

明 細 書

発明の名称：

親水性表面を有するシリコーン含有共重合体成形品を作製する方法及び親水性表面を有するシリコーンハイドロゲルコンタクトレンズ

技術分野

[0001] 本発明は、親水性表面を有するシリコーン含有共重合体成形品を作製する方法及び親水性表面を有するシリコーンハイドロゲルコンタクトレンズに関する。

背景技術

[0002] コンタクトレンズを装用した場合、眼の表面に対する大気からの酸素の供給量は低下する。その結果として角膜上皮細胞の分裂抑制や角膜肥厚につながるものが臨床結果より指摘されている。そこで、より安全性の高いコンタクトレンズを供給するために、コンタクトレンズ素材（以下、単に素材と呼ぶことがある）の酸素透過性の改良が試みられている。

[0003] 含水性ソフトコンタクトレンズは、素材が柔らかいことから一般的に装着感の良いことが知られている。しかし、従来のレンズの酸素透過性は、レンズの含水率に依存していた。そのため、素材の高含水率化が試みられた。しかしながら、素材の含水率を高めるだけでは酸素透過性の向上には限界がある。そこで、最近では、含水率に依存せずに酸素透過性を高める方法として、シリコーンモノマーやシロキサンマクロモノマーを含むモノマーを重合して得られたシリコーンハイドロゲルが開発され、レンズとしても製品化されている。

[0004] またソフトコンタクトレンズの製造方法としては、均一な製品を大量に製造できることから、キャストモールド製法が一般的である。キャストモールド製法に用いるモールド型の材質としては、安価でかつ成形が容易であることからポリプロピレンがよく用いられている。しかしながら、ポリプロピレンは素材自体が疎水性である。そのため、ポリプロピレン製モールド型を用

いてシリコン含有共重合体を製造した場合、モールド型表面と接する部分に疎水性のモノマーが配向してしまう。そのため、得られた重合体からなるレンズの表面は高い疎水性を示すようになる。

[0005] レンズ表面が疎水性を示すと、涙液中の脂質成分が付着しやすくなる。そのため、コンタクトレンズ装用中にレンズがくもる、または見えにくくなるなどの自覚症状が発生する。あるいは、付着した脂質成分の上にさらにタンパク質などが付着することにより眼疾患を誘発する可能性もある。そのためシリコン含有共重合体においては、レンズを重合した後、グラフト重合やプラズマ処理により親水性を付与することが知られている。しかし、このような後処理は表面に親水性を付与するまでの工程が多く煩雑であり、量産化の方法としては好ましくない。

[0006] 一方、グラフト重合やプラズマ処理により親水性を付与する以外の方法としては、素材中に内部湿潤剤として高分子量親水性ポリマーを含有させる方法がある。この方法は、ポリビニルピロリドンのような高分子量親水性ポリマーを溶解させた重合溶液を重合することで、高分子量親水性ポリマーを含む素材を得る方法である。この方法で得られる素材の表面は、プラズマ処理やグラフト重合することなく親水性を示す。

[0007] ところで、一般的に、モノマー混合液を重合して得た重合体には未重合のモノマーやオリゴマーが残留する。このようなモノマーやオリゴマーが装用中にレンズから溶出すると眼への刺激を誘発する可能性がある。そのため、重合後にアルコールやアルコール水溶液を用いて、重合体からモノマーやオリゴマーを抽出することが一般的である。抽出に用いるアルコールの濃度が高いほど、抽出効率は良く、短時間で多くの未重合モノマーやオリゴマーを除去することが出来る。ところが前記親水性を付与するための高分子量親水性ポリマーは、ポリマーの網目構造中に物理的に絡み合っているだけである。そのため、アルコールや高濃度のアルコール水溶液を用いて長時間の抽出を行うと、未重合のモノマーやオリゴマーと共に高分子量親水性ポリマーも重合体から抽出される。その結果、抽出後に良好な親水性を維持することが

困難となる。

[0008] さらに、ポリプロピレン以外の材質のモールド型を用いてコンタクトレンズを製造する方法がある。例えば、吸水率が0.01～0.15質量%の範囲の樹脂を用いて成形したモールド型であって、その表面の水接触角が65～80度の範囲内であるキャスト重合用の樹脂製モールド型を用いることが知られている。この方法では、モールド型と接する部分に親水性モノマーが配向しやすくなることで、表面水濡れ性に優れたコンタクトレンズを製造することが可能となる。しかし、この方法は、好ましい方法とはいえない。何故なら、樹脂製モールド型は、構成する樹脂の吸水率が高いことから、成形後の形状安定性が悪く、あるいは、成形条件や樹脂の精度を得ることが難しいからである。

[0009] このような状況を踏まえ、シリコーン含有共重合体を用いるソフトコンタクトレンズの表面の疎水性を容易に改善することを目的として、コンタクトレンズの原料として広く用いられている、N-ビニル-2-ピロリドンやN-メチル-N-ビニルアセトアミドのようなビニル基を有する親水性モノマーを用いた種々の方法が提案されている。

[0010] WO93/09154（特表平7-505169号公報）（特許文献1）には、少なくとも1種のビニル含有モノマー、少なくとも1種のアクリル含有モノマー、および少なくとも1種のシリコーン含有プレポリマーとを合わせて得られるモノマー混合液を硬化させたシリコーン含有ヒドロゲルが開示されている。ここで少なくとも1種のビニル含有モノマーとしては、N-ビニル-2-ピロリドンやN-メチル-N-ビニルアセトアミドが例示されている。

[0011] 特開2011-219512号公報（特許文献2）には、[A] アクリロイルオキシ基を有し、珪素原子を有さず、かつそのホモポリマーとしてのガラス転移温度が10℃以下の重合性化合物、[B] 重合性基を有するシリコーン化合物、および[C] N-ビニルピロリジノンモノマー成分として含有する重合性組成物が開示されている。

- [0012] WO 2008/061992 (特表2010-510550号公報) (特許文献3)には、(A) 一般式1で示されるシリコン含有モノマー、(B) 3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、(C) N-ビニルピロリドン、(D) 少なくとも1種の他の非イオン性親水性モノマーを成分とする重合溶液を重合させて得られたシリコン含有共重合体が開示されている。
- [0013] WO 2012/118680 (特許文献4)には(a) 一般式(1)で示されるポリエチレングリコール基を有するシリコンモノマーと、(b) ビニル基を有する親水性モノマーの少なくとも1種以上と、(c) ビニル基を有する架橋剤を含む溶液を重合させて得られるシリコン含有共重合体が開示されている。
- [0014] US 2013/0031873 A1 (特許文献5)には、無極性樹脂からなるモールド型を用いてシリコン含有共重合体を製造する方法が開示されている。レンズ調製用の材料は重合可能なシリコンモノマーと非シリコンモノマーであって、非シリコンモノマーはN-ビニルピロリドンや、N-ビニル-N-メチルアセトアミドのようなビニル基を有するモノマーであることが記載されている。

発明の概要

- [0015] 特許文献1では、N-ビニル-2-ピロリドンやN-メチル-N-ビニルアセトアミドの他に、親水性・親油性の両特性を有する両親媒性モノマーとして広く用いられているN,N-ジメチルアクリルアミドを用いている。このN,N-ジメチルアクリルアミドは、シリコンモノマーに対して優れた溶解性を示し、均質なモノマー混合液を調製出来ることからシリコン含有共重合体の構成成分の一つとして広く用いられている。しかし、重合後の共重合体表面においては、N,N-ジメチルアクリルアミドが親油性を与える。そのために、含水後のレンズの水濡れ性が悪く、表面撥水性を示すため好ましくない。(本願比較例9に示す再現実験結果参照)。
- [0016] 特許文献2に記載の方法では、[A]成分が[B]成分のシリコン化合

物と〔C〕成分のN-ビニルピロリジノンとの相溶性を高める作用を担っている。しかし、〔A〕成分が親水性に劣ること、また〔B〕成分のシリコン化合物として実施例で用いられているTRIS（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）が分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないことから、得られるレンズ表面は高い撥水性を示す。その結果、得られた重合体は、プラズマ処理やグラフト処理などの後処理なしではコンタクトレンズとして用いるには困難である（本願比較例10に示す再現実験結果参照）。

[0017] 特許文献3に記載の方法で用いられる（A）および（B）のモノマーは、分子構造中に水酸基やポリエチレングリコールを含まないシリコンモノマーである。これらシリコンモノマーは高い疎水性を示すことからN-ビニルピロリドンと均質なモノマー混合液を得ることが出来ない。そのため、溶剤を添加することで均質なモノマー混合液を調製している。しかし、モノマー混合液中に溶剤を添加した場合、重合後に未重合モノマーだけではなく使用した溶剤も除去する必要があるが生じる。その結果、製造工程を煩雑にするだけではなく、環境への影響を考慮しても好ましい方法であるとはいえない。

[0018] 特許文献4には一般式（1）として、ポリエチレングリコール基を有するシリコンモノマーが開示されている。しかし、実施例で用いられているモノマーは、シロキサン基の繰り返し数 m が4で、エチレングリコール基の繰り返し数 n が1であるもの（S i - 1）だけである。このモノマーは、エチレングリコール基の繰り返し数が1つだけであるため、シリコンモノマー構造中の親水性の部位が少ないことに起因して、ビニル基を有するモノマーとの溶解性が不十分である。そのため、シリコン成分を高い配合比率で用いることが出来ず、高い酸素透過性を実現することも難しい。

[0019] 特許文献5は、実施例において、分子構造中に水酸基を有するシリコンモノマー（SIGMA）とN-ビニルピロリドン（NVP）をレンズ構成成分として含む組成が開示されている（Example 25、26、27、28、33、48、53、55、56）。しかしながら、これら組成には全

てプロパノール、デカノール、ヘキサノールなどの溶剤を添加している。そのため、重合後に未重合モノマーだけではなく、使用した溶剤も除去する必要があるために製造工程を煩雑にするだけではなく、環境への影響を考慮しても好ましい方法であるとはいえない。

[0020] 本発明は、高分子量親水性ポリマーを用いることなく、かつポリプロピレン製のモールド型を用いる場合であっても、重合後のレンズ形状の重合体表面の水濡れ性良化のための後処理を要することなく、親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を、キャストモールド製法によって作製することができる方法を提供することを目的とする。さらに、高分子量親水性ポリマーを用いることなく、かつポリプロピレン製のモールド型を用いる場合であっても、重合後のレンズ形状の重合体表面の水濡れ性良化のための後処理を要することなく得られる、親水性表面を有するシリコンハイドロゲルコンタクトレンズ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

[0021] [1]

疎水性キャビティ表面を有するモールド型のキャビティにおいて、

(a) 少なくとも1種の(メタ)アクリロイル基を有するシリコンモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基を有する親水性モノマー、(c) 少なくとも1種の架橋性モノマー及び(d) 少なくとも1種の重合開始剤を含有するモノマー溶液を重合して、

親水性表面を有する、シリコンモノマー単位、親水性モノマー単位及び架橋性モノマー単位を含有するシリコン含有共重合体成形品を作製する方法であって、

前記重合開始剤は、10時間半減期温度(以下、T10と略記する)が70℃以上、100℃以下であり、

前記重合を、前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT10からT10より35℃低い温度の範囲内で1時間又はそれ以上維持するP1工程、及び前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT10より高い温度で1時間又

はそれ以上維持する P 2 工程で行う、前記方法。

[2]

前記 P 1 工程における維持温度が、前記 T 1 0 より 1 0℃低い温度から T 1 0 より 3 5℃低い温度の範囲である [1] に記載の方法。

[3]

P 2 工程における維持温度が、前記 T 1 0 より 5℃高い温度から T 1 0 より 5 0℃高い温度の範囲である [1] 又は [2] に記載の方法。

[4]

前記重合開始剤が、アゾ重合開始剤又は有機過酸化物重合開始剤である [1] ～ [3] のいずれか 1 項に記載の方法。

[5]

前記シリコン含有共重合体成形品の前記シリコンモノマー (a) 単位の含有量が 2 0 ～ 5 6 質量%の範囲であり、前記親水性モノマー (b) 単位の含有量が 4 0 ～ 6 0 質量%の範囲であり、前記架橋性モノマー (c) 単位の含有量が 0 . 0 2 ～ 4 質量%の範囲である [1] ～ [4] のいずれか 1 項に記載の方法。

[6]

前記シリコンモノマー (a) が下記 (a 1) 及び (a 2) から成る群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーである [1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の方法。

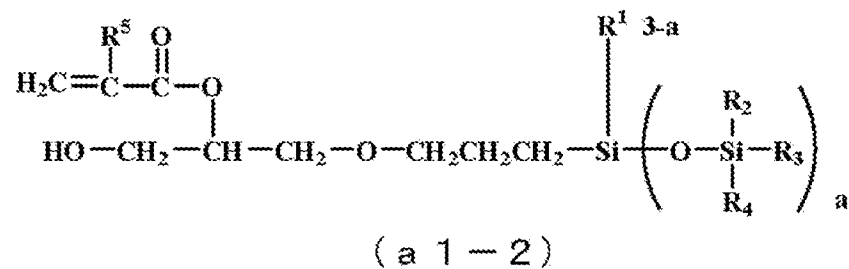
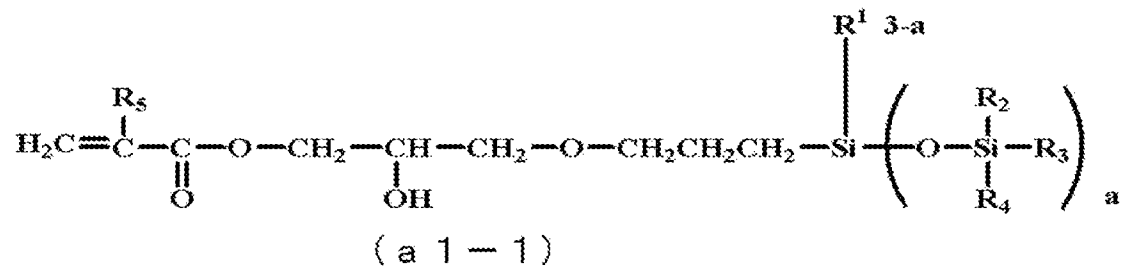
(a 1) 少なくとも 1 つの水酸基及び 1 個～ 4 個のケイ素原子を 1 分子中に含有するシリコンモノマーの 1 種又は 2 種以上、

(a 2) 少なくとも 1 つのポリエチレングリコール基及び 1 個～ 4 個のケイ素原子を 1 分子中に含有するシリコンモノマーの 1 種又は 2 種以上。

[7]

前記シリコンモノマー (a 1) が、下記一般式 (a 1 - 1) 又は (a 1 - 2) で示されるモノマーであり、

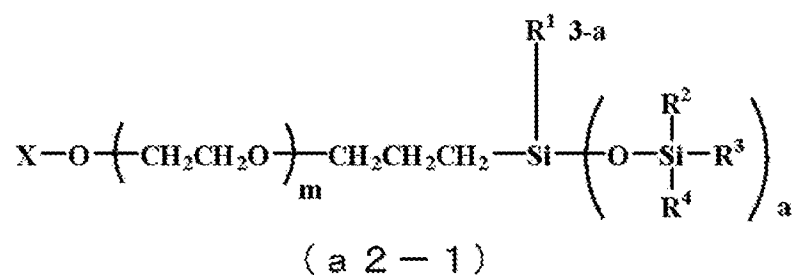
[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であって、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、 a は1～3の整数を表す。]

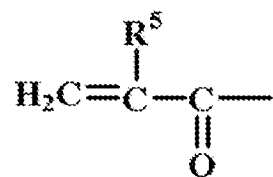
前記シリコンモノマー (a 2) が、下記一般式 (a 2-1) で示されるモノマーである、[6]に記載の方法。

[化2]

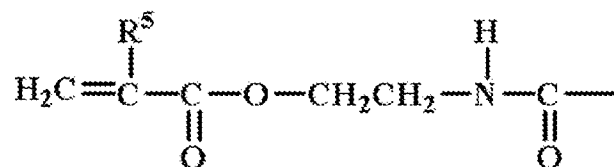


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であり、 a は1～3の整数を表し、 m は4～8である。式中の X は下記式 (Y 1) または (Y 2) で表される置換基から選ばれた1つである (式中、 R^5 は水素原子又はメチル基である)。]

[化3]



(Y 1)



(Y 2)

[8]

前記親水性モノマー (b) が、N-ビニル-2-ピロリドン及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択される1種又は2種である、[1]～[7]のいずれか1項に記載の方法。

[9]

前記架橋性モノマー (c) が、(c 1)、(c 2) 及び (c 3) から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマーである[1]～[8]のいずれか1項に記載の方法。

(c 1) 1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマーの1種又は2種以上、

(c 2) 1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマーの1種又は2種以上、

(c 3) 1分子中に2つ以上の(メタ)アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。

[10]

前記モノマー (c 1) が、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、

前記モノマー（c 2）が、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、及びペンタエリスリトールトリアリルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、

前記モノマー（c 3）が、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである〔9〕に記載の方法。

〔11〕

前記モノマー溶液は、シロキサンマクロモノマー、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー、及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーから成る群から選ばれる少なくとも1種の補助モノマーをさらに含有する〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の方法。

〔12〕

前記シリコン含有共重合体成形品の親水性表面は、重合後の成形品表面に表面の水濡れ性を良化させるための後処理を施さない状態で、純水に対する接触角が 60° 以下である（但し、前記接触角はシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角である）〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の方法。

〔13〕

疎水性キャビティ表面を有するモールド型がポリアルキレン製コンタクトレンズ成形用両面キャストモールドであり、前記シリコン含有共重合体成形品が、シリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体である〔1〕～〔12〕のいずれか1項に記載の方法。

〔14〕

〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載の方法で調製されたシリコン含有共重合体成形品。

[1 5]

下記（a 1）及び（a 2）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、下記（b）のモノマー単位、及び（c 1）～（c 3）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位からなり（但し、（g）分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位をさらに含むことができ、（g）分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーは、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メタクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンなどから選らばれる1種以上のモノマーである）、純水に対する接触角が60°以下である親水性表面を有する（但し、接触角はシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角である）シリコン含有共重合体成形品であって、前記シリコンモノマー（a 1）～（a 2）単位の含有量が20～56質量%の範囲であり、前記モノマー（b）単位の含有量が40～60質量%の範囲であり、前記モノマー（c 1）～（c 3）単位の含有量が0.02～4質量%の範囲であり、かつ前記（g）分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位の含有量が10質量%未満の範囲である、前記シリコン含有共重合体成形品。

（a 1）少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコンモノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

（a 2）少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコンモノマー単位の1種又は2種以上、

（b）ビニル基を有する親水性モノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

（c 1）1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 2) 1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 3) 1分子中に2つ以上の(メタ)アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。

[16]

下記(a 1)及び(a 2)から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、下記(b)のモノマー単位、(c 1)～(c 3)から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、及び(e)のシロキサンマクロモノマー単位を含有し、純水に対する接触角が 60° 以下である親水性表面を有し、かつ含水率が35%以上、60%未満である(但し、接触角及び含水率は、それぞれシリコーン含有共重合体成形品を含水させたシリコーンハイドロゲル成形品の接触角及び含水率である)シリコーン含有共重合体成形品。

(a 1) 少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコーンモノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

(a 2) 少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコーンモノマー単位の1種又は2種以上、

(b) ビニル基を有する親水性モノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

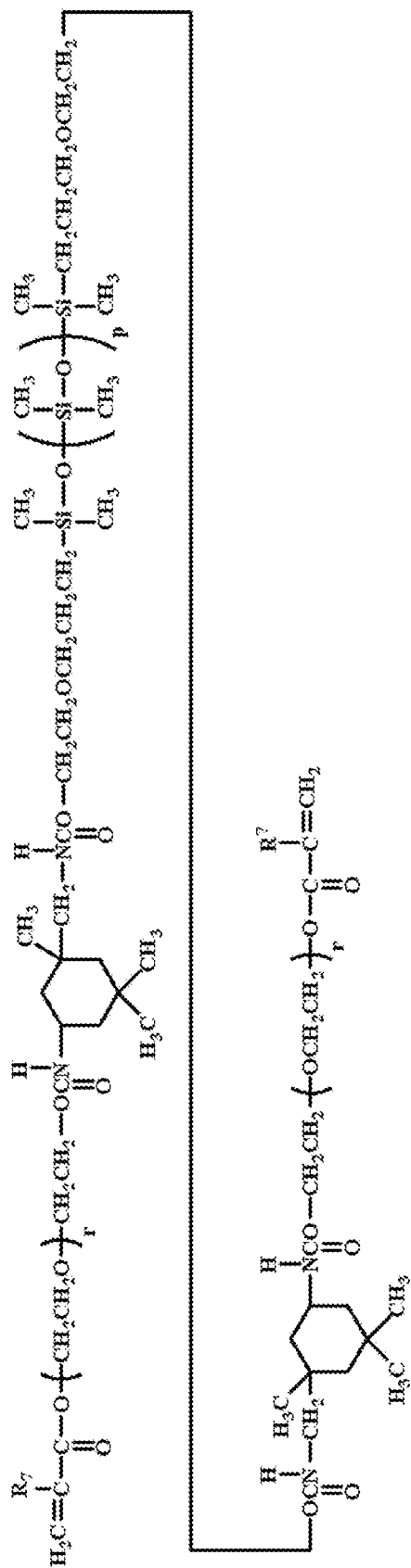
(c 1) 1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 2) 1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 3) 1分子中に2つ以上の(メタ)アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上

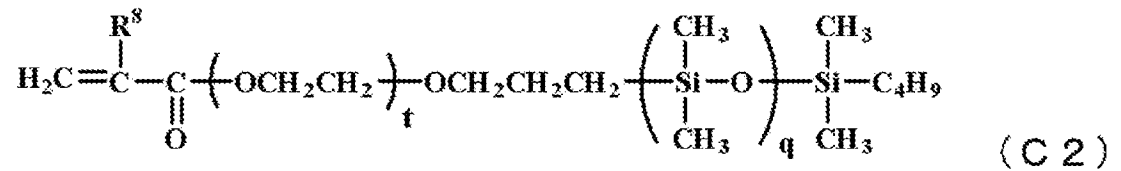
(e) 一般式(C 1)および(C 2)のマクロモノマーの1種又は2種以上

[化4]



式 (C 1) 中、 R^7 は水素原子又はメチル基であり、 r は0～10であり、 p は8～60である。

[化5]



式 (C 2) 中、 R^8 は水素原子又はメチル基であり、 q は9～15であり、 t は0～3である。

[17]

r は0～8であり、 p は8～50であり、 q は9～13であり、 t は0～2である [16] に記載のシリコン含有共重合体成形品。

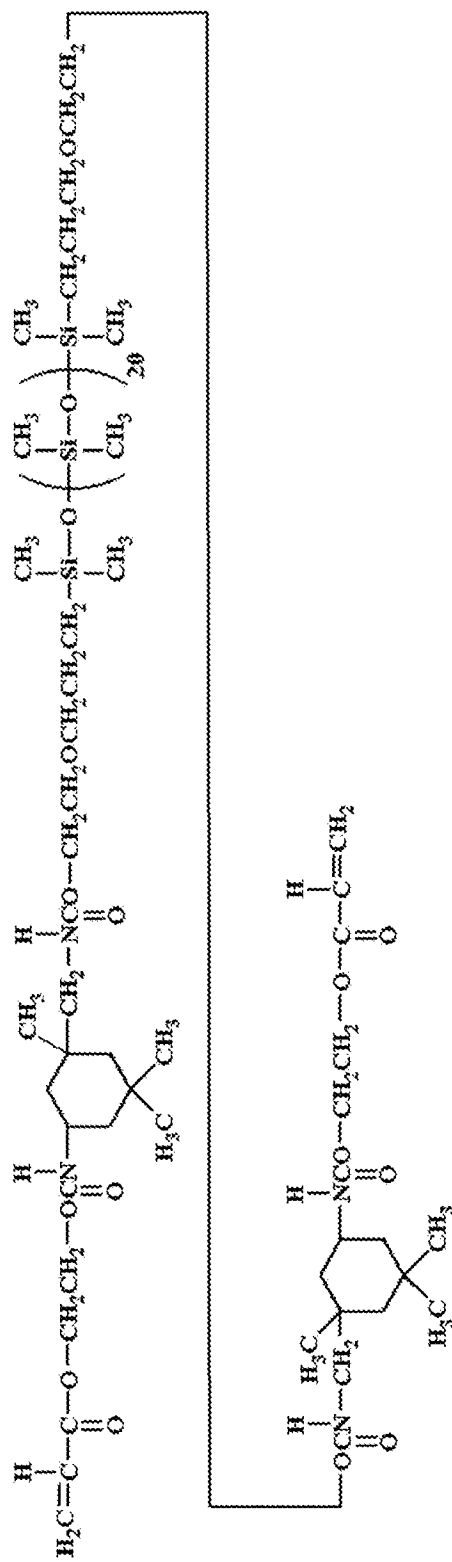
[18]

(e) のシロキサンマクロモノマー単位は下記 (E 5) または (E 6) である [16] に記載のシリコン含有共重合体成形品。

マクロマー A

[化6]

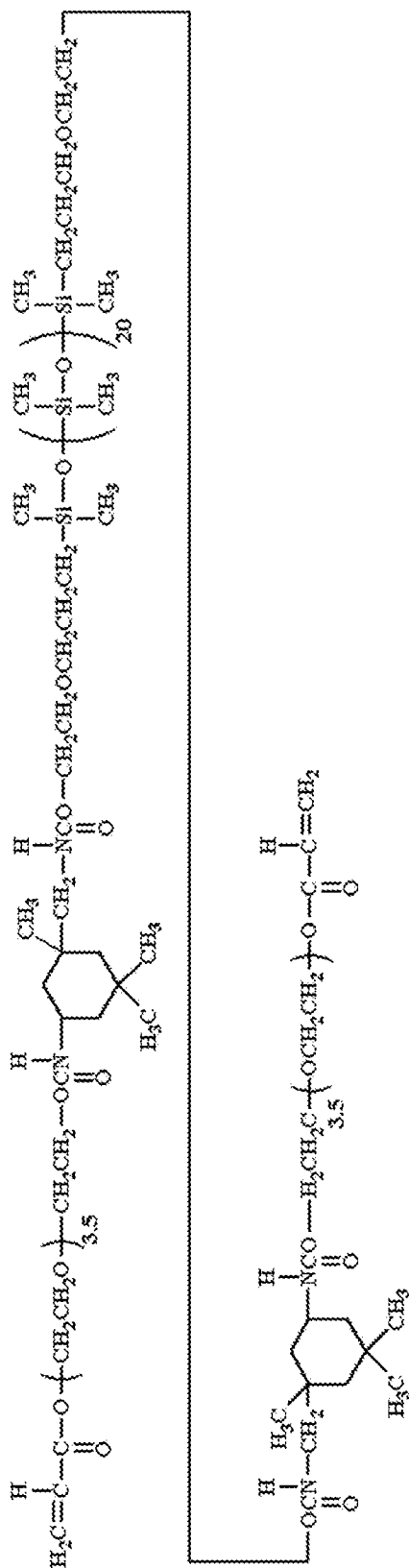
マクロマー-A



(E5)

[化7]

マクロマ-B

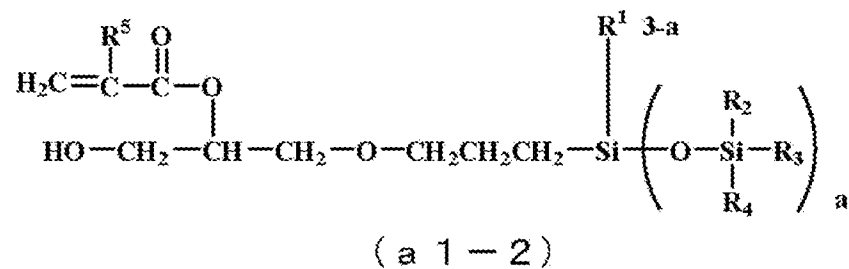
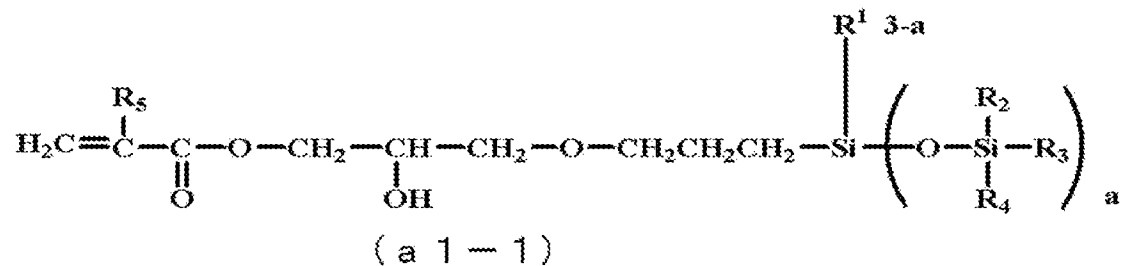


(E6)

[19]

前記シリコンモノマー（a 1）が、下記一般式（a 1-1）又は（a 1-2）で示されるモノマーであり、

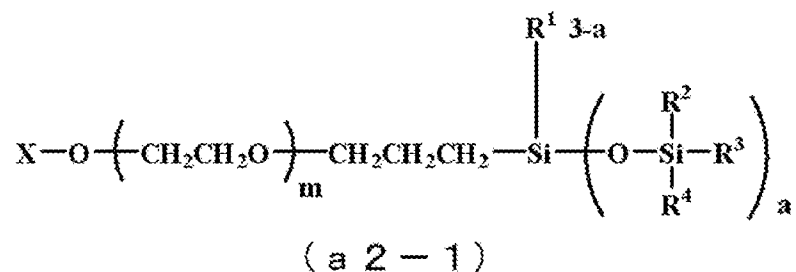
[化8]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であって、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、 a は1～3の整数を表す。]

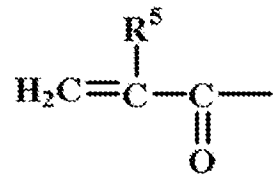
前記シリコンモノマー（a 2）が、下記一般式（a 2-1）で示されるモノマーである、[15]～[18]のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[化9]

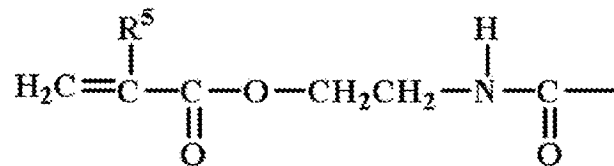


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であり、 a は1～3の整数を表し、 m は4～8である。式中の X は下記式（Y 1）または（Y 2）で表される置換基から選ばれた1つである（式中、 R^5 は水素原子又はメチル基である）。]

[化10]



(Y 1)



(Y 2)

[20]

前記親水性モノマー (b) が、N-ビニル-2-ピロリドン及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択される1種又は2種である、[15]～[19]のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[21]

前記モノマー (c 1) が、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、

前記モノマー (c 2) が、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、及びペンタエリスリトールトリアリルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、かつ

前記モノマー (c 3) が、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである[15]～[20]のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[22]

前記シリコンモノマー（a 1）及び（a 2）単位の含有量が20～56質量%の範囲であり、前記モノマー（b）単位の含有量が40～60質量%の範囲であり、かつ前記モノマー（c 1）、（c 2）及び（c 3）単位の含有量が0.02～4質量%の範囲である〔16〕～〔21〕のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

〔23〕

前記（e）のシロキサンマクロモノマー単位の含有量が25質量%以下である〔16〕～〔22〕のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

〔24〕

前記シリコン含有共重合体成形品は、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー単位、及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位から成る群から選ばれる少なくとも1種の追加モノマー単位をさらに含有する〔16〕～〔23〕のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

〔25〕

純水に対する接触角が60°以下である親水性表面は、重合後のレンズ形状材料に表面の水濡れ性を良化させるための後処理を施すことなく得られたものである、（但し、前記接触角はシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角である）〔15〕～〔24〕のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体物品。

〔26〕

〔14〕～〔25〕のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品であり、かつコンタクトレンズ形状を有する、シリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体。

〔27〕

〔26〕に記載のシリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ前駆体を生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液にて含水状態にしたシリ

コーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ。

[28]

前記含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは含水率が35%以上、60%未満である[27]に記載のソフトコンタクトレンズ。

[29]

前記含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは、交換頻度が最長1ヶ月までのソフトコンタクトレンズである[27]又は[28]に記載のソフトコンタクトレンズ。

[30]

前記含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは、交換頻度が1日または2週間のタイプである[29]に記載のソフトコンタクトレンズ。

[31]

[27]～[30]のいずれか1項に記載のソフトコンタクトレンズ及び生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液を密閉容器に格納した、パッケージ入りソフトコンタクトレンズ製品。

[015]

下記(a1)及び(a2)から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、下記(b)のモノマー単位、及び(c1)～(c3)から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を含有し、純水に対する接触角が60°以下である親水性表面を有する(但し、接触角はシリコーン含有共重合体成形品を含水させたシリコーンハイドロゲル成形品の接触角である)シリコーン含有共重合体成形品。

(a1) 少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコーンモノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

(a2) 少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコーンモノマー単位の1種又は2種以上、

(b) ビニル基を有する親水性モノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

(c 1) 1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

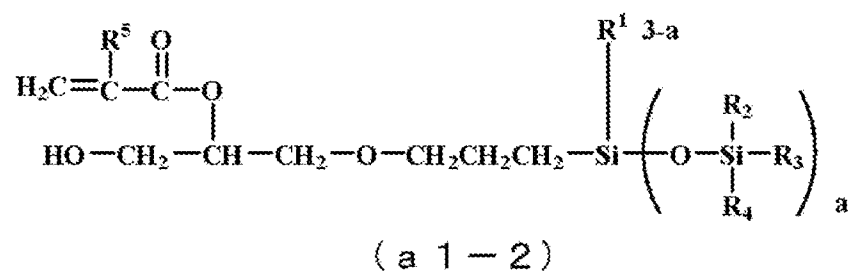
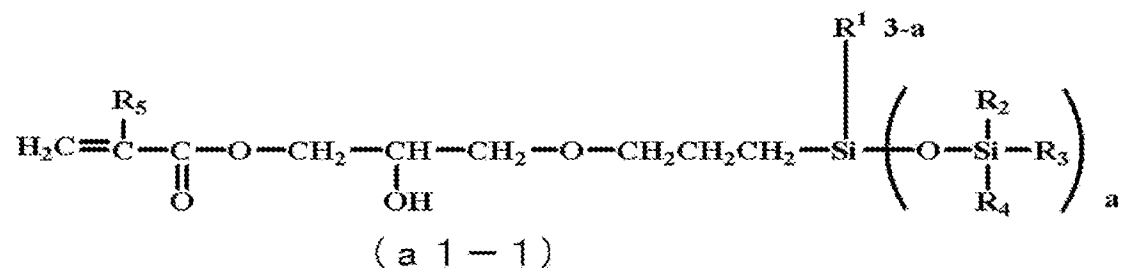
(c 2) 1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 3) 1分子中に2つ以上の(メタ)アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。

[016]

前記シリコンモノマー(a 1)が、下記一般式(a 1-1)又は(a 1-2)で示されるモノマーであり、

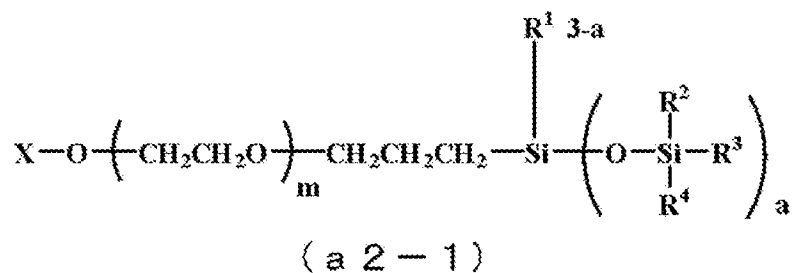
[化11]



[式中、R¹、R²、R³およびR⁴はメチル基であって、R⁵は水素原子又はメチル基であり、aは1～3の整数を表す。]、

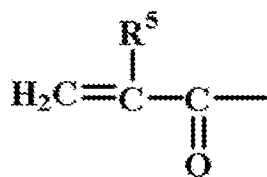
前記シリコンモノマー(a 2)が、下記一般式(a 2-1)で示されるモノマーである、[015]に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[化12]

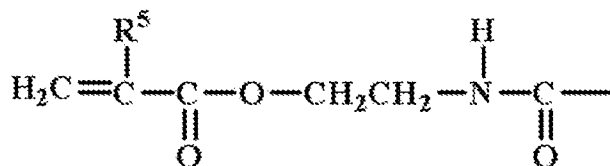


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であり、 a は1～3の整数を表し、 m は4～8である。式中の X は下記式(Y1)または(Y2)で表される置換基から選ばれた1つである(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基である)。]

[化13]



(Y1)



(Y2)

[017]

前記親水性モノマー(b)が、N-ビニル-2-ピロリドン及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択される1種又は2種である、[015]又は[016]に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[018]

前記モノマー(c1)が、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、

前記モノマー（c 2）が、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、及びペンタエリスリトールトリアリルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、かつ

前記モノマー（c 3）が、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである〔015〕～〔017〕のいずれか1項に記載のシリコーン含有共重合体成形品。

〔019〕

前記シリコーンモノマー（a 1）及び（a 2）単位の含有量が20～56質量%の範囲であり、前記親水性モノマー（b）単位の含有量が40～60質量%の範囲であり、かつ前記モノマー（c 1）、（c 2）及び（c 3）単位の含有量が0.02～4質量%の範囲である〔015〕～〔018〕のいずれか1項に記載のシリコーン含有共重合体成形品。

〔020〕

前記シリコーン含有共重合体成形品は、シロキサンマクロモノマー単位、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコーンモノマー単位、及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位から成る群から選ばれる少なくとも1種の追加モノマー単位をさらに含有する〔015〕～〔019〕のいずれか1項に記載のシリコーン含有共重合体成形品。

〔021〕

純水に対する接触角が60°以下である親水性表面は、重合後のレンズ形状材料に表面の水濡れ性を良好させるための後処理を施すことなく得られたものである、（但し、前記接触角はシリコーン含有共重合体成形品を含水させたシリコーンハイドロゲル成形品の接触角である）〔015〕～〔020〕のいずれか1項に記載のシリコーン含有共重合体物品。

〔022〕

〔14〕、〔015〕～〔021〕のいずれか1項に記載のシリコーン含有共重合体成形品であり、かつコンタクトレンズ形状を有する、シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体。

〔023〕

〔022〕に記載のシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ前駆体を生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液にて含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ。

〔024〕

前記含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは含水率が35%以上、60%未満である〔023〕に記載のソフトコンタクトレンズ。

〔025〕

前記含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは、交換頻度が最長1ヶ月までのソフトコンタクトレンズである〔023〕又は〔024〕に記載のソフトコンタクトレンズ。

〔026〕

前記含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは、交換頻度が1日または2週間のタイプである〔025〕に記載のソフトコンタクトレンズ。

〔027〕

〔023〕～〔026〕のいずれか1項に記載のソフトコンタクトレンズ及び生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液を密閉容器に格納した、パッケージ入りソフトコンタクトレンズ製品。

発明の効果

〔0022〕 本発明によれば、ポリプロピレンのような疎水性材料の両面キャストモールド型を使用して硬化させることによって得られるシリコーン含有共重合体であっても、重合後のレンズ形状材料に表面の水濡れ性を良化させるための後処理や、表面の水濡れ性を高めるための高分子量親水性ポリマーを含むこ

となく、親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を作製する方法を提供することができる。さらに本発明によれば、親水性表面を有するシリコンハイドロゲルコンタクトレンズを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は合成例1で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

[図2]図2は合成例1で得られた化合物のMALDI-TOF MSスペクトルである。

[図3]図3は合成例2で得られた化合物の¹H-NMRスペクトルである。

[図4]図4は合成例2で得られた化合物のMALDI-TOF MSスペクトルである。

[図5]図5は、実施例1～4及び比較例1及び2で得られたシリコン含有共重合体成形品の純水に対する接触角の測定結果（画像）を示す。

発明を実施するための形態

[0024] [親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を作製する方法]

本発明の親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を作製する方法は、疎水性キャビティ表面を有するモールド型のキャビティにおいて、

(a) 少なくとも1種のシリコンモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基を有する親水性モノマー、(c) 少なくとも1種の架橋性モノマー及び(d) 少なくとも1種の重合開始剤を含有するモノマー溶液を重合して、親水性表面を有する、シリコンモノマー単位、親水性モノマー単位及び架橋性モノマー単位を含有するシリコン含有共重合体成形品を作製する方法である。ここで、前記重合開始剤は、10時間半減期温度(T₁₀)が70℃以上、100℃以下である。さらに、前記重合は、前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT₁₀からT₁₀より35℃低い温度の範囲内で少なくとも1時間維持するP1工程、及び前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT₁₀より高い温度で1時間以上維持するP2工程を含む。

[0025] <モールド型>

本発明の方法で用いるモールド型は、疎水性キャビティ表面を有するモー

ルド型である。疎水性キャビティ表面の疎水性は、例えば、純水に対する接触角が 90° 以上であることを意味する。キャビティ表面の疎水性はキャビティ表面またはモールド型の材料に起因して生じる疎水性を意味し、特別な疎水性付与処理をすることを要しない。但し、重合後の剥離性等を考慮して、キャビティ表面に対して特別な疎水性付与処理をしたものを排除する意図ではない。また、疎水性キャビティ表面の純水に対する接触角の上限に制限はないが、一般に 120° である。但し、この角度に限定される意図ではない。

[0026] モールド型は凸面と凹面の曲率をもつ合わせ型であることができ、金属、樹脂などの材質からなるものであることができる。但し、重合後の剥離性がよく、耐溶剤性、耐熱性に優れた材質であることが好ましい。疎水性キャビティ表面を有するモールド型は、例えば、樹脂製であることが好ましい。樹脂製のモールド型は、所望のレンズデザインに必要な形状を有するモールド型を容易に製造できるため好ましい。これら樹脂材料としては、成形収縮が低く、金属からの面転写性がよく、寸法精度および耐溶剤性に優れるものの中から選択することが好ましく、価格や入手容易性などからポリプロピレンが好ましい。但し、ポリプロピレンのみに限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルペンテン、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、環状オレフィン共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体などを用いても良い。

[0027] <モノマー溶液>

モノマー溶液は、(a)少なくとも1種の(メタ)アクリロイル基を有するシリコンモノマー、(b)少なくとも1種のビニル基を有する親水性モノマー、(c)少なくとも1種の架橋性モノマー及び(d)少なくとも1種の重合開始剤を含有する。

[0028] <シリコンモノマー(a)>

シリコンモノマー(a)は、(メタ)アクリロイル基を有するシリコンモノマーである。シリコンモノマー(a)は、1分子に1個の(メタ)

アクリロイル基を有する。本願明細書において、（メタ）アクリロイル基は、メタクリロイル基及びアクリロイル基のいずれかを意味する。本願明細書においてシリコンモノマーは、分子量が900未満であることが適当である。理由は後述する。

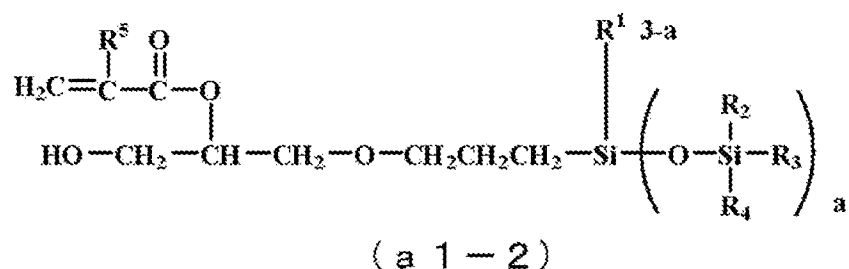
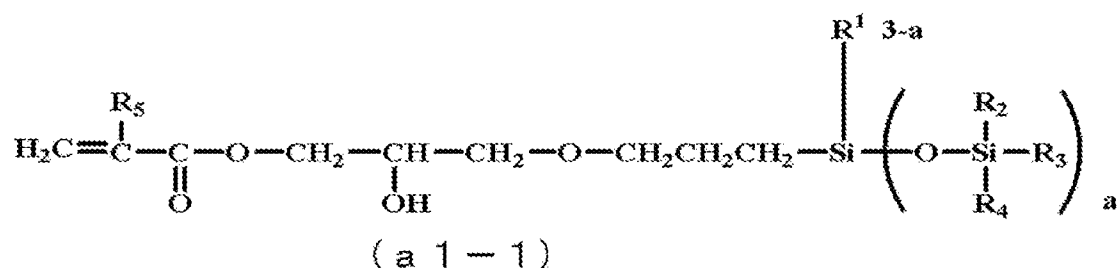
シリコーンモノマー（a）は、１個～４個のケイ素原子を１分子中に含有し、かつ分子中に少なくとも１つの水酸基又はポリエチレングリコール基を有しているシリコーンモノマーであることが好ましい。分子中に少なくとも１つの水酸基又はポリエチレングリコール基を有しているシリコーンモノマーを用いることで、親水性に優れたシリコーン含有共重合体成形品を得ることができる。そのようなシリコーンモノマーは、例えば、下記（a 1）又は（a 2）のシリコーンモノマーであることができる。

(a1) 少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマーの1種又は2種以上、

(a2) 少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマーの1種又は2種以上

[0029] シリコンモノマー (a 1) は、例えば、下記一般式 (a 1-1) 又は (a 1-2) で示されるモノマーであることができる。

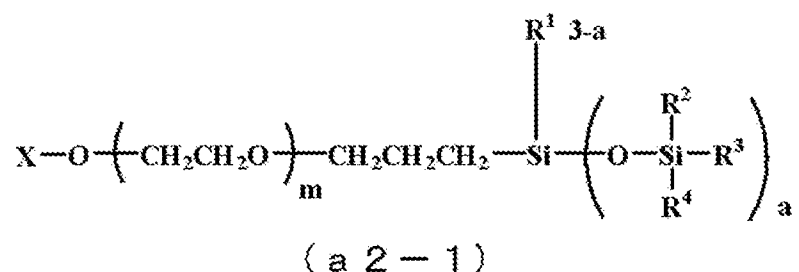
[化14]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であって、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、 a は1～3の整数を表す。]、

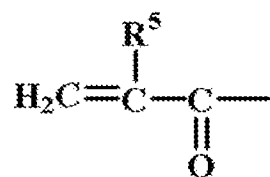
[0030] シリコンモノマー（ a 2）は、例えば、下記一般式（ a 2－1）で示されるモノマーであることができる。

[化15]

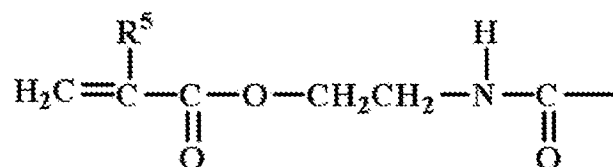


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であり、 a は1～3の整数を表し、 m は4～8である。式中の X は下記式（ Y 1）または（ Y 2）で表される置換基から選ばれる1つである（式中、 R^5 は水素原子またはメチル基である）。]

[化16]



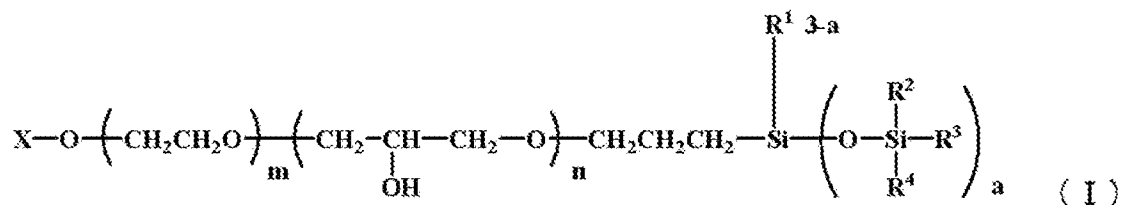
（ Y 1）



（ Y 2）

[0031] 尚、前記（ a 1）又は（ a 2）のシリコンモノマーは、例えば、下記一般式（1）で表すこともできる。

[化17]



[0032] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であって、 a は1～3の整数を表し、 n は0又は1を表し、 m は0又は4～8を表わす。ただし、 n が1であるときには m は0であって、 n が0であるときには m は4～8（繰返し平均値としての値）である。式中の X は、前記式（Y1）～（Y2）で表される置換基から選ばれる1つである。]

[0033] 上記シリコンモノマーは、分子量が900未満のものであることが、得られるポリマーの強度低下を防ぐこと、また、モノマー1分子中のケイ素含有量が低くなることを防ぎ、十分な酸素透過性を付与できるという観点から適当である。ポリエチレングリコール基の繰返し数に分布がある場合には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定で、ポリスチレン換算で数平均分子量を算出したときに900未満であるものであることを意味する。上記シリコンモノマーは、好ましくは、分子量が400～850の範囲である。

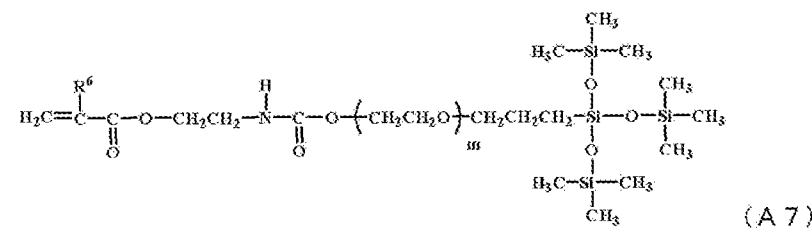
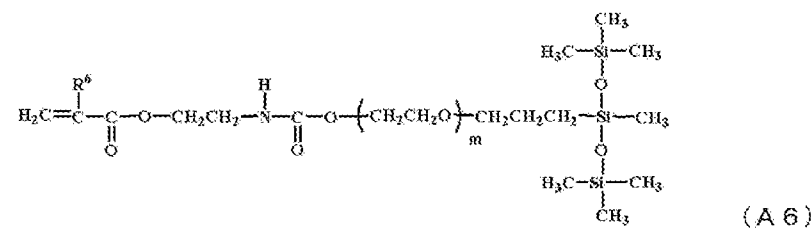
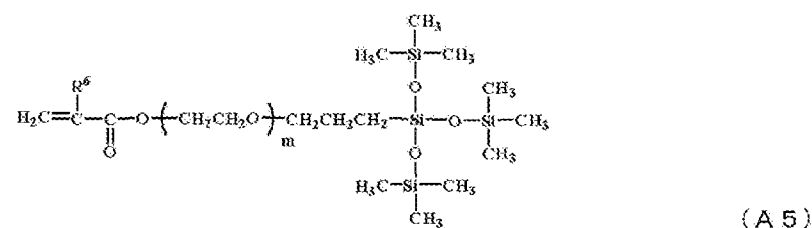
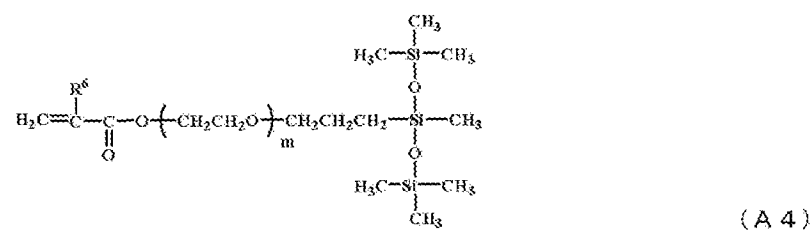
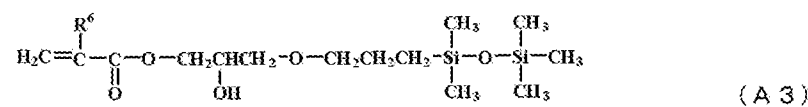
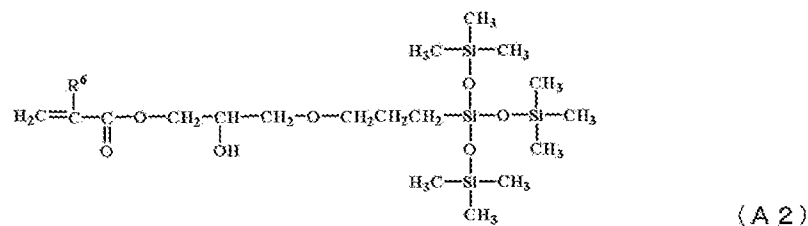
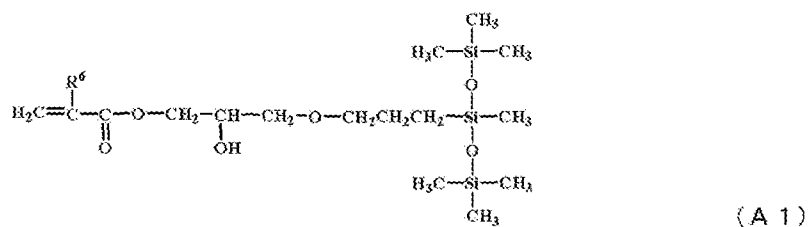
[0034] 親水性表面を有するシリコン含有共重合体からなる成形品（例えば、レンズ形状品）を得るためには、上記シリコンモノマーを用いる。分子中に少なくとも1つの水酸基またはポリエチレングリコール基を有することで、重合溶液中での親水性モノマー（例えば、ビニル基を有する親水性モノマー）との相溶性を高め、溶剤を用いることなく均質なモノマー混合液（重合溶液）を調製することが出来る。

[0035] このような構造のシリコンモノマーは公知化合物である。例えば、（a1）のシリコンモノマーとしては特開昭55-15110号公報（US4139692号公報）、特開昭63-163811号公報、特開2001-323024号公報、特開2002-113089号公報（US2004/

014921号公報)、特開2002-182167号公報および米国特許4,395,496号公報などで、また(a2)のシリコンモノマーとしては特開平4-332760号公報などでコンタクトレンズの材料の1つとして開示されている。これらの公報の全記載は、ここに特に開示として援用される。

[0036] 本発明で使用するシリコンモノマーは、下記A1～A7の構造式で示されるモノマーであることが特に好ましい。

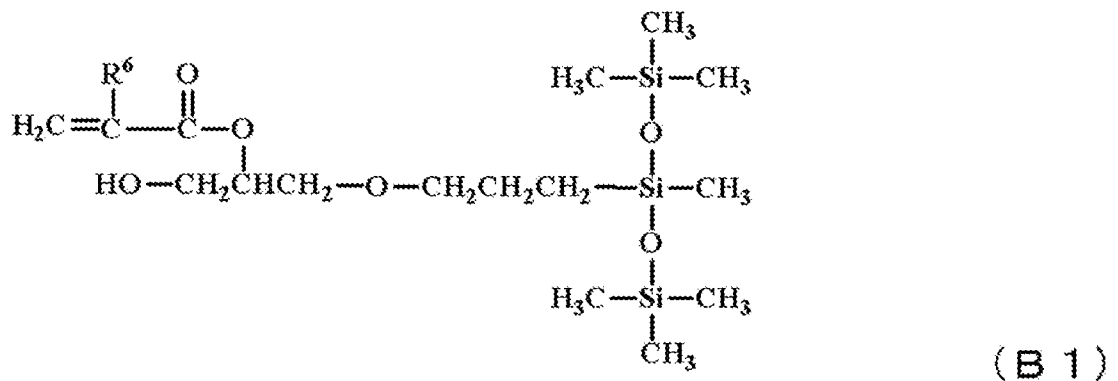
[化18]



[0037] 式 (A 1) ~ (A 7) においては、 R^6 は水素原子またはメチル基であって、式 (A 4) ~ (A 7) においては、 m は4~8である。式 (A 1) および (A 2) においては、モノマーの合成過程において、下記式 (B 1) や (B 2) のような構造異性体が存在する。本発明では、構造異性体の混合物を用いても良いし、いずれか一方の構造のみからなるものを用いても良い。式 (A 3) においても、構造式は示さないが、式 (A 1) および (A 2) と同様に、構造異性体が存在する。

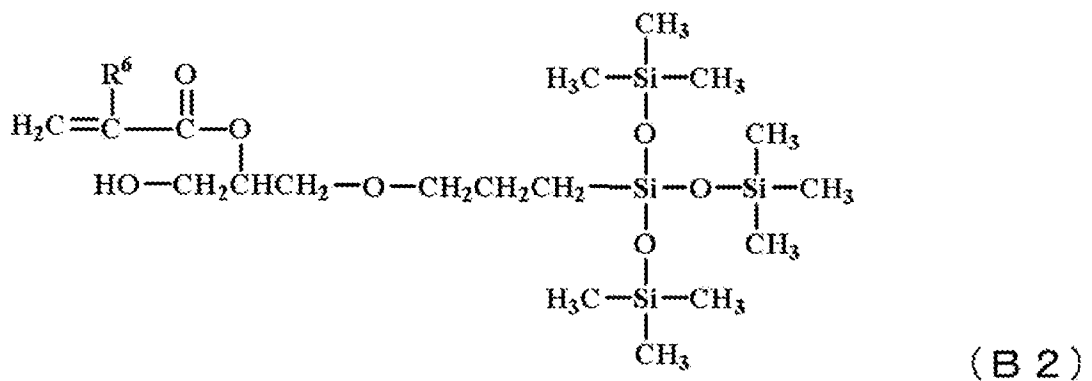
[0038] [化19]

(A 1) の構造異性体



[0039] [化20]

(A 2 の構造異性体)



[式中、 R^6 は水素原子またはメチル基]

[0040] 分子構造中にポリエチレングリコール基を有するシリコンモノマーの製造方法の一例としては以下が挙げられる。なお、本願明細書においてポリエ

チレングリコール基とは、エチレングリコールの繰返し数（平均値）が4～8の範囲にあるものをいう。すなわち、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコールなどのエチレングリコールの片末端をアリル化した後、ヒドロシリル化反応によりトリス（トリメチルシロキシ）シリル基、やメチルビス（トリメチルシロキシ）シリル基と反応させる。次に、片末端の水酸基にメタクリロイル基を有する化合物（例えば、メタクリルクロライド、2-イソシアナトエチルメタクリレート）を反応させて目的のシリコーンモノマーを得る方法である。このとき、ポリエチレングリコールの繰返し数が4以上のグリコールを単品で入手することは困難であり、複数の繰返し数を有するグリコールが混在しているのが一般的である。本発明に用いるA4～A7のモノマーについては、mの値が分布を有し、その平均値が4～8であるものであっても良いし、シリコーンモノマーの合成を行う際に、前駆体となるグリコール類をカラム分取などにより単一繰返し数（例えば、mが4のときにその他の数（例えば3や5）は含まない）にした上で合成に用いることで、グリコールの繰返し数の分布がないものにしても良い。得られるレンズの機械的強度や水濡れ性をはじめとする種々の物性値のばらつきを少なくするためには、ポリエチレングリコールの繰返し数は分布がなく、単一繰返し数である方が好ましい。

[0041] mが4以上の場合は、他の共重合成分との相溶性に優れることで均質なモノマー混合液を得ることができ、mが8以下であれば、分子構造が長くなりすぎずレンズの機械的強度の低下を防ぐことができるので好ましい。

[0042] 本明細書において「平均値」とは、シリコーンモノマー構造中のポリエチレングリコール基の繰返し数が分布を有している場合に適用され、出発原料となる前駆体あるいは最終構造物を¹H-NMR分析し、エチレンオキシドユニットのピーク積分強度比を用いて算出した繰返し数のことをいう。

[0043] 本発明のシリコーン含有共重合体成形品及び後述するこのシリコーン含有共重合体成形品から製造されるコンタクトレンズの製造方法においてモノマ

一溶液中の前記シリコンモノマーの含有量は、全モノマーの合計量に対して、例えば、20～56質量%であることが好ましい。シリコンモノマーの含有量を20質量%以上とすることで、親水性モノマー（ビニル基を有する親水性モノマー）と均質なモノマー混合液を調製することができ易くなる。一方、56質量%以下とすることで、最終的に得られるコンタクトレンズが硬い触感となることを防ぐことが出来る。シリコンモノマーの含有量は、より好ましくは20～55質量%であり、さらに好ましくは25～52質量%である。

[0044] <親水性モノマー (b)>

親水性モノマーは、ビニル基を有する親水性モノマーである。ビニル基を有する親水性モノマーを用いることで、最終的に得られるレンズ表面の水濡れ性を高めることが可能となる。ビニル基を有する親水性モノマーは、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択される1種又は2種であることができる。

[0045] 本発明のシリコン含有共重合体成形品の調製方法において、ビニル基を有する親水性モノマーが用いられる。本発明においては、重合後に、特別な後処理や高分子量親水性ポリマーを用いることなく、しかも、ポリプロピレンをモールド型材料として用いた場合においても、容易に親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を得ることが出来る。

[0046] 本発明のシリコン含有共重合体成形品及び後述するこのシリコン含有共重合体成形品から製造されるコンタクトレンズの製造方法においてモノマー溶液中のビニル基を有する親水性モノマーの含有量は全モノマーの合計量に対して40～60質量%であることが好ましい。ビニル基を有する親水性モノマーの含有量を40質量%以上とすることで、レンズ表面の親水性を高めることができ、また60質量%以下とすることでレンズの機械的強度の低下を防ぐことが出来る。ビニル基を有する親水性モノマーの含有量は、より好ましくは45～60質量%であり、さらに好ましくは45～55質量%である。

[0047] <架橋性モノマー (c)>

架橋性モノマーは、ビニル基を有する親水性モノマー又は(メタ)アクリレート基を有するモノマーを架橋し、共重合体に耐熱性および耐溶剤性を付与することができる。モノマー溶液中の前記架橋性モノマーの含有量は、全モノマーの合計量に対して0.02~4質量%の範囲であることが適当である。

[0048] 架橋性モノマーは、例えば、(c1)、(c2)及び(c3)から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマーであることができる。

(c1) 1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマーの1種又は2種以上、

(c2) 1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマーの1種又は2種以上、

(c3) 1分子中に2つ以上の(メタ)アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。尚、本願明細書において、「(メタ)アクリレート基」はアクリレート基又はメタクリレート基を意味する。

[0049] 前記架橋性モノマー(c1)は、1分子中に2つ以上のビニル基を含有することから、親水性モノマー(b)の架橋に有効である。前記架橋性モノマー(c1)は、例えば、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテルから選択される1種又は2種以上であることができる。

[0050] 前記架橋性モノマー(c2)は、1分子中に2つ以上のアリル基を含有することから、親水性モノマー(b)の架橋に有効である。前記架橋性モノマー(c2)は、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、及びペンタエリスリトールトリアリルエーテルから選択される1種又は2種以上であることができる。

[0051] 前記架橋性モノマー(c3)は、「(メタ)アクリレート」基を有するため、前記モノマー(a)に属する「(メタ)アクリレート」基を有するシリコンモノマーと選択的に架橋する傾向にある。さらに、前記モノマー(c

3) は、後述するシロキサンマクロモノマー、分子構造中に水酸基又はポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーとも選択的に架橋する傾向にある。前記モノマー (c 3) は、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートから選択される 1 種又は 2 種以上であることができる。

[0052] 架橋性モノマー (c 1) 及び (c 2) の含有量は、全モノマーの合計量に対しそれぞれ 0.02 ~ 1 質量% の範囲であることが好ましい。架橋性モノマー (c 1) 及び (c 2) の使用量がそれぞれ 0.02 質量% 以上で耐熱性および耐溶剤性の付与が認められ、またそれぞれ 1 質量% 以下とすることで、得られるシリコン含有共重合体が脆くなることを防止することが出来る。架橋性モノマー (c 1) 及び (c 2) は、さらに好ましくは、それぞれ 0.1 ~ 0.8 質量% である。

架橋性モノマー (c 3) の含有量は、全モノマーの合計量に対し 0.1 ~ 3 質量% であることが好ましい。架橋性モノマー (c 3) の使用量が 0.1 質量% 以上で機械的強度と耐久性の付与が認められ、また 3 質量% 以下とすることで、得られるソフトコンタクトレンズが脆くなることを防止することが出来る。架橋性モノマー (c 3) の含有量は、より好ましくは 0.2 ~ 2 質量% である。

架橋性モノマー (c 1)、(c 2) 及び (c 3) は、単独で使用しても、組み合わせて使用しても良く、組合せて使用する場合の含有量の合計量は、0.02 ~ 4 質量% の範囲である。

[0053] < 重合開始剤 (d) >

重合開始剤は、10 時間半減期温度 (T₁₀) が 70℃ 以上、100℃ 以下である。上記 T₁₀ 範囲の重合開始剤を用いることで、(a)、(b) 及び (c) のモノマーを含有するモノマー溶液から、後に詳述する P1 工程 (

重合開始剤のT10からT10より35℃低い温度の範囲内で1時間又はそれ以上維持)及びP2工程(重合開始剤のT10より高い温度で1時間又はそれ以上維持)の2段階の重合工程を経ることで、本発明の目的とする親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を得ることができる。

[0054] 本発明者の検討結果によれば、T10が70℃未満の重合開始剤を用いて上記2段階の重合工程に供した場合には、レンズ形状が変形した成形品しか得られず、コンタクトレンズとして用いることはできなかった。あるいは、レンズ形状の成形品が得られたとしても、レンズ表面のケイ素原子の相対的な組成比が増加し、表面の水濡れ性が劣るものとなった(本願比較例1、2、4、5の実験結果参照)。またT10が100℃を超える重合開始剤を用いて上記2段階の重合工程に供した場合には、得られた成形品は脆く、モールド型より取り出すことができなかった(本願比較例3、6の実験結果参照)。

[0055] 重合開始剤は、例えば、T10が70℃以上、100℃以下であるアゾ重合開始剤又は有機過酸化物重合開始剤を挙げることができる。

[0056] T10が70℃以上、100℃以下である重合開始剤の具体例としては、例えば、以下の化合物を挙げることができる。

(d1) 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)[和光純薬工業株式会社、CAS: 2094-98-6、T10: 88℃(トルエン中)]、

(d2) t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート[日油株式会社、商品名: パーブチルO、CAS: 3006-82-4、T10: 72.1℃(ベンゼン中)]、

(d3) 1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン[日油株式会社、商品名: パーヘキサTMH、CAS: 104066-39-9、T10: 86.7℃(ベンゼン中)]、

(d4) 1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン[日油株式会社、商品名: パーヘキサHC、CAS: 27215-08-3、2274

3-71-1、T10：87.1℃（ベンゼン中）]、

（d5）t-ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート〔日油株式会社、商品名：パーヘキシルI、CAS：132929-84-1、T10：95.0℃（ベンゼン中）]、

（d6）t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート〔日油株式会社、商品名：パーブチル355、CAS：13122-18-4、T10：97.1℃（ベンゼン中）]、

（d7）t-ブチルパーオキシラウレート〔日油株式会社、商品名：パーブチルL、CAS：2123-88-8、T10：98.3℃（ベンゼン中）]。

[0057] 重合開始剤のT10は、測定により算出することもできるが、製造元の公表値を参照してもよい。重合開始剤の含有量は、モノマー混合溶液の組成物及び重合工程の条件等を考慮して決定でき、例えば、モノマー混合溶液の合計量に対し、例えば、0.1～1質量%の範囲であることができる。好ましくは0.2～0.9質量%の範囲である。

[0058] 本発明のシリコーン含有共重合体成形品の調製方法においては、上記重合開始剤及び重合時条件が組み合わせて用いられる。モノマーの反応性は官能基によって大きく異なり、特にメタクリロイル基やアクリロイル基を有するモノマーとビニル基を有するモノマーとでは反応性が大きく異なることが知られている。重合開始剤の半減期は一定温度における分解速度を表す便利な指標である。T10を考慮して重合反応の最適化を図ることも行われている。しかし、複数のモノマー混合物を用いて共重合体を製造する場合、T10のみから簡単に最適化ができる訳ではない。また、最適化の指標となる物性の選択如何により、最適化の方向性も異なる。本発明においては、親水性表面を有するシリコーン含有共重合体成形品を得るという観点から種々の検討を行った結果、詳細なメカニズムは必ずしも明らかではないが、T10が70℃以上、100℃以下の範囲にある重合開始剤を用いること、さらには後述するP1及びP2工程を含む重合プロセスを経ることで、親水性表面を有

するシリコン含有共重合体成形品を得られることが判明した。理論に拘泥する意図はないが、P 1 工程において、開始剤の分解速度が遅いことに起因して重合反応が比較的ゆっくりと進行して同種のモノマー同士が優先的に重合したブロックが形成され、その後、P 2 工程において、上記ブロックをある程度維持した状態で硬化が進むものと推測される。その結果、共重合体構造中にメタクリロイル基やアクリロイル基を有するモノマーがリッチに硬化した部分とビニル基を有する親水性モノマーがリッチに硬化した部分とが別々に形成されるものと推測される。その結果、得られた共重合体を含水させたときにビニル基を有する親水性モノマーがリッチに硬化した部分が共重合体表面に露出しやすくなることで、親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を得られるのだと推察される。

[0059] 尚、特許文献4には、重合開始剤として1, 1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)が記載されている(第14ページ目の3行目)。1, 1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)はT 1 0が88℃である。しかし、ここでは単にアゾ系の開始剤の一例として記載されているだけである。実施例で使用されている重合開始剤は、V-64、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロパンニトリル、[CAS: 78-67-1、T 1 0: 65℃] (T 1 0が70℃未満のもの)だけである。さらに、特許文献4には、T 1 0が70℃以上、100℃以下である重合開始剤を用い、かつ後述するP 1 及びP 2 工程を含む重合プロセスを経ることで、親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を得られることは示唆すらされていない。

[0060] また、特許文献5においては、実施例において、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル) [CAS: 4419-11-8、T 1 0: 51℃]とアゾビスイソブチロニトリル [CAS: 78-67-1、T 1 0: 65℃]のみが重合開始剤として使用されている。特許文献5には、T 1 0が70℃以上、100℃以下である重合開始剤を用い、かつ後述するP 1 及びP 2 工程を含む重合プロセスを経ることで、親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品を得られることは示唆すらされていない。

[0061] 前記モノマー溶液は、下記（a 1）及び（a 2）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー、（b）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー並びに（c 1）、（c 2）及び（c 3）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを含有するものであることができる。

（a 1）少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマーの1種又は2種以上、

（a 2）少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマーの1種又は2種以上、

（b）ビニル基を有する親水性モノマーの1種又は2種以上、

（c 1）1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマーの1種又は2種以上、

（c 2）1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマーの1種又は2種以上

（c 3）1分子中に2つ以上の（メタ）アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。

[0062] 前記シリコン含有共重合体成形品の前記シリコンモノマー（a 1）～（a 2）単位の含有量が20～56質量%の範囲であり、前記親水性モノマー（b）単位の含有量が40～60質量%の範囲であり、かつ前記架橋性モノマー（c 1）～（c 3）単位の含有量が0.02～4質量%の範囲である。

[0063] 前記モノマー溶液は、シロキサンマクロモノマー、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー、及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーから成る群から選ばれる少なくとも1種の補助モノマーをさらに含有することができる。本願明細書において、シロキサンマクロモノマーは、分子量が900以上のモノマーを意味する。

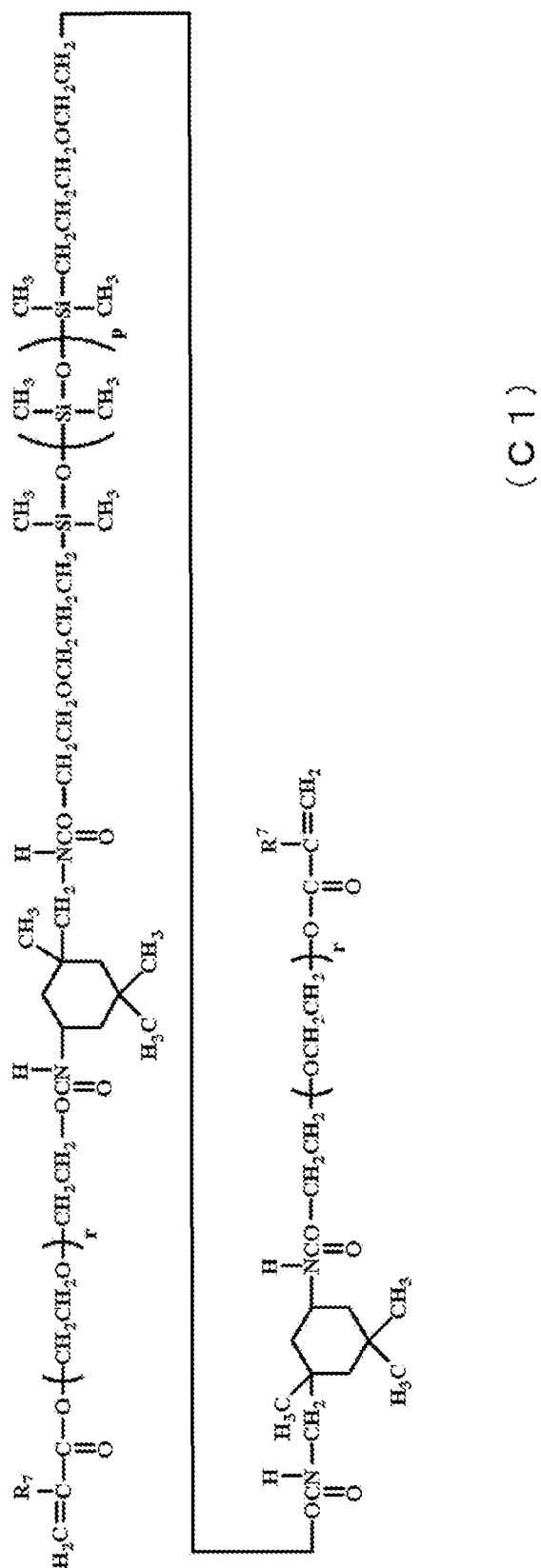
[0064] 本発明のシリコン含有共重合体には、前記（a）～（d）の4成分に加えて、酸素透過性を向上させるためにシロキサンマクロモノマー、分子構造中に水酸基又はポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー、

分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーを成分として含むことが出来る。
。

[0065] シロキサンマクロモノマーとしては、特開2001-311917号公報、特開2001-183502号公報、特表平11-502949号公報記載のマクロモノマーが挙げられる。これらの公報の全記載は、ここに特に開示として援用される。特に、下記一般式(C1)および(C2)のマクロモノマーが好ましい。コンタクトレンズをモールド型中で重合後、モールド型からレンズを取り出す際に、機械的な力をモールド型に加えて取り出す方法を採用する際に、ウレタン構造を有するシロキサンマクロモノマーを成分として加えた方が、レンズに耐衝撃性が付与され破損することなくレンズをモールド型から取り出すことができるようになるので好ましい。

[0066]

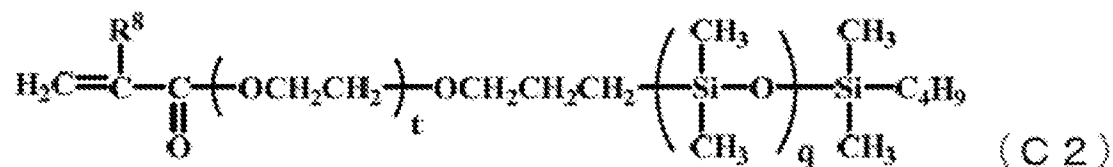
[化21]



[0067] 上記式 (C 1) 中、 R_7 は水素原子又はメチル基であり、 r は0～10であ

り、 p は8～60である。 r はより好ましくは0～8であり、さらに好ましくは0～5である。また、 p はより好ましくは8～50であり、さらに好ましくは8～40である。

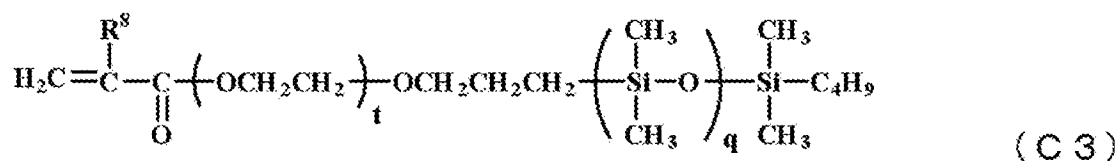
[0068] [化22]



[0069] 式(C2)中、 R^8 は水素原子又はメチル基であり、 q は9～15であり、 t は0～3である。 q はより好ましくは9～13であり、さらに好ましくは9～12である。 t は、好ましくは0～2である。

[0070] 分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコーンモノマーとしては、例えば、トリス(トリメチルシロキシ)- γ -メタクリロキシプロピルシラン、トリス(トリメチルシロキシ)- γ -アクリロキシプロピルシラン、メタクリロイルオキシエチルコハク酸3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル、メタクリルオキシメチルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、3-メタクリルオキシプロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、メタクリルオキシメチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリルオキシプロピルビス(トリメチルシロキシ)シラノール、さらには下記一般式(C3)で表されるモノ(メタ)アクリロイル基末端ポリジメチルシロキサンなどの1種以上のモノマーが挙げられる。

[0071] [化23]



式(C3)中、 R^8 は水素原子又はメチル基であり、 q は4～8であり、 t は0～3である。 q は好ましくは4～6である。 t は、好ましくは0～2で

ある。

[0072] これらシロキサンマクロモノマーおよび分子構造中に水酸基又はポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマーは、モノマー溶液に対して0～25質量%の範囲で用いることが出来る。これらシロキサンマクロモノマーおよびシリコンモノマーの含有量を25質量%以下とすることで、モノマー混合液が白濁することなく均質なモノマー混合溶液を調製することが出来、さらにはレンズ表面の水濡れ性が悪くなることを防ぐことができる。

[0073] 分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メタクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンなどから選らばれる1種以上のモノマーが挙げられ、10質量%未満の範囲で用いることが出来る。特に、シリコン含有共重合体の構成成分としてよく用いられるN，N-ジメチルアクリルアミドは、重合後のレンズ表面の水濡れ性を悪化させることから用いないことが好ましい。これらモノマーの含有量を10%未満とすることで、モノマー混合液中のシリコン含有量の低下を防ぐことができ、結果として高い酸素透過性を付与することができる。分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーの含有量は、より好ましくは2～8質量%であり、さらに好ましくは3～7質量%である。なお、本明細書中において「（メタ）アクリレート」とはアクリレートとメタクリレートの両方を意味する。

[0074] さらに本発明のシリコン含有共重合体成形品は、得られるソフトコンタクトレンズに紫外線吸収能を付与したり、視認性向上を目的として着色したりするために共重合成分として、例えば、重合性紫外線吸収剤や重合性色素などを含有することができる。前記重合性紫外線吸収剤の具体例としては、5-クロロ-2-[2-ヒドロキシ-5-(β -メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシエチル)]フェニル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(β -メタクリロイルオキシエチルカルバモイル

オキシエチル)] フェニル-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-[2-ヒドロキシ-4-(p-ビニルベンジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)] フェニル-2H-ベンゾトリアゾール、4-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなどがあげられる。前記重合性色素の具体例としては、1,4-ビス(4-ビニルベンジルアミノ)アントラキノン、1-p-ヒドロキシベンジルアミノ-4-p-ビニルベンジルアミノアントラキノン、1-アニリノ-4-メタクリロイルアミノアントラキノン、1,4-ビス[4-(2-メタクリルオキシエチル)フェニルアミノ]-9,10-アントラキノン、4-(5-ヒドロキシ-3-メチル-1-フェニル-4-ピラゾリルメチレン)-3-メタクリルアミノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オンなどがあげられる。

[0075] その他に着色剤として、AlcianBlue8GXやAlcianGreen2GXなどのフタロシアニン色素を本発明のコンタクトレンズ材料に含有させることもできる。前記重合性紫外線吸収剤および重合性色素の含有量は、この材料から作製されるレンズの厚さに影響されるため、共重合体成分の合計量に対し5質量%以下、特に好ましくは0.02~3質量%であることが適当である。使用量を5質量%以下とすることで、得られるコンタクトレンズの機械的強度を低下するのを防止でき、かつ生体に直接接触するコンタクトレンズの安全性の面からも好ましい。

[0076] <重合工程>

モノマー溶液を、疎水性キャビティ表面を有するモールド型のキャビティにおいて重合する。重合は、前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT₁₀からT₁₀より35℃低い温度の範囲内で少なくとも1時間維持するP₁工程、及び前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT₁₀より高い温度で1時間以上維持するP₂工程で行う。尚、本明細書では、P₁工程における重合を「ゲル化」と言い、P₂工程における重合を「キュア」と言う場合がある。

[0077] < P 1 工程 >

モノマー溶液に含有される重合開始剤の T 1 0 から T 1 0 より 3 5 ° C 低い温度の範囲内で少なくとも 1 時間維持する。 P 1 工程における維持温度は、好ましくは T 1 0 より 1 0 ° C 低い温度から T 1 0 より 3 5 ° C 低い温度の範囲であり、より好ましくは T 1 0 より 1 5 ° C 低い温度から T 1 0 より 3 5 ° C 低い温度の範囲であり、さらに好ましくは T 1 0 より 2 0 ° C 低い温度から T 1 0 より 3 5 ° C 低い温度の範囲である。

[0078] < P 2 工程 >

P 1 工程の後に、モノマー溶液に含有される重合開始剤の T 1 0 より高い温度で 1 時間以上維持する P 2 工程で行う。 P 2 工程における維持温度は、好ましくは T 1 0 より 5 ° C 高い温度から T 1 0 より 5 0 ° C 高い温度の範囲であり、より好ましくは T 1 0 より 1 0 ° C 高い温度から T 1 0 より 5 0 ° C 高い温度の範囲であり、さらに好ましくは T 1 0 より 1 5 ° C 高い温度から T 1 0 より 5 0 ° C 高い温度の範囲である。

[0079] 上記成分からなるモノマー溶液は、例えば、コンタクトレンズ形状を有するコンタクトレンズ製造用モールド型に注入した後、重合される。モノマー溶液の注入に際しては、成形直後のモールド型を使用しても良いし、モールド型の曲率を安定させるために 1 0 ~ 4 0 時間程度ストックしておいたものを用いてもよい。またモールド型を用いる前には十分に減圧して型表面の水分や酸素等の反応に影響を及ぼす物質を除去し、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスでパージした後に、モノマー溶液をモールド型に注入しても良い。さらに、モノマー溶液を注入する際には、あらかじめモノマー溶液を窒素またはアルゴン等の不活性ガスでバブリングすることでモノマー溶液中に溶存する酸素を除去してから使用しても良いし、溶存酸素を除去することなく用いても良い。

[0080] 重合方法としては、前記重合開始剤を配合して、熱による重合を採用することが好ましい。加熱条件は上記のとおりである。重合の際の雰囲気は大気中であっても良いが、モノマーの重合率を向上させ、未反応モノマー量を低

減することを目的として、窒素またはアルゴン等の不活性ガス雰囲気で重合することが好ましい。窒素またはアルゴン等の不活性ガスの雰囲気中で重合する場合には、重合炉内の圧力は 1 kg f / cm^2 以下の圧力であることが好ましい。

[0081] さらに重合は、適当な希釈剤の存在下で行うことができる。適当な希釈剤は、使用するモノマー成分と均質に溶解するものであればいかなるものでもよく、例えば、アルコール（例えば、エタノール、tert-ブタノール、n-ヘキサノール、オクタノール）、エステル（例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル）などがあげられる。希釈剤を用いた場合には、モノマー混合液の粘性が低下することに起因してモールド型への注入が容易になり、また得られたレンズの弾性率を低下させるなどの効果が期待できる。希釈剤の使用量は、モノマー成分の総量に対して20質量%以下であることが好ましい。

[0082] 重合スケジュールは、P1工程において、モノマー溶液に含有される重合開始剤のT10からT10より35℃低い温度の範囲内で少なくとも1時間維持する。

P1工程における保持時間は、好ましくは5時間以上、14時間以下である。保持時間を5時間以上とすることで、その後キュアへと移行したときに良好な親水性表面が得られ易く、かつレンズ形状に重合した場合、膨潤後に円形状のレンズが得られ易いからである。但し、14時間を超える場合には、総重合時間（「ゲル化」と「キュア」をあわせた時間）が長くなり過ぎることで生産効率が悪くなるため、14時間以下とすることが好ましい。この「ゲル化」の保持時間は、より好ましくは6時間～12時間である。尚、維持時間（保持時間も同義）は、P1工程における維持（保持）温度までの昇温時間は含まない時間を意味し、維持（保持）温度範囲内での昇温時間は、維持時間（保持時間も同義）に含むものとする。同様に、P1工程における維持（保持）温度から、P2工程における維持（保持）温度までの昇温時間は含まない時間を意味し、維持（保持）温度範囲内での昇温時間は、維持時

間（保持時間も同義）に含むものとする。

[0083] P 2 工程における、重合開始剤の T 1 0 より高い温度での維持時間は、1 時間以上であり、例えば、重合の完結という観点からは好ましくは 4 時間～1 0 時間の範囲である。

尚、P 1 工程及び P 2 工程のいずれにおいても、温度の維持は、各工程中変更することなく行うこともできるが、各工程中に、所定の範囲内で、変動させることもできる。例えば、P 1 工程については、重合開始剤の T 1 0 から T 1 0 より 3 5 °C 低い温度の範囲内において、段階的に温度を上昇させることができる。より具体的には、例えば、(i) T 1 0 より 3 0 °C 低い温度で、ある時間 t 1 維持し、その後、(i i) T 1 0 より 2 0 °C 低い温度で、さらにある時間 t 2 維持することができる。この場合、P 1 工程における 1 時間以上の維持時間は、(i) での加熱開始から、(i) から (i i) への昇温時間を含む (i i) での加熱終了までの時間を意味する。同様に、P 2 工程においても、重合開始剤の T 1 0 より高い温度において、段階的に温度を上昇させることができる。より具体的には、例えば、(i i i) T 1 0 より 1 0 °C 高い温度で、ある時間 t 1 維持し、その後、(i v) T 1 0 より 2 0 °C 高い温度で、さらにある時間 t 2 維持することができる。この場合、P 2 工程における 1 時間以上の維持時間は、(i i i) での加熱開始から、(i i i) から (i v) への昇温時間を含む (i v) での加熱終了までの時間を意味する。P 2 工程においては、より具体的には、段階的に最高温度 1 3 0 °C 以下まで昇温し、さらに例えば、4 時間～1 0 時間加熱して重合を完結させることができる。P 1 工程及び P 2 工程における重合スケジュール（設定温度及び時間）は、上記例に限定される意図はなく、適宜選択できる。

[0084] 重合後にモールド型から取り出した共重合体成形品（例えば、レンズ形状）は、溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メタノール水溶液、エタノール水溶液、イソプロピルアルコール水溶液など）で未重合モノマーやオリゴマーを抽出して、除去することができる。その後引き続き、生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液等に浸漬す

ることで、目的の含水シリコーンハイドロゲル成形品（例えば、コンタクトレンズ）を得ることができる。

[0085] 本発明のシリコーンハイドロゲル成形品の含水率は35%以上、60%未満であることが好ましい。より好ましくは含水率35%以上、55%以下であり、さらに好ましくは含水率35%以上、50%以下である。

[0086] 本発明の製造方法により得られる含水させたシリコーンハイドロゲル成形品の親水性表面は、重合後の成形品表面に表面の水濡れ性を良化させるための後処理を施さない状態で、純水に対する接触角が60°以下である。好ましくは、純水に対する接触角が55°以下であり、より好ましくは、純水に対する接触角が50°以下であり、さらに好ましくは、純水に対する接触角が45°以下である。純水に対する接触角の下限には特に制限はないが、現実的には10°以上または15°以上である。

[0087] なお本発明において「特別な後処理」とは、プラズマ処理、グラフト処理、塩基処理、酸処理、さらには例えば特表2005-538767号公報で開示されているような生体適合性LbLコーティングなどのコンタクトレンズの表面の水濡れ性を向上させる方法のことをいう。また親水性表面とは、純水を用いた液滴法による接触角測定をしたとき、接触角が60°以下であることをいう。

[0088] 疎水性キャビティ表面を有するモールド型がポリアルキレン製コンタクトレンズ成形用両面キャストモールドである場合には、前記シリコーンハイドロゲル成形品は、シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズである。

[0089] <シリコーン含有共重合体成形品及びシリコーンハイドロゲル成形品>

本発明は、前記本発明の方法で調製されたシリコーン含有共重合体成形品及びシリコーンハイドロゲル成形品を包含する。シリコーンハイドロゲル成形品には、シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズが含まれる。

[0090] さらに本発明は、下記（a1）及び（a2）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、下記（b）のモノマー単位、及び（c1）～（c3）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を含有し、純水に

対する接触角が 60° 以下である親水性表面を有するシリコン含有共重合体成形品（但し、接触角はシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角である）。

（a 1）少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

（a 2）少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマー単位の1種又は2種以上、

（b）ビニル基を有する親水性モノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

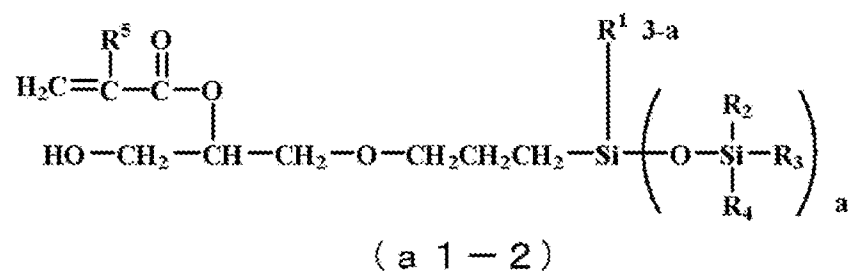
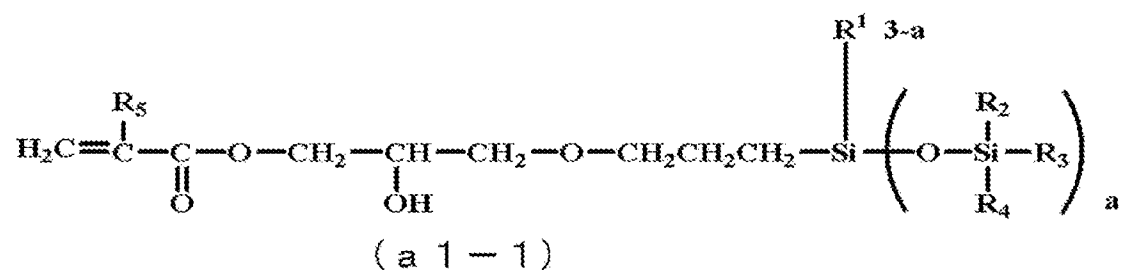
（c 1）1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

（c 2）1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

（c 3）1分子中に2つ以上の（メタ）アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。

[0091] シリコンモノマー（a 1）は、例えば、下記一般式（a 1-1）又は（a 1-2）で示されるモノマーであることができる。

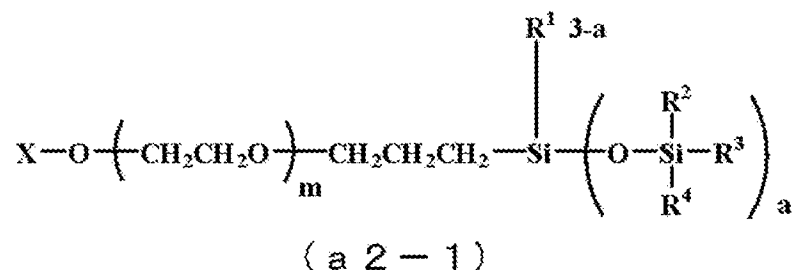
[化24]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であって、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、 a は1～3の整数を表す。]、

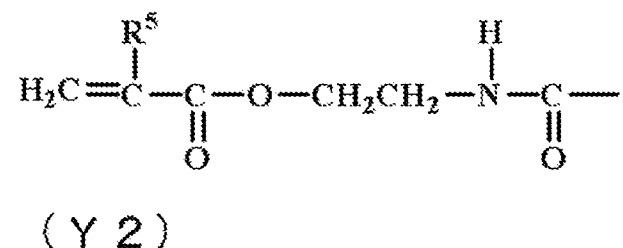
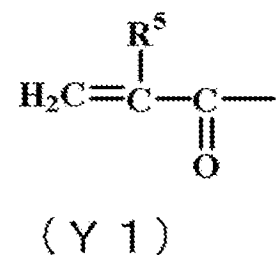
[0092] シリコンモノマー (a 2) は、例えば、下記一般式 (a 2-1) で示されるモノマーであることができる。

[化25]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であり、 a は1～3の整数を表し、 m は4～8である。式中のXは下記式 (Y 1) または (Y 2) で表される置換基から選ばれた1つである (式中、 R^5 は水素原子またはメチル基である)。]

[化26]



[0093] 前記親水性モノマー (b) が、N-ビニル-2-ピロリドン及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択される1種又は2種であることができる。

[0094] 前記架橋性モノマー (c 1) は、例えば、1, 4-ブタンジオールジビニ

ルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテルから選択される１種又は２種以上である。前記架橋性モノマー（c 2）は、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、及びペンタエリスリトールトリアリルエーテルから選択される１種又は２種以上である。前記架橋性モノマー（c 3）は、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートから選択される１種又は２種以上である。

[0095] 前記シリコンモノマー（a 1）及び（a 2）単位の含有量が２０～５６質量％の範囲であり、前記親水性モノマー（b）単位の含有量が４０～６０質量％の範囲であり、かつ前記モノマー（c 1）、（c 2）及び（c 3）単位の含有量が０．０２～４質量％の範囲である。

[0096] 前記シリコン含有共重合体成形品は、シロキサンマクロモノマー単位、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー単位、及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位から成る群から選ばれる少なくとも１種の追加モノマー単位をさらに含有し、前記追加モノマー単位の含有量は、モノマーの種類に応じて適宜決定できる。

[0097] シリコン含有共重合体成形品の各成分は、本発明のシリコン含有共重合体成形品の製造方法に説明したものと同様である。

[0098] 含水させたシリコンハイドロゲル成形品の親水性表面は、純水に対する接触角が６０°以下である親水性表面は、重合後のレンズ形状材料に表面の水濡れ性を良化させるための後処理を施すことなく得られたものである。純水に対する接触角は、純水を用いた液滴法による接触角測定により得られる接触角である。

[0099] ＜シリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体＞

本発明は、上記本発明のシリコン含有共重合体成形品であり、かつコン

タクトレンズ形状を有する、シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体を包含する。

[0100] <ソフトコンタクトレンズ>

本発明は、上記本発明のシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体を生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液に浸漬して含水状態にしたソフトコンタクトレンズを包含する。

[0101] 前記含水状態にしたソフトコンタクトレンズは、含水率が例えば、35%以上、60%未満であることができる。含水率は、好ましくは38%以上、55%以下であることができ、より好ましくは40%以上、50%以下であることができる。

[0102] 本発明の含水状態にしたソフトコンタクトレンズは、交換頻度が最長1ヶ月までのソフトコンタクトレンズであることができる。交換頻度は、1ヶ月以内であれば、何日であっても良く、例えば、本発明の含水状態にしたソフトコンタクトレンズは、交換頻度が1日のタイプ（所謂ワンデイタイプ）または2週間のタイプ（2ウィークタイプ）であることもできる。但し、これらに限定される意図ではない。

[0103] <パッケージ入りソフトコンタクトレンズ製品>

本発明は、前記本発明のソフトコンタクトレンズ及び生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液を密閉容器に格納した、パッケージ入りソフトコンタクトレンズ製品を包含する。ソフトコンタクトレンズ用保存液及び密閉容器は、既存のものをそのまま利用できる。

実施例

[0104] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0105] [使用成分]

以下の実施例および比較例で用いられている化学物質の名称と略語を示す。

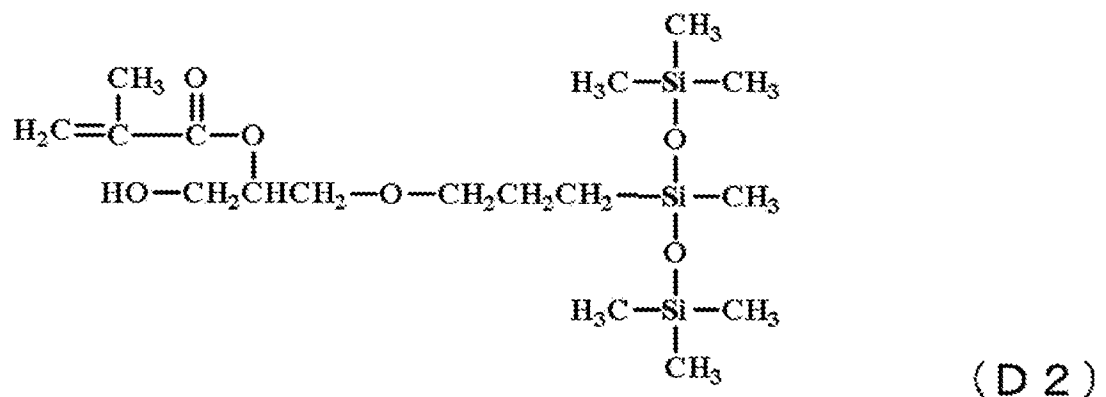
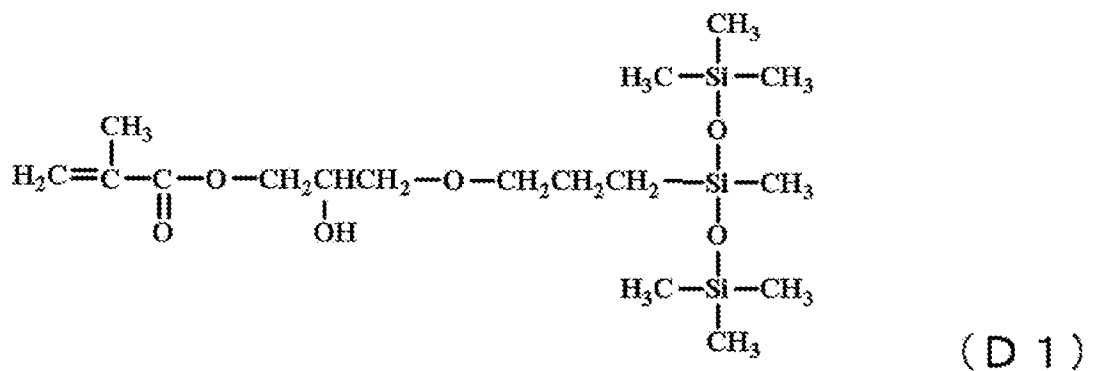
（a）分子構造中に少なくとも1つの水酸基またはポリエチレングリコール

基を有するシリコンモノマー

3 Si-GMA : (3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) プロピルビス (トリメチルシロキシ) メチルシラン [CAS : 69861-02-5]

3 Si-GMA中の相対含有比は、下記 (D 1) の構造が75質量%で (D 2) の構造が25質量%であった。

[0106] [化27]

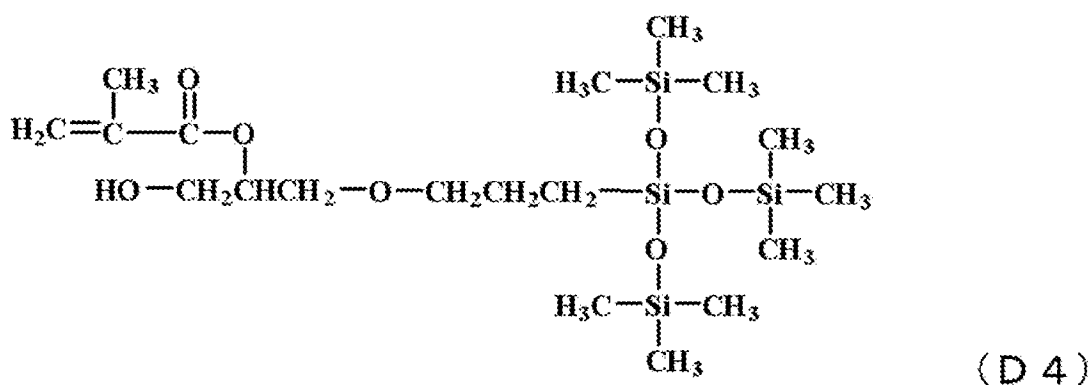
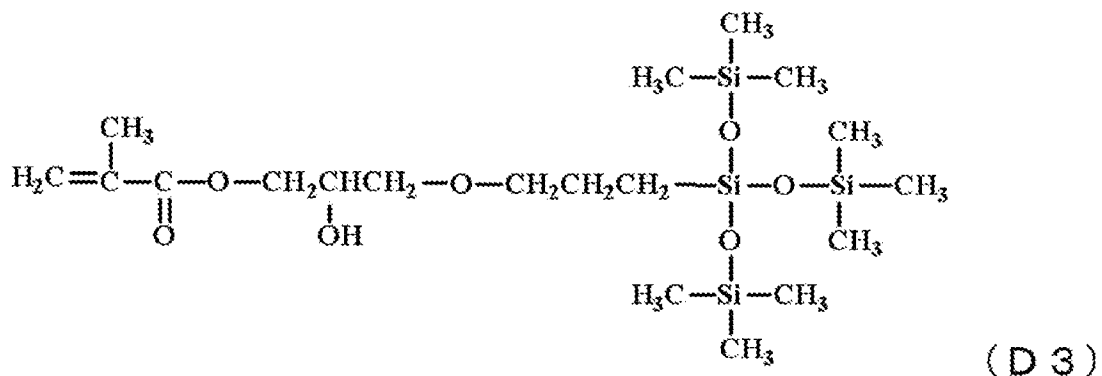


[0107] 4 Si-GMA : (3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) プロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン [CAS : 71223-14-8]

4 Si-GMA中の相対含有比は、下記 (D 3) の構造が82質量%で (D 4) の構造が18質量%であった。

[0108]

[化28]



[0109] 4 Si-4 PEG : 合成例 1 で得られたシリコンモノマー

4 Si-6 PEG : 合成例 2 で得られたシリコンモノマー

[0110] (b) ビニル基を有する親水性モノマー

NVP : N-ビニル-2-ピロリドン [CAS : 88-12-0]

VMA : N-ビニル-N-メチルアセトアミド [CAS : 3195-78-6]

[0111] (c) 分子中にビニル基またはアリル基を2つ以上有する架橋性モノマー

TAIC : トリアリルイソシアヌレート [CAS : 1025-15-6]

BDVE : 1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル [CAS : 3891-33-6]

TEGDVE : トリエチレングリコールジビニルエーテル [CAS : 765-12-8]

[0112] (c) (メタ) アクリレート基を2つ以上有する架橋性モノマー

EDMA : エチレングリコールジメタクリレート [CAS : 97-90-5]
]

4G : テトラエチレングリコールジメタクリレート [CAS : 109-17-1]

[0113] (d) 10時間半減期温度が70℃以上、100℃以下の重合開始剤

V-40 : 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 和光純薬工業株式会社、CAS : 2094-98-6、10時間半減期温度 : 88℃

パーブチルO : t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート [日油株式会社、

CAS : 3006-82-4、10時間半減期温度 : 72.1℃]

パーヘキサHC : 1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン [日油株式会社、CAS : 27215-08-3、22743-71-1、10時間半減期温度 : 87.1℃]

パーヘキシルI : t-ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート [日油株式会社、

CAS : 132929-84-1、10時間半減期温度 : 95.0℃]

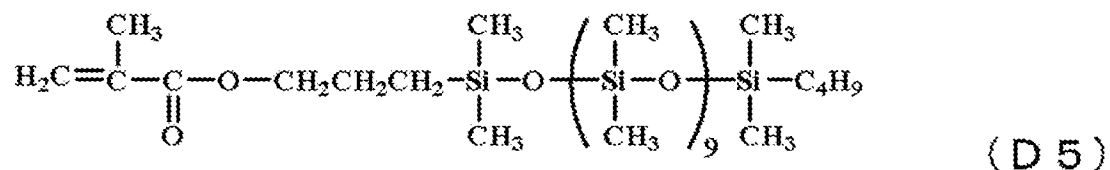
[0114] (e) シロキサンマクロモノマー

マクロマーA : 合成例3で得られたシロキサンマクロモノマー

マクロマーB : 合成例4で得られたシロキサンマクロモノマー

FM-0711 : モノメタクリロイル末端ポリジメチルシロキサン [JNC株式会社、製品名 : サイラプレーンFM-0711]

[0115] [化29]

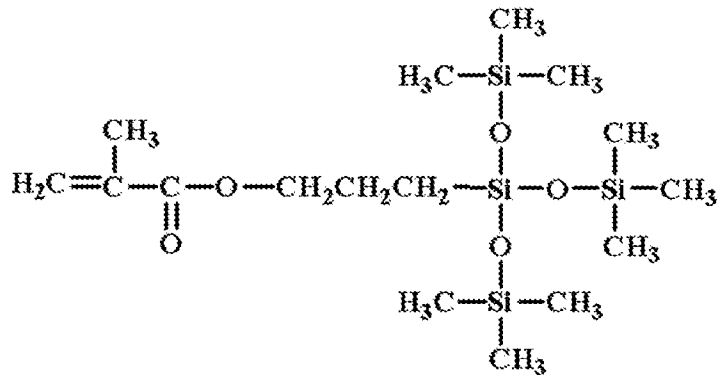


[0116] (f) 分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリ

コーンモノマー

TRIS : トリス (トリメチルシロキシ) - γ -メタクリロキシプロピルシラン [CAS : 17096-07-0]

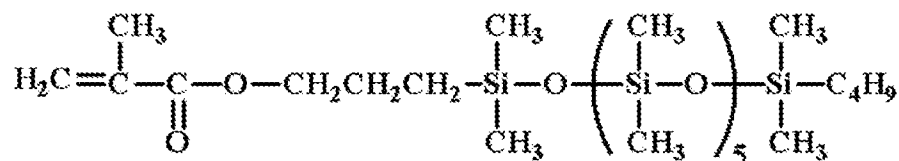
[0117] [化30]



(D6)

[0118] MCR-M07 : モノメタクロイルオキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン [Gel est 社、製品コード : MCR-M07、CAS : 146632-07-7]

[0119] [化31]



(D7)

[0120] (g) 分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート [CAS : 868-77-9]

DMAA : N, N-ジメチルアクリルアミド [CAS : 2680-03-7]

2-MEA : 2-メトキシエチルアクリレート [CAS : 3121-61-7]

[0121] (h) T10が70℃未満、又は100℃を超える重合開始剤、
光重合開始剤

V-65 : 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) [和光純薬工業株式会社、CAS : 4419-11-8、10時間半減期温度 : 51℃]

V-60 : 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル [和光純薬工業株式会社、CAS : 78-67-1、10時間半減期温度 : 65℃]

V-30 : 1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド [和光純薬工業株式会社、CAS : 10288-28-5、10時間半減期温度 : 104℃]

Darocur 1173 : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン [Sigma-Aldrich、CAS : 7473-98-5]

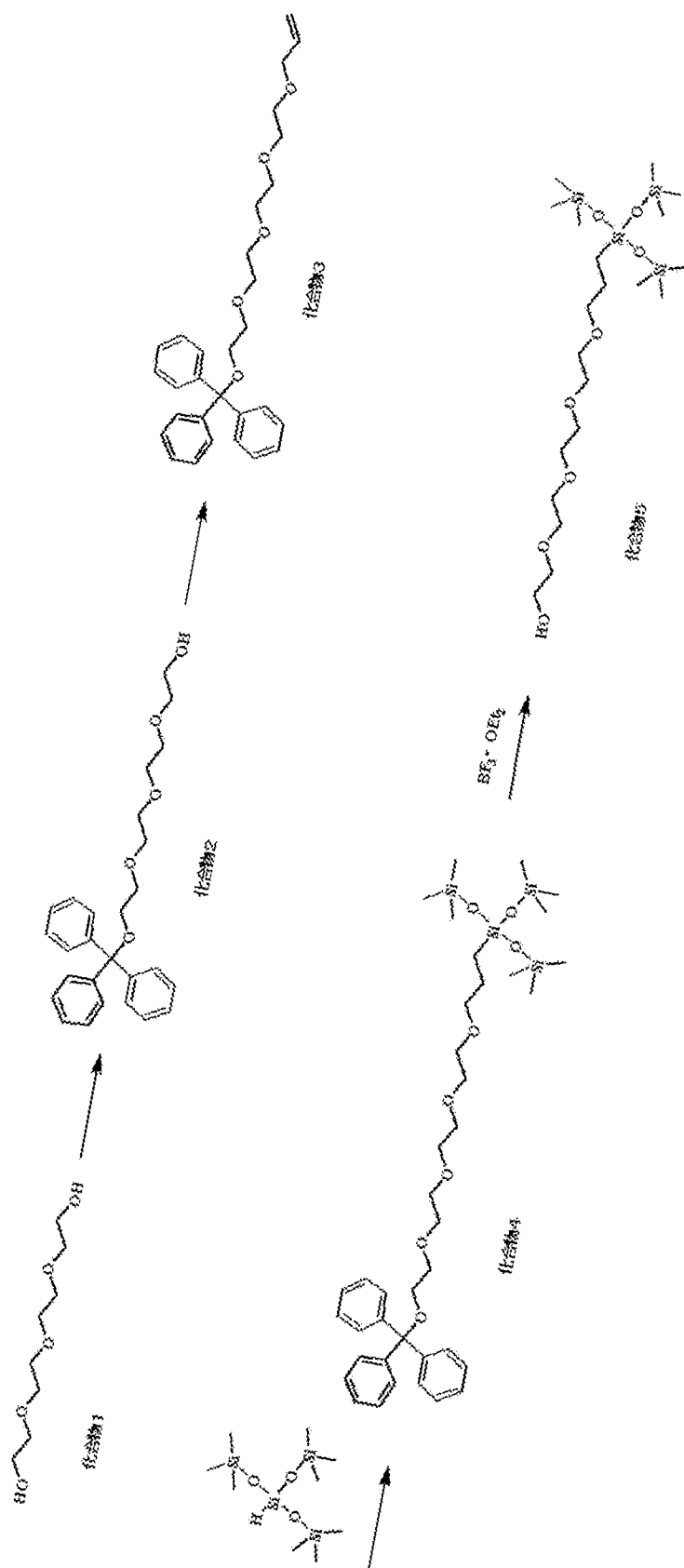
[0122] 合成例 1

PEG部分の繰り返し数が4のみであるシリコンモノマーの合成
市販のテトラエチレングリコールを購入し、カラム精製によりPEG部分の繰り返し数を4のみとした(化合物1)。次に、テトラエチレングリコールの片末端のみをトリチルクロリドを用いて保護し(化合物2)、もう一方の片末端はアリルクロライドを用いてアリル化した(化合物3)。化合物3 (15.0g : 31.47mmol) にトリス(トリメチルシロキシ)シラン (9.34g : 31.47mmol)、Platinum-divinyltetramethyldisiloxane complex in xylene (300μL)を加え、無溶媒で35℃で3日間加熱した。TLCで原料消失を確認後、カラム精製して化合物4 (15.8g)を得た。

[0123] 次に、化合物4 (5.0g : 6.47mmol) にクロロホルム25mL、トリエチルシラン (827mg : 7.11mmol)を加え、水冷下でBoron Trifluoride Diethyl Ether Complex (917.7mg : 6.47mmol)を滴下後、30分攪拌した。TLC、LC-MSで目的物を確認後、反応液をクロロホルムで希釈、飽和食塩水で洗浄して、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して目的物の未精製物を得た。カラム精製、真空ポンプで終夜

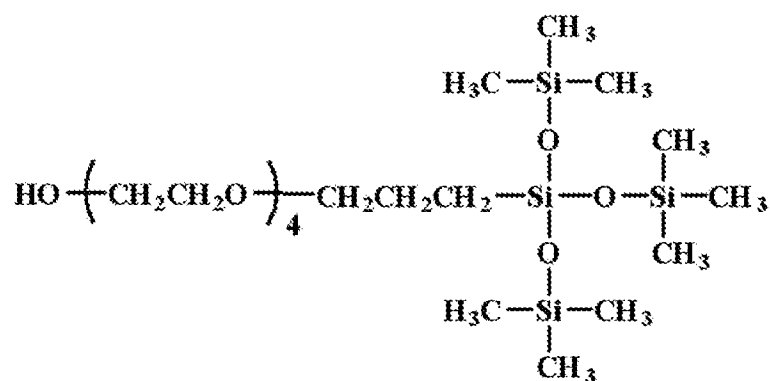
乾燥後、目的の化合物 5 (2.27 g) を得た。
[0124] [化32]

反応式



[0125] この化合物5の ^1H -NMRスペクトルを図1に、MALDI-TOF MSスペクトルを図2に示す。 ^1H -NMRスペクトルより、エチレンオキシドユニット（3.6 ppm）、トリス（トリメチルシロキシ）プロピルシラン構造（3.4 ppm、1.6 ppm、0.4 ppm、0.1 ppm）に由来するピークが検出された。また、MALDI-TOF MSスペクトルより、目的物のナトリウム付加イオンに相当する $m/z = 553$ が検出され、その他のユニット数（例えば3や5）のイオンは検出されず、得られた化合物はエチレンオキシドの繰り返し数が4のみであることが確認された。

[0126] [化33]



(E 1)

[0127] ^1H -NMRの測定条件は下記の通りである。

観測周波数：600 MHz

測定溶媒： CDCl_3

測定温度：300 K

化学シフト基準：測定溶媒 [7.25 ppm]

[0128] MALDI-TOF MSの測定条件は下記の通りである。

レーザ光源： N_2 レーザー（波長：337 nm）

測定モード：リフレクターモード、ポジティブイオンモード

測定質量範囲（ m/z ）：20～1500

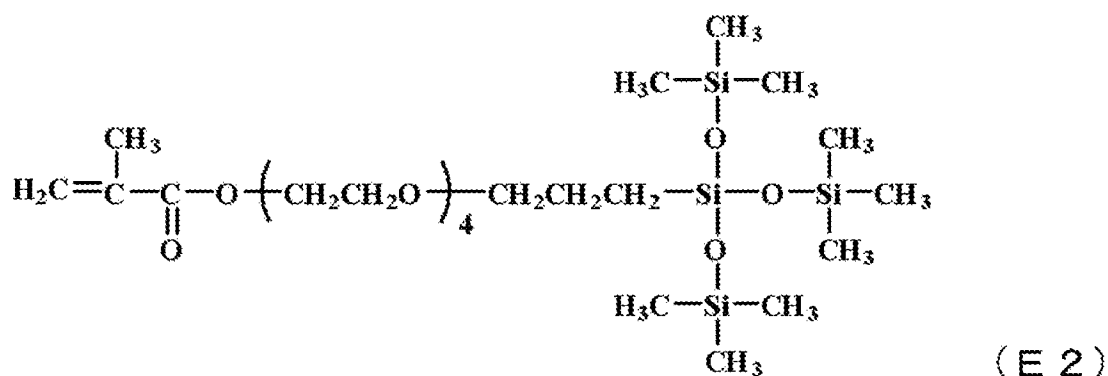
積算回数：1000回

イオン化試薬：トリフルオロ酢酸ナトリウム（THF溶液）

[0129] 次に、このE1で示されるシロキサン化合物と、メタクリロイルクロリド

、触媒として1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンを用い、n-ヘキサン溶媒中で反応させた。反応後の溶液はガラス繊維濾紙で濾過した後、メタノール、続いて飽和食塩液で洗浄して、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、カラム精製、さらには溶媒を留去することで、下記式E 2のモノマー（以下、4 Si-4 PEG）を得た。

[0130] [化34]

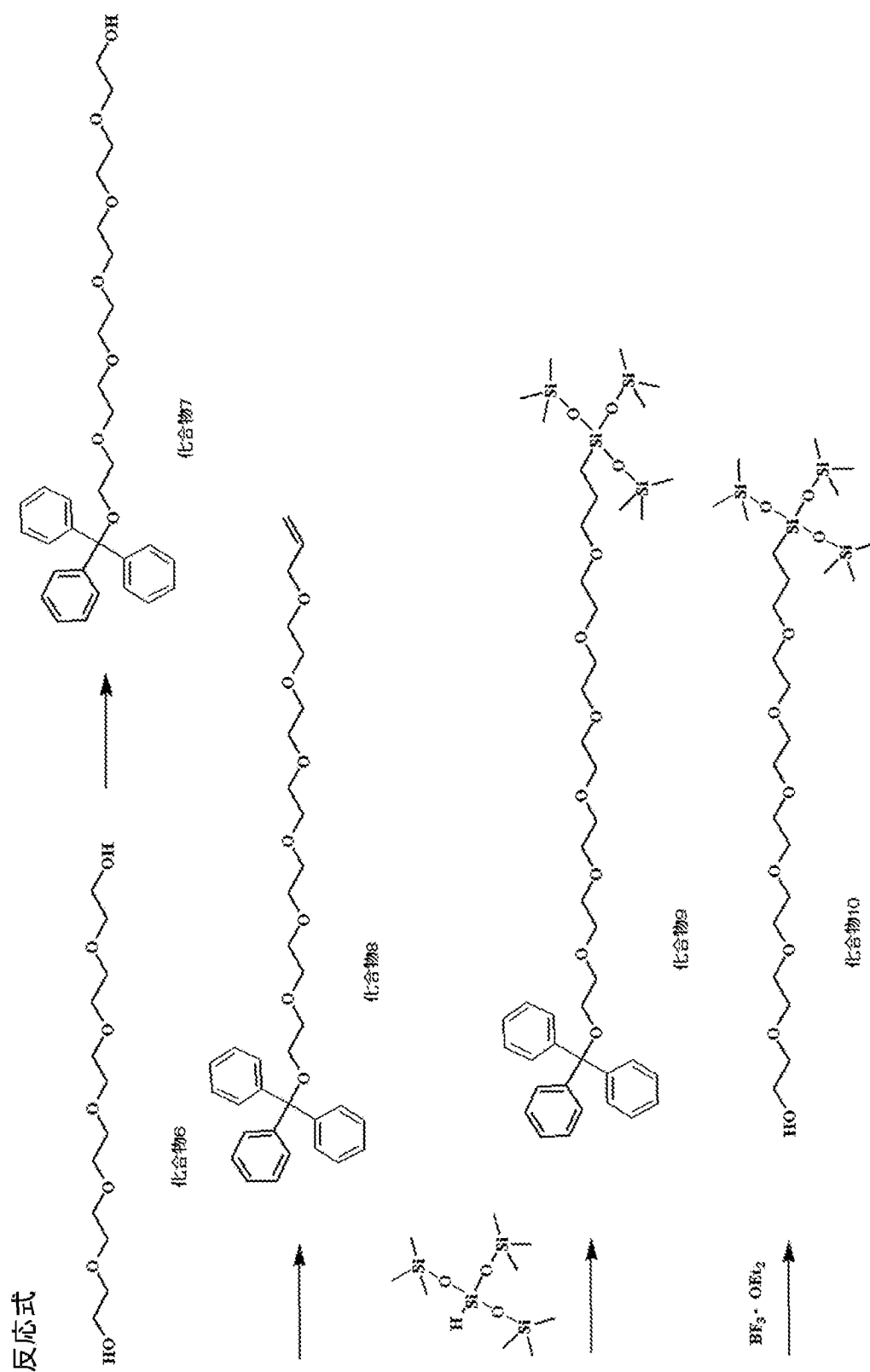


[0131] 合成例 2

PEG部分の繰り返し数が6のみであるシリコンモノマーの合成
市販のヘキサエチレングリコールを購入し、カラム精製によりPEG部分の繰り返し数を6のみとした（化合物6）。次に、ヘキサエチレングリコールの片末端のみをトリチルクロリドを用いて保護し（化合物7）、もう一方の片末端はアリルクロライドを用いてアリル化した（化合物8）。化合物8（17. 8 g : 31. 47 mmol）にトリス（トリメチルシロキシ）シラン（9. 34 g : 31. 47 mmol）、Platinum-divinyldimethylsiloxane complex in xylene（300 μL）を加え、無溶媒で35℃で3日間加熱した。TLCで原料消失を確認後、カラム精製して化合物9（17. 6 g）を得た。次に、化合物9（5. 56 g : 6. 47 mmol）にクロロホルム25 mL、トリエチルシラン（827 mg : 7. 11 mmol）を加え、水冷下でBoron Trifluoride Diethyl Ether Complex（917. 7 mg : 6. 47 mmol）を滴下後、30分撹拌した。TLC、LC-MSで目的物を確認後、反応液をクロロホルムで希釈、飽和食塩水で洗浄して、無水硫酸ナ

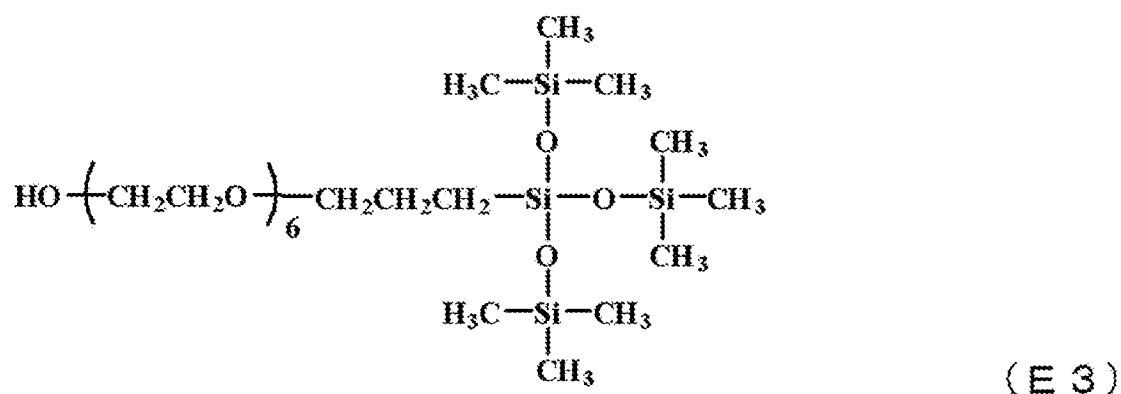
トリウムで乾燥後、濃縮して目的物の未精製物を得た。カラム精製、真空ポンプで終夜乾燥後、化合物10（2.40g）を得た。

[0132] [化35]



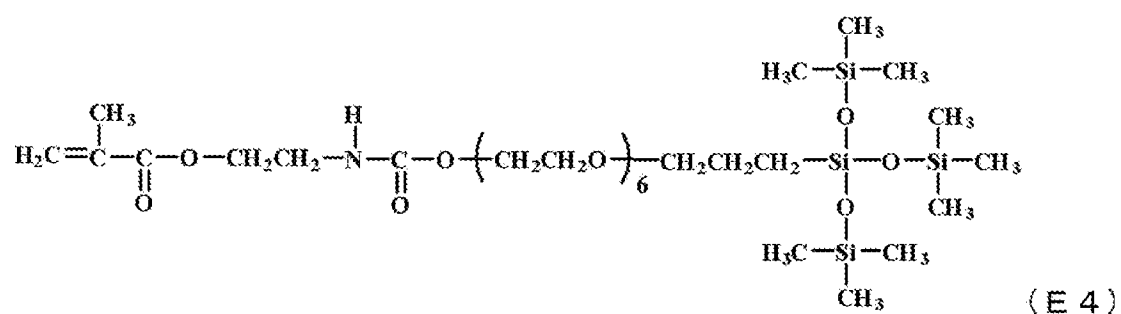
[0133] この化合物 10 の ^1H -NMR スペクトルを図 3 に、MALDI-TOF MS スペクトルを図 4 に示す。 ^1H -NMR スペクトルより、エチレンオキサイドユニット (3.6 ppm)、トリス (トリメチルシロキシ) プロピルシラン構造 (3.4 ppm、1.6 ppm、0.4 ppm、0.1 ppm) に由来するピークが検出された。また、MALDI-TOF MS スペクトルより、目的物のナトリウム付加イオンに相当する $m/z = 641$ が検出され、その他のユニット数 (例えば 5 や 7) のイオンは検出されず、得られた化合物はエチレンオキサイドの繰り返し数が 6 のみであることが確認された。

[0134] [化36]



[0135] 次に、この E 3 で示されるシロキサン化合物と、2-イソシアナトエチルメタクリレートを用いて、触媒としてジブチルスズジラウレートを用い、塩化メチレン溶媒中で反応させた。反応後の溶液は、カラム精製、さらには溶媒を留去することで、下記式 E 4 のモノマー (以下、4 Si-6 PEG) を得た。

[0136] [化37]



[0137] 合成例 3

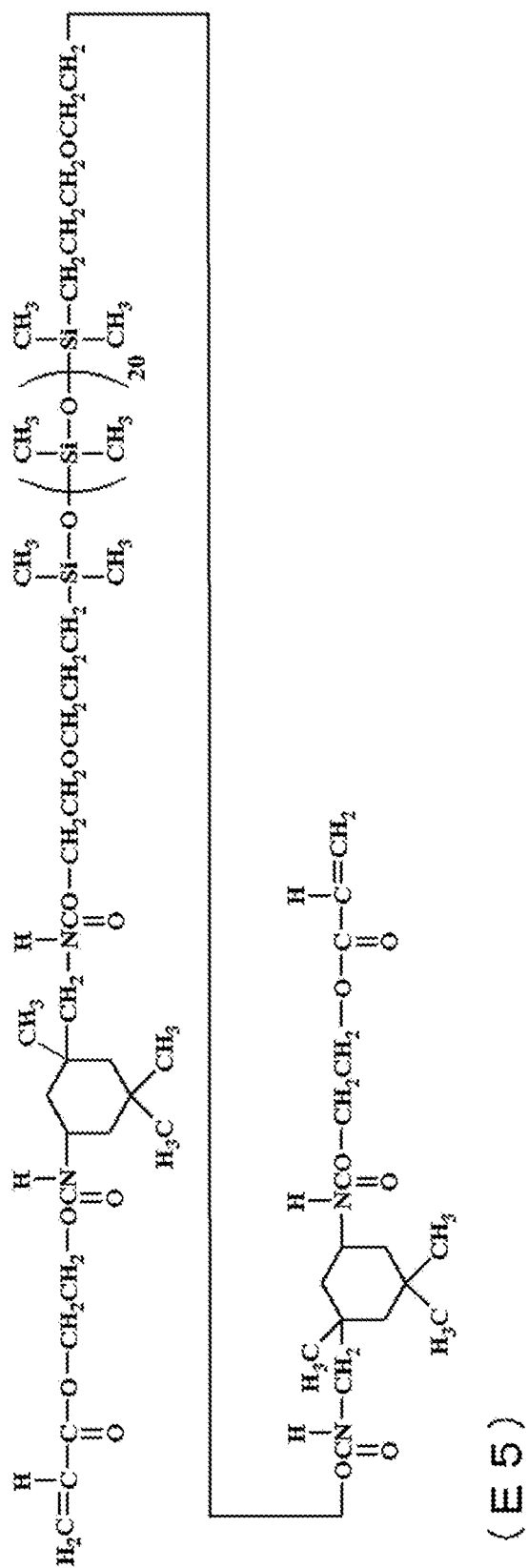
マクロマーAの合成

容量100 mLの三口フラスコに、両末端カルビノール変性ポリジメチルシロキサン（信越化学工業株式会社、製品名：KF-6001、重合度：20、水酸基当量：920 g／mol）35 g、イソホロンジイソシアネート8.29 g（37.3 mmol）、ジブチルスズジラウレート0.03 gを入れ、窒素気流下にて、25℃で48時間攪拌した。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート4.97 g（42.9 mmol）と塩化メチレン20 mLを入れ、引き続き窒素気流下にて、25℃で96時間攪拌した。反応終了後、蒸留水200 mLで洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して目的物（40 g）を得た。

得られた化合物は下記構造であることが確認され、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量測定を行った結果、数平均分子量は2400（ポリスチレン換算）であった。

[0138]

[化38]



[0139] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定条件は下記の通りである。

カラム：Shodex KF-402.5HQ 2本

溶離液：THF

流量：0.3 mL/min

検出器：RI

カラム温度：40℃

[0140] 合成例4

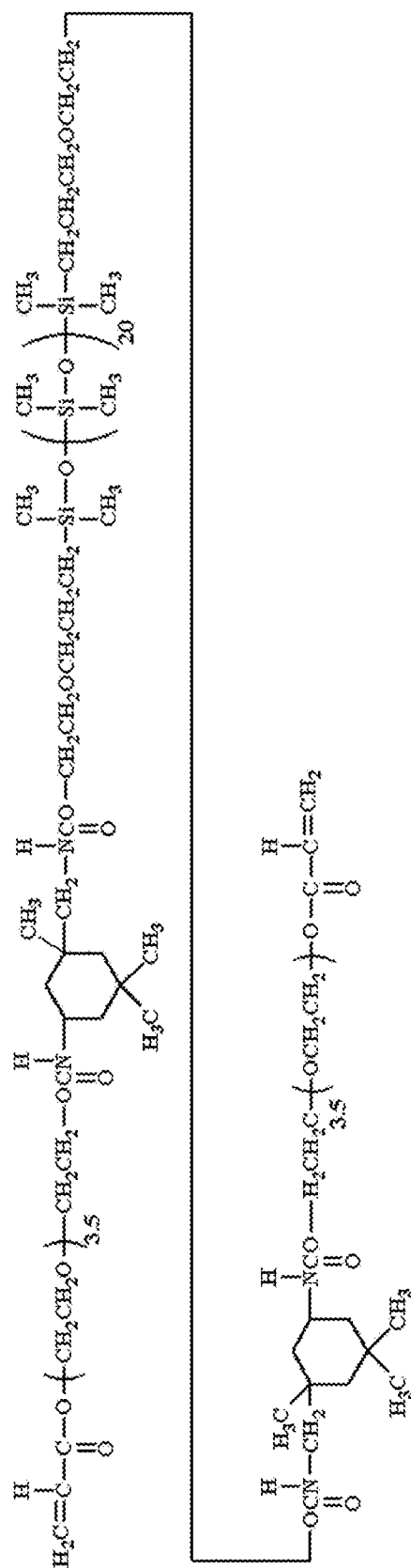
マクロマーBの合成

容量100 mLの三口フラスコに、両末端カルビノール変性ポリジメチルシロキサン（信越化学工業株式会社、製品名：KF-6001、重合度：20、水酸基当量：920 g/mol）35 g、イソホロンジイソシアネート8.29 g（37.3 mmol）、ジブチルスズジラウレート0.03 gを入れ、窒素気流下にて、25℃で48時間攪拌した。次に、ポリエチレングリコールモノアクリレート（日油株式会社、製品名：ブレンマー AE-200、水酸基当量：317 g/mol）13.6 gと塩化メチレン20 mLを入れ、引き続き窒素気流下にて、25℃で120時間攪拌した。反応終了後、蒸留水200 mLで洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して目的物（45 g）を得た。

得られた化合物は下記構造であることが確認され、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量測定を行った結果、数平均分子量は2550（ポリスチレン換算）であった。

[0141]

[化39]



(64)

[0142] 実施例 1 (10 時間半減期温度が 70℃以上、100℃以下の重合開始剤を用いた例)

容量 20 mL の褐色のガラス瓶に合成例 3 で得られたマクロマー A を 1.5 g (15 質量%)、3 Si-GMA を 3 g (30 質量%)、HEMA を 0.5 g (5 質量%)、NVP を 5 g (50 質量%)、4 G を 0.03 g (マクロマー A、3 Si-GMA、HEMA および NVP の合計量に対して 0.3 質量%)、TEGDVE を 0.03 g (マクロマー A、3 Si-GMA、HEMA および NVP の合計量に対して 0.3 質量%)、パーブチル O を 0.06 g (マクロマー A、3 Si-GMA、HEMA および NVP の合計量に対して 0.6 質量%) 入れ、室温で約 16 時間攪拌した。このモノマー混合液をポリプロピレン製のコンタクトレンズ作製用の両面キャストモールド型 (キャビティー表面の接触角は 105°) に注入し、上型と下型を組み付けた後、加圧重合炉に入れた。重合炉内を 20 分間窒素で置換した後、0.2 kgf/cm² の条件下で、下記に示す重合スケジュールにより重合した。

[0143] [ゲル化条件]

室温から 50℃まで 10 分で昇温した後、そのまま 50℃で 8 時間保持した。

[キュア条件]

ゲル化条件終了後、80℃まで 5 分で昇温し、そのまま 80℃で 2 時間保持し、80℃から 100℃まで 10 分で昇温した後、そのまま 100℃で 40 分間保持し、さらに 100℃から 120℃まで 10 分で昇温した後、そのまま 120℃で 1 時間保持することで重合を完結させた。

[0144] 重合後のレンズはモールド型から取り出し、50 vol% エタノール水溶液に 4 時間浸漬した後、蒸留水、さらにはソフトコンタクトレンズ用すすぎ液 (HOYA (株) 社製 商品名: ピュアソーク S) で置換しソフトコンタクトレンズを得た。得られたソフトコンタクトレンズを用いて、以下の評価および測定を行った。結果を表 1 に示す。得られたコンタクトレンズの接触角は 50°であり、親水性表面を有するものであった。

[0145] [モノマー混合液の性状]

重合前のモノマー混合液の一部を透明なガラス瓶に入れ、目視で以下の評価基準に従い評価した。

評価基準

G (G o o d) : モノマー混合液は溶解し均質である

B (B a d) : モノマー混合液は二相に分離し溶解しない

[0146] [外観評価]

得られたソフトコンタクトレンズを、目視で以下の評価基準に従い外観を評価した。

評価基準

G (G o o d) : レンズは透明で、形状は円形を呈している

B (B a d) : レンズは白濁しているか、あるいは透明であっても歪な形状を呈し、コンタクトレンズとしてふさわしくない

[0147] [含水率]

23℃で平衡膨潤に達したソフトコンタクトレンズの含水状態の重量 (W_w)、および真空乾燥機で70℃、4時間乾燥させた乾燥状態の重量 (W_d) を測定し、次式により含水率を算出した。

$$\text{含水率 (\%)} = (W_w - W_d) / W_w \times 100$$

[0148] [酸素透過係数]

厚さの異なるレンズを用いて、ISO 18369-4に記載のポーラログラフィー法による測定方法に従い酸素透過係数を測定した。測定にはRehder Development Company社のO₂ Permeometer Model 201Tを用いた。レンズの厚さをx軸に、測定により求められたt/Dk値をy軸にプロットし、回帰線の傾きの逆数を酸素透過係数とした。

[0149] [接触角測定 (液滴法)]

ソフトコンタクトレンズ表面の水濡れ性を接触角測定により評価した。ソフトコンタクトレンズ表面の水分を拭き取った後、保持台にレンズを貼り付

け、純水を用いた液滴法により接触角を測定した。測定には協和界面科学（株）社製の接触角計を用い、液滴の大きさはシリンジで約 1.5 mm とした。値が小さい方が水濡れ性に優れることを表す。

[0150] [表面組成分析]

含水させたソフトコンタクトレンズを再乾燥し、コンタクトレンズ表面（十数 nm 深さ）に存在する元素の種類とその量を XPS により分析した。なお測定箇所はソフトコンタクトレンズのフロントカーブ面の中心付近とし、表面の組成比は atomic % で示した。

[0151] XPS 測定条件は以下の通りである。

照射 X 線：Al-K α モノクロ ϕ 100 μ m

光電子取出角：45 度

帯電中和：10 V Ar イオン + 20 μ A 電子線 同時照射

[0152] 実施例 2

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤を V-40 に変更し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例 1 と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズの接触角は 40° であり、親水性表面を有するものであった（表 1）。

[0153] [ゲル化条件]

室温から 55℃ まで 10 分で昇温した後、そのまま 55℃ で 8 時間保持し、さらに 55℃ から 80℃ まで 5 分で昇温した後、そのまま 80℃ で 2 時間保持した。

[キュア条件]

ゲル化条件終了後、100℃ まで 10 分で昇温した後、そのまま 100℃ で 40 分間保持し、さらに 100℃ から 120℃ まで 10 分で昇温した後、そのまま 120℃ で 1 時間保持することで重合を完結させた。

[0154] 実施例 3

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をパーヘキサ HC に変更しゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例 1 と同様にレン

ズを作製した。得られたコンタクトレンズの接触角は 33° であり、親水性表面を有するものであった（表1）。

[0155] [ゲル化条件]

実施例2と同様。

[キュア条件]

実施例2と同様。

[0156] 実施例4

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をパーヘキシルIに変更し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例1と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズの接触角は 53° であり、親水性表面を有するものであった（表1）。

[0157] [ゲル化条件]

室温から 70°C まで10分で昇温した後、そのまま 70°C で8時間保持し、さらに 70°C から 80°C まで5分で昇温した後、そのまま 80°C で2時間保持した。

[キュア条件]

実施例2と同様。

[0158] 比較例1（T10が 70°C 未満の重合開始剤を用いた例）

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をV-65に変更した以外は、実施例1と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズの表面にはN-ビニル-2-ピロリドンに由来すると思われる窒素元素の割合が少なく、反対にシリコン成分に由来するケイ素元素が多く分布し、レンズ表面の接触角は 102° と水濡れ性に劣るものであった（表1）。

[0159] 比較例2（T10が 70°C 未満の重合開始剤を用いた例）

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をV-60に変更した以外は、実施例1と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズの表面にはN-ビニル-2-ピロリドンに由来すると思われる窒素元

素の割合が少なく、反対にシリコン成分に由来するケイ素元素が多く分布し、レンズ表面の接触角は 102° と水濡れ性に劣るものであった（表1）。

[0160] 比較例3（T10が 100°C を超える重合開始剤を用いた例）

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をV-30に変更し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例1と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズは脆く、モールド型から取り出すことができなかった（表1）。

[0161] [ゲル化条件]

室温から 70°C まで10分で昇温した後、そのまま 70°C で8時間保持し、引き続き 70°C から 80°C まで5分で昇温した後、そのまま 80°C で2時間保持した。さらに 80°C から 100°C まで10分で昇温した後、そのまま 100°C で40分間保持した。

[キュア条件]

ゲル化条件終了後、 100°C から 120°C まで10分で昇温した後、そのまま 120°C で1時間保持することで重合を完結させた。

[0162]

[表1]

		実施例					比較例		
		1	2	3	4		1	2	3
(a)成分	3Si-GMA	30	30	30	30		30	30	30
(b)成分	NVP	50	50	50	50		50	50	50
(e)成分	マクロブレン-A	15	15	15	15		15	15	15
(g)成分	HEMA	5	5	5	5		5	5	5
(c)成分	TEGDVE	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3
	4G	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3
(d)成分	パージゲルC	0.6							
	V-40		0.6						
	パージゲルHC			0.6					
	パージゲルI				0.6				
(h)成分	V-65						0.6		
	V-50							0.6	
	V-30								0.6
ゲル化条件		50℃、8時間	55℃、8時間 +80℃、2時間	55℃、8時間 +80℃、2時間	70℃、8時間 +80℃、2時間		50℃、8時間	50℃、8時間	70℃、8時間 +80℃、2時間 +100℃、40分
含水率 (%)	C (atomic%)	42	42	43	41		42	42	42
	N (atomic%)	66.5	69.6	69.8	67.5		62.6	63.7	63.7
	O (atomic%)	5.2	5.5	6.7	5.0		2.9	3.1	3.1
	Si (atomic%)	19.9	18.4	17.2	19.4		22.6	22.4	22.4
接触角 (°)		8.3	6.5	6.2	8.1		11.9	10.8	10.8
表1、組成の単位は質量%で表す [架橋性モノアミン (c成分) および重合開始剤 (dおよびh成分) はモノアミン (a、b、e、g成分) の合計量に対する割合で表す]		50	40	33	53		102	102	102

[0163] 表1に示すとおりT10が70℃以上、100℃以下の重合開始剤を用い、かつゲル化条件を重合開始剤のT10からT10より35℃低い温度の範囲内で少なくとも1時間維持し(P1工程)、及びキュア条件を重合開始剤のT10より高い温度で1時間以上維持した(P2工程)実施例1～4では

、コンタクトレンズ表面にはシリコン成分に由来するケイ素元素の量を低下させることができ、重合後に何ら後処理をしなくても親水性表面を有するコンタクトレンズを得ることができた。一方、同様の条件で、T 1 0が7 0℃未満の重合開始剤を用いた比較例 1 及び 2 では、シリコン成分に由来するケイ素元素がレンズ表面に多く分布し、水濡れ性に劣るものであった。さらに T 1 0が1 0 0℃を超える重合開始剤を用いた比較例 3 では、重合後のレンズは脆く、モールド型からレンズを取り出すことができなかった。

[0164] 実施例 5 (T 1 0が7 0℃以上、1 0 0℃以下の重合開始剤を用いた例)

容量 2 0 m L の褐色のガラス瓶に合成例 4 で得られたマクロマー B を 1 . 5 g (1 5 質量%)、3 S i - GMA を 2 . 5 g (2 5 質量%)、FM-0 7 1 1 を 0 . 8 g (8 質量%) HEMA を 0 . 5 g (5 質量%)、NVP を 4 . 7 g (4 7 質量%)、4 G を 0 . 0 5 g (マクロマー B、3 S i - GMA、FM-0 7 1 1、HEMA および NVP の合計量に対して 0 . 5 質量%)、BDVE を 0 . 0 3 g (マクロマー B、3 S i - GMA、FM-0 7 1 1、HEMA および NVP の合計量に対して 0 . 3 質量%)、パーブチル O を 0 . 0 6 g (マクロマー B、3 S i - GMA、FM-0 7 1 1、HEMA および NVP の合計量に対して 0 . 6 質量%) 入れ、室温で約 1 6 時間攪拌した。このモノマー混合液をポリプロピレン製のコンタクトレンズ作製の両面キャストモールド型に注入し、上型と下型を組み付けた後、加圧重合炉に入れた。重合炉内を 2 0 分間窒素で置換した後、0 . 2 k g f / c m² の条件下で、下記に示す重合スケジュールにより重合した。

[0165] [ゲル化条件]

室温から 5 0℃まで 1 0 分で昇温した後、そのまま 5 0℃で 8 時間保持した。

[キュア条件]

実施例 1 と同様。

[0166] 重合後のレンズはモールド型から取り出し、5 0 v o l %エタノール水溶液に 4 時間浸漬した後、蒸留水、さらにはソフトコンタクトレンズ用すすぎ

液（HOYA（株）社製 商品名：ピュアソークS）で置換しソフトコンタクトレンズを得た。結果を表2に示す。得られたコンタクトレンズの接触角は 48° であり、親水性表面を有するものであった。

[0167] 実施例6

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をV-40に変更し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例5と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズの接触角は 40° であり、親水性表面を有するものであった（表2）。

[0168] [ゲル化条件]

室温から 60°C まで10分で昇温した後、そのまま 60°C で8時間保持し、引き続き 60°C から 80°C まで5分で昇温した後、そのまま 80°C で2時間保持した。

[キュア条件]

実施例2と同様。

[0169] 実施例7

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をパーヘキサHCに変更し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例6と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズの接触角は 32° であり、親水性表面を有するものであった（表2）。

[0170] [ゲル化条件]

室温から 60°C まで10分で昇温した後、そのまま 60°C で8時間保持し、引き続き 60°C から 80°C まで5分で昇温した後、そのまま 80°C で2時間保持した。

[キュア条件]

実施例2と同様。

[0171] 実施例8

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をパーヘキシルIに変更し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例5と同様にレ

レンズを作製した。得られたコンタクトレンズの接触角は 44° であり、親水性表面を有するものであった（表2）。

[0172] [ゲル化条件]

室温から 65°C まで10分で昇温した後、そのまま 65°C で8時間保持し、引き続き 65°C から 80°C まで5分で昇温した後、そのまま 80°C で2時間保持した。

[キュア条件]

実施例2と同様。

[0173] 比較例4（T10が 70°C 未満の重合開始剤を用いた例）

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をV-65に変更した以外は、実施例5と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズは円形ではなく歪な形状を呈し、コンタクトレンズとしてふさわしいものではなかった（表2）。

[0174] 比較例5（T10が 70°C 未満の重合開始剤を用いた例）

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をV-60に変更した以外は、実施例5と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズは円形ではなく歪な形状を呈し、コンタクトレンズとしてふさわしいものではなかった（表2）。

[0175] 比較例6（T10が 100°C を超える重合開始剤を用いた例）

ソフトコンタクトレンズのモノマー組成のうち、重合開始剤をV-30に変更し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は、実施例5と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズは脆く、モールド型から取り出すことができなかった（表2）。

[0176] [ゲル化条件]

室温から 65°C まで10分で昇温した後、そのまま 65°C で8時間保持し、引き続き 65°C から 80°C まで5分で昇温した後、そのまま 80°C で2時間保持した。さらに 80°C から 100°C まで10分で昇温した後、そのまま 100°C で40分間保持した。

[キュア条件]

ゲル化条件終了後、100℃から120℃まで10分で昇温した後、そのまま120℃で1時間保持することで重合を完結させた。

[0177] [表2]

		実施例						比較例		
		5	6	7	8	4	5	6		
(a)成分	3Si-GMA	25	25	25	25					
	NVP	47	47	47	47					
(b)成分	マク32マ---B	15	15	15	15					
	FM-0711	8	8	8	8					
(c)成分	HEMA	5	5	5	5					
	BDVE	0.3	0.3	0.3	0.3					
(d)成分	4G	0.5	0.5	0.5	0.5					
	ハ---ブサル O	0.6								
(e)成分	V-40		0.6							
	ハ---ハ---ギサ HC			0.6						
(f)成分	ハ---ハ---ギソル I				0.6					
	V-65							0.6		
(g)成分	V-60								0.6	
	V-30									0.6
ゲル化条件		50℃、8 時間	60℃、8 時間 +80℃、2 時間	60℃、8 時間 +80℃、2 時間	65℃、8 時間 +80℃、2 時間	50℃、8 時間	50℃、8 時間	65℃、8 時間 +80℃、2 時間 +100℃、40 分		
外観評価	含 水 率 (%)	G	G	G	G	B	B	ど と ど		

い、かつゲル化条件を重合開始剤の T_{10} から T_{10} より 35°C 低い温度の範囲内で少なくとも1時間維持し（P1工程）、及びキュア条件を重合開始剤の T_{10} より高い温度で1時間以上維持した（P2工程）実施例5～8では、重合後に何ら後処理をしなくても親水性表面を有するコンタクトレンズを得ることができた。一方、同様の条件で、 T_{10} が 70°C 未満の重合開始剤を用いた比較例4及び5では、レンズが変形し、コンタクトレンズとしてふさわしいものではなかった。さらに T_{10} が 100°C を超える重合開始剤を用いた比較例6では、重合後のレンズは脆く、モールド型からレンズを取り出すことができなかった。

[0179] 実施例9～12、比較例7～8（ T_{10} が 70°C 以上、 100°C 以下の重合開始剤を用いて、シリコンモノマーの構造を種々変更したとき）

表3に示す組成でモノマー混合液を調製し、実施例1と同様にレンズを作製した。なおゲル化条件およびキュア条件は下記の通りとした。

[0180] [ゲル化条件]

室温から 60°C まで10分で昇温した後、そのまま 60°C で8時間保持し、引き続き 60°C から 80°C まで5分で昇温した後、そのまま 80°C で2時間保持した。

[キュア条件]

実施例2と同様。

[0181]

[表3]

		実施例					比較例	
		9	10	11	12	7	8	
(a)成分	3Si-GMA	40						
	4Si-GMA		40					
	4Si-4PEG			40				
	4Si-6PEG				40			
(b)成分	NVP	50	50	50	50	50	50	
(e)成分	マクロマーA	10	10	10	10	10	10	
(f)成分	TRIS					40		
	MCR-M07						40	
(c)成分	TEGDVE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	EDMA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
(d)成分	V-40	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
ゲル化条件		60℃、8時間 +80℃、2時間	60℃、8時間 +80℃、2時間	60℃、8時間 +80℃、2時間	60℃、8時間 +80℃、2時間	60℃、8時間 +80℃、2時間	...	
モノマー混合液の性状		G	G	G	G	G	B	
外観評価		G	G	G	G	B	...	
含水率 (%)		40	38	45	49	...	...	
酸素透過係数 ²⁾		70	110	74	65	...	...	
接触角 (°)		38	30	20	14	...	...	

表中、組成の単位は質量%で表す〔架橋性モノマ--- (c成分) および重合開始剤 (d成分) はモノマ--- (a、b、e、f成分) の合計量に対する割合で表す〕

1) : $\times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec}) \cdot (\text{ml O}_2/\text{ml} \times \text{mmHg})$

[0182] 表3に示すとおり、分子構造中に少なくとも1つの水酸基またはポリエチレングリコール基を有し、4個のケイ素原子を含有するシリコンモノマーを用いた場合には、透明でしかも親水性表面を有するコンタクトレンズを得ることが出来た。一方、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール

基を含まず、4個以上のケイ素原子を含有するシリコンモノマーを用いた場合には、得られたコンタクトレンズを含水させたときに白く濁り、コンタクトレンズとしてふさわしくないか、あるいは均質なモノマー混合溶液を得ることが出来なかった。

[0183] 実施例 13～20

表4に示す組成でモノマー混合液を調製した以外は、実施例1と同様にレンズを作製した。なお、ゲル化条件及びキュア条件は、全て下記の通りとした。

[0184] [ゲル化条件]

室温から55℃まで10分で昇温した後、そのまま55℃で8時間保持し、引き続き55℃から80℃まで5分で昇温した後、そのまま80℃で2時間保持した。

[キュア条件]

実施例2と同様。

[0185]

[0186] 比較例 9

表 4 に示す組成でモノマー混合液を調製した以外は、実施例 13 と同様にレンズを作製した。得られたレンズは、レンズの構成成分として N, N-ジメチルアクリルアミドを含むために、表面水濡れ性に劣るものであった。

[0187] 比較例 10

表 4 に示す組成でモノマー混合液を調製し、モノマー混合液をポリプロピレン製のコンタクトレンズ作製の両面キャストモールド型に注入し、上型と下型を組み付けた。このモールド型に、280～390 nm 領域の照射強度が $11 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の光を 20 分間照射することで重合を完結させた。得られたレンズは、表面水濡れ性に劣るものであった。

[0188] 比較例 11

実施例 20 と同一組成のモノマー混合液を調製し、このモノマー混合液をポリプロピレン製のコンタクトレンズ作製の両面キャストモールド型に注入し、上型と下型を組み付けた後、加圧重合炉に入れた。重合炉内を 30 分間窒素で置換した後、 $0.2 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の条件下で、下記に示す重合スケジュールにより重合した。

[0189] [ゲル化条件]

室温から 55°C まで 20 分で昇温した後、そのまま 55°C で 40 分間保持し、引き続き 55°C から 80°C まで 5 分で昇温した後、そのまま 80°C で 40 分間保持した。

[キュア条件]

ゲル化条件終了後、 80°C から 100°C まで 10 分で昇温した後、そのまま 100°C で 40 分間保持することで重合を完結させた。

[0190] 重合後のレンズはモールド型から取り出し、50 vol % エタノール水溶液に 4 時間浸漬した後、蒸留水、さらにはソフトコンタクトレンズ用すすぎ液 (HOYA (株) 社製 商品名: ピュアソーク S) で置換しソフトコンタクトレンズを得た。得られたコンタクトレンズは円形ではなく歪な形状を呈し、コンタクトレンズとしてふさわしいものではなかった。

[0191] 比較例 1 2

実施例 2 0 と同一組成のモノマー混合液を調製し、ゲル化条件を下記へと変更した以外は比較例 1 1 と同様にレンズを作製した。得られたコンタクトレンズは脆く、モールド型から取り出すことができなかった。

[0192] [ゲル化条件]

室温から 8 0 °C まで 2 5 分で昇温した後、そのまま 8 0 °C で 9 0 分間保持することで重合を完結させた。

[0193] 表 4 に示すとおり、T 1 0 が 7 0 °C 以上、1 0 0 °C 以下の重合開始剤を用い、かつゲル化条件を重合開始剤の T 1 0 から T 1 0 より 3 5 °C 低い温度の範囲内で少なくとも 1 時間維持し（P 1 工程）、及びキュア条件を重合開始剤の T 1 0 より高い温度で 1 時間以上維持した（P 2 工程）実施例 1 3 ~ 2 0 では、重合後に何ら後処理をしなくても親水性表面を有するシリコーンハイドロゲルコンタクトレンズを得ることが出来た。

[0194] 一方、同様の重合条件であってもモノマーの構成成分として N, N - ジメチルアクリルアミドを含む比較例 9 では、表面の水濡れ性に劣るレンズとなり、重合後の後処理無しではコンタクトレンズとしてふさわしいものではなかった。また、光重合法を採用した比較例 1 0 でも、表面の水濡れ性に劣るレンズとなり、重合後の後処理無しではコンタクトレンズとしてふさわしいものではなかった。次に、T 1 0 が 7 0 °C 以上、1 0 0 °C 以下の重合開始剤を用いた場合でも、P 2 工程に相当するキュア条件での維持時間が 1 時間未満である比較例 1 1 では、レンズが変形し、コンタクトレンズとしてふさわしいものではなかった。さらに、T 1 0 から T 1 0 より 3 5 °C 低い温度の範囲内で 1 時間以上維持しても、P 2 工程を経ない比較例 1 2 では、重合後のレンズが脆く、モールド型からレンズを取り出すことが出来なかった。

産業上の利用可能性

[0195] 本発明は、コンタクトレンズに関する分野に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 疎水性キャビティ表面を有するモールド型のキャビティにおいて、
（a）少なくとも1種の（メタ）アクリロイル基を有するシリコンモノマー、（b）少なくとも1種のビニル基を有する親水性モノマー、（c）少なくとも1種の架橋性モノマー及び（d）少なくとも1種の重合開始剤を含有するモノマー溶液を重合して、
親水性表面を有する、シリコンモノマー単位、親水性モノマー単位及び架橋性モノマー単位を含有するシリコン含有共重合体成形品を作製する方法であって、
前記重合開始剤は、10時間半減期温度（以下、T10と略記する）が70℃以上、100℃以下であり、
前記重合を、前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT10からT10より35℃低い温度の範囲内で1時間又はそれ以上維持するP1工程、及び前記モノマー溶液に含有される重合開始剤のT10より高い温度で1時間又はそれ以上維持するP2工程で行う、前記方法。
- [請求項2] 前記P1工程における維持温度が、前記T10より10℃低い温度からT10より35℃低い温度の範囲である請求項1に記載の方法。
- [請求項3] P2工程における維持温度が、前記T10より5℃高い温度からT10より50℃高い温度の範囲である請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 前記重合開始剤が、アゾ重合開始剤又は有機過酸化物重合開始剤である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 前記シリコン含有共重合体成形品の前記シリコンモノマー（a）単位の含有量が20～56質量%の範囲であり、前記親水性モノマー（b）単位の含有量が40～60質量%の範囲であり、前記架橋性モノマー（c）単位の含有量が0.02～4質量%の範囲である請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項6] 前記シリコンモノマー（a）が下記（a1）及び（a2）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマーである請求項1～5のいづ

れか1項に記載の方法。

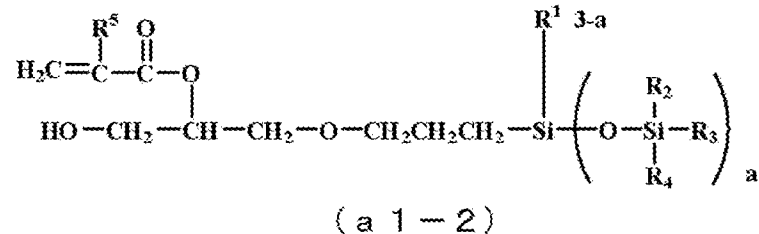
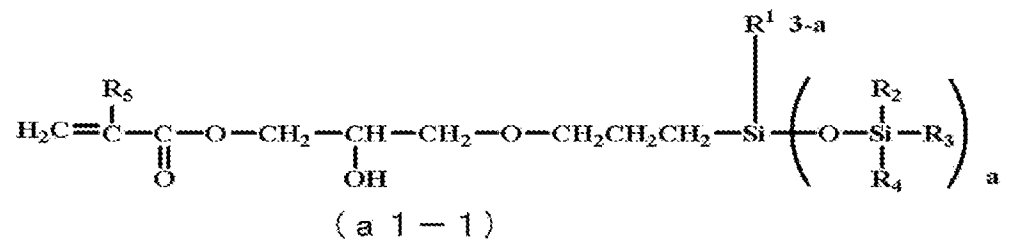
(a1) 少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマーの1種又は2種以上、

(a2) 少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有するシリコンモノマーの1種又は2種以上。

[請求項7]

前記シリコンモノマー(a1)が、下記一般式(a1-1)又は(a1-2)で示されるモノマーであり、

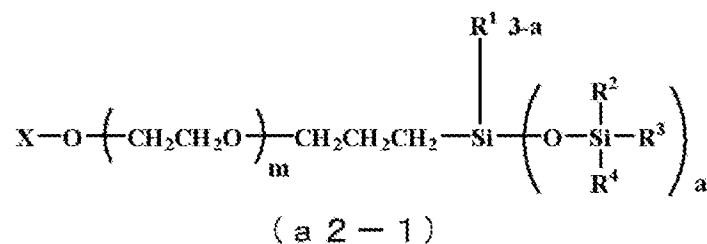
[化1]



[式中、R¹、R²、R³およびR⁴はメチル基であって、R⁵は水素原子又はメチル基であり、aは1～3の整数を表す。]、

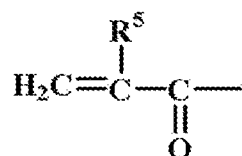
前記シリコンモノマー(a2)が、下記一般式(a2-1)で示されるモノマーである、請求項6に記載の方法。

[化2]

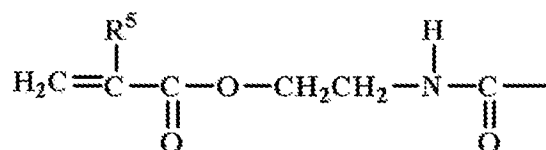


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であり、 a は1～3の整数を表し、 m は4～8である。式中の X は下記式（Y1）または（Y2）で表される置換基から選ばれた1つである（式中、 R^5 は水素原子又はメチル基である。）。

[化3]



（Y1）



（Y2）

[請求項8] 前記親水性モノマー（b）が、N-ビニル-2-ピロリドン及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択される1種又は2種である、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

[請求項9] 前記架橋性モノマー（c）が、（c1）、（c2）及び（c3）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマーである請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

（c1）1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマーの1種又は2種以上、

（c2）1分子中に2つ以上のアシル基を含有するモノマーの1種又は2種以上、

（c3）1分子中に2つ以上の（メタ）アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。

[請求項10] 前記モノマー（c1）が、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、

前記モノマー（c 2）が、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、及びペンタエリスリトールトリアリルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、

前記モノマー（c 3）が、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項9に記載の方法。

〔請求項11〕 前記モノマー溶液は、シロキサンマクロモノマー、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー、及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーから成る群から選ばれる少なくとも1種の補助モノマーをさらに含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

〔請求項12〕 前記シリコン含有共重合体成形品の親水性表面は、重合後の成形品表面に表面の水濡れ性を良化させるための後処理を施さない状態で、純水に対する接触角が 60° 以下である（但し、前記接触角はシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角である）請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

〔請求項13〕 疎水性キャビティ表面を有するモールド型がポリアルキレン製コンタクトレンズ成形用両面キャストモールドであり、前記シリコン含有共重合体成形品が、シリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体である請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

〔請求項14〕 請求項1～13のいずれか1項に記載の方法で調製されたシリコン含有共重合体成形品。

〔請求項15〕 下記（a 1）及び（a 2）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、下記（b）のモノマー単位、及び（c 1）～（c 3）から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位からなり（但

し、(g) 分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位をさらに含むことができ、(g) 分子構造中にケイ素原子を含まないモノマーは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メタクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンなどから選ばれる1種以上のモノマーである)、純水に対する接触角が 60° 以下である親水性表面を有する(但し、接触角はシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角である)シリコン含有共重合体成形品であって、前記シリコンモノマー(a1)～(a2)単位の含有量が20～56質量%の範囲であり、前記モノマー(b)単位の含有量が40～60質量%の範囲であり、前記モノマー(c1)～(c3)単位の含有量が0.02～4質量%の範囲であり、かつ前記(g)分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位の含有量が10質量%未満の範囲である、前記シリコン含有共重合体成形品。

(a1) 少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコンモノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

(a2) 少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコンモノマー単位の1種又は2種以上、

(b) ビニル基を有する親水性モノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

(c1) 1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c2) 1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 3) 1分子中に2つ以上の(メタ)アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上。

[請求項16]

下記(a 1)及び(a 2)から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、下記(b)のモノマー単位、(c 1)～(c 3)から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、及び(e)のシロキサンマクロモノマー単位を含有し、純水に対する接触角が60°以下である親水性表面を有し、かつ含水率が35%以上、60%未満である(但し、接触角及び含水率は、それぞれシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角及び含水率である)シリコン含有共重合体成形品。

(a 1) 少なくとも1つの水酸基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコンモノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

(a 2) 少なくとも1つのポリエチレングリコール基及び1個～4個のケイ素原子を1分子中に含有し、分子量が900未満であるシリコンモノマー単位の1種又は2種以上、

(b) ビニル基を有する親水性モノマーに由来する単位の1種又は2種以上、

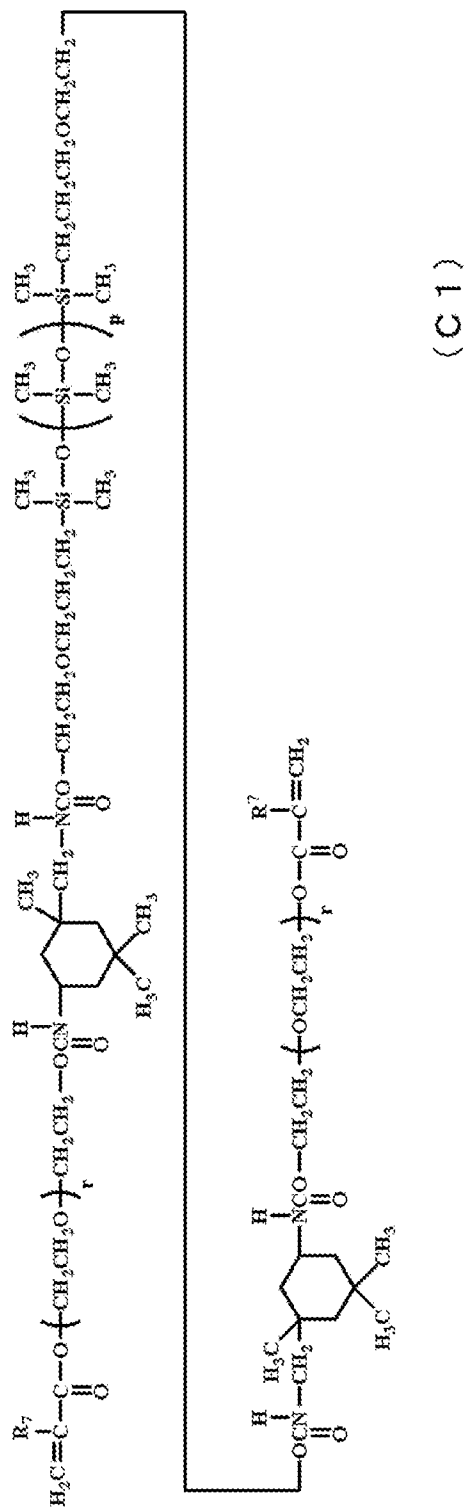
(c 1) 1分子中に2つ以上のビニル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 2) 1分子中に2つ以上のアリル基を含有するモノマー単位の1種又は2種以上、

(c 3) 1分子中に2つ以上の(メタ)アクリレート基を有するモノマーの1種又は2種以上

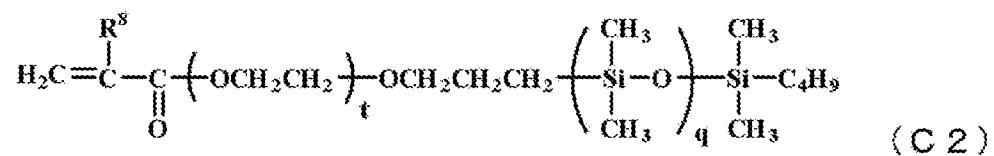
(e) 一般式(C 1)および(C 2)のマクロモノマーの1種又は2種以上

[化4]



式 (C 1) 中、 R^7 は水素原子又はメチル基であり、 r は0～10であり、 p は8～60である。

[化5]



式 (C 2) 中、R⁸は水素原子又はメチル基であり、q は 9 ～ 15 であり、t は 0 ～ 3 である。

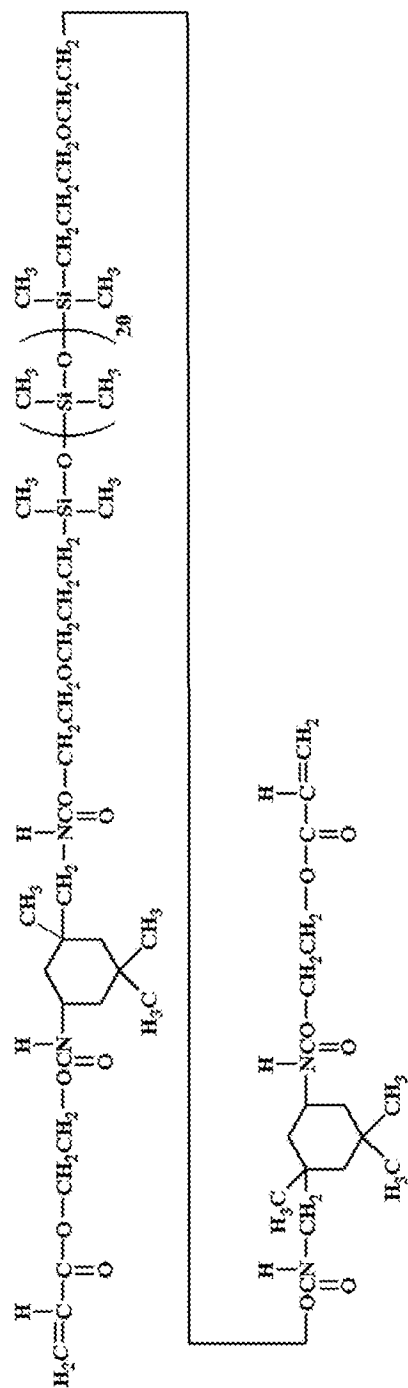
[請求項17] r は 0 ～ 8 であり、p は 8 ～ 50 であり、q は 9 ～ 13 であり、t は 0 ～ 2 である請求項 16 に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[請求項18] (e) のシロキサンマクロモノマー単位は下記 (E 5) または (E 6) である請求項 16 に記載のシリコン含有共重合体成形品。

マクロマー A

[化6]

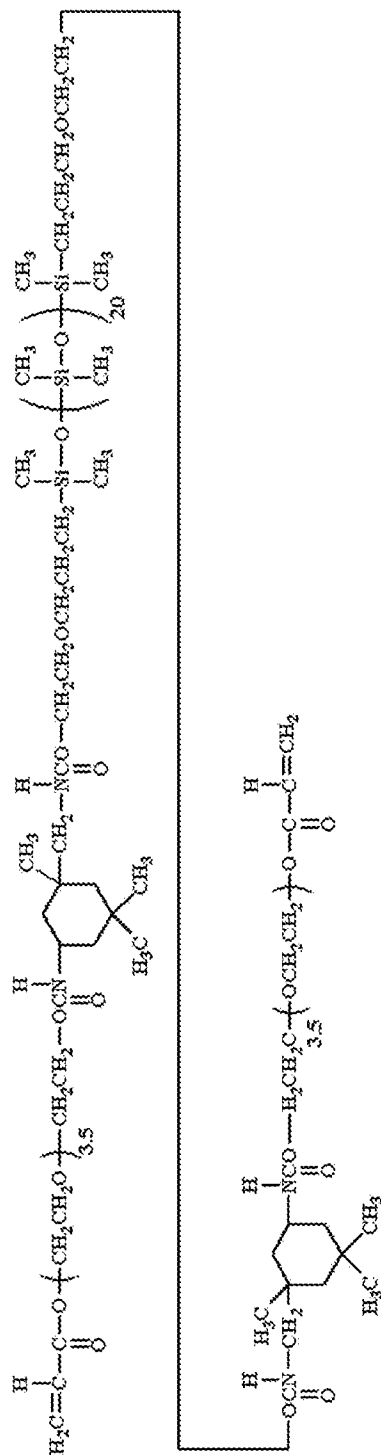
マクロマー-A



(E5)

[化7]

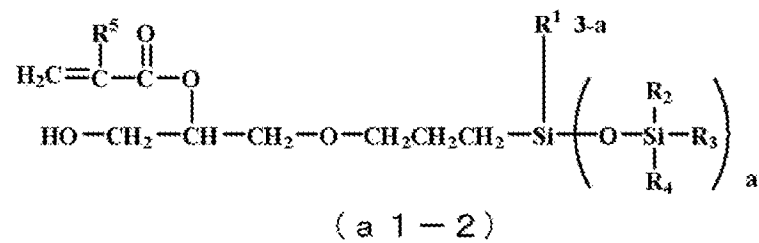
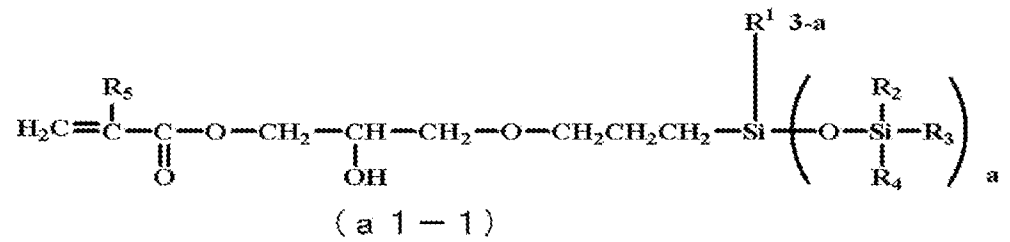
マクロマ—B



(E6)

[請求項19] 前記シリコンモノマー (a 1) が、下記一般式 (a 1-1) 又は (a 1-2) で示されるモノマーであり、

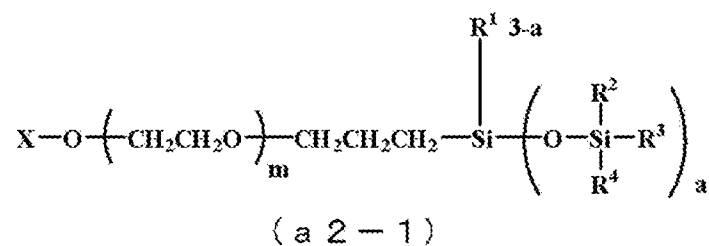
[化8]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であって、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、 a は1～3の整数を表す。]

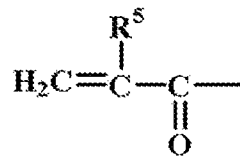
前記シリコンモノマー (a 2) が、下記一般式 (a 2-1) で示されるモノマーである、請求項15～18のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[化9]

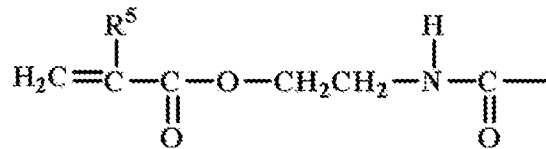


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はメチル基であり、 a は1～3の整数を表し、 m は4～8である。式中の X は下記式 (Y 1) または (Y 2) で表される置換基から選ばれた1つである (式中、 R^5 は水素原子又はメチル基である。)]

[化10]



(Y 1)



(Y 2)

[請求項20] 前記親水性モノマー (b) が、N-ビニル-2-ピロリドン及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択される1種又は2種である、請求項15～19のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[請求項21] 前記モノマー (c 1) が、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及びトリエチレングリコールジビニルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、
 前記モノマー (c 2) が、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、及びペンタエリスリトールトリアリルエーテルから選択される1種又は2種以上であり、かつ
 前記モノマー (c 3) が、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートから選ばれる1種又は2種以上のモノマーである請求項15～20のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

[請求項22] 前記シリコンモノマー (a 1) 及び (a 2) 単位の含有量が20～56質量%の範囲であり、前記モノマー (b) 単位の含有量が40～

60質量%の範囲であり、かつ前記モノマー（c1）、（c2）及び（c3）単位の含有量が0.02～4質量%の範囲である請求項16～21のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

〔請求項23〕 前記（e）のシロキサンマクロモノマー単位の含有量が25質量%以下である請求項16～22のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

〔請求項24〕 前記シリコン含有共重合体成形品は、分子構造中に水酸基またはポリエチレングリコール基を含まないシリコンモノマー単位、及び分子構造中にケイ素原子を含まないモノマー単位から成る群から選ばれる少なくとも1種の追加モノマー単位をさらに含有する請求項16～23のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品。

〔請求項25〕 純水に対する接触角が60°以下である親水性表面は、重合後のレンズ形状材料に表面の水濡れ性を良化させるための後処理を施すことなく得られたものである、（但し、前記接触角はシリコン含有共重合体成形品を含水させたシリコンハイドロゲル成形品の接触角である）請求項15～24のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体物品。

〔請求項26〕 請求項14～25のいずれか1項に記載のシリコン含有共重合体成形品であり、かつコンタクトレンズ形状を有する、シリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ用前駆体。

〔請求項27〕 請求項26に記載のシリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ前駆体を生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液にて含水状態にしたシリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ。

〔請求項28〕 前記含水状態にしたシリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは含水率が35%以上、60%未満である請求項27に記載のソフトコンタクトレンズ。

〔請求項29〕 前記含水状態にしたシリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは、交換頻度が最長1ヶ月までのソフトコンタクトレンズである請求

項 2 7 又は 2 8 に記載のソフトコンタクトレンズ。

[請求項30] 前記含水状態にしたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズは、交換頻度が 1 日または 2 週間のタイプである請求項 2 9 に記載のソフトコンタクトレンズ。

[請求項31] 請求項 2 7 ～ 3 0 のいずれか 1 項に記載のソフトコンタクトレンズ及び生理食塩水またはソフトコンタクトレンズ用保存液を密閉容器に格納した、パッケージ入りソフトコンタクトレンズ製品。