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day (登録商標)” (クーパービジョン社製、stenfilecon A) を使用した。アクリル酸／メタクリル酸2－ヒドロキシエチル／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／1／8、Mw：500,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液をクエン酸に

より pH 3.1 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0182] [実施例25]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（クーパービジョン社製、stenfilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液をクエン酸により pH 3.1 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0183] [実施例26]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“Biofinity（登録商標）”（クーパービジョン社製、comfilcon A）を使用した。アクリル酸／メタクリル酸2－ヒドロキシエチル／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／1／8、Mw：500，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液を硫酸により pH 2.9 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0184] [実施例 27]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“Biofinity（登録商標）”（クーパービジョン社製、comfilcon A）を使用した。アクリル酸／メタクリル酸2-ヒドロキシエチル／N，N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／1／8、Mw：500，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液をクエン酸によりpH3.3に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0185] [実施例 28]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“Biofinity（登録商標）”（クーパービジョン社製、comfilcon A）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン／N，N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／1／8、Mw：500，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有した水溶液をクエン酸によりpH3.1に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0186] [実施例 29]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“Biofinity（登録商標）”（クーパービジョン社製、comfilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N-ジメチルアクリルアミド

共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、 M_w ：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液をクエン酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0187] [実施例30]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（クーパービジョン社製、stenfilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、 M_w ：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液をギ酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0188] [実施例31]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（クーパービジョン社製、stenfilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、 M_w ：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液を酢酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について

上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0189] [実施例32]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“M y D a y（登録商標）”（クーパービジョン社製、s t e n f i l c o n A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液をプロピオン酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0190] [実施例33]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“M y D a y（登録商標）”（クーパービジョン社製、s t e n f i l c o n A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液を酪酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0191] [実施例34]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“M y D a y（登録商標）”（クーパービジョン社製、s t e n f i l c o n A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：80

0, 000、大阪有機化学工業株式会社製)をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた水溶液をグリコール酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0192] [実施例35]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day (登録商標)”(クーパージョン社製、stenfilcon A)を使用した。アクリル酸/N,N-ジメチルアクリルアミド共重合体(塩基性基/酸性基の数比0、共重合におけるモル比1/9、Mw:800,000、大阪有機化学工業株式会社製)をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた水溶液を乳酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0193] [実施例36]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day (登録商標)”(クーパージョン社製、stenfilcon A)を使用した。アクリル酸/N,N-ジメチルアクリルアミド共重合体(塩基性基/酸性基の数比0、共重合におけるモル比1/9、Mw:800,000、大阪有機化学工業株式会社製)をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた水溶液をリンゴ酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0194] [実施例 37]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ “My Day（登録商標）”（クーパービジョン社製、stenfilcon A）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた水溶液をアスコルビン酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表5～8に示す。

[0195]

[表5]

【表5】					
	基材	基材の含水率 (%)	親水性ポリマーおよびその溶液濃度	初期pH	加熱処理後pH
実施例22	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.2質量% アクリル酸／ビニルピロリドン／ N, N-ジメチル アクリルアミド共重合体	2.6	5.0
実施例23	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／メタクリル酸2-ヒドロキシ エチル／ N, N-ジメチル アクリルアミド共重合体	3.1	3.4
実施例24	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／メタクリル酸2-ヒドロキシ エチル／ N, N-ジメチル アクリルアミド共重合体	3.1	3.4
実施例25	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.1	3.6
実施例26	"Biofinity [®] "	48	0.2質量% アクリル酸／メタクリル酸2-ヒドロキシ エチル／ N, N-ジメチル アクリルアミド共重合体	2.9	4.2
実施例27	"Biofinity [®] "	48	0.2質量% アクリル酸／メタクリル酸2-ヒドロキシ エチル／ N, N-ジメチル アクリルアミド共重合体	3.3	3.7
実施例28	"Biofinity [®] "	48	0.2質量% アクリル酸／ビニルピロリドン／ N, N-ジメチル アクリルアミド共重合体	3.1	3.4
実施例29	"Biofinity [®] "	48	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.6
実施例30	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.4
実施例31	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.6
実施例32	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.4
実施例33	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.4
実施例34	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.4
実施例35	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.5
実施例36	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.6
実施例37	"MyDay [®] "	54	0.2質量% アクリル酸／N, N-ジメチルアクリル アミド共重合体	3.2	3.3

[0196]

[表6]

【表6】

	液膜保持時間 (秒)	超音波洗浄に かけた40分後の 液膜保持時間 (秒)	易滑性	医療デバイス の含水率 (%)	親水性ポリマー ポリマー層数	親水性ポリマー層の 元素組成分析結果	基材の含水率とデバ イスの含水率の変化 量	接触角 (°)	摩擦係数
実施例22	A(120秒)	A(120秒)	A	47.8	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	1.8	45.6	0.002
実施例23	A(40秒)	A(40秒)	A	55.0	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	1.0	47.0	0.015
実施例24	A(40秒)	A(40秒)	A	55.2	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	1.2	46.5	0.018
実施例25	A(120秒)	A(120秒)	A	55.9	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	1.9	46.3	0.010
実施例26	A(80秒)	A(80秒)	A	49.0	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	1.0	46.1	0.010
実施例27	A(120秒)	A(120秒)	A	49.2	2層	コートポリマーの2層分 離(内1層は基材と混 和)	1.2	46.0	0.016
実施例28	A(120秒)	A(120秒)	A	49.5	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.5	45.9	0.011
実施例29	A(120秒)	A(120秒)	A	49.7	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.7	46.7	0.009
実施例30	A(120秒)	A(120秒)	A	55.6	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.6	45.9	0.018
実施例31	A(25秒)	A(25秒)	A	55.4	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.4	44.9	0.015
実施例32	A(31秒)	A(31秒)	A	54.7	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.7	48.7	0.019
実施例33	A(27秒)	A(27秒)	A	54.9	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.9	49.9	0.016
実施例34	A(42秒)	A(42秒)	A	54.5	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.5	46.0	0.016
実施例35	A(23秒)	A(23秒)	A	54.4	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	0.4	50.0	0.043
実施例36	A(82秒)	A(82秒)	A	55.0	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.0	45.8	0.014
実施例37	A(120秒)	A(120秒)	A	55.2	2層	基材と混和したコート ポリマー及び コートポリマー単独	1.2	45.0	0.045

[0197]

[表7]

【表7】

	脂質 付着量	ムチン付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	基材の 引張弾性率 (MPa)	医療デバイス の 引張弾性率 (MPa)	親水性ポリマー層 形成による 引張弾性率変化率 (%)
実施例22	付着なし	3.00	0.70	0.71	0.40
実施例23	付着なし	3.03	0.61	0.62	1.4
実施例24	付着なし	2.99	0.61	0.61	0.2
実施例25	付着なし	3.02	0.61	0.61	0.2
実施例26	付着なし	3.02	0.62	0.61	-1.1
実施例27	付着なし	3.10	0.62	0.63	1.8
実施例28	付着なし	3.25	0.62	0.61	-1.0
実施例29	付着なし	3.17	0.62	0.63	1.8
実施例30	付着なし	3.50	0.61	0.62	1.4
実施例31	付着なし	3.09	0.61	0.61	0.2
実施例32	付着なし	2.89	0.61	0.61	0.2
実施例33	付着なし	3.60	0.61	0.61	0.2
実施例34	付着なし	3.00	0.61	0.61	0.2
実施例35	付着なし	3.62	0.61	0.61	0.2
実施例36	付着なし	2.99	0.61	0.61	0.2
実施例37	付着なし	2.85	0.61	0.61	0.2

[0198]

[表8]

【表8】

	基材の サイズ (mm)	医療 デバイス のサイズ (mm)	親水性ポリマー層 形成による サイズ変化率 (%)	フロントカーブ面の 親水性ポリマー層 の膜厚—乾燥状態— (nm)	ベースカーブ面の 親水性ポリマー層 の膜厚—乾燥状態— (nm)	平均膜厚の 相違 (%)	フロントカーブ面の 親水性ポリマー層の 膜厚—凍結状態— (nm)
実施例22	14.20	14.25	0.4	13.8	9.0	53	69～98
実施例23	14.20	14.18	-0.1	11.8	8.0	48	40～65
実施例24	14.20	14.10	-0.7	14.0	9.6	46	38～66
実施例25	14.20	14.15	-0.4	15.0	10.3	46	40～70
実施例26	14.00	13.90	-0.7	16.5	10.9	51	45～71
実施例27	14.00	13.85	-1.1	17.2	11.3	52	48～74
実施例28	14.00	13.90	-0.7	16.9	11.8	43	46～72
実施例29	14.00	13.91	-0.6	17.3	11.6	49	50～75
実施例30	14.20	14.10	-0.7	12.0	8.8	36	43～58
実施例31	14.20	14.06	-1.0	10.0	7.9	27	30～49
実施例32	14.20	14.13	-0.5	10.1	7.2	40	32～44
実施例33	14.20	14.01	-1.3	10.3	8.0	29	31～46
実施例34	14.20	14.07	-0.9	11.5	9.0	28	33～47
実施例35	14.20	14.02	-1.3	10.3	8.0	29	32～45
実施例36	14.20	14.00	-1.4	13.2	9.9	33	45～61
実施例37	14.20	14.04	-1.1	13.4	9.9	35	46～71

[0199] [比較例 1]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量％含有させた溶液（pH 6.8）に浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体

をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0200] [比較例2]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。基材を、リン酸緩衝液を硫酸によりpH2.7に調整した溶液に浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0201] [比較例3]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。基材を、アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた溶液（pH6.8）に室温（23℃）にて浸漬し、一晩静置した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0202] [比較例4]

基材として、メタクリル酸2－ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilconA）を使用した。基材を、アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量％含有させた溶液（pH6.

8) に室温 (23℃) にて浸漬し、一晚静置した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 9 ~ 12 に示す。

[0203] [比較例 5]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、ポリアクリル酸 “Sokalan (登録商標) PA110S” (塩基性基/酸性基の数比 0、Mw : 250,000、BASF 社製) をリン酸緩衝液中に 0.1 質量% 含有させた溶液 (pH 5.3) に浸漬し、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 9 ~ 12 に示す。

[0204] [比較例 6]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。ポリジメチルアクリルアミド (塩基性基/酸性基の数比 0、Mw : 360,000、大阪有機化学工業株式会社製) をリン酸緩衝液中に 0.2 質量% 含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 9 ~ 12 に示す。

[0205] [比較例 7]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。ポリビニルピロリドン K-90 (塩基性基/酸性基の数比 0、Mw : 360,000、東京化成工業株式会社製) をリン酸緩衝液中に 0.2 質量% 含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃ 30 分間

オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0206] [比較例8]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。ポリエチレングリコール200（塩基性基／酸性基の数比0、Mw180～200、和光純薬工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH2.5に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0207] [比較例9]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。ポリ-N-ビニルアセトアミド“GE-191-103”（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：1,000,000、昭和電工株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH2.5に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0208] [比較例10]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。基材を、ポリビニルアルコール（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：31,000～50,000、SIGMA-ALDRICH社製）をリン酸緩衝液中に0.1質量%含有した溶液の中に入れようとしたところ、ポリビニルアルコールの溶解性が悪

く溶液に沈殿が生じコーティングを実施できなかった。

[0209] [比較例 1 1]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。“メチルセルロース 400”（塩基性基／酸性基の数比 0、Mw：84,000、和光純薬工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 9～12 に示す。

[0210] [比較例 1 2]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。ポロキサマー 407（塩基性基／酸性基の数比 0、Mw：1,1500、BASF 社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 9～12 に示す。

[0211] [比較例 1 3]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アルギン酸 Na（塩基性基／酸性基の数比 0、昭和化学株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 9～12 に示す。

[0212] [比較例 1 4]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、ポリ－２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（塩基性基／酸性基の数比 0、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に 0.05 質量％含有させた溶液（pH 6.8）に浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 9～12 に示す。

[0213] [比較例 1 5]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、ポリ－２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に 0.05 質量％含有させた溶液（pH 6.8）に浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 9～12 に示す。

[0214] [比較例 1 6]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。ポリ酢酸ビニル／ポリビニルピロリドン共重合体“PVA-6450”（塩基性基／酸性基の数比 0、Mw：50,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に 0.2 質量％含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法

にて評価した結果を表9～12に示す。

[0215] [比較例17]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。ポリ酢酸ビニル／ポリビニルピロリドン共重合体“PVA-6450”（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：50,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH2.5に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0216] [比較例18]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue Trueye（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、narafilcon A）を使用した。ポリ酢酸ビニル／ポリビニルピロリドン共重合体“PVA-6450”（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：50,000、大阪有機化学工業株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH2.5に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0217] [比較例19]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒド

ロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。ポリ-N-ビニルアセトアミド“GE-191-103”（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：1,000,000、昭和電工株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH 2.5に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0218] [比較例20]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、narafilcon A）を使用した。ポリ-N-ビニルアセトアミド“GE-191-103”（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：1,000,000、昭和電工株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH 2.5に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0219] [比較例21]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。アルギン酸Na（塩基性基／酸性基の数比0、昭和化学株式会社製）をリン酸緩衝液中に0.2質量%含有させた溶液を硫酸によりpH 2.5に調整した。該溶液に前

記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表9～12に示す。

[0220] [表9]

【表9】					
	基材	基材の含水率 (%)	親水性ポリマーおよびその溶液濃度	初期pH	加熱処理後pH
比較例1	参考例1	1%未満	0.2質量% アクリル酸/N,N-ジメチル アクリルアミド共重合体	6.8	6.9
比較例2	参考例1	1%未満	ポリマーなし	2.7	2.8
比較例3	参考例1	1%未満	0.2質量% アクリル酸/N,N-ジメチル アクリルアミド共重合体	6.8	6.8
比較例4	"1day Acuvue®"	58	0.2質量% アクリル酸/N,N-ジメチル アクリルアミド共重合体	6.8	6.9
比較例5	参考例1	1%未満	0.1質量% ポリアクリル酸	5.3	5.3
比較例6	参考例1	1%未満	0.2質量% ポリジメチルアクリルアミド	2.5	2.5
比較例7	参考例1	1%未満	0.2質量% ポリビニルピロリドン	2.5	2.5
比較例8	参考例1	1%未満	0.2質量% ポリエチレングリコール200	2.5	2.5
比較例9	参考例1	1%未満	0.2質量% ポリ-N-ビニルアセトアミド	2.5	2.5
比較例10	参考例1	1%未満	0.1質量% ポリビニルアルコール	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可
比較例11	参考例1	1%未満	0.2質量% メチルセルロース400	2.5	2.5
比較例12	参考例1	1%未満	0.2質量% ポロキサマー407	2.5	2.5
比較例13	参考例1	1%未満	0.2質量% アルギン酸ナトリウム	2.5	2.5
比較例14	参考例1	1%未満	0.05質量% ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	6.8	6.9
比較例15	参考例1	1%未満	0.05質量% 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/N,N-ジメチルアクリルアミド共重合体	6.8	6.9
比較例16	参考例1	1%未満	0.2質量% ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体	2.5	2.4
比較例17	"1day Acuvue®"	58	0.2質量% ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体	2.5	2.6
比較例18	"1day Acuvue TruEye®"	46	0.2質量% ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体	2.5	2.6
比較例19	"1day Acuvue®"	58	0.2質量% ポリ-N-ビニルアセトアミド	2.5	2.5
比較例20	"1day Acuvue TruEye®"	46	0.2質量% ポリ-N-ビニルアセトアミド	2.5	2.5
比較例21	"1day Acuvue®"	58	0.2質量% アルギン酸ナトリウム	2.5	2.6

[0221]

[表10]

【表10】

	液膜保持時間 (秒)	超音波洗浄に かけた40分後の 液膜保持時間 (秒)	易滑性	医療デバイスの 含水率 (%)	親水性ポリマー ポリマー層数	基材の含水率と デバイスの含水 率の変化量	接触角 (°)	摩擦係数
比較例1	E(0秒)	E(0秒)	D	1%未満	層を確認できず	0	83.0	0.850
比較例2	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	0層	なし	81.9	0.852
比較例3	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	80.0	0.852
比較例4	A(20秒)	A(20秒)	E	58%	層を確認できず	0	54.0	0.677
比較例5	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	79.0	0.849
比較例6	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	82.0	0.840
比較例7	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	80.9	0.839
比較例8	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	81.9	0.850
比較例9	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	83.5	0.830
比較例10	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可
比較例11	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	83.0	0.860
比較例12	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	82.9	0.841
比較例13	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	80.1	0.852
比較例14	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	78.0	0.854
比較例15	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	81.7	0.830
比較例16	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	80.0	0.820
比較例17	A(20秒)	A(20秒)	D	58	層を確認できず	0	53.5	0.450
比較例18	C(12秒)	D(3秒)	C	46	層を確認できず	0	48.0	0.130
比較例19	C(10秒)	C(5秒)	D	58	層を確認できず	0	54.0	0.470
比較例20	C(12秒)	C(5秒)	C	46	層を確認できず	0	47.0	0.120
比較例21	C(10秒)	D(3秒)	D	58	層を確認できず	0	53.9	0.419

[0222]

[表11]

【表11】

	脂質 付着量	ムチン付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	基材の 引張弾性率 (MPa)	医療デバイス の 引張弾性率 (MPa)	親水性ポリ マー層形成に よる 引張弾性率変 化率 (%)
比較例1	全面付着	3.20	0.53	0.49	-6.8
比較例2	全面付着	3.00	0.53	なし	なし
比較例3	全面付着	2.95	0.53	0.49	-6.8
比較例4	付着なし	2.88	0.30	0.28	-6.8
比較例5	全面付着	3.35	0.53	0.49	-6.8
比較例6	全面付着	3.00	0.53	0.49	-6.8
比較例7	全面付着	3.10	0.53	0.49	-6.8
比較例8	全面付着	2.98	0.53	0.49	-6.8
比較例9	全面付着	3.40	0.53	0.49	-6.8
比較例10	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	0.53	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可
比較例11	全面付着	3.29	0.53	0.49	-6.8
比較例12	全面付着	2.99	0.53	0.49	-6.8
比較例13	全面付着	3.04	0.53	0.49	-6.8
比較例14	全面付着	3.00	0.53	0.49	-6.8
比較例15	全面付着	3.30	0.53	0.49	-6.8
比較例16	全面付着	2.91	0.42	0.49	15.1
比較例17	付着なし	2.25	0.30	0.28	-7.7
比較例18	全面積の1/5 付着あり	1.00	0.70	0.60	-15.3
比較例19	付着なし	2.30	0.30	0.29	-4.4
比較例20	全面積の1/5 付着あり	1.10	0.70	0.71	0.40
比較例21	付着なし	2.20	0.30	0.29	-4.4

[0223]

[表12]

【表12】

	基材の サイズ (mm)	医療デバイスの サイズ (mm)	親水性ポリ マー層形成に よる サイズ変化率 (%)	フロントカーブ面 の親水性ポリ マー層の膜厚— 乾燥状態— (nm)	ベースカーブ面 の 親水性ポリマー 層の膜厚—乾燥 状態— (nm)	平均膜厚の相違 (%)	フロントカーブ面 の親水性ポリ マー層の膜厚— 凍結状態— (nm)
比較例1	14.00	14.01	0.1	0	0	0	0
比較例2	14.00	なし	なし	0	0	0	0
比較例3	14.00	14.01	0.1	0	0	0	0
比較例4	14.20	14.05	-1.1	0	0	0	0
比較例5	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例6	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例7	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例8	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例9	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例10	14.00	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可
比較例11	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例12	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例13	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例14	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例15	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例16	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例17	14.20	13.90	-2.1	0	0	0	0
比較例18	14.20	14.3	0.7	0	0	0	0
比較例19	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例20	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例21	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0

[0224] [比較例22]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TruEye（登

録商標)” (Johnson & Johnson 社製、narafilecon A) を使用した。アルギン酸 Na (塩基性基／酸性基の数比 0、昭和化学株式会社製) をリン酸緩衝液中に 0.2 質量% 含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 13～16 に示す。

[0225] [比較例 23]

基材として、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue (登録商標)” (Johnson & Johnson 社製、etafilecon A) を使用した。ポロキサマー 407 (塩基性基／酸性基の数比 0、Mw: 11,500、BASF 社製) をリン酸緩衝液中に 0.2 質量% 含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 13～16 に示す。

[0226] [比較例 24]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue TrueEye (登録商標)” (Johnson & Johnson 社製、narafilecon A) を使用した。ポロキサマー 407 (塩基性基／酸性基の数比 0、Mw: 11,500、BASF ジャパン 社製) をリン酸緩衝液中に 0.2 質量% 含有させた溶液を硫酸により pH 2.5 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入

れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0227] [比較例25]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）を使用した。基材を、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に0.05質量%含有させた溶液（pH6.8）に浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0228] [比較例26]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、narafilcon A）を使用した。基材を、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に0.05質量%含有させた溶液（pH6.8）に浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0229] [比較例27]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒド

ロゲルレンズ “1 day Acuvue (登録商標)” (Johnson & Johnson社製、etafilcon A) を使用した。基材を、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体 (塩基性基/酸性基の数比0、共重合におけるモル比1/9、Mw: 200,000、自製) をリン酸緩衝液中に0.05質量%含有させた溶液 (pH 6.8) に浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0230] [比較例28]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue TrueEye (登録商標)” (Johnson & Johnson社製、narafilcon A) を使用した。基材を、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体 (塩基性基/酸性基の数比0、共重合におけるモル比1/9、Mw: 200,000、自製) をリン酸緩衝液中に0.05質量%含有させた溶液 (pH 6.8) に浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0231] [比較例29]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。アクリル酸/ビニルピロリドン共重合体 (塩基性基/酸性基の数比0、共重合におけるモル比1/9、Mw: 400,000、大阪有機化学工業株式会社製) 0.1質量%およびウレア0.3質量%を純水中に含有させた水溶液を硫酸によりpH 3

． 8 に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×30秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0232] [比較例30]

基材として、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“メダリスト（登録商標）ワンデープラス”（ボシュロム社製、hilafilcon B）を使用した。アクリル酸／ビニルピロリドン共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：400，000、大阪有機化学工業株式会社製）0.1質量%および0.3質量%ウレアを純水中に含有させた水溶液を硫酸によりpH3.8に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×30秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0233] [比較例31]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson&Johnson社製、narafilecon A）を使用した。アクリル酸／N，N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：800，000、大阪有機化学工業株式会社製）0.2質量%およびウレア0.3質量%を純水中に含有させた水溶液を硫酸によりpH3.0に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×30秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加

熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0234] [比較例32]

メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、etafilcon A）について、上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0235] [比較例33]

ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、narafilcon A）について、上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0236] [比較例34]

ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“Acuvue Oasys（登録商標）”（Johnson & Johnson社製、senofilcon A）について、上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0237] [比較例35]

レンズ表面がプラズマ処理されたシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“エア オプティクス EXアクア（登録商標）”（日本アルコン株式会社製、lotrafilcon B）について、上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0238] [比較例36]

MPCモノマー（2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）が共重合されたメタクリル酸2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“プロクリアワンダー”（Cooper Vision社製、omafilcon A）について、上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0239] [比較例 37]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、ポリアクリル酸 “Sokalan (登録商標) PA110S” (塩基性基／酸性基の数比 0、Mw : 250,000、BASF 社製) を純水中に 1.2 質量%含有させた溶液 (pH 2.6) に 37℃で 30 分間浸漬した。得られた成型体を純水中で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替えた。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 13～16 に示す。

[0240] [比較例 38]

基材として、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue (登録商標)” (Johnson & Johnson 社製、etafilcon A) を使用した。基材を、ポリアクリル酸 “Sokalan (登録商標) PA110S” (塩基性基／酸性基の数比 0、Mw : 250,000、BASF ジャパン 社製) を純水中に 1.2 質量%含有させた溶液 (pH 2.6) に 37℃で 30 分間浸漬した。得られた成型体を純水中で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替えた。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 13～16 に示す。

[0241] [比較例 39]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue TrueEye (登録商標)” (Johnson & Johnson 社製、narafilcon A) を使用した。基材を、ポリアクリル酸 “Sokalan (登録商標) PA110S” (塩基性基／酸性基の数比 0、Mw : 250,000、BASF 社製) を純水中に 1.2 質量%含有させた溶液 (pH 2.6) に 37℃で 30 分間浸漬した。得られた成型体を純水中で 250 rpm×10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替えた。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 13～16

に示す。

[0242] [比較例 4 0]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、塩酸を含有した水溶液 (pH 3. 0) に室温で 5 分間浸漬後、純水中で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄した。その後、基材を、ポリアクリル酸 “Sokalan (登録商標) PA110S” (塩基性基/酸性基の数比 0、Mw : 250, 000、BASF 社製) を純水中に 0. 1 質量%含有させた溶液 (pH 3. 3) に室温にて 5 分間浸漬した。得られた成型体を純水中で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替えた。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 13 ~ 16 に示す。

[0243] [比較例 4 1]

基材として、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue (登録商標)” (Johnson & Johnson 社製、etafilcon A) を使用した。基材を、塩酸を含有する水溶液 (pH 3. 0) に室温で 5 分間浸漬後、純水中で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄した。その後、基材を、ポリアクリル酸 “Sokalan (登録商標) PA110S” (塩基性基/酸性基の数比 0、Mw : 250, 000、BASF 社製) を純水中に 0. 1 質量%含有した溶液 (pH 3. 3) に室温にて 5 分間浸漬した。得られた成型体を純水中で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替えた。得られた成型体 (親水性ポリマー層は確認されず) について上記方法にて評価した結果を表 13 ~ 16 に示す。

[0244] [比較例 4 2]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue TrueEye (登録商標)” (Johnson & Johnson 社製、narafilcon A) を使用した。基材を、塩酸を含有する水溶液 (pH 3. 0) に室温で

5分間浸漬後、純水中で250rpm×10秒振とう洗浄した。その後、基材を、ポリアクリル酸“Sokalan（登録商標）PA110S”（塩基性基／酸性基の数比0、Mw：250,000、BASF社製）を純水中に0.1質量%含有した溶液（pH3.3）に室温にて5分間浸漬した。得られた成型体を純水中で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替えた。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表13～16に示す。

[0245] [比較例43]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。基材を、Chitosan（0.5% in 0.5%Acetic Acid at 20℃）（TCI社製）を純水中に0.1質量%含有する溶液中に入れようとしたところ、Chitosanの溶解性が悪く溶液に沈殿が生じコーティングを実施できなかった。

[0246]

[表13]

【表13】

	基材	基材の含水率 (%)	親水性ポリマーおよびその溶液濃度	初期pH	加熱処理後pH
比較例22	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.2質量% アルギン酸ナトリウム	2.5	2.6
比較例23	"1day Acuvue [®] "	58	0.2質量% ポロクサマー407	2.5	2.5
比較例24	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.2質量% ポロクサマー407	2.5	2.5
比較例25	"1day Acuvue [®] "	58	0.05質量% ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンス ルホン酸	6.8	6.9
比較例26	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.05質量% ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンス ルホン酸	6.8	6.9
比較例27	"1day Acuvue [®] "	58	0.05質量% 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ ン酸/N,Nジメチルアクリルアミド 共重合体	6.8	6.9
比較例28	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.05質量% 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ ン酸/N,Nジメチルアクリルアミド 共重合体	6.8	6.9
比較例29	参考例1	1%未満	0.1質量% アクリル酸/ビニルピロリドン 共重合体 ウレア0.3質量%	3.8	7.0
比較例30	"メダリスト [®] ワンデープラス"	59	0.1質量% アクリル酸/ビニルピロリドン 共重合体 ウレア0.3質量%	3.8	7.0
比較例31	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.2質量% アクリル酸/N,N-ジメチル アクリルアミド共重合体、 ウレア0.3質量%	3.0	7.0
比較例32	"1day Acuvue [®] "	58	なし	なし	なし
比較例33	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	なし	なし	なし
比較例34	"Acuvue Oasys [®] "	38	なし	なし	なし
比較例35	"エア オプティクス [®] EXアクア"	24	なし	なし	なし
比較例36	"プロクリア [®] ワンデー"	60	なし	なし	なし
比較例37	参考例1	1%未満	1.2質量% ポリアクリル酸	2.6	なし
比較例38	"1day Acuvue [®] "	58	1.2質量% ポリアクリル酸	2.6	加熱処理なし
比較例39	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	1.2質量% ポリアクリル酸	2.6	加熱処理なし
比較例40	参考例1	1%未満	0.1質量% ポリアクリル酸	3.3	加熱処理なし
比較例41	"1day Acuvue [®] "	58	0.1質量% ポリアクリル酸	3.3	加熱処理なし
比較例42	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.1質量% ポリアクリル酸	3.3	加熱処理なし
比較例43	参考例1	1%未満	0.1質量%キトサン	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可

[0247]

[表14]

【表14】

	液膜保持時間 (秒)	超音波洗浄に かけた40分後の 液膜保持時間 (秒)	易滑性	医療デバイスの 含水率 (%)	親水性ポリマー ポリマー層数	基材の含水率と デバイスの含水 率の変化量	接触角 (°)	摩擦係数
比較例22	C(5秒)	E(0秒)	C	46	層を確認できず	0	46.0	0.110
比較例23	A(20秒)	C(10秒)	D	58	層を確認できず	0	52.1	0.445
比較例24	C(5秒)	D(1秒)	C	46	層を確認できず	0	46.8	0.105
比較例25	A(20秒)	C(12秒)	D	58	層を確認できず	0	52.0	0.450
比較例26	D(4秒)	D(1秒)	C	46	層を確認できず	0	46.5	0.109
比較例27	A(20秒)	A(20秒)	D	58	層を確認できず	0	52.1	0.450
比較例28	D(3秒)	D(1秒)	C	46	層を確認できず	0	46.1	0.105
比較例29	D(1秒)	D(1秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	81.9	0.830
比較例30	B(15秒)	C(10秒)	D	59	層を確認できず	0	76.0	0.350
比較例31	D(2秒)	E(0秒)	D	46	層を確認できず	0	47.0	0.105
比較例32	A(20秒)	D(4秒)	D	58	層を確認できず	なし	52.1	0.434
比較例33	D(3秒)	D(2秒)	C	46	層を確認できず	なし	46.5	0.190
比較例34	A(20秒)	D(4秒)	C	38	層を確認できず	なし	50.4	0.107
比較例35	D(4秒)	D(1秒)	D	24	層を確認できず	なし	53.2	0.774
比較例36	D(4秒)	D(4秒)	D	60	層を確認できず	なし	55.5	0.321
比較例37	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	75.0	0.834
比較例38	A(83秒)	C(10秒)	D	58	層を確認できず	0	45.1	0.201
比較例39	C(14秒)	D(4秒)	C	46	層を確認できず	0	40.0	0.100
比較例40	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	78.5	0.833
比較例41	A(70秒)	A(20秒)	D	58	層を確認できず	0	42.0	0.210
比較例42	B(17秒)	C(5秒)	C	46	層を確認できず	0	40.3	0.102
比較例43	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可

[0248]

[表15]

【表15】

	脂質 付着量	ムチン付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	基材の 引張弾性率 (MPa)	医療デバイスの 引張弾性率 (MPa)	親水性ポリ マー層形成に よる 引張弾性率変 化率 (%)
比較例22	全面積の1/5 付着あり	1.01	0.70	0.71	0.40
比較例23	付着なし	2.30	0.30	0.29	-4.4
比較例24	全面積の1/5 付着あり	0.99	0.70	0.71	0.40
比較例25	付着なし	2.20	0.30	0.29	-4.4
比較例26	全面積の1/5 付着あり	0.99	0.70	0.71	0.40
比較例27	付着なし	2.09	0.30	0.29	-4.4
比較例28	全面積の1/5 付着あり	1.02	0.70	0.71	0.40
比較例29	全面付着	3.09	0.53	0.49	-6.8
比較例30	付着なし	2.60	0.26	0.27	5.1
比較例31	全面積の1/5 付着あり	1.04	0.70	0.71	0.40
比較例32	付着なし	2.10	0.30	なし	なし
比較例33	全面積の1/5 付着あり	0.94	0.70	なし	なし
比較例34	付着なし	1.18	0.70	なし	なし
比較例35	付着なし	2.59	1.47	なし	なし
比較例36	付着なし	5.07	0.39	なし	なし
比較例37	全面付着	4.00	0.53	0.51	-2.7
比較例38	付着なし	3.20	0.30	0.29	-2.3
比較例39	全面積の1/5 付着あり	3.50	0.70	0.71	1.3
比較例40	全面付着	3.89	0.53	0.53	1.3
比較例41	付着なし	2.99	0.30	0.29	-4.2
比較例42	全面積の1/5 付着あり	3.90	0.70	0.73	3.3
比較例43	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	0.53	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可

[0249]

[表16]

	基材の サイズ (mm)	医療デバイスの サイズ (mm)	親水性ポリ マー層形成に よる サイズ変化率 (%)	フロントカーブ面 の親水性ポリ マー層の膜厚— 乾燥状態— (nm)	ベースカーブ面 の 親水性ポリマー 層の膜厚—乾 燥状態— (nm)	平均膜厚の 相違 (%)	フロントカーブ面 の親水性ポリ マー層の膜厚— 凍結状態— (nm)
比較例22	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例23	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例24	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例25	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例26	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例27	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例28	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例29	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例30	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例31	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例32	14.20	なし	なし	0	0	0	0
比較例33	14.20	なし	なし	0	0	0	0
比較例34	14.00	なし	なし	0	0	0	0
比較例35	13.80	なし	なし	0	0	0	0
比較例36	14.20	なし	なし	0	0	0	0
比較例37	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例38	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例39	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例40	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例41	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例42	14.20	14.15	-0.4	0	0	0	0
比較例43	14.00	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可	※溶解性が悪く コート不可

[0250] [比較例44]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。基材を、0.18質量%のポリアクリル酸（塩基性基／酸性基の数比0、“Sokalan PA

110S”、Mw 250,000、BASF社製）と0.02質量%のアクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（共重合比1／9、Mw 800,000、大阪有機化学工業株式会社製）とを含有するリン酸緩衝液中に浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0251] [比較例45]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコンを主成分とする市販シリコンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson&Johnson社製、narafilecon A）を使用した。基材を、0.18質量%のポリアクリル酸（塩基性基／酸性基の数比0、“Sokalan PA110S”、Mw 250,000、BASF社製）と0.02質量%のアクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合比1／9、Mw 800,000、大阪有機化学工業株式会社製）とを含有するリン酸緩衝液中に浸漬させ121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0252] [比較例46]

基材として、メタクリル酸2－ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson&Johnson社製、etafilecon A）を使用した。基材を、0.18質量%のポリアクリル酸（塩基性基／酸性基の数比0、“Sokalan PA110S”、Mw 250,000、BASF社製）と0.02質量%のアクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合比1／9、Mw 800,000、大阪有機化学工業株式会社製）とを含有するリン酸緩衝液中に浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）につ

いて上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0253] [比較例47]

基材として、参考例1で得られた成型体を使用した。基材を、ポリアクリル酸（塩基性基／酸性基の数比0、“Sokalan PA110S”、Mw 250,000、BASF社製）を純水に溶解して1.2質量%とした溶液中に室温で30分間浸漬した。その後、ビーカー中の純水で軽く濯ぎ洗った。成型体を新しい純水が入ったビーカーに移し、超音波洗浄器にかけた（30秒間）。さらに、新しい純水が入ったビーカー中で軽く濯ぎ洗った。次いで、ポリエチレンイミン（塩基性基／酸性基の数比0、Mw 750,000、純正化学製）を純水に溶解して1質量%とした溶液、アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合比1／9、Mw 800,000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水に溶解して0.1質量%とした溶液をそれぞれ用いて、この順に同様の操作を繰り返した。コーティング操作を終えた後、成型体をリン酸緩衝液中に浸漬させ121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層の塩基性基／酸性基の数比0.5）について上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0254] [比較例48]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson&Johnson社製、narafilecon A）を使用した。基材を、ポリアクリル酸（“Sokalan PA110S”、Mw 250,000、BASF社製）を純水に溶解して1.2質量%とした溶液中に室温で30分間浸漬した。その後、ビーカー中の純水で軽く濯ぎ洗った。成型体を新しい純水が入ったビーカーに移し、超音波洗浄器にかけた（30秒間）。さらに、新しい純水が入ったビーカー中で軽く濯ぎ洗った。次いで、ポリエチレンイミン（Mw 750,000、純正化学製）を純水に溶解して1質量%とした溶液、アクリル酸／N，N－ジメチルア

クリルアミド共重合体（共重合比 1 / 9、Mw 800, 000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水に溶解して 0.1 質量%とした溶液をそれぞれ用いて、この順に同様の操作を繰り返した。コーティング操作を終えた後、成型体をリン酸緩衝液中に浸漬させ 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層の塩基性基 / 酸性基の数比 0.5）について上記方法にて評価した結果を表 17～20 に示す。

[0255] [比較例 49]

基材として、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue（登録商標）”（Johnson & Johnson 社製、etafilcon A）を使用した。基材を、ポリアクリル酸（“Sokalan PA110S”、Mw 250, 000、BASF 社製）を純水に溶解して 1.2 質量%とした溶液中に室温で 30 分間浸漬した。その後、ビーカー中の純水で軽く濯ぎ洗いした。成型体を新しい純水が入ったビーカーに移し、超音波洗浄器にかけた（30 秒間）。さらに、新しい純水が入ったビーカー中で軽く濯ぎ洗いした。次いで、ポリエチレンイミン（Mw 750, 000、純正化学製）を純水に溶解して 1 質量%とした溶液、アクリル酸 / N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体（共重合比 1 / 9、Mw 800, 000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水に溶解して 0.1 質量%とした溶液をそれぞれ用いて、この順に同様の操作を繰り返した。コーティング操作を終えた後、成型体は大きく変形しておりレンズ形状をなさず評価に使用することができなかった。

[0256] [比較例 50]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue TrueEye（登録商標）”（Johnson & Johnson 社製、narafilcon A）を使用した。基材を、アクリル酸 / N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基 / 酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1 / 9、Mw : 200, 000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水の中に 0.1 質量%

含有させた水溶液を硫酸により pH 3.5 に調整した溶液に浸漬し、室温から約 40℃ の間で 2 時間超音波洗浄（型式 US-1R、AS ONE 社製）にかけた。得られた成型体を純水中で 30 秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 17～20 に示す。

[0257] [比較例 51]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、アクリル酸／N，N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：200,000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水中に 0.1 質量％含有させた水溶液を硫酸により pH 3.5 に調整した溶液に浸漬し、室温から約 40℃ の間で 2 時間超音波洗浄（型式 US-1R、AS ONE 社製）にかけた。得られた成型体を純水中で 30 秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 17～20 に示す。

[0258] [比較例 52]

基材として、MPC モノマー（2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）が共重合されたメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ“プロクリアワンデー”（Cooper Vision 社製）を使用した。基材を、アクリル酸／N，N-ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：200,000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水中に 0.1 質量％含有させた水溶液を硫酸により pH 3.5 に調整した溶液に浸漬し、室温から約 40℃ の間で 2 時間超音波洗浄（型式 US-1R、AS ONE 社製）にかけた。得られた成型体を純水中で 30 秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評

価した結果を表 17～20 に示す。

[0259] [比較例 53]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“1 day Acuvue TruEye（登録商標）”（Johnson & Johnson 社製）を使用した。基材を、アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：200，000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水中に 0.1 質量％含有させた水溶液を硫酸により pH 3.5 に調整した溶液に浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体を純水中で 30 秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 17～20 に示す。

[0260] [比較例 54]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。基材を、アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1／9、Mw：200，000、大阪有機化学工業株式会社製）を純水中に 0.1 質量％含有させた水溶液を硫酸により pH 3.5 に調整した溶液に浸漬し、121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体を純水中で 30 秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表 17～20 に示す。

[0261] [比較例 55]

基材として、ポリビニルピロリドンおよびシリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“Acuvue Oasys（登録商標）”（Johnson & Johnson 社製）を使用した。アクリル酸／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比 0、共重合にお

けるモル比 1 / 9、Mw : 800000、大阪有機化学工業株式会社製) を純水中に 0.2 質量% 含有させた水溶液を硫酸により pH 1.9 に調整した。該溶液中に前記基材を入れ、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体はポリマー層が厚いため、光の屈折が乱れて、空中でレンズを通してレンズの反対側の文字を見たときに、反対側の文字がぼやけて認識できず、レンズに必要な光学性能が著しく不足していた。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表 17 ~ 20 に示す。

[0262] [比較例 56]

基材として、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを主成分とする市販ヒドロゲルレンズ “1 day Acuvue (登録商標)” (Johnson & Johnson 社製、etafilcon A) を使用した。アクリル酸 / N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体 (塩基性基 / 酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1 / 9、Mw : 800000、大阪有機化学工業株式会社製) を純水中に 0.2 質量% 含有させた水溶液を硫酸により pH 1.9 に調整した。該溶液中に前記基材を入れ、121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で 250 rpm × 10 秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに 121℃ 30 分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体はポリマー層が厚いため、光の屈折が乱れて、空中でレンズを通してレンズの反対側の文字を見たときに、反対側の文字がぼやけて認識できず、レンズに必要な光学性能が著しく不足していた。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表 17 ~ 20 に示す。

[0263] [比較例 57]

基材として、参考例 1 で得られた成型体を使用した。アクリル酸 / N, N-ジメチルアクリルアミド共重合体 (塩基性基 / 酸性基の数比 0、共重合におけるモル比 1 / 9、Mw : 800000、大阪有機化学工業株式会社製)

を純水中に0.2質量%含有させた水溶液を硫酸によりpH1.9に調整した。該溶液中に前記基材を入れ、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で250rpm×10秒振とう洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体はポリマー層が厚いため、光の屈折が乱れて、空中でレンズを通してレンズの反対側の文字を見たときに、反対側の文字がぼやけて認識できず、レンズに必要な光学性能が著しく不足していた。得られた成型体について上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0264] [比較例58]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（クーパージョン社製、stenfilcon A）を使用した。基材を、アクリル酸／アクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比6／4、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に0.19質量%含有させた水溶液をクエン酸によりpH3.2に調整した溶液に浸漬しようとしたところ、pH3.2に調整した溶液に白色沈殿が生じ、コーティングを実施できなかった。

[0265] [比較例59]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“My Day（登録商標）”（クーパージョン社製、stenfilcon A）を使用した。アクリル酸／アクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比7／93、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に0.19質量%含有させた水溶液をクエン酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0266] [比較例60]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“M y D a y（登録商標）”（クーパービジョン社製、s t e n f i l c o n A）を使用した。アクリル酸／アクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比1／9、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に0.19質量％含有させた水溶液をクエン酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0267] [比較例61]

基材として、シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“M y D a y（登録商標）”（クーパービジョン社製、s t e n f i l c o n A）を使用した。アクリル酸／アクリルアミド共重合体（塩基性基／酸性基の数比0、共重合におけるモル比3／7、Mw：200,000、自製）をリン酸緩衝液中に0.19質量％含有させた水溶液をクエン酸によりpH3.2に調整した。該溶液に前記基材を浸漬し、121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体をリン酸緩衝液で30秒浸漬洗浄後、新たなリン酸緩衝液に入れ替え、さらに121℃30分間オートクレーブにて加熱した。得られた成型体（親水性ポリマー層は確認されず）について上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0268] [比較例62]

シリコーンを主成分とする市販シリコーンヒドロゲルレンズ“M y D a y（登録商標）”（クーパービジョン社製、s t e n f i l c o n A）について、上記方法にて評価した結果を表17～20に示す。

[0269]

[表17]

【表17】					
	基材	基材の含水率 (%)	親水性ポリマーおよびその溶液濃度	初期pH	加熱処理後pH
比較例44	参考例1	1%未満	0.18質量%ポリアクリル酸、 0.02質量%アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	4.5	4.6
比較例45	"1day Acuvue TruEye [®] "	46		4.5	4.6
比較例46	"1day Acuvue [®] "	58		4.5	4.6
比較例47	参考例1	1%未満	1.2質量%ポリアクリル酸、 1.0質量%ポリエチレンイミン、 0.1質量%アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	なし	なし
比較例48	"1day Acuvue TruEye [®] "	46		なし	なし
比較例49	"1day Acuvue [®] "	58		なし	なし
比較例50	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.1質量% アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	3.5	なし
比較例51	参考例1	1%未満		3.5	なし
比較例52	"プロクリア [®] ワンデー"	60		3.5	なし
比較例53	"1day Acuvue TruEye [®] "	46	0.1質量% アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	3.5	5.9
比較例54	参考例1	1%未満		3.5	5.9
比較例55	"Acuvue Oasys [®] "	38	0.2質量% アクリル酸／N、N-ジメチル アクリルアミド共重合体	1.9	2.3
比較例56	"1day Acuvue [®] "	58		1.9	2.3
比較例57	参考例1	1%未満		1.9	2.6
比較例58	"MyDay [®] "	54	0.19質量% アクリル酸／アクリルアミド共重合体	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可
比較例59	"MyDay [®] "	54	0.19質量% アクリル酸／アクリルアミド共重合体	3.2	3.3
比較例60	"MyDay [®] "	54	0.19質量% アクリル酸／アクリルアミド共重合体	3.2	3.3
比較例61	"MyDay [®] "	54	0.19質量% アクリル酸／アクリルアミド共重合体	3.2	3.4
比較例62	"MyDay [®] "	54	なし	なし	なし

[0270]

[表18]

	液膜保持時間 (秒)	超音波洗浄に かけた40分後の 液膜保持時間 (秒)	易滑性	医療デバイス の含水率 (%)	親水性ポリマー ポリマー層数	基材の含水率と デバイスの含水 率の変化量	接触角 (°)	摩擦係数
比較例44	C(5秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	81.9	0.830
比較例45	D(2秒)	E(0秒)	C	46	層を確認できず	0	46.0	0.110
比較例46	A(20秒)	C(7秒)	D	58	層を確認できず	0	52.0	0.450
比較例47	C(12秒)	D(3秒)	C	1%未満	2層	0	56.0	0.200
比較例48	A(50秒)	D(2秒)	C	46	2層	0	45.5	0.100
比較例49	※レンズ変形 のため測定不可	※レンズ変形 のため測定不可	※レンズ変形 のため測定不可	※レンズ変形 のため測定不可	※レンズ変形 のため測定不可	※レンズ変形 のため測定不可	※レンズ変形 のため測定不可	※レンズ変形 のため測定不可
比較例50	D(2秒)	E(0秒)	C	46	層を確認できず	0	46.0	0.140
比較例51	E(0秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	82.0	0.810
比較例52	D(4秒)	D(4秒)	D	60	層を確認できず	0	55.9	0.340
比較例53	D(2秒)	E(0秒)	C	46	層を確認できず	0	46.0	0.140
比較例54	D(1秒)	E(0秒)	E	1%未満	層を確認できず	0	81.0	0.820
比較例55	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	63	コートポリマーの2層分離(内 1層は基材と混和)	25	39.0	0.006
比較例56	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	73	コートポリマーの2層分離(内 1層は基材と混和)	15	38.0	0.001
比較例57	A(120秒以上)	A(120秒以上)	A	76	コートポリマーの2層分離(内 1層は基材と混和)、基材と混 和していない層の2層分離	76	32.6	0.002
比較例58	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可
比較例59	D(3秒)	D(1秒)	C	54	層を確認できず	0	47.0	0.277
比較例60	D(4秒)	D(1秒)	C	54	層を確認できず	0	47.2	0.218
比較例61	D(3秒)	D(2秒)	C	54	層を確認できず	0	48.8	0.377
比較例62	D(2秒)	D(2秒)	C	なし	層を確認できず	なし	47.8	0.235

[0271]

[表19]

【表19】

	脂質 付着量	ムチン付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	基材の 引張弾性率 (MPa)	医療デバイスの 引張弾性率 (MPa)	親水性ポリ マー層形成に よる 引張弾性率変 化率 (%)
比較例44	全面付着	3.09	0.53	0.49	-6.8
比較例45	全面積の1/5 付着あり	1.01	0.70	0.71	0.40
比較例46	付着なし	2.20	0.30	0.29	-4.4
比較例47	付着なし	2.90	0.53	0.49	-6.8
比較例48	付着なし	1.50	0.70	0.71	0.40
比較例49	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可
比較例50	全面積の1/5 付着あり	1.10	0.70	0.71	1.3
比較例51	全面付着	3.16	0.53	0.49	-6.7
比較例52	付着なし	5.18	0.39	0.40	2.0
比較例53	全面積の1/5 付着あり	1.15	0.70	0.71	0.3
比較例54	全面付着	3.20	0.53	0.48	-8.0
比較例55	付着なし	25.0	0.70	※取り扱い性が悪く、測定不可	※取り扱い性が悪く、測定不可
比較例56	付着なし	26.3	0.30	※取り扱い性が悪く、測定不可	※取り扱い性が悪く、測定不可
比較例57	付着なし	28.1	0.53	※取り扱い性が悪く、測定不可	※取り扱い性が悪く、測定不可
比較例58	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	0.61	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可
比較例59	全面積の1/5 付着あり	2.60	0.61	0.61	0.2
比較例60	全面積の1/5 付着あり	2.49	0.61	0.61	0.2
比較例61	全面積の1/5 付着あり	2.60	0.61	0.61	0.2
比較例62	全面積の1/5 付着あり	2.53	0.61	なし	なし

[0272]

[表20]

【表20】

	基材の サイズ (mm)	医療デバイス のサイズ (mm)	親水性ポリ マー層形成に よる サイズ変化率 (%)	フロントカーブ面 の親水性ポリ マー層の膜厚— 乾燥状態— (nm)	ベースカーブ面 の 親水性ポリマー 層の膜厚—乾燥 状態— (nm)	平均膜厚の 相違 (%)	フロントカーブ面 の親水性ポリ マー層の膜厚— 凍結状態— (nm)
比較例44	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例45	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例46	14.20	14.10	-0.7	0	0	0	0
比較例47	14.00	14.00	0.0	14.5	14.0	4	30～35
比較例48	14.20	14.20	0.0	11.9	12.5	5	29～34
比較例49	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可	※レンズ変形のため測定不可
比較例50	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例51	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例52	14.20	14.20	0.00	0	0	0	0
比較例53	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例54	14.00	14.00	0.0	0	0	0	0
比較例55	14.00	16.8	20	265	225	17.8	310～400
比較例56	14.20	17.1	20	1008	870	15.9	2010～2670
比較例57	14.00	16.5	18	455	405	12.3	610～740
比較例58	14.20	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可	※溶液が白沈し コート不可
比較例59	14.20	14.19	-0.1	0	0	0	0
比較例60	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例61	14.20	14.20	0.0	0	0	0	0
比較例62	14.20	なし	なし	0	0	0	0

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材の少なくとも一部に親水性ポリマー層を有してなり、かつ、次の（a）～（d）の条件を満たす医療デバイス：
- （a）前記親水性ポリマー層を構成するポリマーが酸性基を含む親水性ポリマーであり；
- （b）前記親水性ポリマー層の厚さが1 nm以上100 nm未満であり；
- （c）前記親水性ポリマー層の塩基性基／酸性基の数比が0.2以下であり；
- （d）リン酸緩衝液に浸漬して超音波洗浄にかけた40分後の液膜保持時間が15秒以上である。
- [請求項2] 前記親水性ポリマー層の少なくとも一部が前記基材と混和した状態で存在する、請求項1に記載の医療デバイス。
- [請求項3] 前記親水性ポリマーがアミド基をさらに有する、請求項1または2に記載の医療デバイス。
- [請求項4] 前記基材が、ヒドロゲル、シリコンヒドロゲル、低含水性軟質材料、および低含水性硬質材料、から選択される1種類以上の材料を含むものである、請求項1～3のいずれかに記載の医療デバイス。
- [請求項5] 前記ヒドロゲルが、tefilcon、tetrafilcon、helfilcon、mafilcon、polymacon、hioxifilcon、alfafilcon、omafilcon、hioxifilcon、nelfilcon、nesofilcon、hilafilcon、acofilcon、deltafilcon、etafilcon、focofilcon、ocufilcon、phemfilcon、methafilcon、およびvilfilconからなる群から選ばれるヒドロゲルである、請求項4に記載の医療デバイス。
- [請求項6] 前記シリコンヒドロゲルが、lotrafilcon、galy

filcon、nara filcon、senofilcon、comfilcon、enfilcon、balafilcon、efrofilcon、fanfilcon、somofilcon、samfilcon、olifilcon、asmofilcon、formofilcon、stenfilcon、abafilcon、mangofilcon、riofilcon、sifilcon、larafilcon、およびdelefilconからなる群から選ばれるシリコーンヒドロゲルである、請求項4に記載の医療デバイス。

[請求項7] 前記低含水性軟質材料が、ケイ素原子を含む材料である、請求項4に記載の医療デバイス。

[請求項8] 前記低含水性硬質材料が、ケイ素原子を含む材料である、請求項4に記載の医療デバイス。

[請求項9] 前記低含水性硬質材料が、ポリメチルメタクリレートである、請求項4または8に記載の医療デバイス。

[請求項10] 前記低含水性硬質材料が、neoficon、pasificon、telefocon、silaficon、pafloficon、petraficonおよびfluoroficonからなる群から選ばれる材料である、請求項4、8、または9に記載の医療デバイス。

[請求項11] 眼用レンズ、皮膚用被覆材、創傷被覆材、皮膚用保護材、皮膚用薬剤担体、輸液用チューブ、気体輸送用チューブ、排液用チューブ、血液回路、被覆用チューブ、カテーテル、ステント、シースバイオセンサーチップ、または内視鏡用被覆材である、請求項1～10のいずれかに記載の医療デバイス。

[請求項12] 次の(e)を満たすコンタクトレンズである、請求項11に記載の医療デバイス。

(e) フロントカーブ面の親水性ポリマー層の平均厚さと、ベースカ

ーブ面の親水性ポリマー層の平均厚さとが、20%を超える厚さの相違を有する

[請求項13] 前記医療デバイスがコンタクトレンズである、請求項11または12に記載の医療デバイス。

[請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載の医療デバイスを製造する方法であって、

前記基材を、2.0以上6.0以下の初期pHを有する溶液中に配置して、前記溶液を加熱する工程を含み、

前記溶液が、前記親水性ポリマーと、酸を含むものである、医療デバイスの製造方法。

[請求項15] 前記酸が、酢酸、クエン酸、ギ酸、アスコルビン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸およびリンゴ酸から選ばれる1種類以上を含む有機酸である、請求項14に記載の医療デバイスの製造方法。

[請求項16] 前記溶液を加熱する工程が、オートクレーブを用いて行われる、請求項14または15に記載の医療デバイスの製造方法。