

明 細 書

発明の名称： 低含水性軟質眼用レンズおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、低含水性軟質眼用レンズおよびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 市販の軟質眼用レンズの代表例としてソフトコンタクトレンズがある。市販のソフトコンタクトレンズには25%程度～80%程度の含水率を有するハイドロゲル素材が一般的に用いられている。しかしながら、ハイドロゲル素材からなる含水性ソフトコンタクトレンズは、水を含んでいるためにコンタクトレンズから水が蒸発する現象が生じる。これにより、ある一定割合のコンタクトレンズ装用者は裸眼のときよりも強い乾燥感をおぼえ、不快と感じる。中にはコンタクトレンズドライアイといわれる症状を訴える者も存在する。またハイドロゲル素材からなる含水性ソフトコンタクトレンズは、涙液中の成分によって汚染されやすく、しかも多量の水を含んでいることから細菌繁殖のリスクもあった。

[0003] 一方、高酸素透過性の低含水性ソフトコンタクトレンズとしては、例えば分子鎖両末端がビニルメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンとメチルハイドロジェンポリシロキサンとの混合物に白金系の触媒を加え、モールドイング法で加熱硬化させる方法で得られるシリコーンラバーレンズが知られている（特許文献1）。また、複数の重合性官能基を有するポリシロキサンを主体とした酸素透過性の高いコンタクトレンズ材料も特許文献2～6等に記載されている。

[0004] 特許文献6には、2官能性有機シロキサンマクロマー単独で、または他のモノマーと共重合させて得られる重合体からなるコンタクトレンズ材料が開示されており、共重合に用いられるモノマーとしてはアクリル酸フルオロアルキルエステルまたはメタクリル酸フルオロアルキルエステル、およびアク

リル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルが開示されている。

[0005] しかしながら、従来の高酸素透過性の低含水性ソフトコンタクトレンズにも次のような問題点が見られた。まずシリコンラバーレンズについては、レンズ表面の疎水性を改善するために施した親水化処理層が剥離したり、弾力性が大きすぎるために角膜への固着が起こるなどの欠点があって、広く実用化されるまでには到らなかった。

[0006] また、複数の重合性官能基を有するポリシロキサンを主体とする材料は、酸素透過性が高く、柔軟性も持ち合わせており、コンタクトレンズに適する材料の１つと考えられる。しかしながら、重合後のレンズ表面に粘着性が残るために角膜に固着する懸念があり、またレンズの柔軟性と耐折り曲げ性などの機械物性のバランスが不十分であった。

[0007] 軟質眼用レンズの表面を改質する方法に関しては、種々知られているが、その中で二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（特許文献７～９）。中でも二つの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方法は、ＬｂＬ法などと呼ばれ、材料の各々の層が、異なる材料の他の層と非共有結合的に結合され则认为られている。しかしながら、この方法の有用性が明示されている高酸素透過性軟質眼用レンズは、シリコンハイドロゲル素材のものだけであり、低含水性軟質眼用レンズに対する有用性は知られていなかった。また従来のＬｂＬコーティングは４層～２０層程度といった多層にすることが行われており、製造工程が長くなり製造コストの増大を招くおそれがあった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献１：特開昭５４－８１３６３号公報
特許文献２：特開昭５４－２４０４７号公報
特許文献３：特開昭５６－５１７１５号公報
特許文献４：特開昭５９－２２９５２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上述の種々の課題を解決し、従来の低含水水性軟質眼用レンズにおいて問題とされていた装用時に角膜に貼り付く現象を大幅に低減ないし回避することを目的とする。また、優れた低含水水性軟質眼用レンズを簡便なプロセスで安価に製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 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。
 [0011] 本発明は、基材を含む低含水水性軟質眼用レンズであって、該基材の表面の少なくとも一部に、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層が形成された低含水水性軟質眼用レンズである。
 [0012] 上記において、基材が、下記成分Aの重合体、または下記成分Aおよび成分Bとの共重合体を主成分とすることが好ましい；
 成分A：1分子あたり複数の重合性官能基を有し、数平均分子量が6千以上のポリシロキサン化合物
 成分B：フルオロアルキル基を有する重合性モノマー。
 [0013] また本発明は、下記工程1～工程3をこの順に含む低含水水性軟質眼用レンズの製造方法である；

<工程1>

1分子あたり複数の重合性官能基を有し、数平均分子量が6千以上のポリシロキサン化合物である成分A、および、フルオロアルキル基を有する重合性モノマーである成分Bを含む混合物を重合し、レンズ形状の成型体を得る工程；

＜工程 2＞

前記工程 1 で得た成型体を塩基性ポリマー溶液に接触させた後、余剰の該塩基性ポリマー溶液を洗浄除去する工程；

＜工程 3＞

前記工程 2 で得た成型体を酸性ポリマー溶液に接触させた後、余剰の該酸性ポリマー溶液を洗浄除去する工程。

発明の効果

- [0014] 本発明の低含水性軟質眼用レンズは、従来の低含水性軟質眼用レンズにおいて問題とされていた装用時に角膜に貼り付く現象を大幅に低減ないし回避することができる。また、本発明の低含水性軟質眼用レンズは、低含水であることから細菌の繁殖リスクを低減することができる。また、本発明の好ましい態様によれば、高い酸素透過性を有し、水濡れ性に優れ、柔軟で装用感に優れ、しかも耐折り曲げ性などの機械物性に優れた低含水性軟質眼用レンズを提供することができる。さらに本発明の低含水性軟質眼用レンズは簡便なプロセスで安価に製造できるという利点もある。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1] サンプルのフィルムと人工皮革の間の動摩擦力を測定する装置の模式図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明の低含水性軟質眼用レンズにおいて、低含水性とは含水率が 10 重量%以下であることを意味する。また、軟質とは引張弾性率が 10 MPa 以下であることを意味する。
- [0017] 本発明の低含水性軟質眼用レンズは、低含水性であることから、装用者の眼の乾燥感が小さく装用感に優れるという特徴を有する。また本発明の低含水性軟質眼用レンズは、低含水性であることから、細菌の繁殖リスクが小さいという利点を有する。含水率は 5 % 以下がより好ましく 2 % 以下がさらに好ましく、1 % 以下が最も好ましい。含水率が高すぎると、眼用レンズ装用者の眼の乾燥感が大きくなったり、細菌の繁殖リスクが高まるなどするため

に好ましくない。

[0018] 本発明の低含水性軟質眼用レンズの引張弾性率は、 $0.01 \sim 5 \text{ MPa}$ が好ましく、 $0.1 \sim 3 \text{ MPa}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 2 \text{ MPa}$ がさらに好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ MPa}$ がよりいっそう好ましく、 $0.1 \sim 0.6 \text{ MPa}$ が最も好ましい。引っ張り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。引っ張り弾性率が大きすぎると、硬すぎて装用感が悪くなる傾向がある。引っ張り弾性率 2 MPa 以下になると良好な装用感が得られ、 1 MPa 以下になるとさらに良好な装用感が得られるので好ましい。引張弾性率は、湿潤状態の試料にて測定される。

[0019] 本発明の低含水性軟質眼用レンズの引張伸びは $100\% \sim 1000\%$ が好ましく、 $200\% \sim 700\%$ がより好ましい。引張伸びが小さいと、低含水性軟質眼用レンズが破れやすくなるので好ましくない。引張伸びが大きすぎる場合には、低含水性軟質眼用レンズが変形しやすくなる傾向があり好ましくない。引張伸びは、湿潤状態の試料にて測定される。

[0020] 眼用レンズは、動的接触角（前進時、浸漬速度： 0.1 mm/sec ）が 100° 以下が好ましく、 90° 以下がより好ましく、 80° 以下がさらに好ましい。装用者の角膜への貼り付きを防止する観点からは、動的接触角はより低いことが好ましく、 65° 以下が好ましく、 60° 以下がより好ましく、 55° 以下がさらに好ましく、 50° 以下が一層好ましく、 45° 以下が最も好ましい。

[0021] また、装用者の角膜への貼り付きを防止する観点からは、眼用レンズの表面の液膜保持時間が長いことが好ましい。ここで、液膜保持時間とは、ホウ酸緩衝液に浸漬した眼用レンズを液から引き上げ、空中に直径方向が垂直になるように保持した際に、眼用レンズ表面の液膜が切れずに保持される時間である。液膜保持時間は、5秒以上が好ましく、10秒以上がさらに好ましく、20秒以上が最も好ましい。

[0022] 装用者の角膜への貼り付きを防止する観点からは、眼用レンズ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が小さい方が好ましい。摩擦は、60 gf 以下が好ましく、50 gf 以下がより好ましく、40 gf 以下がさらに好ましく、30 gf 以下が最も好ましい。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、摩擦は5 gf 以上、好ましくは10 gf 以上であることが好ましい。

[0023] 眼用レンズの、防汚性は、ムチン付着、脂質（パルミチン酸メチル）付着、および人工涙液浸漬試験により、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、装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 $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下が最も好ましい。

[0024] 眼用レンズ装用者の眼への大気からの酸素供給の観点から、低含水性軟質眼用レンズは高い酸素透過性を有することが要求される。酸素透過係数 $[\times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec}) \text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})]$ は50~2000が好ましく、100~1500がより好ましく、200~1000がさらに好ましく、300~700が最も好ましい。酸素透過性を大きくしすぎると機械物性などの他の物性に悪影響が出る場合があり好ましくない。酸素透過係数は、乾燥状態の試料にて測定される。

[0025] 本発明の低含水性軟質眼用レンズは、レンズ形状の成型体（以下、基材と呼ぶ）を含み、該基材の表面の少なくとも一部に、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層が形成された低含水性軟質眼用レンズである。

[0026] 基材は、高い酸素透過性を有するため、および、表面にコーティングされるポリマーとの間に共有結合を介さずに強固な密着性を得るために、ケイ素原子を5重量%以上含むことが好ましい。ケイ素原子の含有量（重量%）は、乾燥状態の基材重量を基準（100重量%）として算出される。基材のケイ素原子含有率は5重量%~36重量%が好ましく、7重量%~30重量%がより好ましく、10重量%~30重量%がさらに好ましく、12重量%~26重量%が最も好ましい。ケイ素原子の含有率が大きすぎる場合は引張弾性率が大きくなる場合があり好ましくない。

- [0027] 基材におけるケイ素原子の含有量は以下の方法で測定することができる。
十分乾燥した基材を白金るつぽに秤取し、硫酸を加えてホットプレートおよびバーナーで加熱灰化する。灰化物を炭酸ナトリウムで融解し、水を加えて加熱溶解した後、硝酸を加え水で定容する。この溶液について、ICP発光分光分析法によりケイ素原子を測定し、基材中の含有量を求める。
- [0028] 基材は、1分子あたり複数の重合性官能基を有し、数平均分子量が6千以上のポリシロキサン化合物である成分Aの重合体、または、前記成分Aおよび重合性官能基を有する化合物であって、成分Aとは異なる化合物との共重合体を主成分とすることが好ましい。ここで、主成分とは乾燥状態の基材重量を基準（100重量%）として50重量%以上含まれる成分であることを意味する。
- [0029] 成分Aの数平均分子量は6千以上であることが好ましい。発明者らは、成分Aの数平均分子量がこの範囲にあることで、柔軟で装用感に優れ、しかも耐折り曲げ性などの機械物性に優れた低含水性軟質眼用レンズが得られることを見出した。成分Aのポリシロキサン化合物の数平均分子量は、耐折り曲げ性などの機械物性により優れた低含水性軟質眼用レンズが得られることから、8千以上が好ましい。成分Aの数平均分子量は8千～10万の範囲にあることが好ましく、9千～7万の範囲にあることがより好ましく、1万～5万の範囲にあることが一層好ましい。成分Aの数平均分子量が小さすぎる場合には耐折り曲げ性などの機械物性が低くなる傾向があり、特に6千未満では耐折り曲げ性が低くなる。成分Aの数平均分子量が大きすぎる場合には、柔軟性や透明性が低下する傾向があり好ましくない。
- [0030] 本発明の低含水性軟質眼用レンズは、光学製品であるので、透明性が高いことが好ましい。透明性の基準としては、目視した際に透明で濁りがないことが好ましい。さらに眼用レンズは、レンズ投影機で観察した場合、濁りがほとんど、または、全く観察されないことが好ましく、濁りが全く観察されないことが最も好ましい。
- [0031] 成分Aの分散度（重量平均分子量を数平均分子量で除した値）は、6以下

が好ましく、3以下がより好ましく、2以下がさらに好ましく、1.5以下が最も好ましい。成分Aの分散度が小さい場合、他の成分との相溶性が向上し、得られるレンズの透明性が向上する、得られるレンズに含まれる抽出可能な成分が減る、レンズ成型に伴う収縮率が小さくなる、などの利点が生じる。レンズ成型に伴う収縮率は、 $\text{レンズ成型比} = [\text{レンズ直径}] / [\text{モールドの空隙部の直径}]$ で評価することができる。レンズ成型比は、1に近いほど高品位のレンズを安定に製造することが容易となる。成型比は0.85～2.0の範囲が好ましく、0.9～1.5の範囲がより好ましく、0.91～1.3の範囲が最も好ましい。

[0032] 本発明において、成分Aの数平均分子量は、クロロホルムを溶媒として用いたゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。重量平均分子量および分散度（重量平均分子量を数平均分子量で除した値）も同様の方法で測定される。

[0033] なお、本明細書においては、重量平均分子量を M_w 、数平均分子量を M_n で表す場合がある。また分子量1000を1kDと表記することがある。例えば「 M_w 33kD」という表記は「重量平均分子量33000」を表す。

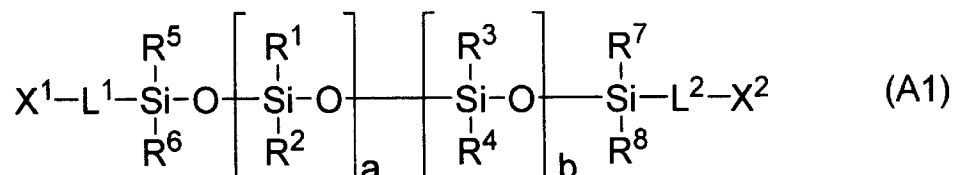
[0034] 成分Aは、複数の重合性官能基を有するポリシロキサン化合物である。成分Aの重合性官能基の数は、1分子あたり2個以上であればよいが、より柔軟（低弾性率）な眼用レンズが得られやすいという観点からは、1分子あたり2個が好ましい。特に分子鎖の両末端に重合性官能基を有する構造が好ましい。

[0035] 成分Aの重合性官能基としては、ラジカル重合可能な官能基が好ましく、炭素炭素二重結合を有するものがより好ましい。好ましい重合性官能基の例としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、 α -アルコキシメチルアクリロイル基、マレイン酸残基、フマル酸残基、イタコン酸残基、クロトン酸残基、イソクロトン酸残基、およびシトラコン酸残基などである。これらの中でも高い重合性を有することから（メタ）アクリロイル基が最も好ましい。

[0036] なお、本明細書において（メタ）アクリロイルという語はメタクリロイルおよびアクリロイルの両方を表すものであり、（メタ）アクリル、（メタ）アクリレートなどの語も同様である。

[0037] 成分Aとしては、下記式（A1）の構造を有するものが好ましい。

[0038] [化1]



[0039] 式（A1）中、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に重合性官能基を表す。 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素、炭素数1～20のアルキル基、フェニル基、および炭素数1～20のフルオロアルキル基から選ばれた置換基を表す。 L^1 および L^2 は、それぞれ独立に2価の基を表す。 a および b は、それぞれ独立に各繰返し単位の数を表す。

[0040] X^1 および X^2 としては、ラジカル重合可能な官能基が好ましく、炭素炭素二重結合を有するものが好ましい。好ましい重合性官能基の例としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、 α -アルコキシメチルアクリロイル基、マレイン酸残基、フマル酸残基、イタコン酸残基、クロトン酸残基、イソクロトン酸残基、およびシトラコン酸残基などである。これらの中でも高い重合性を有することから（メタ）アクリロイル基が最も好ましい。

[0041] $R^1 \sim R^6$ の好適な具体例は、水素；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基などの炭素数1～20のアルキル基；フェニル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、テトラフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ヘプタフルオロペンチル基、ノナフルオロヘキシル基、ヘキサフルオロブチル基、ヘプタフルオロブチル基、オクタフルオロペンチル基、ノナフルオロペンチル基、ドデカフルオロヘプチル基、トリデカフルオロヘプチル基、ドデカ

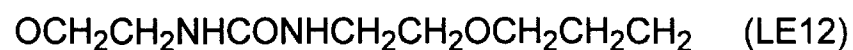
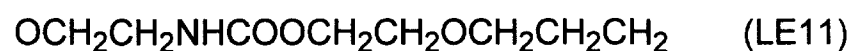
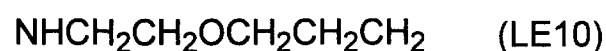
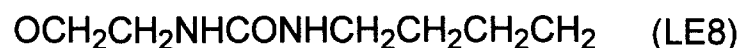
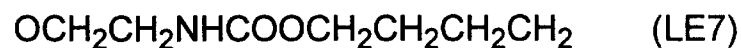
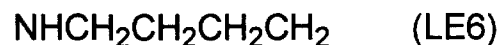
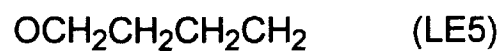
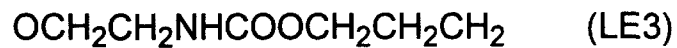
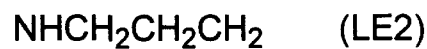
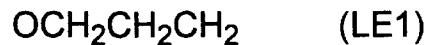
フルオロオクチル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘキサデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロデシル基、テトラフルオロデシル基、ペンタフルオロデシル基、オクタデカフルオロデシル基、およびノナデカフルオロデシル基などの炭素数 1～20 のフルオロアルキル基である。これらの中で、眼用レンズに良好な機械物性と高酸素透過性を与えるという観点からさらに好ましいのは、水素およびメチル基であり、最も好ましいのはメチル基である。

[0042] L^1 および L^2 としては、炭素数 1～20 の 2 価の基が好ましい。中でも式

(A1) の化合物が高純度で得られやすい利点を有することから、下記式 (LE1)～(LE12) で表される基が好ましく、中でも下記式 (LE1)～(LE3)、(LE9) および (LE11) で表される基がより好ましく、下記式 (LE1) および (LE3) で表される基がさらに好ましく、下記式 (LE1) で表される基が最も好ましい。なお、下記式 (LE1)～(LE12) は、左側が重合性官能基 X^1 または X^2 に結合する末端、右側がケイ素原子に結合する末端として描かれている。

[0043]

[化2]



[0044] 式(A1)中、aおよびbは、それぞれ独立に各繰返し単位の数を表す。

aおよびbはそれぞれ独立に0～1500の範囲が好ましい。aとbの合計値(a+b)は、80以上が好ましく、100以上がより好ましく、100～1400がより好ましく、120～950がより好ましく、130～700がさらに好ましい。

[0045] R¹～R⁶が全てメチル基の場合、b=0であり、aは、80～1500が好ましく、100～1400がより好ましく、120～950がより好まし

く、130～700がさらに好ましい。この場合、aの値は、成分Aのポリシロキサン化合物の分子量によって決まる。

[0046] 本発明の成分Aは1種類のみ用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 成分Aと共重合させる他の化合物としては、フルオロアルキル基を有する重合性モノマーである成分Bが好ましい。成分Bはフルオロアルキル基に起因する臨界表面張力の低下により、撥水撥油性の性質を持ち、これにより、眼用レンズ表面が涙液中のタンパク質や脂質などの成分によって汚染されることを抑える効果がある。また、成分Bは、柔軟で装用感に優れ、しかも耐折り曲げ性などの機械物性に優れた低含水性軟質眼用レンズを与える効果がある。成分Bのフルオロアルキル基の好適な具体例は、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、テトラフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ヘプタフルオロペンチル基、ノナフルオロヘキシル基、ヘキサフルオロブチル基、ヘプタフルオロブチル基、オクタフルオロペンチル基、ノナフルオロペンチル基、ドデカフルオロヘプチル基、トリデカフルオロヘプチル基、ドデカフルオロオクチル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘキサデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロデシル基、テトラフルオロプロピル基、ペンタフルオロプロピル基、テトラデカフルオロオクチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、オクタデカフルオロデシル基、およびノナデカフルオロデシル基などの炭素数1～20のフルオロアルキル基である。より好ましくは、炭素数2～8のフルオロアルキル基、例えば、トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、オクタフルオロペンチル基、およびドデカフルオロオクチル基であり、最も好ましくはトリフルオロエチル基である。

[0048] 成分Bの重合性官能基としてはラジカル重合可能な官能基が好ましく、炭素炭素二重結合を有するものがより好ましい。好ましい重合性官能基の例としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、 α -アルコキシメ

チルアクリロイル基、マレイン酸残基、フマル酸残基、イタコン酸残基、クロトン酸残基、イソクロトン酸残基、およびシトラコン酸残基などであるが、これらの中でも高い重合性を有することから（メタ）アクリロイル基が最も好ましい。

[0049] 柔軟で装用感に優れ、しかも耐折り曲げ性などの機械物性に優れた低含水性軟質眼用レンズが得られる効果が大きいことから、成分Bとして最も好ましいのは（メタ）アクリル酸フルオロアルキルエステルである。かかる（メタ）アクリル酸フルオロアルキルエステルの具体例としては、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロプロピル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、ヘプタフルオロブチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ノナフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ドデカフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、ドデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート、およびトリデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレートが挙げられる。トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ドデカフルオロオクチル（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。最も好ましくはトリフルオロエチル（メタ）アクリレートである。

[0050] 本発明のB成分は1種類のみ用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0051] 共重合体中における成分Bの好ましい含有量は、成分A 100重量部に対して、10～500重量部、より好ましくは20～400重量部、さらに好ましくは20～200重量部である。成分Bの使用量が少なすぎる場合は、得られる眼用レンズに白濁が生じたり、耐折り曲げ性などの機械物性が不十

分になったりする傾向がある。

[0052] また、基材に用いる共重合体としては、成分Aおよび成分Bに加えて、成分Aおよび成分Bとは異なる成分（以下成分C）をさらに共重合させたものを用いてもよい。

[0053] 成分Cとしては、共重合体のガラス移転点を室温あるいは0℃以下に下げるものがよい。これらは凝集エネルギーを低下させるので、共重合体にゴム弾性と柔らかさを与える効果がある。

[0054] 成分Cの重合性官能基としてはラジカル重合可能な官能基が好ましく、炭素炭素二重結合を有するものがより好ましい。好ましい重合性官能基の例としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、 α -アルコキシメチルアクリロイル基、マレイン酸残基、フマル酸残基、イタコン酸残基、クロトン酸残基、イソクロトン酸残基、およびシトラコン酸残基などであるが、これらの中でも高い重合性を有することから（メタ）アクリロイル基が最も好ましい。

[0055] 成分Cとして、柔軟性や耐折り曲げ性などの機械的特性の改善のために好適な例は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、好ましくはアルキル基の炭素数が1～20の（メタ）アクリル酸アルキルエステルであり、その具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、および*n*-ステアリル（メタ）アクリレート等を挙げることができ、より好ましくは、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、

リレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-ステアリル（メタ）アクリレートである。これらの中でアルキル基の炭素数が1～10の（メタ）アクリル酸アルキルエステルはさらに好ましい。アルキル基の炭素数が大きすぎると得られるレンズの透明性が低下する場合があります好ましくない。また、シロキサニル基を有する単官能（メタ）アクリレート類も酸素透過性向上のために好適である。ここでシロキサニル基とはSi-O-Si結合を有する基を意味する。

[0056] さらに、機械的性質、表面濡れ性、レンズの寸法安定性などを向上させるためには、所望に応じ、以下に述べるモノマーを共重合させることができる。

[0057] 機械的性質を向上させるためのモノマーとしては、例えばスチレン、*tert*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

[0058] 表面濡れ性を向上させるためのモノマーとしては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、*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、および*N*-ビニル-*N*-メチルアセトアミド等が挙げられる。中でも*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、*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、および*N*-ビニル-*N*-メチルアセトアミドなどのアミド結合含有モノマーが好ましい。

[0059] レンズの寸法安定性を向上させるためのモノマーとしては、例えばエチレ

ングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビニルメタクリレート、アクリルメタクリレートおよびこれらのメタクリレート類に対応するアクリレート類、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0060] 成分Cは、1種類のみ用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0061] 成分Cの好ましい使用量は、成分A 100重量部に対して、0.001～400重量部、より好ましくは0.01～300重量部、さらに好ましくは0.01～200重量部、最も好ましくは0.01～30重量部である。成分Cの使用量が少なすぎる場合は成分Cに期待する効果が得られにくくなる。成分Cの使用量が多すぎる場合は得られる眼用レンズに白濁が生じたり耐折り曲げ性などの機械物性が不十分になったりする傾向がある。

[0062] 本発明の低含水性軟質眼用レンズは、紫外線吸収剤、色素、着色剤、湿潤剤、スリップ剤、医薬および栄養補助成分、相溶化成分、抗菌成分、離型剤等の成分をさらに含んでもよい。上記した成分はいずれも、非反応性形態または共重合形態で含有され得る。

[0063] 紫外線吸収剤を含む場合、眼用レンズ装用者の眼を有害紫外線から保護することができる。また、着色剤を含む場合、眼用レンズが着色されて、識別が容易になり、取扱時の利便性が向上する。

[0064] 上記した成分はいずれも、非反応性形態または共重合形態で含有され得る。上記成分を共重合した場合、すなわち重合性基を有する紫外線吸収剤、重合性基を有する着色剤などを使用した場合は、該成分が基材に共重合されて固定化されるので溶出の可能性が小さくなるので好ましい。

[0065] 基材は、紫外線吸収剤および着色剤から選ばれる成分、ならびに、これら以外の2種類以上の成分C（以下、成分C_k）からなることが好ましい。そ

の場合、成分C_kとしては、炭素数1～10の（メタ）アクリル酸アルキルエステルから少なくとも1種類、前記表面濡れ性を向上させるためのモノマーから少なくとも1種類が選ばれることが好ましい。成分C_kを2種類以上使用することにより、紫外線吸収剤や着色剤との親和性が増し、透明な基材を得ることが容易になる。

[0066] 紫外線吸収剤を用いる場合、その好ましい使用量は、成分A 100重量部に対して、0.01～20重量部、より好ましくは0.05～10重量部、さらに好ましくは0.1～2重量部である。着色剤を用いる場合、その好ましい使用量は、成分A 100重量部に対して、0.00001～5重量部、より好ましくは0.0001～1重量部、さらに好ましくは0.0001～0.5重量部である。紫外線吸収剤や着色剤の含有量が少なすぎる場合は、紫外線吸収効果や着色効果が得られにくくなる。逆に、多すぎる場合はこれらの成分を基材中に溶解せしめることが難しくなる。成分C_kの好ましい使用量は、それぞれ、成分A 100重量部に対して、0.1～100重量部、より好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは2～50重量部である。成分C_kの使用量が少なすぎる場合は、紫外線吸収剤や着色剤との親和性が不足して透明な基材を得るのが難しくなる傾向がある。成分C_kの使用量が多すぎる場合も得られる眼用レンズに白濁が生じたり耐折り曲げ性などの機械物性が不十分になったりする傾向があり好ましくない。

[0067] 低含水性軟質眼用レンズの基材、すなわちレンズ形状の成型体を製造する方法としては、公知の方法を使用することができる。例えば、いったん、丸棒や板状の重合体を得て、これを切削加工等によって所望の形状に加工する方法、モールド重合法、およびスピンキャスト重合法などを使用することができる。レンズを切削加工で得る場合には、低温での冷凍切削が好適である。

[0068] 一例として、成分Aを含む原料組成物をモールド重合法により重合して眼用レンズを製造する方法について、次に説明する。まず、一定の形状を有する2枚のモールド部材間の空隙に原料組成物を充填する。モールド部材の材

料としては、樹脂、ガラス、セラミックス、金属等が挙げられる。光重合を行う場合は光学的に透明な素材が好ましいので、樹脂またはガラスが好ましく使用される。モールド部材の形状や原料組成物の性状によっては、眼用レンズに一定の厚みを与え、かつ、空隙に充填した原料組成物の液モレを防止するために、ガasketを用いてもよい。空隙に原料組成物を充填したモールドは、続いて紫外線、可視光線またはこれらの組み合わせなどの活性光線を照射されるか、もしくはオープンや液槽中などで加熱されることにより、充填した原料組成物を重合する。2通りの重合方法を併用する方法もありうる。すなわち、光重合の後に加熱重合したり、または加熱重合後に光重合することもできる。光重合の具体的態様は、例えば水銀ランプや紫外線ランプ（例えばFL15BL、東芝）の光のような紫外線を含む光を短時間（通常は1時間以下）照射する。熱重合を行う場合には、組成物を室温付近から徐々に昇温し、数時間ないし数十時間かけて60℃～200℃の温度まで高めて行く条件が、眼用レンズの光学的な均一性および品位を保持し、かつ再現性を高めるために好まれる。

[0069] 重合においては、重合をしやすくするために過酸化物やアゾ化合物に代表される熱重合開始剤または光重合開始剤を添加することが好ましい。熱重合を行う場合は、所望の反応温度において最適な分解特性を有するものが選択される。一般的には、10時間半減期温度が40～120℃のアゾ系開始剤および過酸化物系開始剤が好適である。光重合を行う場合の光開始剤としてはカルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物、および金属塩などを挙げることができる。これらの重合開始剤は単独または混合して用いられる。重合開始剤の量は、重合混合物に対し最大で5重量%までが好ましい。

[0070] 重合する際は、重合溶媒を使用することができる。溶媒としては有機系、無機系の各種溶媒が適用可能である。溶媒の例としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルア

ルコール、*t*-アミルアルコール、テトラヒドロリナロール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールおよびポリエチレングリコール等のアルコール系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよびポリエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチルおよび安息香酸メチル等のエステル系溶剤；ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタンおよびノルマルオクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；シクロヘキサンおよびエチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；並びに石油系溶剤が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。

[0071] 本発明の低含水性軟質眼用レンズは、基材表面の少なくとも一部に、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層（以下、コーティング層と呼ぶ）が形成されていることが必要である。コーティング層を有することで、レンズの表面に良好な濡れ性と易滑性が付与され、優れた装用感を与えることができる。

[0072] 発明者らは、本発明の低含水性軟質眼用レンズが、低含水性かつ軟質であるにも関わらず、また基材が中性であっても、表面に酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなるコーティング層を形成することによって、レンズ表面に十分な濡れ性、易滑性および防汚性を付与することが可能であることを見出した。これにより、本発明の低含水性軟質眼用レンズは、従来の低含水性軟質眼用レンズにおいて問題とされていた、装用時に角膜に貼り付く現象を

大幅に低減ないし回避することができる。

- [0073] コーティング層は、基材との間に共有結合を有する必要はない。簡便な工程での製造が可能となることから、コーティング層は基材との間に共有結合を有さないことが好ましい。コーティング層は、基材との間に共有結合を有さなくても、実用的な耐久性を有する。
- [0074] コーティング層は、１種以上の酸性ポリマー、および１種以上の塩基性ポリマーからなることが好ましい。２種以上の酸性ポリマーまたは２種以上の塩基性ポリマーを用いると、眼用レンズ表面に易滑性や防汚性などの性質を発現させやすいためにより好ましい。特に２種以上の酸性ポリマーと１種以上の塩基性ポリマーを使用した場合にその傾向が強まるのでさらに好ましい。
- [0075] コーティング層は、１層以上の酸性ポリマーからなる層（酸性ポリマー層）、および１層以上の塩基性ポリマーからなる層（塩基性ポリマー層）を含むことが好ましい。
- [0076] 酸性ポリマー層と塩基性ポリマー層は、好ましくはそれぞれ１～５層、より好ましくはそれぞれ１～３層、さらに好ましくはそれぞれ１～２層が基材の表面に形成される。酸性ポリマー層の数と塩基性ポリマー層の数は異なってもよい。
- [0077] 発明者らは、本発明の低含水性軟質眼用レンズにおいて、酸性ポリマー層および塩基性ポリマー層が合計２層または３層という極めて少ない層数で優れた濡れ性や易滑性を付与しうることを見出した。これは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。その意味で、本発明の低含水性軟質眼用レンズにおいて、酸性ポリマー層および塩基性ポリマー層の合計は２層または３層が好ましく、２層が最も好ましい。
- [0078] なお、発明者らは、コーティング層が、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーのいずれか一方のみを含むだけでは、濡れ性や易滑性の発現がほとんど見られないことも確認している。
- [0079] 濡れ性、易滑性、および製造工程短縮の観点から、本発明の低含水性軟質

眼用レンズは、下記の層構成 1～4 から選ばれた構成を有することが好ましい。下記の表記において、成型体とは、レンズ形状の成型体、すなわち基材のことである。また、下記の表記は、基材上に左から順に各層が積層されて構成されることを表している。

[0080] 層構成 1：成型体／塩基性ポリマー層／酸性ポリマー層

層構成 2：成型体／酸性ポリマー層／塩基性ポリマー層

層構成 3：成型体／塩基性ポリマー層／酸性ポリマー層／塩基性ポリマー層

層構成 4：成型体／酸性ポリマー層／塩基性ポリマー層／酸性ポリマー層

これらの層構成の中でも、層構成 1 と層構成 4 が特に優れた濡れ性を示すためにより好ましく、製造上の簡便さの観点から層構成 1 が最も好ましい、

塩基性ポリマーとしては、塩基性を有する複数の基をポリマー鎖に沿って有するホモポリマーまたは共重合ポリマーを好適に用いることができる。塩基性を有する基としてはアミノ基およびその塩が好適である。たとえば、このような塩基性ポリマーの好適な例は、ポリ（アリルアミン）、ポリ（ビニルアミン）、ポリ（エチレンイミン）、ポリ（ビニルベンジルトリメチルアミン）、ポリアニリン、ポリ（アミノステレン）、ポリ（N，N－ジアルキルアミノエチルメタクリレート）などのアミノ基含有（メタ）アクリレート重合体、ポリ（N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド）などのアミノ基含有（メタ）アクリルアミド重合体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、これらの共重合体（すなわち前記塩基性ポリマーを構成する塩基性モノマーどうしの共重合体、あるいは塩基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。

[0081] 塩基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塩基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最も好ましい。該共重合体を構成する塩基性モノマーとして好適なものを例示すれば、アリルアミン、ビニルアミン（前駆体として N

ービニルカルボン酸アミド)、ビニルベンジルトリメチルアミン、アミノ基含有スチレン、アミノ基含有(メタ)アクリレート、アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、およびこれらの塩である。これらの中でも重合性の高さからアミノ基含有(メタ)アクリレート、アミノ基含有(メタ)アクリルアミド、およびこれらの塩がより好ましく、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、およびこれらの塩が最も好ましい。

[0082] 塩基性ポリマーは、第四級アンモニウム構造を有するポリマーであってもよい。第四級アンモニウム構造を有するポリマー化合物は、軟質眼用レンズのコーティングに使用されると、軟質眼用レンズに抗微生物性を付与することができる。

[0083] 酸性ポリマーとしては、酸性を有する複数の基をポリマー鎖に沿って有するホモポリマーまたは共重合ポリマーを好適に用いることができる。酸性を有する基としては、カルボキシル基、スルホン酸基およびこれらの塩が好適であり、カルボキシル基およびその塩が最も好適である。たとえば、このような酸性ポリマーの好適な例は、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、これらの共重合体(すなわち前記酸性ポリマーを構成する酸性モノマーどうしの共重合体、あるいは酸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。

[0084] 酸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最も好ましい。該共重合体を構成する酸性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、およびこれらの塩である。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、およびこれらの塩がより好ましく、最も好ましいのは（メタ）アクリル酸、およびその塩である。

[0085] 塩基性ポリマーおよび酸性ポリマーのうちの少なくとも１種が、アミド結合および水酸基から選ばれた基を有するポリマーであることが好ましい。塩基性ポリマーおよび／または酸性ポリマーがアミド結合を有する場合、濡れ性のみならず易滑性のある表面を形成できるために好ましい。塩基性ポリマーおよび／または酸性ポリマーが水酸基を有する場合、濡れ性のみならず涙液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。

[0086] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーのうちの２種以上が、水酸基およびアミド結合から選ばれた基を有するポリマーであることがより好ましい。すなわち、低含水性軟質眼用レンズが、水酸基を有する酸性ポリマー、水酸基を有する塩基性ポリマー、アミド結合を有する酸性ポリマーおよびアミド結合を有する塩基性ポリマーから選ばれた２種以上を含むことが好ましい。この場合、易滑性のある表面が形成される効果、または涙液に対する防汚性に優れた表面を形成できる効果がより顕著に発現できるために好ましい。

[0087] また、コーティング層が、水酸基を有する酸性ポリマーおよび水酸基を有する塩基性ポリマーから選ばれた少なくとも１種、ならびにアミド結合を有する酸性ポリマーおよびアミド結合を有する塩基性ポリマーから選ばれた少なくとも１種を含むことがさらに好ましい。この場合、易滑性のある表面が形成される効果、および涙液に対する防汚性に優れた表面を形成できる効果の両方が発現できるために好ましい。

[0088] アミド結合を有する塩基性ポリマーの例としては、アミノ基を有するポリアミド類、部分加水分解キトサン、塩基性モノマーとアミド結合を有するモノマーの共重合体などを挙げることができる。

[0089] アミド結合を有する酸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、酸性モノマーとアミド結合を有するモノマーの共重合体などを挙げることができる。

- [0090] 水酸基を有する塩基性ポリマーの例としては、キチンなどのアミノ多糖類、塩基性モノマーと水酸基を有するモノマーの共重合体などを挙げることができる。
- [0091] 水酸基を有する酸性ポリマーの例としては、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、カルボキシメチルセルロース、カルボキシプロピルセルロースなどの酸性基を有する多糖類、酸性モノマーとアミド結合を有するモノマーの共重合体などを挙げることができる。
- [0092] アミド結合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）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-ビニルピロリドンおよびN, N-ジメ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最も好ましい。
- [0093] 水酸基を有する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、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。水酸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はより好ましい。これらの中で、涙液に対する防汚性の点で好ましいのは、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、およびグリセロール（メタ）アクリレート

であり、中でもヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが最も好ましい。

[0094] 塩基性モノマーとアミド結合を有するモノマーの共重合体として好ましい具体例は、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート／N－ビニルピロリドン共重合体、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド／N－ビニルピロリドン共重合体、およびN，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体である。最も好ましくはN，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド／N，N－ジメチルアクリルアミド共重合体である。

[0095] 酸性モノマーとアミド結合を有するモノマーの共重合体として好ましい具体例は、（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、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、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－ジメチルアクリルアミド共重合体である。最も好ましくは（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。

[0096] 塩基性モノマーと水酸基を有するモノマーの共重合体として好ましい具体例は、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート／ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート／グリセロール（メタ）アクリレート共重合体、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド／ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、およびN，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド／グリセロール（メタ）アクリレート共重合体である。最も好ましくはN，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート／ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体である。

[0097] 酸性モノマーとアミド結合を有するモノマーの共重合体として好ましい具体例は、（メタ）アクリル酸／ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリル酸／グリセロール（メタ）アクリレート共重合体、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸／ヒドロキシエチル（

メタ) アクリレート共重合体、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/グリセロール(メタ) アクリレート共重合体である。最も好ましくは(メタ) アクリル酸/ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート共重合体である。

[0098] 前記塩基性モノマーあるいは酸性モノマーと他のモノマーの共重合体を用いる場合、その共重合比率は[塩基性モノマーあるいは酸性モノマーの重量]/[他のモノマーの重量]が、1/99~99/1が好ましく、2/98~90/10がより好ましく、10/90~80/20がさらに好ましい。共重合比率がこの範囲にある場合に、易滑性や涙液に対する防汚性などの機能を発現しやすくなる。

[0099] コーティング層の種々の特性、たとえば厚さを変えるために、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーの分子量を変えることができる。具体的には、分子量を増すと、一般にコーティング層の厚さは増す。しかし、分子量が大きすぎる場合、粘度増大により取り扱い難さが増す可能性がある。そのため、本発明で使用される酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーは、2千~15万の分子量を有することが好ましい。より好ましくは、分子量5千~10万であり、さらに好ましくは、7.5万~10万である。酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーの分子量は、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重量平均分子量である。

[0100] コーティング層の塗布は、たとえばWO 99/35520、WO 01/57118または米国特許公報第2001-0045676号に記載されているような多数の方法で達成することができる。

[0101] 次に、本発明の低含水性軟質眼用レンズの製造方法について説明する。本発明の低含水性軟質眼用レンズは、レンズ形状の成型体(基材)の表面に、酸性ポリマー溶液と塩基性ポリマー溶液をそれぞれ1~5回、より好ましくはそれぞれ1~3回、さらに好ましくはそれぞれ1~2回塗布してコーティング層を形成することにより得られる。酸性ポリマー溶液の塗布工程と塩基性ポリマー溶液の塗布工程の回数は異なってもよい。

[0102] 発明者らは、本発明の低含水性軟質眼用レンズの製造方法において、酸性ポリマー溶液の塗布工程および塩基性ポリマー溶液の塗布工程が合計 2 回または 3 回という極めて少ない回数で優れた濡れ性や易滑性を付与しうることを見出した。これは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。その意味で、酸性ポリマー溶液の塗布工程および塩基性ポリマー溶液の塗布工程の合計は 2 回または 3 回が好ましく、2 回が最も好ましい。

[0103] なお、発明者らは、本発明の低含水性軟質眼用レンズにおいて、酸性ポリマー溶液の塗布工程または塩基性溶液の塗布工程のいずれか一方のみを 1 回施すだけでは、濡れ性や易滑性の発現がほとんど見られないことも同時に確認している。

[0104] 濡れ性、易滑性、および製造工程短縮の観点から、コーティング層の塗布は、下記の構成 1 ～ 4 から選ばれた構成で施されることが好ましい。下記の表記は、成型体表面に左から順に各塗布工程が施されることを表している。

[0105] 構成 1 : 塩基性ポリマー溶液の塗布／酸性ポリマー溶液の塗布

構成 2 : 酸性ポリマー溶液の塗布／塩基性ポリマー溶液の塗布

構成 3 : 塩基性ポリマー溶液の塗布／酸性ポリマー溶液の塗布／塩基性ポリマー溶液の塗布

構成 4 : 酸性ポリマー溶液の塗布／塩基性ポリマー溶液の塗布／酸性ポリマー溶液の塗布

これらの構成の中でも、構成 1 と構成 4 が、得られる低含水性軟質眼用レンズが特に優れた濡れ性を示すためにより好ましく、製造上の簡便さの観点からは構成 1 が最も好ましい。

[0106] 酸性ポリマー溶液および塩基性ポリマー溶液を塗布するにあたって、基材の表面は、未処理であっても、処理済みであってもよい。ここで基材の表面が処理済みであるとは、基材の表面を公知の手法によって表面処理または表面改質することをいう。表面処理または表面改質の好適な例としては、プラズマ処理、化学的改質、化学的官能化、およびプラズマコーティングなどで

ある。

[0107] 本発明の低含水性軟質眼用レンズの製造方法の好ましい態様の１つは、下記工程１～工程３をこの順に含むものである。

<工程１>

１分子あたり複数の重合性官能基を有するポリシロキサン化合物であって数平均分子量が６千以上のポリシロキサン化合物である成分Ａ、および、フルオロアルキル基を有する重合性モノマーである成分Ｂを含む混合物を重合し、レンズ形状の成型体を得る工程。

<工程２>

工程１で得られた成型体を塩基性ポリマー溶液に接触させた後、余剰の該塩基性ポリマー溶液を洗浄除去する工程。

<工程３>

工程２で得られた成型体を酸性ポリマー溶液に接触させた後、余剰の該酸性ポリマー溶液を洗浄除去する工程。

[0108] 上記のように、レンズ形状の成型体を酸性ポリマー溶液および塩基性ポリマー溶液に順次接触させることにより、該成型体上に酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層を形成することができる。その後、余剰のポリマーを十分に洗浄除去することが好ましい。

[0109] 該成型体を酸性ポリマー溶液または塩基性ポリマー溶液に接触させる方法としては、浸漬法（ディップ法）、刷毛塗り法、スプレーコーティング法、スピコート法、ダイコート法、スキージ法などの種々のコーティング手法を適用できる。

[0110] 溶液の接触を浸漬法で行う場合、浸漬時間は、多くの因子に応じて変化させることができる。酸性ポリマー溶液または塩基性ポリマー溶液への成型体の浸漬は、好ましくは、１～３０分間、より好ましくは２～２０分間、そして最も好ましくは１～５分間の間行う。

[0111] 酸性ポリマー溶液および塩基性ポリマー溶液の濃度は、酸性ポリマーないし塩基性ポリマーの性質、所望のコーティング層の厚さ、およびその他の多

数の因子に応じて変化させることができる。好ましい酸性ポリマーまたは塩基性ポリマーの濃度は、0.001～10重量%、より好ましくは0.005～5重量%、そして最も好ましくは0.01～3重量%である。

[0112] 酸性ポリマー溶液および塩基性ポリマー溶液pHは、好ましくは2～5、より好ましくは2.5～4.5に維持することが好ましい。

[0113] 余剰の酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーの洗浄除去は、一般に清浄な水または有機溶媒を用いて、コーティング後の成型体をすすぐことによって行われる。すすぎは該成型体を水または有機溶媒に浸漬したり、水流や有機溶媒流にさらすことで行うことが好ましい。すすぎは、1つの工程で完了させてもよいが、すすぎの工程を複数回行うほうが、効率的であることが認められた。2～5の工程ですすぎを行うのが好ましい。すすぎ溶液へのそれぞれの浸漬には、1～3分間を費やすのが好ましい。

[0114] すすぎ溶液としては純水も好ましいが、コーティング層の密着を高めるために、好ましくは2～7、より好ましくは2～5、そしてさらにより好ましくは2.5～4.5のpHに緩衝された水溶液も好適に用いられる。

[0115] 過剰のすすぎ溶液の乾燥または除去を行う工程を含んでも良い。成型体を大気雰囲気下に単に放置することによって、成型体はある程度乾燥させることができるが、緩やかな空気流を表面に送ることによって、乾燥を亢進することが好ましい。空気流の流速は、乾燥する材料の強度、および材料の機械的固定（fixturing）の関数として調節することができる。成型体を完全に乾燥してしまう必要はない。ここでは、成型体の乾燥よりはむしろ、成型体表面に密着した溶液の液滴を除去することが重要である。したがって、成型体表面上の水または溶液の膜が除去される程度にまで乾燥するだけでよく、その方が工程時間の短縮のつながるために好ましい。

[0116] 酸性ポリマーと塩基性ポリマーとは交互に塗布することが好ましい。交互に塗布することで、単層では得られない優れた濡れ性や易滑性、さらには優れた装用感を有する低含水性軟質眼用レンズを得ることができる。

[0117] コーティング層は、非対称であることができる。ここで「非対称」とは、

低含水性軟質眼用レンズの第一の面と反対側の第二の面とで異なるコーティング層を有することをいう。ここで「異なるコーティング層」とは、第一の面に形成されたコーティング層と第二の面に形成されたコーティング層とが、異なる表面特性または機能性を有することをいう。

[0118] コーティング層の厚さは、塩化ナトリウムなどの一つまたはそれ以上の塩を酸性ポリマー溶液または塩基性ポリマー溶液に加えることによって、調節することができる。好ましい塩濃度は、0.1～2.0重量%である。塩の濃度が上昇するにつれて、高分子電解質は、より球状の立体構造をとる。しかし濃度が高くなりすぎると、高分子電解質は、成型体表面に、沈着するとしても良好には沈着しない。より好ましい塩濃度は、0.7～1.3重量%である。

[0119] 本発明の低含水性軟質眼用レンズは、低含水性ソフトコンタクトレンズ、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として有用である。中でも低含水性ソフトコンタクトレンズに特に好適である。

実施例

[0120] 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。

[0121] 分析方法および評価方法

本明細書において、乾燥状態とは、試料を40℃で16時間真空乾燥した後、室温（25℃）で5時間真空乾燥した状態を意味する。該真空乾燥における真空度は2hPa以下とする。乾燥状態での物性値の測定は、上記真空乾燥の後、可及的速やかに実施される。

[0122] 本明細書において、湿潤状態とは、試料を室温（25℃）の純水中に24時間以上浸漬した状態を意味する。湿潤状態での物性値の測定は、試料を純水中から取り出した後、可及的速やかに実施される。

[0123] （1）分子量

GPC法により、以下の条件で重量平均分子量ならびに数平均分子量を測

定した。

ポンプ 東ソー DP-8020

検出器 東ソー RI-8010

カラムオーブン 島津 CTO-6A

オートサンプラー 東ソー AS-8010

カラム：東ソー TSKgel GMHHR-M（内径 7.8 mm × 30 cm、粒子径 5 μ m） × 2 本

カラム温度：35℃

移動相：クロロホルム

流速：1.0 mL/分

サンプル濃度：0.4 重量%

注入量：100 μ L

標準サンプル：ポリスチレン（分子量 1010～109万）

（2）伸び

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）5 mm、長さ 14 mm、厚さ 0.2 mm 程度の試験片を切り出し、該試験片を手で初期の 1.5 倍（伸び 50%）まで引っ張った。5 つの試験片を試験し、切断しなかった試験片の数を表記した。

[0124] （3）耐折り曲げ性

コンタクトレンズ形状の試験片を指で二つに折り曲げた後、指で強く揉むようにした。5 つの試験片を試験し下記の基準で判定した。

A：全ての試験片が破損しない。

B：破損しない試験片がある。

C：全ての試験片が破損するが、破損の程度は軽度である。

D：全ての試験片が破損し、破損の程度が C と E の中間である。

E：全ての試験片が粉々に破損する。

[0125] （4）透明性

コンタクトレンズ形状の試験片を目視観察し、下記の基準で透明性を評価

した。

A：濁りがなく透明。

B：AとCの中間程度の白濁。

C：白濁があり半透明。

D：CとEの中間程度の白濁。

E：白濁し透明性が全くない。

[0126] (5) 含水率

コンタクトレンズ形状の試験片を使用した。試験片を真空乾燥器で40℃、16時間乾燥し重量(W_d)を測定した。その後、純水に浸漬して40℃恒温槽に一晩以上おいて含水させた後、表面水分をワイピングクロス(日本製紙クレシア製”キムワイプ”(登録商標))で拭き取って重量(W_w)を測定した。次式にて含水率を求めた。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。

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

(6) 水濡れ性

コンタクトレンズ形状の試験片を、室温でビーカー中のホウ酸緩衝液(pH7.1~7.3)中に浸漬した。試験片とホウ酸緩衝液の入ったビーカーを超音波洗浄器にかけた(1分間)。試験片をホウ酸緩衝液から引き上げ、空中に直径方向が垂直になるように保持した際の表面の様子を目視観察し、下記の基準で判定した。

A：表面の液膜が20秒以上保持する

B：表面の液膜が10秒以上20秒未満で切れる

C：表面の液膜が5秒以上10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)。

[0127] (7) 動的接触角測定

動的接触角サンプルとして、フィルム状に成型したサンプルから切り出した5mm×10mm×0.1mm程度のサイズのフィルム状の試験片、また

はコンタクトレンズ状サンプルから切り出した幅5mmの短冊状試験片を使用し、ホウ酸緩衝液（pH7.1～7.3）に対する前進時の動的接触角を測定した。浸漬速度は0.1mm/sec、浸漬深さは7mmとした。

[0128] (8) 引張弾性率、破断伸度

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、厚さ0.2mmの試験片を切り出した。該試験片を用い、オリエンテック社製のテンシロンRTM-100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。

[0129] (9) 易滑性

易滑性は湿潤状態のサンプル（コンタクトレンズ形状）を人指で5回擦った時の感応評価で行った。

A：非常に優れた易滑性がある。

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。

D：易滑性がほとんど無い（CとEの中間程度）。

E：易滑性がない。

[0130] (10) ムチン付着

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。コンタクトレンズ形状のサンプルを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（ビシンコニン酸）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。

[0131] (11) 脂質付着

500mlのビーカーに攪拌子（36mm）を入れ、パルミチン酸メチル1.5gと純水500gを入れた。ウォーターバスの温度を37℃に設定し、前述のビーカーをウォーターバスの中央に置き、マグネチックスターラーで1時間攪拌した。回転速度は600rpmとした。コンタクトレンズ形状

のサンプルを1枚ずつレンズバセットに入れ、前述のビーカー内に投入し、そのまま攪拌した。1時間後、攪拌を止め、レンズバセット内のサンプルを40°Cの水道水と家庭用液体洗剤（ライオン製“マアレモン”（登録商標））でこすり洗いた。洗浄後のサンプルをホウ酸緩衝液（pH 7.1～7.3）の入ったスクリー管内に入れ、氷浴に1時間浸漬した。スクリー管を氷浴が取り出した後、にサンプルの白濁を目視観察し、下記の基準でサンプルへのパルミチン酸メチルの付着量を判定した。

A：白濁が無く透明である。

B：白濁した部分がわずかにある。

C：白濁した部分が相当程度ある。

D：大部分が白濁している。

E：全体が白濁している。

[0132] (12) 人工涙液浸漬試験

人工涙液として、オレイン酸プロピルエステルの代わりにオレイン酸を使用する以外は国際公開第2008/127299号パブレット、32頁、5～36行に記載の方法にしたがって調製した涙様液（TLF）緩衝液を使用した。培養用マルチプレート（24ウェル型、材質ポリスチレン、放射線滅菌済み）の1ウェル中に人工涙液2mLを入れ、サンプル（コンタクトレンズ形状）1枚を浸漬した。100rpm、37°Cで24時間振とうした。その後サンプルを取り出し、リン酸緩衝液（PBS）で軽く洗浄した後、人工涙液2mLを入れ替えたウェル中にサンプルを浸漬した。さらに、100rpm、37°Cで24時間振とうした後、PBSで軽く洗浄し、目視でサンプルの白濁度合いを評価することで付着物量を観察した。評価は下記基準で行った。

A：白濁が観察されない。

B：白濁した部分がわずかにある（面積で1割未満）。

C：白濁した部分が相当程度ある（面積で1割～5割）。

D：大部分（面積で5割～10割）が白濁しているが裏側が透けて見える。

E：全体が濃く白濁しており、裏側が透けて見えにくい。

[0133] (13) 透明性 (投影機)

ガラスシャーレにホウ酸緩衝液 (pH 7.1 ~ 7.3) を入れ、コンタクトレンズ形状のサンプルを入れた。万能投影機 (ニコン製 MODEL V-10A) を用いてシャーレの中のサンプルに上下から光を当てた際の透明性を目視観察し、下記の基準で評価した。

A：白濁が無く透明である。

B：白濁した部分がわずかにある。

C：白濁した部分が相当程度ある。

D：大部分が白濁している。

E：全体が白濁している。

[0134] (14) 着色度

サンプル (コンタクトレンズ形状) の着色度 (青色の濃さ) を目視観察し、下記の基準で評価した。

A：一見して着色が認められる。

B：AとCの中間程度の着色度。

C：わずかに着色が認められる。

D：CとDの中間程度の着色度。

E：着色が認められない。

[0135] (15) レンズ成型比

サンプル (コンタクトレンズ形状) の直径を、それを成型するのに使用したモールドの空隙部 (サンプル形状に対応した形状を有する) の直径で除して求めた。

[0136] (16) 摩擦

図1に示す装置を用いて、サンプルのフィルムと人工皮革の間の動摩擦力を測定した。横方向に引っ張るための釣り糸を取り付けた26mm×26mm×1.4mmのガラス板の片面に人工皮革1 (出光テクノファイン株式会社製 “サプラーレ (登録商標)”、型番PBZ13001) を貼り付けた。

人工皮革は裏面が外側になるように貼り付けた。60mm×60mm×0.25mmの湿潤状態のフイルム2を水平なゴム板3に載せ、フイルムの表面をホウ酸緩衝液（pH7.1～7.3）で十分に濡らした。その上に小さいガラス板を人工皮革がフイルム側になるように載せ、さらにその上に小さい鉄球の入ったプラスチック容器4（鉄球と容器の合計重量50g）を載せた。滑車を介して引張試験機（オリエンテック社製RTM-100）で、ガラス板に取り付けた釣り糸を水平方向に100mm/mi nの速度で引っ張り、このときに引張試験機にかかる力により、人工皮革（裏面）とフイルムの間の動摩擦力を測定した

(17) 煮沸耐久性

密閉バイアル瓶中にサンプル（コンタクトレンズ形状）を清浄な純水に浸漬した状態で入れた。121℃、30分間、オートクレーブ滅菌を行った後、室温まで冷却した。これを1サイクルとして、5サイクルを繰り返した。その後、前記(6)の水濡れ性評価を行った。

(18) 擦り洗い耐久性A

手のひらの中央に窪みを作ってそこにサンプル（コンタクトレンズ形状）を置き、そこに洗浄液（日本アルコン、“オプティフリー（登録商標）”）を加えて、もう一方の手の人差し指の腹で表裏10回ずつ擦った後、清浄な“オプティフリー（登録商標）”の入ったスクリーン管に入れ4時間以上静置した。以上の操作を1サイクルとして、15サイクル繰り返した。その後、サンプルを純水で洗浄し、ホウ酸緩衝液（pH7.1～7.3）中に浸漬した。その後、前記(6)の水濡れ性評価を行った。

(19) 擦り洗い耐久性B

“オプティフリー（登録商標）”のかわりに“レニュー（登録商標）”（ホシヨロム）を使用して、前記(18)と同様に行った。

[0137] 参考例1

成分Aとして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（DMS-R31、Gelest, Inc.、後述の式（M2）の化合物、重量平均分

子量 3.0 万、数平均分子量 1.3 万) (20 重量部)、成分 B としてトリフルオロエチルアクリレート (ビスコート 3 F、大阪有機化学工業) (80 重量部)、イルガキュア (登録商標) 1850 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、2 重量部) およびテトラヒドロリナロール (20 重量部) を混合し攪拌した。均一で透明なモノマー混合物が得られた。このモノマー混合物を試験管に入れ、タッチミキサーで攪拌しながら減圧 20 Torr (27 hPa) にして脱気を行い、その後アルゴンガスで大気圧に戻した。この操作を 3 回繰り返した。窒素雰囲気グローブボックス中で透明樹脂 (ポリ 4-メチルペンテン-1) 製のコンタクトレンズ用モールドに、前記モノマー混合物を注入し、蛍光ランプ (東芝、FL-6D、昼光色、6W、4 本) を用いて光照射 (8000 ルクス、20 分間) して重合した。重合後に、モールドごと 60 重量%イソプロピルアルコール水溶液中に浸漬して、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、大過剰量の 80 重量%イソプロピルアルコール水溶液に 60℃、2 時間浸漬した。さらに、成型体を大過剰量の 50 重量%イソプロピルアルコール水溶液に室温、30 分間浸漬し、次に大過剰量の 25 重量%イソプロピルアルコール水溶液に室温、30 分間浸漬し、次に大過剰量の純水に室温、30 分間浸漬した。最後に、成型体を密閉バイアル瓶中に清浄な純水に浸漬した状態で入れ、121℃、30 分間、オートクレーブ滅菌を行った。得られた成型体の含水率は 1%未満であった。得られた成型体の評価結果を表 1 に示した。

[0138] 参考例 2 ~ 12

成分 A と成分 B の使用量を表 1 中に記載した量に変更した以外は参考例 1 と全く同様にして成型体を得た。得られた成型体の含水率はいずれも 1%未満であった。得られた成型体の評価結果を表 1 に示した。

[0139]

[表1]

【表1】

	成分 A DMS-R31 (重量部)	成分 B ビスコート 3F (重量部)	S i 原子 含有量 (重量%)	評価結果				
				透明性	伸び (切断しな かった数)	耐折り曲げ性	引張弾性率 (k P a)	破断伸度 (%)
参考例 1	20	80	7.4	A	5	A	450	450
参考例 2	40	60	15	A	5	A	450	400
参考例 3	45	55	17	A	5	A	510	250
参考例 4	50	50	19	A	5	A	未評価	未評価
参考例 5	55	45	20	B	5	A	未評価	未評価
参考例 6	60	40	22	C	5	A	560	270
参考例 7	65	35	24	C	5	A	未評価	未評価
参考例 8	70	30	26	C	5	A	未評価	未評価
参考例 9	75	25	28	C	5	A	未評価	未評価
参考例 1 0	80	20	30	C	5	A	470	270
参考例 1 1	100	0	37	D	3	A	未評価	未評価
参考例 1 2	0	100	-	*1	*1	*1	*1	*1

*1: 重合不良でレンズ形状に成型できず

成分Aとして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（DMS-R22、Gelest, Inc.、後述の式（M2）の化合物、重量平均分子量8.3千、数平均分子量7.4千）を表2中に記載した量使用し、成分Bとしてトリフルオロエチルアクリレート（ビスコート3F、大阪有機化学工業）を表2中に記載した量使用した以外は参考例1と全く同様にして成型体を得た。得られた成型体の含水率は1%未満であった。得られた成型体の評価結果を表2に示した。

[0141]

[表2]

【表2】

	成分 A DMS-R22 (重量部)	成分 B ビスコート 3F (重量部)	S i 原子 含有量 (重量%)	評価結果				
				透明性	伸び (切断しな かった数)	耐折り曲げ性	引張弾性率 (k P a)	破断伸度 (%)
参考例 1 3	10	90	3.7	C	5	B	未評価	未評価
参考例 1 4	20	80	7.3	A	5	B	630	190
参考例 1 5	40	60	15	A	5	B	960	170
参考例 1 6	50	50	18	A	5	C	未評価	未評価
参考例 1 7	60	40	22	A	4	E	1140	90
参考例 1 8	80	20	29	A	4	E	1110	80
参考例 1 9	100	0	37	A	4	E	920	160

[0142] 参考例 20 ~ 24

成分 A として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 (X-22-164C、信越化学工業、重量平均分子量 7,200、数平均分子量 4,800) (50 重量部) を使用し、成分 B として表 3 中に記載したフオロアルキル基を有するモノマー (50 重量部) を使用した以外は参考例 1 と全く同様にして成型体を得た。得られた成型体の評価結果を表 3 に示した。

[0143]

[表3]

【表3】

	成分A X-22-164C (重量部)	成分B		S i 原子 含有量 (重量%)	評価結果		
		名称	(重量部)		透明性	伸び (切断しな かった数)	耐折り曲げ性
参考例 2 0	50	ビスコート3FM	50	18	A	2	D
参考例 2 1	50	ビスコート8F	50	18	B	0	E
参考例 2 2	50	ビスコート3F	50	18	A	1	D
参考例 2 3	50	ビスコート17F	50	-	*1	*1	*1
参考例 2 4	50	HFIP-M	50	18	A	0	D

* 1 : 重合原液が相分離し重合を断念

[0144] ビスコート 3 F M : トリフルオロエチルメタクリレート (大阪有機化学工業)

ビスコート 8 F : オクタフルオロペンチルアクリレート (大阪有機化学工業)

業)

ビスコート 3 F : トリフルオロエチルアクリレート (大阪有機化学工業)

ビスコート 1 7 F : ヘプタデカフルオロデシルアクリレート (大阪有機化学工業)

H F I P - M : ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (セントラル硝子)。

[0145] 参考例 2 5 ~ 3 7

成分 A として表 4 中に記載した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 (後述の式 (M 2) の化合物) を表 4 中に記載した量使用し、成分 B は使用せず、成分 C として表 4 中に記載したモノマー (5 0 重量部) を表 4 中に記載した量使用した以外は参考例 1 と全く同様にして成型体を得た。得られた成型体の評価結果を表 4 に示した。

[0146]

[表4]

【表 4】

	成分 A				成分 C		Si 原子 含有量 (重量%)	評価結果		
	名称	重量平均分子量	数平均分子量	重量部	名称	重量部		透明性	伸び (切断しな かった数)	耐折り曲 げ性
参考例 25	X-22-164A	3.1 千	2.3 千	50	ブチルアクリレート	50	17	A	0	E
参考例 26	X-22-164B	5.2 千	3.7 千	50	ブチルアクリレート	50	18	A	0	D
参考例 27	X-22-164C	7.2 千	4.8 千	50	ブチルアクリレート	50	18	B	1	D
参考例 28	X-22-164C	7.2 千	4.8 千	50	NN-ジメチルアクリルアミド	50	18	E	0	E
参考例 29	X-22-164A	3.1 千	2.3 千	50	2-エチルヘキシルアクリレート	50	17	D	0	D
参考例 30	X-22-164B	5.2 千	3.7 千	50	2-エチルヘキシルアクリレート	50	18	D	0	D
参考例 31	X-22-164C	7.2 千	4.8 千	50	2-エチルヘキシルアクリレート	50	18	B	1	D
参考例 32	DMS-R31	3.0 万	1.3 万	50	ブチルアクリレート	50	19	B	5	A
参考例 33	DMS-R22	8.3 千	7.4 千	50	ブチルアクリレート	50	18	B	5	A
参考例 34	DMS-R31	3.0 万	1.3 万	50	2-エチルヘキシルアクリレート	50	19	A	5	A
参考例 35	DMS-R22	8.3 千	7.4 千	50	2-エチルヘキシルアクリレート	50	18	A	5	A
参考例 36	合成品 1	11.3 万	7.5 万	50	2-エチルヘキシルアクリレート	50	19	B	5	A
参考例 37	合成品 2	15.7 万	10.3 万	50	2-エチルヘキシルアクリレート	50	19	D	4	B

合成品 1： 発明者らがラボで合成したもの

合成品 2： 発明者らがラボで合成したもの

[0147] <合成例>

実施例においてコーティングに供した共重合体の合成例を示すが、本合成例において各共重合体の分子量は以下に示す条件で測定した。

(GPC測定条件)

装置：島津製作所製 Prominence GPCシステム

ポンプ：LC-20AD

オートサンプリング：SIL-20AHT

カラムオーブン：CTO-20A

検出器：RID-10A

カラム：東ソー社製GMPWXL (内径7.8mm×30cm、粒子径13

μm)

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

サンプリング濃度：0.1重量%

注入量：100μL

標準サンプリング：Agilent社製ポリエチレノキシド標準サンプリング (0.1KD～125KD)。

[0148] 合成例1

<CPVPA：N-ビニルピロリドン／アクリル酸 (モル比2/1)>

500mL三口フラスコにN-ビニルピロリドン (66.68g、0.6

0mol)、アクリル酸 (21.62g、0.30mol)、ジメチルスル

ホキシド (353.96g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.1

408g、0.562mol)、2-メルカプトエタノール (43.8μ

L、0.63mol) を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニ

カルスタワーを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラス

コ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返し、50℃

で0.5時間攪拌し、その後70℃に昇温して、6.5時間攪拌した。重合

終了後、重合反応液を室温まで冷却し、水100mLを加えた後、アセトン400mL中に注ぎ入れて一晩静置した。翌日、アセトンをさらに200mL加え静置し、上澄み液をデカンテーションで除いた。得られた固形分をアセトン／水＝400mL／100mLで7回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n ：46kD、 M_w ：180kD ($M_w/M_n=3.9$)であった。

[0149] 合成例2

<CPVPA：N-ビニルピロリドン／アクリル酸（モル比1／2）>

500mL三口フラスコにN-ビニルピロリドン（33.34g、0.30mol）、アクリル酸（43.24g、0.60mol）、ジメチルスルホキシド（307.08g）、重合開始剤VA-061（和光純薬、0.1408g、0.562mmol）、2-メルカプトエタノール（43.8μL、0.63mmol）を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、50℃で0.5時間攪拌し、その後70℃に昇温して、6.5時間攪拌した。重合終了後、重合反応液を室温まで冷却し、水100mLを加えた後、アセトン500mL中に注ぎ入れて一晩静置した。次の日、アセトンをさらに200mL加えた後、上澄み液をデカンテーションで除いた。得られた固形分をアセトン／水＝700mL／100mLで7回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n ：65kD、 M_w ：202kD ($M_w/M_n=3.1$)であった。

[0150] 合成例3

<CPVPA：N-ビニルピロリドン／アクリル酸（モル比90／10）>

500 mL三口フラスコにN-ビニルピロリドン (NVP、90.02 g

、0.81 mmol)、アクリル酸 (6.49 g、0.09 mmol)、ジメチ

ルサルホキシド (386.8 g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0

.1408 g、0.562 mmol)、2-メルカプトエタノール (2-M

E、43.8 μL、0.63 mmol)を加え、三方コック、還流冷却管、

温度計、メカニカルスターを装着した。モノマー濃度は20重量%であっ

た。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返

した後、50°Cで0.5時間攪拌し、その後70°Cに昇温して、6.5時間

攪拌した。重合終了後、重合反応液を室温まで冷却し、水100 mLを加え

た後、アセトン500 mL中に注ぎ入れて一晩静置した。次の日、アセトン

をさらに200 mL、ヘキサンを100 mL加えた後、上澄み液をデカンテ

ーションで除いた。得られた固形分をアセトン/水=500 mL/100 m

Lで7回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60°C、一晩乾燥させた。液体窒

素を入れ、スパチュラで破砕した後、真空乾燥機で60°C、3時間乾燥させ

た。このようにして得られた共重合体の分子量は $M_n : 35\text{ kD}$ 、 $M_w : 1$

30 kD ($M_w/M_n = 3.8$)であった。

[0151] 合成例 4

<CPVPA : N-ビニルピロリドン/アクリル酸 (モル比80/20)>

N-ビニルピロリドンを0.72 mmol、アクリル酸を0.18 mmol、

それぞれ使用し、それ以外は合成例3と同様に行った。このようにして得ら

れた共重合体の分子量は $M_n : 45\text{ kD}$ 、 $M_w : 193\text{ kD}$ ($M_w/M_n =$

4.4)であった。

[0152] 合成例 5

<CPDA : N, N-ジメチルアクリルアミド/アクリル酸 (モル比2/1

>

500 mL三口フラスコにN, N-ジメチルアクリルアミド (59.50

g、0.600 mmol)、アクリル酸 (21.62 g、0.300 mmol)

、純水 (325.20 g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.14

0.8 g、0.562 mmol)、2-メルカプトエタノール (43.8 μ L、0.63 mmol) を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、50°Cで0.5時間攪拌し、その後70°Cに昇温して、6.5時間攪拌した。重合終了後、重合反応液をエバポレータで400 gまで濃縮し、2-プロパノール／n-ヘキサン=500 mL／500 mL中に注ぎ入れて静置後、上澄み液をデカンテーションで除いた。得られた固形分を2-プロパノール／n-ヘキサン=250 mL／250 mLで3回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60°C、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60°C、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 55 kD、 M_w : 192 kD ($M_w/M_n=3.5$) でZであった。

[0153] 合成例 6

<CPDA : N, N-ジメチルアクリルアミド／アクリル酸 (モル比 1／2)>

500 mL三口フラスコにN, N-ジメチルアクリルアミド (29.70 g、0.300 mol)、アクリル酸 (43.20 g、0.600 mol)、純水 (292.40 g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.1408 g、0.562 mmol)、2-メルカプトエタノール (43.8 μ L、0.63 mmol) を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、50°Cで0.5時間攪拌し、その後70°Cに昇温して、6.5時間攪拌した。重合終了後、重合反応液をエバポレータで350 gまで濃縮し、2-プロパノール／n-ヘキサン=500 mL／500 mL中に注ぎ入れて静置後、上澄み液をデカンテーションで除いた。得られた固形分を2-プロパノール／n-ヘキサン=250 mL／250 mLで3回洗浄した。固形分を真空乾燥機で6

0℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 87 kD、 M_w : 235 kD ($M_w/M_n=2.7$) であった。

[0154] 合成例 7

<CPDA : N, N-ジメチルアクリルアミド/アクリル酸 (モル比 90/10)>

500 mL三口フラスコにN, N-ジメチルアクリルアミド (DMA、80.30 g、0.810 mol)、アクリル酸 (6.49 g、0.090 mol)、純水 (347.90 g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.1408 g、0.562 mmol)、2-メルカプトエタノール (2-ME、43.8 μ L、0.63 mmol) を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、50℃で0.5時間攪拌し、その後70℃に昇温して、6.5時間攪拌した。重合終了後、重合反応液をエバポレータで470 gまで濃縮し、2-プロパノール/n-ヘキサン=500 mL/500 mL中に注ぎ入れて静置後、上澄み液をデカンテーションで除いた。得られた固形分を2-プロパノール/n-ヘキサン=250 mL/250 mLで5回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 54 kD、 M_w : 162 kD ($M_w/M_n=3.0$) であった。

[0155] 合成例 8

<CPDA : N, N-ジメチルアクリルアミド/アクリル酸 (モル比 95/5)>

三口フラスコにN, N-ジメチルアクリルアミド (DMA、0.19 mol)、アクリル酸 (AA、0.01 mol)、純水、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.093 mmol)、2-メルカプトエタノール (2-ME

E、0.07 mmol)を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、50℃で0.5時間攪拌し、その後70℃に昇温して、6.5時間攪拌した。重合終了後、重合反応液をエバポレータで350 gまで濃縮し、2-プロパノール／n-ヘキサン=200 mL／200 mL中に注ぎ入れて静置後、上澄み液をデカンテーションで除いた。得られた固形分を2-プロパノール／n-ヘキサン=100 mL／100 mLで3回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 77 kD、 M_w : 229 kDであった。

[0156] 合成例9～16

<CPDA : N, N-ジメチルアクリルアミド／アクリル酸>

N, N-ジメチルアクリルアミド (DMA)、アクリル酸 (AA)、重合開始剤VA-061、および2-メルカプトエタノール (2-ME) の使用量、ならびにモノマー濃度を表5中に記載した値とし、合成例8と同様の手順で行った。

[0157] [表5]

【表5】

	DMA (mol)	AA (mol)	VA-061 (mmol)	2-ME (mmol)	モノマー濃度 (重量%)
合成例8	0.19	0.01	0.093	0.070	20
合成例9	0.16	0.04	0.124	0.140	20
合成例10	0.10	0.10	0.124	0.140	20
合成例11	0.19	0.01	0.031	0.035	15
合成例12	0.16	0.04	0.031	0.035	15
合成例13	0.10	0.10	0.031	0.035	15
合成例14	0.19	0.01	0.015	0.017	15
合成例15	0.16	0.04	0.025	0.023	15
合成例16	0.10	0.10	0.025	0.035	15

[0158] 合成例 17

<CPDEAC : N, N-ジエチルアクリルアミド/アクリロイルモルホリン>

300 mL三口フラスコにN, N-ジエチルアクリルアミド(12.71 g、0.100 mol)、N-アクリロイルモルホリン(14.12 g、0.100 mol)、t-アミルアルコール(63.20 g)、重合開始剤VA-061(和光純薬、0.0310 g、0.124 mmol)を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は30重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、70℃で1時間攪拌し、その後75℃に昇温して、4時間攪拌した。重合終了後、室温まで冷却し、エバポレータで溶媒を留去した後、n-ヘキサン/メタノール=300 mL/80 mL、130 mL/35 mL、100 mL/20 mL、100 mL/10 mLで各1回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 49 kD、 M_w : 162 kD ($M_w/M_n=3.3$)であった。

[0159] 合成例 18

<CPACDM : アクリロイルモルホリン/N, N-ジメチルアクリルアミド>

300 mL三口フラスコにN-アクリロイルモルホリン(14.20 g、0.101 mol)、N, N-ジメチルアクリルアミド(DMA、9.92 g、0.100 mol)、t-アミルアルコール(96.63 g)、重合開始剤VA-061(和光純薬、0.0310 g、0.124 mmol)、2-メルカプトエタノール(86 μ L、1.23 mmol)を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、70℃で1時間攪拌し、その後75℃に昇温して

、4時間攪拌した。重合終了後、室温まで冷却し、エバポレータで溶媒を留去した後、 n -ヘキサン/メタノール=400mL/30mL、500mL/40mL、130mL/3mL、200mL/7mLで各1回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 4.3kD、 M_w : 17kD ($M_w/M_n=4.1$)であった。

[0160] 合成例19

<CPDEDM: N, N-ジエチルアクリルアミド/N, N-ジメチルアクリルアミド>

300mL三口フラスコにN, N-ジエチルアクリルアミド(DEAA、19.22g、0.151mol)、N, N-ジメチルアクリルアミド(DMA、14.88g、0.150mol)、TAA(104.65g)、重合開始剤VA-061(和光純薬、0.0465g、0.186mmol)を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は25重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、70℃で1.5時間攪拌し、その後75℃に昇温して、3.5時間攪拌した。重合終了後、室温まで冷却し、エバポレータで溶媒を留去した後、 n -ヘキサン/メタノール=500mL/0mL、250mL/25mL、200mL/30mL、200mL/3mLで各1回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 90kD、 M_w : 327kD ($M_w/M_n=3.7$)であった。

[0161] 合成例20

<CPHEDM: N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド/N, N-ジメチルアクリルアミド>

300mL三口フラスコにN-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド

(15.04 g、0.100 mol)、N,N-ジメチルアクリルアミド (9.96 g、0.100 mol)、t-アミルアルコール (99.80 g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.0310 g、0.124 mmol)を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、70℃で1時間攪拌し、その後75℃に昇温して、4時間攪拌した。重合終了後、室温まで冷却した後、n-ヘキサン/メタノール=200 mL/100 mL、200 mL/100 mL、100 mL/40 mL、100 mL/60 mLで各1回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 109 kD、 M_w : 660 kD ($M_w/M_n=6.1$)であった。

[0162] 合成例 21

<CPHA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸 (モル比3/1)>

300 mL三口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA、17.1 g、0.15 mol)、アクリル酸 (AA、3.6 g、0.05 mol)、ジメチルスルホキシド (48.4 g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.0310 g、0.124 mmol)を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターラを装着した。モノマー濃度は30重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、60℃で0.5時間攪拌し、その後70℃に昇温して、4.5時間攪拌した。重合終了後、重合反応液を室温まで冷却し、エタノール100 mLを加えた後、水500 mL中に注ぎ入れて一晩静置した。翌日、上澄み液を捨て、得られた固形分を水500 mLでさらに2回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60℃、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破碎した後、真空乾燥機で60℃、3時間乾燥させた。このように

して得られた共重合体の分子量は M_n : 61kD、 M_w : 267kD (M_w / M_n = 4.4)であった。

[0163] 合成例22

<CPHA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸 (モル比3 / 1) >

300mL三口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEM A、10.3g、0.09mol)、アクリル酸 (AA、2.2g、0.03mol)、ジメチルスルホキシド (49.7g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.009g、0.038mmol)、2-メルカプトエタノール (2-ME、2.6 μ L、0.038mmol) を加え、三方コック

、還流冷却管、温度計、メカニカルスターを装着した。モノマー濃度は20重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を3回繰り返した後、60°Cで0.5時間攪拌し、その後70°Cに昇温して、4.5時間攪拌した。重合終了後、重合反応液を室温まで冷却し、エタノール20mLを加えた後、水500mL中に注ぎ入れて一晩静置した。翌日、上澄み液を捨て、得られた固形分を水500mLでさらに2回洗浄した。固形分を真空乾燥機で60°C、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破砕した後、真空乾燥機で60°C、3時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は M_n : 83kD、 M_w : 188kD (M_w / M_n = 2.3)であった。

[0164] 合成例23

<CPHA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸 (モル比3 / 1) >

300mL三口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEM A、10.3g、0.09mol)、アクリル酸 (AA、2.2g、0.03mol)、ジメチルスルホキシド (49.8g)、重合開始剤VA-061 (和光純薬、0.009g、0.038mmol)、2-メルカプトエタノール (2-ME、7.8 μ L、0.111mmol) を加え、三方コック

[0165]

合成例 24

$n = 1.9$ であった。

、還流冷却管、温度計、メカニカルスターを装着した。モノマー濃度は 20 重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を 3 回繰り返した後、 60°C で 0.5 時間攪拌し、その後 70°C に昇温して、4.5 時間攪拌した。重合終了後、重合反応液を室温まで冷却し、エタノール 20 mL を加えた後、水 50 mL 中に注ぎ入れて一晩静置した。翌日、上澄み液を捨て、得られた固形分を水 50 mL でさらに 2 回洗浄した。固形分を真空乾燥機で 60°C 、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破砕した後、真空乾燥機で 60°C 、3 時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は $M_n : 50\text{ kD}$ 、 $M_w : 96\text{ kD}$ (M_w/M_n)

<CPHA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸 (モル比 1/1) >

200 mL三口フラスコに 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEM A、11.4 g、0.10 mol)、アクリル酸 (AA、7.21 g、0.10 mol)、ジメチルアルホキシド (74.5 g)、重合開始剤 V A-061 (和光純薬、0.016 g、0.062 mmol) を加え、三方コック、還流冷却管、温度計、メカニカルスターを装着した。モノマー濃度は 20 重量%であった。三口フラスコ内部を真空ポンプで脱気して、アルゴン置換を 3 回繰り返した後、 60°C で 0.5 時間攪拌し、その後 70°C に昇温して、6.5 時間攪拌した。重合終了後、重合反応液を室温まで冷却し、水 100 mL/エタノール 10 mL 中に注ぎ入れて一晩静置した。翌日、上澄み液を捨て、得られた固形分を水 70 mL でさらに 2 回洗浄した。固形分を真空乾燥機で 60°C 、一晩乾燥させた。液体窒素を入れ、スパチュラで破砕した後、真空乾燥機で 60°C 、3 時間乾燥させた。このようにして得られた共重合体の分子量は $M_n : 79\text{ kD}$ 、 $M_w : 226\text{ kD}$ ($M_w/M_n = 2.9$) であった。

[0166] 参考例 38

以下、純水とは逆浸透膜で濾過して精製した水を表す。

コーティング溶液の調製

<PEI 溶液A>

ポリエチレンイミン（P3143、シグマアルドリッチ、分子量75万）を純水に溶解して1重量%水溶液とした。

<PEI 溶液B>

ポリエチレンイミン（P-70、167-11951、和光純薬工業、分子量7万）を純水に溶解して1重量%水溶液とした。

<PAA 溶液>

ポリアクリル酸（169-18591、和光純薬工業、分子量25万）を純水に溶解して1.2重量%水溶液とした。

<PAAM 溶液A>

ポリアリルアミン（PAA-15C、日東紡、分子量1.5万）を純水に溶解して1重量%水溶液とした。

<PAAM 溶液B>

ポリアリルアミン（PAA-25、日東紡、分子量2.5万）を純水に溶解して1重量%水溶液とした。

<PAS 溶液>

ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体（PAS-H-10L、日東紡、分子量20万）を純水に溶解して1重量%水溶液とした。

<共重合体の溶液>

それぞれ、表6に示した合成例で得られた共重合体を、表6に示した溶媒に溶解して表6に示した濃度の溶液とした。

〔表6〕

【表6】

	共重合体	共重合モノマー A	共重合モノマー B	A (モル比)	B (モル比)	Mn (kD)	Mw (kD)	溶媒	溶液濃度 (重量%)
CPVPA溶液A	合成例1	NVP	AA	2	1	46	180	純水	1
CPVPA溶液B	合成例2	NVP	AA	1	2	65	202	純水	1
CPVPA溶液C	合成例3	NVP	AA	90	10	35	130	純水	1
CPVPA溶液D	合成例4	NVP	AA	80	20	45	193	純水	1
CPDA溶液A	合成例5	DMA	AA	2	1	55	192	純水	1
CPDA溶液B	合成例6	DMA	AA	1	2	87	235	純水	1
CPDA溶液C	合成例7	DMA	AA	90	10	54	162	純水	1
CPDA溶液D	合成例8	DMA	AA	95	5	77	229	純水	1
CPDA溶液E	合成例9	DMA	AA	80	20	80	227	純水	1
CPDA溶液F	合成例10	DMA	AA	50	50	84	195	純水	1
CPDA溶液G	合成例11	DMA	AA	95	5	139	423	純水	1
CPDA溶液H	合成例12	DMA	AA	80	20	114	442	純水	1
CPDA溶液I	合成例13	DMA	AA	50	50	148	472	純水	1
CPDA溶液J	合成例14	DMA	AA	95	5	190	609	純水	1
CPDA溶液K	合成例15	DMA	AA	80	20	169	537	純水	1
CPDA溶液L	合成例16	DMA	AA	50	50	124	552	純水	1
CPDEAC溶液	合成例17	DEAA	ACMO	50	50	49	162	純水	1
CPACDM溶液	合成例18	ACMO	DMA	50	50	4.3	17	純水	1
CPDEDM溶液	合成例19	DEAA	DMA	50	50	90	327	純水	1
CPHEDM溶液	合成例20	HEAA	DMA	50	50	109	660	純水	1
CPHA溶液A	合成例21	HEMA	AA	3	1	61	267	0.5重量%メタノール 水溶液	0.1
CPHA溶液B	合成例22	HEMA	AA	3	1	83	188	0.5重量%メタノール 水溶液	0.1
CPHA溶液C	合成例23	HEMA	AA	3	1	50	96	0.5重量%メタノール 水溶液	0.1
CPHA溶液D	合成例24	HEMA	AA	1	1	79	226	0.5重量%メタノール 水溶液	0.1
CPHA溶液E	合成例23	HEMA	AA	3	1	50	96	0.5重量%メタノール 水溶液	0.01
CPHA溶液F	合成例23	HEMA	AA	3	1	50	96	5重量%メタノール水 溶液	1

[0168] N V P : N-ビニルピロリドン

DMA : N, N-ジメチルアクリルアミド

DEAA : N, N-ジエチルアクリルアミド

ACMO : アクリロイルモルホリン

HEAA : N- (2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

AA : アクリル酸

<その他の溶液>

それぞれ、表 7 に示した物質を純水に溶解し、表 7 に示した濃度の水溶液とした。

[0169]

【表7】

	物質名	Mw (kD)	溶液濃度 (重量%)
PEI溶液A	ポリエチレンジイミン	750	1
PEI溶液B	ポリエチレンジイミン	70	1
PA溶液	ポリアクリル酸	250	1.2
PAA溶液A	ポリアリルアミン	15	1
PAA溶液B	ポリアリルアミン	25	1
PAS溶液	ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体	200	1
PVP溶液	ポリビニルピロリドン (K90)	300	1
PDMA溶液	ポリ (N, N-ジメチルアクリルアミド)	400	1
VA64溶液	ビニルピロリドン/酢酸ビニル (60/40) 共重合体	190	1
PACMO溶液	ポリアクリロリルモルホリン	243	1
PDEAA溶液	ポリ (N, N-ジエチルアクリルアミド)	47	1
PMMA溶液	ポリ (N-メトキシメチルアクリルアミド)	17	1
PHMA溶液	ポリ (N-ヒドロキシメチルアクリルアミド)	148	1
PNVF溶液	ポリ (N-ビニルホルムアミド)	183	1
PHEAA溶液	ポリ [N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド]	88	1
AcOH溶液	酢酸	—	1
DEA溶液	ジエチルアミン	—	1
AP溶液A	ヒアルロン酸Na	1190	0.1
AP溶液B	キミカルギンI-3	349	0.1
AP溶液C	アルギン酸エステルHV	328	0.1
AP溶液D	NS-300 (カルメロース)	12000	0.1
AP溶液E	サンロース (APP-84)	543	0.1
AP溶液F	コンドロイチン硫酸Na	25	0.1
AP溶液G	グリロイド6C	500	0.1
AP溶液H	ラポールガムCG-SFT	5340	0.1
AP溶液I	APP-84	543	1

【0170】 ヒアルロン酸Na：ヒアルロン酸ナトリウム (CHA) (チッソ株式会社)

キミカルギンI-3：アルギン酸ナトリウム (株式会社キミカ)

キミロイドHV：アルギン酸プロピレングリコールエステル (株式会社キ

ミカ)

NS-300 (カルメロース) : カルボキシメチルセルロース (五徳薬品株式会社)

サンローズ (APP-84) : カルボキシメチルセルロース
(日本製紙ケミカル株式会社)

コンドロイチン硫酸Na : コンドロイチン硫酸ナトリウム (生化学工業株式会社)

グリロイド6C : タマリンドガム (大日本住友製薬株式会社)

ラポールガムCG-SFT : キサンタンガム (大日本住友製薬株式会社)

。

[0171] 実施例 1 ~ 3

表 8 中に示した各参考例で得られた成型体を PEI 溶液 A に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。次に該成型体を PAA 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。得られた低含水性ソフトコンタクトレンズの濡れ性および動的接触角を評価した。結果を表 8 に示した。表中の—はその溶液によるコーティング操作が行われていないことを意味する。

[0172] 実施例 4 ~ 6

表 8 中に示した各参考例で得られた成型体を PAA 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。次に PEI 溶液 A に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。次に該成型体を PAA 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。得られた低含水性ソフトコンタクトレンズの濡れ性および動的接触角を評価した。結果を表 8 に示した。

[0173] 実施例 7 ~ 14

表 8 中に示した各参考例で得られた成型体を、表 8 中に示した第 1 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。次に表 8 中に示した第 2 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸

漬した。次に該成型体を表 8 中に示した第 3 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。得られた低含水性ソフトコンタクトレンズの濡れ性および動的接触角を評価した。結果を表 8 に示した。

[0174] 比較例 1 ～ 3

表 8 中に示した各参考例で得られた成型体の濡れ性および動的接触角を評価した。結果を表 8 に示した。表中の－はその溶液によるコーティング操作が行われていないことを意味する。

[0175] 比較例 4 ～ 6

表 8 中に示した各参考例で得られた成型体を P E I 溶液 A に 30 分間浸漬した後、該成型体を 3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。得られた低含水性ソフトコンタクトレンズの濡れ性および動的接触角を評価した。結果を表 8 に示した。表中の－はその溶液によるコーティング操作が行われていないことを意味する。

[0176] 比較例 7 ～ 9

表 8 中に示した各参考例で得られた成型体を P A A 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。得られた低含水性ソフトコンタクトレンズの濡れ性および動的接触角を評価した。結果を表 8 に示した。表中の－はその溶液によるコーティング操作が行われていないことを意味する。

[0177]

[表8]

	コーティングに 供した成型体	第1溶液	第2溶液	第3溶液	濡れ性	動的接触角 (前進)
実施例1	参考例4	PEI溶液A	PAA溶液	—	A	未評価
実施例2	参考例16	PEI溶液A	PAA溶液	—	A	未評価
実施例3	参考例22	PEI溶液A	PAA溶液	—	A	未評価
実施例4	参考例4	PAA溶液	PEI溶液A	PAA溶液	A	65
実施例5	参考例16	PAA溶液	PEI溶液A	PAA溶液	A	59
実施例6	参考例22	PAA溶液	PEI溶液A	PAA溶液	A	54
実施例7	参考例4	PAA溶液	PAS溶液	PAA溶液	A	未評価
実施例8	参考例4	PAA溶液	PAAM溶液A	PAA溶液	A	未評価
実施例9	参考例4	PAA溶液	PAAM溶液B	PAA溶液	A	未評価
実施例10	参考例4	PAA溶液	PEI溶液B	PAA溶液	A	未評価
実施例11	参考例22	PAA溶液	PAS溶液	PAA溶液	A	未評価
実施例12	参考例22	PAA溶液	PAAM溶液A	PAA溶液	A	未評価
実施例13	参考例22	PAA溶液	PAAM溶液B	PAA溶液	A	未評価
実施例14	参考例22	PAA溶液	PEI溶液B	PAA溶液	A	未評価
比較例1	参考例4	—	—	—	E	115
比較例2	参考例16	—	—	—	E	118
比較例3	参考例22	—	—	—	E	113
比較例4	参考例4	PEI溶液A	—	—	E	未評価
比較例5	参考例16	PEI溶液A	—	—	E	未評価
比較例6	参考例22	PEI溶液A	—	—	E	未評価
比較例7	参考例4	PAA溶液	—	—	E	未評価
比較例8	参考例16	PAA溶液	—	—	E	未評価
比較例9	参考例22	PAA溶液	—	—	E	未評価

【表8】

[0178] 参考例39～42

成分Aとして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
 (DMS-R31、Gelest, Inc.、後述の式(M2)の化合物、数平均分子
 量1.3万)(50重量部)、を使用し、成分Bとして表9中に記載したフ
 ルオロアルキル基を有するモノマー(50重量部)を使用した以外は参考例

1と全く同様にして低含水性ソフトコンタクトレンズを得た。得られた低含水性ソフトコンタクトレンズの評価結果を表9に示した。

[0179] [表9]

【表9】

	成分A DMS-R31 (重量部)	成分B		Si原子 含有量 (重量%)	評価結果		
		名称	(重量部)		透明性	伸び (切断しなかった数)	耐折り曲げ性
参考例39	50	ビスコト3FM	50	19	A	4	B
参考例40	50	ビスコト8F	50	19	B	3	B
参考例41	50	ビスコト17F	50	19	*1	*1	*1
参考例42	50	HFIP-M	50	19	A	4	A

*1： 重合原液が相分離し重合を断念

[0180] ビスコート 3 F M : トリフルオロエチルメタクリレート (大阪有機化学工業)

ビスコート 8 F : オクタフルオロペンチルアクリレート (大阪有機化学工業)

ビスコート 17 F : ヘプタデカフルオロデシルアクリレート (大阪有機化学工業)

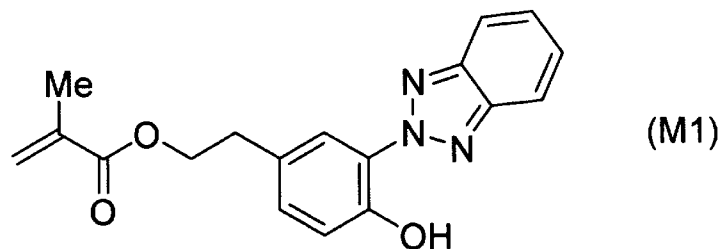
H F I P - M : ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (セントラル硝子)。

[0181] 参考例 43

成分 A として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 (DMS-R31、Gelest, Inc.、重量平均分子量 3.0 万、後述の式 (M2) の化合物、数平均分子量 1.3 万) (50 重量部)、成分 B としてトリフルオロエチルアクリレート (ビスコート 3 F、大阪有機化学工業) (46 重量部)、成分 C としてメチルメタクリレート (3 重量部)、成分 C として重合性基を有する紫外線吸収剤 (R U V A-93、式 (M1) で表される化合物、大塚化学) (1 重量部)、重合開始剤 “イルガキュア (登録商標)” 1850 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、2 重量部) および t-アミルアルコール (10 重量部) を混合し攪拌した。均一で透明なモノマー混合物が得られた。このモノマー混合物を試験管に入れ、タッチミキサーで攪拌しながら減圧 20 Torr (2.7 hPa) にして脱気を行い、その後アルゴンガスで大気圧に戻した。この操作を 3 回繰り返した。窒素雰囲気グローブボックス中で透明樹脂 (ポリ 4-メチルペンテン-1) 製のコンタクトレンズ用モールドにモノマー混合物を注入し、蛍光ランプ (東芝、FL-6D、昼光色、6W、4 本) を用いて光照射 (8000ルクス、20 分間) して重合した。重合後に、モールドごと 60 重量%イソプロピルアルコール水溶液中に浸漬して、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、大過剰量の 80 重量%イソプロピルアルコール水溶液に 60℃、2 時間浸漬した。さらに、成型体を、大過剰量の 50 重量%イソプ

ロピルアルコール水溶液に室温、30分間浸漬し、次に大過剰量の25重量%イソプロピルアルコール水溶液に室温、30分間浸漬し、次に大過剰量の純水に室温、30分間浸漬した。最後に、成型体を密閉バイアル瓶中に清浄な純水に浸漬した状態に入れ、121℃、30分間、オートクレーブ滅菌を行った。得られた成型体の含水率は1%未満であった。また、モールドとして2枚のガラス板とガスケットを使用して同様の操作を行い、60mm×60mm×0.25mmのフィルム状サンプルを得た。

[0182] [化3]



[0183] 参考例44～47、および70～75

表10に示した成分を用い、参考例43と同様に行って、コンタクトレンズ形状の成型体、および60mm×60mm×0.25mmのフィルム状サンプルを得た。なお、表中の－はその成分を用いていないことを意味する。

[0184]

[表10]

[表10]

	成分A		成分B		成分C		成分C		成分C		成分C		重台開始剤		溶媒		Si原子含有量(重量%)
	名称	重量部	名称	重量部	名称	重量部	名称	重量部	名称	重量部	紫外線吸収剤 RUA-93 (重量部)	着色剤 Uniblue A (重量部)	名称	重量部	名称	重量部	
参考例 4 3	DMS-R31	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア1850	1	TAA	10	19
参考例 4 4	FM-7726	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア1850	1	TAA	10	19
参考例 4 5	FM-7726L	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア1850	1	TAA	10	19
参考例 4 6	X-22-164C	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア1850	1	TAA	10	18
参考例 4 7	DMS-R22	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア1850	1	TAA	10	18
参考例 4 8	FM-7726	49	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAA	1	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 4 9	FM-7726	47	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAA	3	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 5 0	FM-7726	45	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAA	5	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	17
参考例 5 1	FM-7726	42	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAA	8	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	16
参考例 5 2	FM-7726	49	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	1	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 5 3	FM-7726	47	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	3	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 5 4	FM-7726	42	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	8	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	16
参考例 5 5	FM-7726	49	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	1	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 5 6	FM-7726	47	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	3	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 5 7	FM-7726	42	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	8	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	16
参考例 5 8	FM-7726	49	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	1	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 5 9	FM-7726	47	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	3	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 6 0	FM-7726	42	ビスコ+3F	45	EHMA	5	DMAEA	8	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	16
参考例 6 1	FM-7726	49	ビスコ+3F	45	EHMA	5	AA	1	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 6 2	FM-7726	47	ビスコ+3F	45	EHMA	5	AA	3	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 6 3	FM-7726	42	ビスコ+3F	45	EHMA	5	AA	8	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	16
参考例 6 4	FM-7726	49	ビスコ+3F	45	EHMA	5	MAA	1	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 6 5	FM-7726	47	ビスコ+3F	45	EHMA	5	MAA	3	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	18
参考例 6 6	FM-7726	42	ビスコ+3F	45	EHMA	5	MAA	8	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	16
参考例 6 7	DMS-R31	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	19
参考例 6 8	FM-7726	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	19
参考例 6 9	FM-7726L	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	0.1	イルガキュア7819	0.5	TAA	10	19
参考例 7 0	FM-7726	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア7819	2	TAA	10	19
参考例 7 1	DMS-R31	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア7819	2	TAA	10	19
参考例 7 2	DMS-R31	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア1850	1	TAA	20	19
参考例 7 3	DMS-R31	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア7819	0.25	TAA	20	19
参考例 7 4	FM-7726	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア7819	0.25	TAA	20	19
参考例 7 5	FM-7726L	50	ビスコ+3F	46	MMA	3	—	—	—	—	1	—	イルガキュア7819	0.25	TAA	20	19

[0185] DMS-R31 : 式(M2)の化合物 Mw 30kD, Mn 13kD、Gelest, Inc.

FM-7726 : 式(M2)の化合物 Mw 29kD, Mn 26kD、チッソ

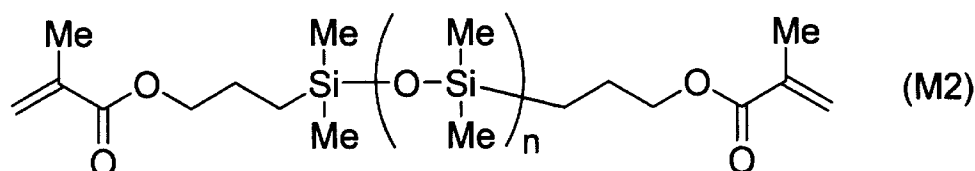
FM-7726L : 式(M2)の化合物 Mw 31kD, Mn 20kD、チッソ

X-22-164C: 式(M2)の化合物 Mw 7.2kD, Mn 4.8kD、信越化学

DMS-R22: 式(M2)の化合物 Mw 8.3kD, Mn 7.4kD、Gelest, Inc.

式(M2)において、nは繰返し単位の数を表し、化合物の分子量によって決まる。

[0186] [化4]



[0187] ビスコート3F: トリフルオロエチルアクリレート

MMA: メチルメタクリレート

EHMA: 2-エチルヘキシルアクリレート

DMAA: N, N-ジメチルアクリルアミド

DMAEA: N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート

DMAPEA: N, N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド

DEAEMA: N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート

TAA: t-アミルアルコール

AA: アクリル酸

MAA: メタクリル酸

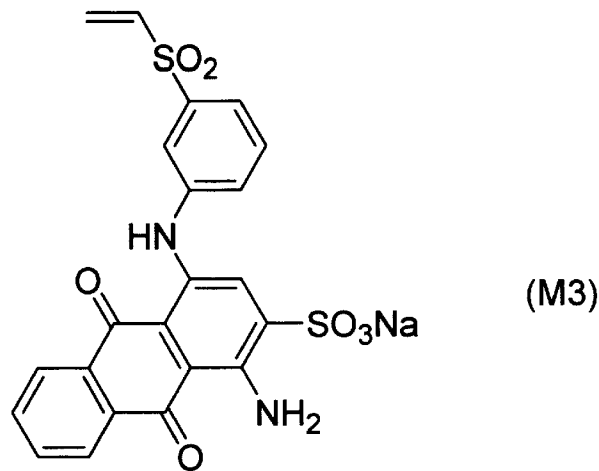
参考例48

成分Aとして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、チッソ、前述の式(M2)の化合物、重量平均分子量29kD、数平均分子量26kD)(49重量部)、成分Bとしてトリフルオロエチルアクリレート(ビスコート3F、大阪有機化学工業)(45重量部)、成分Cとして2-エチルヘキシルアクリレート(5重量部)、成分CとしてN, N-ジメチルアクリルアミド(1重量部)、成分Cとして重合性基を有する紫外線吸収剤(RUVA-93、大塚化学)(1重量部)、成分Cと

して重合性基を有する着色剤〔（Uniblue A、シグマアルドリッチ、式（M3））（0.1重量部）、重合開始剤“イルガキュア（登録商標）” 819（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、0.75重量部）およびt-アミルアルコール（10重量部）を混合し攪拌した。メンブレンフィルター（0.45 μm ）でろ過して不溶分を除いてモノマー混合物を得た。このモノマー混合物を試験管に入れ、タッチミキサーで攪拌しながら減圧20 Torr（27 hPa）にして脱気を行い、その後アルゴンガスで大気圧に戻した。この操作を3回繰り返した。窒素雰囲気グローブボックス中で透明樹脂（ポリ4-メチルペンテン-1）製のコンタクトレンズ用モールドにモノマー混合物を注入し、蛍光ランプ（東芝、FL-6D、昼光色、6W、4本）を用いて光照射（8000ルクス、20分間）して重合した。重合後に、モールドごと60重量%イソプロピルアルコール水溶液中に浸漬して、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、大過剰量の80重量%イソプロピルアルコール水溶液に60℃、2時間浸漬した。さらに、成型体を大過剰量の50重量%イソプロピルアルコール水溶液に室温、30分間浸漬し、次に大過剰量の25重量%イソプロピルアルコール水溶液に室温、30分間浸漬し、次に大過剰量の純水に室温、30分間浸漬した。最後に、成型体を密閉バイアル瓶中に清浄な純水に浸漬した状態で入れ、121℃、30分間、オートクレーブ滅菌を行った。得られた成型体の含水率は1%未満であった。また、モールドとして2枚のガラス板とガスケットを使用して同様の操作を行い、60mm×60mm×0.25mmのフィルム状サンプルを得た。

[0188]

[化5]



[0189] 参考例 49～69

表 10 に示した成分を用い、参考例 48 と同様に行って、コンタクトレンズ形状の成型体、および 60 mm × 60 mm × 0.25 mm のフィルム状サンプルを得た。なお、表中の－はその成分を用いていないことを意味する。

[0190] 実施例 15～183、比較例 10～30、および対照例 1 と 2

表 11～16 に示した各参考例で得られた成型体または市販コンタクトレンズを、表 11～16 に示した第 1 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。次に、該成型体または市販コンタクトレンズを表 11～16 中に示した第 2 溶液に 30 分間浸漬した後、3 つの純水浴にそれぞれ 5 分間浸漬した。以上の操作を第 3～第 5 溶液についても同様に繰り返した。得られた低含水性ソフトコンタクトレンズの評価を実施した。結果を表 11～16 に示した。なお、表中の－はその溶液によるコーティング操作が行われていないこと、またはその評価が行われていないことを意味する。

[0191] なお、対照例は、市販のシリコンハイドロゲルソフトコンタクトレンズであり、装用者が乾燥感を感じる傾向が強いという問題はあるものの、その他の物性はおおむね良好であるので、本発明の低含水性ソフトコンタクトレンズにおいては、各物性が対照例と同等以上であることが好ましい。

[0192]

[表11-1]

【表 11-1】

	コーティング に供した 成型体	第1溶液	第2溶液	第3溶液	評価結果					
					濡れ性	動的接触角 (前進)	摩擦 (gf)	易滑性	ムチン付着 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	脂質 付着
実施例15	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	—	B	60	61	C	2.7	—
実施例16	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PAA溶液	A	36	42	C	3.4	D
実施例17	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液B	B	34	22	A	6.0	—
実施例18	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	32	20	A	1.8	—
実施例19	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液C	C	39	46	A	2.3	—
実施例20	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液D	C	41	25	A	5.1	—
実施例21	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液E	C	24	29	A	3.2	—
実施例22	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液F	A	29	14	A	3.0	—
実施例23	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液G	C	52	18	A	3.0	—
実施例24	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液H	B	20	16	A	3.3	—
実施例25	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液I	A	16	14	A	3.9	—
実施例26	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液J	C	42	23	A	3.5	—
実施例27	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液K	C	31	19	A	3.4	—
実施例28	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液L	A	16	19	A	3.9	—
実施例29	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液A	B	26	55	C	2.4	—
実施例30	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液B	B	25	53	C	2.3	—
実施例31	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液C	B	22	47	C	2.6	—
実施例32	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液D	A	41	61	C	3.1	—
実施例33	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液E	A	25	71	C	1.9	—
実施例34	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液F	B	57	57	C	2.7	—
実施例35	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液G	B	53	63	C	2.8	—
実施例36	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液H	B	50	49	C	2.9	—
実施例37	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	AP溶液I	A	47	55	C	2.5	—
実施例38	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PVP溶液	B	53	57	D	2.7	—
実施例39	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	VA64溶液	C	83	59	D	3.0	—
実施例40	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PDMAA溶液	C	49	66	D	3.9	—
実施例41	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PACMO溶液	A	45	59	D	3.8	—
実施例42	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PDEAA溶液	C	66	60	D	4.4	—
実施例43	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PMMAA溶液	C	85	74	D	3.6	—
実施例44	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PHMAA溶液	B	59	69	D	3.2	—
実施例45	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PNVF溶液	A	37	68	D	3.2	—
実施例46	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	PHEAA溶液	B	51	73	D	3.9	—
実施例47	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDEAC溶液	B	60	63	D	3.4	—
実施例48	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPACDM溶液	A	26	64	D	3.7	—
実施例49	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPDEDM溶液	C	76	54	D	3.7	—
実施例50	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	CPHEDM溶液	A	52	72	D	4.3	—
実施例51	参考例46	PAA溶液	PEI溶液A	—	B	—	61	D	3.0	E
実施例52	参考例46	PEI溶液A	PAA溶液	—	A	—	38	C	4.4	—
実施例53	参考例46	PEI溶液A	CPDA溶液A	—	C	—	—	B	—	—

[0193]

[表11-2]

【表 11-2】

	コーティング に供した 成型体	第1溶液	第2溶液	第3溶液	評価結果					
					濡れ性	動的接触角 (前進)	摩擦 (gf)	易滑性	ムチン付着 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	脂質 付着
比較例10	参考例46	—	—	—	E	113	60	E	2.6	D
比較例11	参考例46	PEI溶液A	—	—	D	—	—	E	2.2	—
比較例12	参考例46	PAA溶液	—	—	E	—	—	E	2.3	—
比較例13	参考例46	CPDA溶液A	—	—	E	—	—	E	—	—
比較例14	参考例46	PVP溶液	—	—	E	—	—	E	—	—
比較例15	参考例46	VA64溶液	—	—	E	—	—	E	—	—
比較例16	参考例46	PDMAA溶液	—	—	E	—	—	E	—	—
比較例17	参考例46	PEI溶液A	PEI溶液A	—	C	—	—	E	—	—
比較例18	参考例46	PAA溶液	PAA溶液	—	E	—	—	E	—	—
比較例19	参考例46	PAA溶液	CPDA溶液A	—	E	—	—	E	—	—
比較例20	参考例46	AcOH溶液	PEI溶液A	—	C	—	—	E	—	—
比較例21	参考例46	DEA溶液	PAA溶液	—	E	—	—	E	—	—
比較例22	参考例46	AcOH溶液	DEA溶液	PAA溶液	E	—	—	E	—	—
比較例23	参考例46	AcOH溶液	DEA溶液	DEA溶液	E	—	—	E	—	—
比較例24	参考例46	DEA溶液	AcOH溶液	AcOH溶液	E	—	—	E	—	—
対照例1	SHG-A	—	—	—	A	38	38	B	2.5	D
対照例2	SHG-B	—	—	—	A	38	—	C	4.6	A
実施例54	参考例43	PAA溶液	PEI溶液A	PAA溶液	A	44	46	C	2.7	—
実施例55	参考例43	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液B	A	32	24	A	5.4	—
実施例56	参考例43	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	26	20	A	1.4	—
実施例57	参考例43	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液C	A	40	35	A	1.6	—
実施例58	参考例43	PAA溶液	PEI溶液A	CPVPA溶液C	B	59	46	B	3.8	—
実施例59	参考例43	PAA溶液	PEI溶液A	CPVPA溶液D	B	60	43	B	3.4	—

[0194] SHG-A：市販シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズA

SHG-B：市販シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズB

[0195]

[表12]

【表 1 2】

	コーティング に供した 成型体	第 1 溶液	第 2 溶液	第 3 溶液	評価結果			
					透明性	着色	濡れ性	易滑性
実施例60	参考例44	PAA溶液	PEI溶液A	PAA溶液	A	—	A	C
実施例61	参考例44	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液B	A	—	A	A
実施例62	参考例44	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	—	A	A
実施例63	参考例44	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液C	A	—	A	A
実施例64	参考例44	PAA溶液	PEI溶液A	CPVPA溶液C	A	—	B	B
実施例65	参考例44	PAA溶液	PEI溶液A	CPVPA溶液D	A	—	B	B
実施例66	参考例45	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	—	A	A
実施例67	参考例47	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	—	A	A
実施例68	参考例48	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例69	参考例49	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例70	参考例50	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例71	参考例51	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例72	参考例52	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例73	参考例53	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例74	参考例54	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例75	参考例55	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例76	参考例56	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例77	参考例57	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例78	参考例58	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例79	参考例59	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例80	参考例60	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例81	参考例61	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例82	参考例62	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例83	参考例63	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例84	参考例64	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例85	参考例65	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例86	参考例66	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例87	参考例67	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	E	B	B
実施例88	参考例68	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	E	B	B
実施例89	参考例69	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	E	B	B
対照例1	SHG-A	—	—	—	A	A	A	B
対照例2	SHG-B	—	—	—	A	A	A	C

[0196]

[表13]

【表13】

	コーティング に供した 成型体	第1溶液	第2溶液	第3溶液	第4溶液	第5溶液	評価結果							
							透明性	濡れ性	易滑性	ムチン付着 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	人工涙液 浸漬試験	煮沸 耐久性	擦り洗い 耐久性A	擦り洗い 耐久性B
対照例1	SHG-A	—	—	—	—	—	A	A	B	2.5	B	A	B	B
対照例2	SHG-B	—	—	—	—	—	A	A	C	4.6	E	A	B	B
比較例25	参考例70	—	—	—	—	—	A	E	E	3.9	C	E	E	E
比較例26	PAA溶液	—	—	—	—	—	A	D	E	3.6	D	E	D	D
比較例27	PEI溶液A	—	—	—	—	—	A	D	D	3.1	E	D	D	D
比較例28	CPHA溶液E	—	—	—	—	—	A	E	E	3.5	E	E	—	—
比較例29	CPDA溶液A	—	—	—	—	—	A	E	E	4.1	E	E	E	D
比較例30	CPHA溶液A	—	—	—	—	—	A	E	E	3.9	D	E	E	E
実施例90	PAA溶液	PEI溶液A	—	—	—	—	A	B	C	3.0	E	B	B	B
実施例91	PEI溶液A	PAA溶液	—	—	—	—	A	A	C	8.2	E	A	A	A
実施例92	PAA溶液	PEI溶液A	—	PAA溶液	—	—	A	A	B	7.5	E	A	A	A
実施例93	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPDA溶液A	—	—	A	A	A	2.5	D	A	A	A
実施例94	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液E	—	—	A	C	C	2.9	E	—	—	—
実施例95	CPHA溶液E	PEI溶液A	—	CPDA溶液A	—	—	A	B	A	2.4	E	—	—	—
実施例96	CPDA溶液A	PEI溶液A	—	CPHA溶液E	—	—	A	C	C	2.3	C	—	—	—
実施例97	PAA溶液	PEI溶液A	—	*1	—	—	A	B	A	3.1	C	—	—	—
実施例98	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液E	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	B	A	2.9	C	—	—	—
実施例99	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPDA溶液A	PEI溶液A	CPHA溶液E	A	C	C	3.0	D	—	—	—
実施例100	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液A	—	—	A	B	B	2.3	C	B	B	B
実施例101	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液B	—	—	A	B	B	2.8	C	—	—	—
実施例102	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液C	—	—	A	C	B	3.7	C	—	—	—
実施例103	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液F	—	—	A	C	B	2.3	C	—	—	—
実施例104	PEI溶液A	CPDA溶液A	—	—	—	—	A	B	A	2.5	E	B	B	B
実施例105	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液A	—	—	A	B	B	2.9	C	B	B	B
実施例106	CPDA溶液A	PEI溶液A	—	CPHA溶液A	—	—	A	C	B	2.6	C	C	C	C
実施例107	PAA溶液	PEI溶液A	—	*2	—	—	A	C	A	3.3	C	C	C	C
実施例108	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPHA溶液A	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	B	A	3.2	C	B	B	B
実施例109	PAA溶液	PEI溶液A	—	CPDA溶液A	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	C	B	2.4	C	C	C	C

[0197] * 1 : C P H A 溶液 E と C P D A 溶液 A の 1 : 1 (重量) 混合物

* 2 : C P H A 溶液 A と C P D A 溶液 A の 1 : 1 (重量) 混合物

[0198]

[表14]

【表14】

	コ-ティング に供した 成型体	第1 溶液	第2 溶液	第3 溶液	評価結果										
					透明性	透明性 (投影機)	含水率 (%)	レンズ 成形比	引張弾性率 (k P a)	破断伸度 (%)	濡れ性	易滑性	煮沸 耐久性	擦り洗い 耐久性A	擦り洗い 耐久性B
対照例1	SHG-A	—	—	—	A	A	19	—	2000	240	A	C	A	B	B
対照例2	SHG-B	—	—	—	A	A	37	—	850	240	A	B	A	B	B
実施例110	参考例72	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	B	1未満	0.917	660	410	B	B	B	B	B
実施例111	参考例73	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	B	1未満	0.916	740	320	B	B	B	B	B
実施例112	参考例74	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	1未満	0.939	880	390	B	B	B	B	B
実施例113	参考例75	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	C	1未満	0.905	630	300	B	B	B	B	B

[0199] [表15]

【表 15】

	コーティング に供した 成型体	第 1 溶液	第 2 溶液	第 3 溶液	評価結果			
					透明性	耐折り 曲げ性	濡れ性	易滑性
対照例1	SHG-A	—	—	—	A	A	A	C
対照例2	SHG-B	—	—	—	A	A	A	B
実施例114	参考例1	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例115	参考例2	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例116	参考例3	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例117	参考例4	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例118	参考例5	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例119	参考例6	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例120	参考例7	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例121	参考例8	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例122	参考例9	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例123	参考例10	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	A	B	B
実施例124	参考例11	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	D	A	B	B
実施例125	参考例13	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	C	B	B	B
実施例126	参考例14	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	B	B	B
実施例127	参考例15	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	B	B	B
実施例128	参考例16	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	C	B	B
実施例129	参考例17	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	E	B	B
実施例130	参考例18	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	E	B	B
実施例131	参考例19	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	E	B	B
実施例132	参考例20	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	D	B	B
実施例133	参考例21	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	E	B	B
実施例134	参考例22	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	D	B	B
実施例135	参考例24	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	D	B	B
実施例136	参考例25	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	E	B	B
実施例137	参考例26	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	D	B	B
実施例138	参考例27	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	D	B	B
実施例139	参考例28	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	E	E	B	B
実施例140	参考例29	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	D	D	B	B
実施例141	参考例30	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	D	D	B	B
実施例142	参考例31	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	D	B	B
実施例143	参考例32	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例144	参考例33	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例145	参考例34	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例146	参考例35	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	A	A	B	B
実施例147	参考例36	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	B	A	B	B
実施例148	参考例37	PAA溶液	PEI溶液A	CPHA溶液A	D	B	B	B

[0200]

[表16]

【表 16】

	コーティング に供した 成型体	第 1 溶液	第 2 溶液	第 3 溶液	評価結果			
					透明性	耐折り 曲げ性	濡れ性	易滑性
実施例149	参考例1	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	A	A	A
実施例150	参考例2	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	A	A	A
実施例151	参考例3	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	A	A	A
実施例152	参考例4	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	A	A	A
実施例153	参考例5	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	A	A	A
実施例154	参考例6	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	C	A	A	A
実施例155	参考例7	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	C	A	A	A
実施例156	参考例8	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	C	A	A	A
実施例157	参考例9	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	C	A	A	A
実施例158	参考例10	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	C	A	A	A
実施例159	参考例11	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	D	A	A	A
実施例160	参考例13	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	C	B	A	A
実施例161	参考例14	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	B	A	A
実施例162	参考例15	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	B	A	A
実施例163	参考例16	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	C	A	A
実施例164	参考例17	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	E	A	A
実施例165	参考例18	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	E	A	A
実施例166	参考例19	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	E	A	A
実施例167	参考例20	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	D	A	A
実施例168	参考例21	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	E	A	A
実施例169	参考例22	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	D	A	A
実施例170	参考例24	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	D	A	A
実施例171	参考例25	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	E	A	A
実施例172	参考例26	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	D	A	A
実施例173	参考例27	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	D	A	A
実施例174	参考例28	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	E	E	A	A
実施例175	参考例29	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	D	D	A	A
実施例176	参考例30	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	D	D	A	A
実施例177	参考例31	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	D	A	A
実施例178	参考例32	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	A	A	A
実施例179	参考例33	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	A	A	A
実施例180	参考例34	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	A	A	A
実施例181	参考例35	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	A	A	A	A
実施例182	参考例36	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	B	A	A	A
実施例183	参考例37	PAA溶液	PEI溶液A	CPDA溶液A	D	B	A	A

[0201] 実施例 1 8 4 <酸素透過率測定>

実施例 6 2 と同様にして作成したフィルム（厚み 0. 1 9 mm）を 2 0 m
m × 2 0 mm の大きさに切ってサンプルとした。酸素透過率測定装置 O X -

TRAN2/21形（株式会社日立ハイテクノロジーズ）を用いて酸素透過率測定を行った。キャリアガスとして窒素98%／水素2%の混合ガスを用い、測定ガスとして窒素79.3%／酸素20.7%の混合ガスを用いた。またガスの加湿は行わなかった。該サンプルの酸素透過率は 390×10^{-11} (cm^2/sec) (mLO_2) / ($\text{mL} \cdot \text{hPa}$) であった。なお、同一装置で同一条件で測定したメニコン社製ガス透過性ハードコンタクトレンズ“メニコンZ（登録商標）”の酸素透過率は 150×10^{-11} (cm^2/sec) (mLO_2) / ($\text{mL} \cdot \text{hPa}$)、東レ製ガス透過性ハードコンタクトレンズ“ブレスオーハード（登録商標）”の酸素透過率は 120×10^{-11} (cm^2/sec) (mLO_2) / ($\text{mL} \cdot \text{hPa}$) であった。

[0202] 実施例185

実施例93で作成した低含水性ソフトコンタクトレンズを被験者AおよびBが6時間装用した。A、Bともに装用している間乾燥感を感じず、角膜への貼り付き感もなく、快適な装用感であった。

[0203] 実施例186

実施例100で作成した低含水性ソフトコンタクトレンズを被験者AおよびBが6時間装用した。A、Bともに装用している間乾燥感を感じず、角膜への貼り付き感もなく、快適な装用感であった。

[0204] 比較例31

市販シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズC（含水率46%）を被験者AおよびBが6時間装用した。A、Bともに眼の乾燥感を感じて快適ではなかった。角膜への貼り付き感は無かった。

[0205] 比較例32

特開2002-080538号公報の実施例6に従って作成したコンタクトレンズに対して実施例93と同様のコーティング操作を行った。得られたシリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズ（含水率40%）は透明性A、濡れ性A、易滑性Aであった。該シリコーンハイドロゲルソフトコンタクトレンズを被験者AおよびBが6時間装用した。A、Bともに眼の乾燥感

を感じて快適ではなかった。角膜への貼り付き感ではなかった。

[0206] 比較例 3 3

特開 2 0 0 2 - 3 1 1 3 9 5 号公報の実施例 1 に従って作成した低含水性ソフトコンタクトレンズ（含水率 1 %未満）を被験者 A および B が装用した。A、B とともに 3 0 分以内に角膜への貼り付き感を感じて装用を中止した。

産業上の利用可能性

[0207] 本発明は低含水性軟質眼用レンズに関するものであり、低含水性ソフトコンタクトレンズ、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として有用である。中でも低含水性ソフトコンタクトレンズに特に好適である。

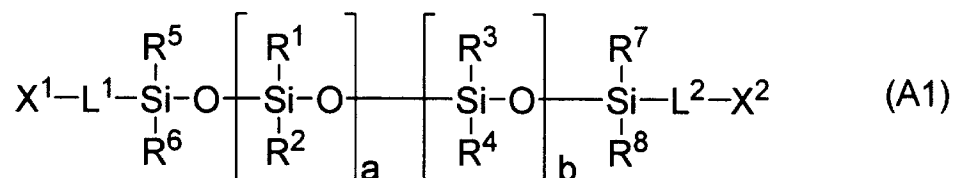
符号の説明

- [0208] 1 人工皮革
2 サンプルフィルム
3 ゴム板
4 鉄球の入ったプラスチック容器

請求の範囲

- [請求項1] 基材を含む低含水性軟質眼用レンズであって、該基材の表面の少なくとも一部に、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層が形成された低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項2] 基材が、下記成分Aの重合体、または下記成分Aおよび成分Bとの共重合体を主成分とする請求項1に記載の低含水性軟質眼用レンズ；
成分A：1分子あたり複数の重合性官能基を有し、数平均分子量が6千以上のポリシロキサン化合物；
成分B：フルオロアルキル基を有する重合性モノマー。
- [請求項3] 前記成分Aが1分子あたり2個の重合性官能基を有するポリシロキサン化合物である請求項2に記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項4] 前記成分Aが下記式（A1）で表されるポリシロキサン化合物である請求項3に記載の低含水性軟質眼用レンズ。

[化1]



式中、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に重合性官能基を表す。 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素、炭素数1～20のアルキル基、フェニル基、および炭素数1～20のフルオロアルキル基から選ばれた置換基を表す。 L^1 および L^2 は、それぞれ独立に2価の基を表す。 a および b は、それぞれ独立に各繰返し単位の数を表す。

- [請求項5] 前記式（A1）中の X^1 および X^2 が（メタ）アクリロイル基である請求項4に記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項6] 基材がケイ素原子を5重量%以上含む請求項2～5いずれかに記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項7] 前記成分Bが（メタ）アクリル酸フルオロアルキルエステルである請

求項 2 に記載の低含水性軟質眼用レンズ。

- [請求項 8] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層が、酸性ポリマーからなる層を 1 層以上、および塩基性ポリマーからなる層を 1 層以上含む請求項 1 ～ 7 いずれかに記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項 9] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層が、酸性ポリマーからなる層を 1 層、および塩基性ポリマーからなる層を 1 層、合計 2 層からなる請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項 10] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層が、酸性ポリマーからなる層を 1 層または 2 層、および塩基性ポリマーからなる層を 1 層または 2 層、合計で 3 層からなる請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項 11] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーからなる層が、2 種以上の酸性ポリマーおよび 1 種以上の塩基性ポリマーを含む請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項 12] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーのうちの少なくとも 1 種が、水酸基およびアミド結合から選ばれた基を有するポリマーである請求項 1 ～ 11 いずれかに記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項 13] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーのうちの少なくとも 1 種が、水酸基を有するポリマーである請求項 12 に記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項 14] 前記酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーのうちの 2 種以上が、水酸基およびアミド結合から選ばれた基を有するポリマーである請求項 12 に記載の低含水性軟質眼用レンズ。
- [請求項 15] 下記工程 1 ～ 工程 3 をこの順に含む低含水性軟質眼用レンズの製造方法；
- ＜工程 1＞
- 1 分子あたり複数の重合性官能基を有し、数平均分子量が 6 千以上のポリシロキサン化合物である成分 A、および、フルオロアルキル基

を有する重合性モノマーである成分Bを含む混合物を重合し、レンズ形状の成型体を得る工程；

<工程2>

前記工程1で得た成型体を塩基性ポリマー溶液に接触させた後、余剰の該塩基性ポリマー溶液を洗浄除去する工程；

<工程3>

前記工程2で得た成型体を酸性ポリマー溶液に接触させた後、余剰の該酸性ポリマー溶液を洗浄除去する工程。