

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-504419

(P2008-504419A)

(43) 公表日 平成20年2月14日(2008.2.14)

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)
G02C 7/04 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01)

F 1

C08F 290/06
G02C 7/04
C08G 18/67
C08G 18/61

テーマコード(参考)

2 H 006
4 J 034
4 J 127

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2007-518531 (P2007-518531)
(86) (22) 出願日 平成17年6月29日 (2005.6.29)
(85) 翻訳文提出日 平成18年12月21日 (2006.12.21)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2005/007009
(87) 國際公開番号 WO2006/002897
(87) 國際公開日 平成18年1月12日 (2006.1.12)
(31) 優先権主張番号 60/583,994
(32) 優先日 平成16年6月30日 (2004.6.30)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 597011463
ノバルティス アクチエンゲゼルシャフト
スイス国、4056 バーゼル、リヒトシ
ュトラーセ 35
(74) 代理人 100078662
弁理士 津国 肇
(74) 代理人 100113653
弁理士 東田 幸四郎
(74) 代理人 100116919
弁理士 斎藤 房幸
(72) 発明者 フェラン, ジョン・クリストファー
アメリカ合衆国、イリノイ 60031、
ガーニー、ドーチェスター・アベニュー
4137

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】室温で旋盤加工性のあるシリコーンヒドロゲル

(57) 【要約】

本発明は、室温で旋盤加工することができ、高い酸素透過度および18%~55重量%の高い含水率を有するシリコーンヒドロゲル材料を提供する。更に本発明は、本発明のシリコーンヒドロゲル材料を含むコンタクトレンズを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコーンヒドロゲル材料であって、
 i) 少なくとも 4.5 barrer の酸素透過度、
 ii) 約 $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノトンイオン透過係数または約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノフラックス拡散係数のいずれかによって特徴付けられるイオン透過率、および
 iii) $22 \pm 6^\circ\text{C}$ またはそれ以上の主ガラス転移温度、
 を有し、かつ
 (a) 少なくとも 1 種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはそれらの混合物、
 (b) 少なくとも 1 種の親水性ビニル系モノマー、および
 (c) 少なくとも 1 種の調合用ビニル系モノマーであって、重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解するのに充分な量のモノマー、
 を含む無溶媒重合性組成物の共重合生成物である、シリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 2】

酸素透過度が少なくとも約 7.0 barrer である、請求項 1 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 3】

シリコーンヒドロゲル材料が、完全に水和したとき、約 1.8 ~ 約 5.5 重量 % の含水率を有する、請求項 1 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 4】

調合用ビニル系モノマーが、重合性組成物中に約 5 ~ 約 30 重量 % の量で存在する、請求項 3 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 5】

調合用ビニル系モノマーが、芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキル含有ビニル系モノマー、アクリル酸、 $C_1 - C_{10}$ アルキルメタクリレート、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、 $C_1 - C_{10}$ アルキルアクリレート、N - イソプロピルアクリルアミド、2 - ビニルピリジンおよび 4 - ビニルピリジンからなる群から選択される Tg - 増強ビニル系モノマーまたはこれらの混合物である、請求項 3 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 6】

調合用ビニル系モノマーが、芳香族ビニル系モノマーである、請求項 3 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 7】

芳香族ビニル系モノマーが、スチレン含有モノマーである、請求項 6 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 8】

芳香族ビニルモノマーが、スチレン、2,4,6 - トリメチルスチレン (TMS) 、t - ブチルスチレン (TBS) 、2,3,4,5,6 - ペンタフルオロスチレン、ベンジルメタクリレート、ジビニルベンゼン、または 2 - ビニルナフタレンである、請求項 6 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 9】

調合用ビニル系モノマーが、3 個までの $C_1 - C_6$ アルキル基で置換することができる、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルを含むビニル系モノマーである、請求項 3 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 10】

調合用ビニル系モノマーが、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、またはこれらの混合物である、請求項 9 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

無溶媒重合性組成物が、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約0～約40重量%と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約10～約30重量%と、親水性ビニル系モノマーを約15～約50重量%と、調合用ビニル系モノマーを約5～約20重量%と、を含む、請求項4記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項12】

親水性ビニル系モノマーが、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート(HPMA)、トリメチルアンモニウム2-ヒドロキシプロピルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、グリセロールメタクリレート(GMA)、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらの混合物である、請求項11記載のシリコーンヒドロゲル材料。10

【請求項13】

シリコン含有ビニル系モノマーが、メタクリルオキシアルキルシロキサン類、3-メタクリロキシプロピルペンタメチルジシロキサン、ビス(メタクリロキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、モノメタクリレート化ポリジメチルシロキサン、モノアクリレート化ポリジメチルシロキサン、メルカプト末端ポリジメチルシロキサン、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]アクリルアミド、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]メタクリルアミド、トリストリメチルシリルオキシシリルプロピルメタクリレート(TRIS)、またはこれらの混合物である、請求項11記載のシリコーンヒドロゲル材料。20

【請求項14】

シリコーンヒドロゲル材料であって、
(a)少なくとも1種の親水性モノマー、
(b)少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物、および
(c)シリコーンヒドロゲル材料に22±6またはそれ以上の主ガラス転移温度を付与するのに充分な量の1種またはそれ以上の芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキル含有ビニル系モノマーおよび/またはアクリル酸、C₁-C₁₀アルキルメタクリレート、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、C₁-C₁₀アルキルアクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジンからなる群から選択されるTg-増強ビニル系モノマー、30
を含む重合性組成物の共重合生成物であり、かつ完全に水和されたとき、含水率が約18～55重量%であり、酸素透過度が少なくとも45barrerである、シリコーンヒドロゲル材料。

【請求項15】

シリコーンヒドロゲル材料が、約0.2×10⁻⁶cm²/秒を超えるイオノトンイオン透過係数または約1.5×10⁻⁶cm²/分を超えるイオノフラックス拡散係数のいずれかで特徴付けられるイオン透過率を有する、請求項14記載のシリコーンヒドロゲル材料。40

【請求項16】

(c)成分が、少なくとも1種のスチレン含有モノマーを含む、請求項15記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項17】

(c)成分が、スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン(TMS)、t-ブチルスチレン(TBS)、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、ベンジルメタクリレート、ジビニルベンゼンおよび2-ビニルナフタレンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、請求項15記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項18】

10

20

30

30

40

50

(c) 成分が、少なくとも1種のシクロアルキル含有ビニル系モノマーを含む、請求項15記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項19】

(c) 成分が、3個までのC₁-C₆アルキル基で置換することができるシクロペンチルを含むビニル系モノマー、3個までのC₁-C₆アルキル基で置換することができるシクロヘキシルを含むビニル系モノマー、および3個までのC₁-C₆アルキル基で置換することができるシクロヘプチルを含むビニル系モノマーからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーを含む、請求項18記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項20】

(c) 成分が、約5～約30重量%の量で存在する、請求項15記載のシリコーンヒドロゲル材料。 10

【請求項21】

重合性組成物が、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約0～約40重量%と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約10～約30重量%と、親水性ビニル系モノマーを約15～約50重量%と、芳香族ビニル系モノマー、C₁-C₁₀アルキルメタクリレートまたはシクロアルキルアクリレートを約5～約20重量%と、を含む、請求項15記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項22】

親水性ビニル系モノマーが、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート(HPMA)、トリメチルアンモニウム2-ヒドロキシプロピルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、グリセロールメタクリレート(GMA)、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらの混合物である、請求項21記載のシリコーンヒドロゲル材料。 20

【請求項23】

シリコン含有ビニル系モノマーが、メタクリルオキシアルキルシロキサン類、3-メタクリロキシプロピルペンタメチルジシロキサン、ビス(メタクリロキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、モノメタクリレート化ポリジメチルシロキサン、モノアクリレート化ポリジメチルシロキサン、メルカプト末端ポリジメチルシロキサン、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]アクリルアミド、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]メタクリルアミド、トリストリメチルシリルオキシシリルプロピルメタクリレート(TRIS)、またはこれらの混合物である、請求項21記載のシリコーンヒドロゲル材料。 30

【請求項24】

眼用装具であって、(a) 少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物、 40

(b) 少なくとも1種の親水性ビニル系モノマー、および

(c) 重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解するのに充分な量の、少なくとも1種の調合用ビニル系モノマー、

を含む無溶媒重合性組成物の共重合生成物である共重合体を有し；

主ガラス転移温度が22±6 またはそれ以上であり；かつ

酸素透過度が約45 barrerを超える、および完全に水和されたとき、含水率が約18～55重量%である、眼用装具。

【請求項25】

眼用装具が、コンタクトレンズである、請求項24記載の眼用装具。

【請求項26】

50

20

30

40

50

酸素透過度が、少なくとも約 70 barrer である、請求項 25 記載の眼用装具。

【請求項 27】

眼用装具が、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノトンイオン透過係数または約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{分}$ を超えるイオノフラックス拡散係数のいずれかによって特徴付けられるイオン透过率を有する、請求項 25 記載の眼用装具。

【請求項 28】

眼用装具の引張弾性率が約 0.5 ~ 約 2.5 MPa である、請求項 25 記載の眼用装具。

【請求項 29】

少なくとも 1 種の調合用ビニル系モノマーが、芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキル含有ビニル系モノマー、アクリル酸、 $C_1 - C_{10}$ アルキルメタクリレート、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、 $C_1 - C_{10}$ アルキルアクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジン、または 4-ビニルピリジンである Tg - 増強ビニル系モノマー、またはこれらの混合物である、請求項 25 記載の眼用装具。
10

【請求項 30】

調合用ビニル系モノマーが、芳香族ビニル系モノマーである、請求項 29 記載の眼用装具。

【請求項 31】

芳香族ビニル系モノマーが、スチレン含有モノマーである、請求項 30 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 32】

芳香族ビニルモノマーが、スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン (TMS)、t-ブチルスチレン (TBS)、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、ベンジルメタクリレート、ジビニルベンゼン、または 2-ビニルナフタレンである、請求項 30 記載のシリコーンヒドロゲル材料。
20

【請求項 33】

調合用ビニル系モノマーが、3 個までの $C_1 - C_6$ アルキル基で置換することができる、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルを含むビニル系モノマーである、請求項 25 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 34】

調合用ビニル系モノマーが、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、またはこれらの混合物である、請求項 33 記載のシリコーンヒドロゲル材料。
30

【請求項 35】

無溶媒重合性組成物が、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約 0 ~ 約 40 重量 % と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約 10 ~ 約 30 重量 % と、親水性ビニル系モノマーを約 15 ~ 約 50 重量 % と、調合用ビニル系モノマーを約 5 ~ 約 20 重量 % と、を含む、請求項 25 記載のシリコーンヒドロゲル材料。

【請求項 36】

親水性ビニル系モノマーが、N,N-ジメチルアクリルアミド (DMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA)、トリメチルアンモニウム 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、グリセロールメタクリレート (GMA)、N-ビニル-2-ピロリドン (NVP)、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらの混合物である、請求項 35 記載のシリコーンヒドロゲル材料。
40

【請求項 37】

シリコン含有ビニル系モノマーが、メタクリルオキシアルキルシロキサン類、3-メタクリロキシプロピルペンタメチルジシロキサン、ビス(メタクリロキシプロピル)テトラ

10

20

30

40

50

メチルジシロキサン、モノメタクリレート化ポリジメチルシロキサン、モノアクリレート化ポリジメチルシロキサン、メルカプト末端ポリジメチルシロキサン、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]アクリルアミド、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]メタクリルアミド、トリストリメチルシリルオキシシリルプロピルメタクリレート(TRIS)、またはこれらの混合物である、請求項25記載のシリコンヒドロゲル材料。

【請求項38】

眼用装具が、表面改質方法を使用することによって、眼科的に相溶性のある表面を有する、請求項25記載の眼用装具。

【請求項39】

親水性表面が、プラズマまたはLbLでコーティングされている、請求項38記載の眼用装具。

【請求項40】

少なくとも1種の親水性モノマーと、少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーまたはマクロマーまたはこれらの混合物と、共重合体に 22 ± 6 またはそれ以上の主ガラス転移温度を付与するのに充分な量の、1種またはそれ以上の芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキル含有ビニル系モノマーおよび/またはアクリル酸、C₁-C₁₀アルキルメタクリレート、メタアクリロニトリル、アクリロニトリル、C₁-C₁₀アルキルアクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジン、または4-ビニルピリジンであるTg-増強ビニル系モノマーと、を含む重合性組成物の共重合生成物である共重合体を有する眼用装具であって；

酸素透過度が、約45 barrerを超える；

イオン透過率が、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノトンイオン透過係数または約 $1.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{分}$ を超えるイオノフラックス拡散係数のいずれかによって特徴付けられる、眼用装具。

【請求項41】

眼用装具がコンタクトレンズである、請求項40記載の眼用装具。

【請求項42】

眼用装具が、完全に水和されたとき、約18~55重量%の含水率を有する、請求項41記載の眼用装具。

【請求項43】

眼用装具が、約0.5~2.5 MPaの引張弾性率を有する、請求項42記載の眼用装具。

【請求項44】

眼用装具が、少なくとも約70 barrerの酸素透過度を有する、請求項42記載の眼用装具。

【請求項45】

(c)成分が、少なくとも1滴のスチレン含有モノマーを含む、請求項42記載の眼用装具。

【請求項46】

(c)成分が、スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン(TMS)、t-ブチルスチレン(TBS)、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、ベンジルメタクリレート、ジビニルベンゼンおよび2-ビニルナフタレンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項42記載の眼用装具。

【請求項47】

(c)成分が、少なくとも1種のシクロアルキル含有ビニル系モノマーを含む、請求項42記載の眼用装具。

【請求項48】

(c)成分が、3個までのC₁-C₆アルキル基で置換することができるシクロペンチルを含むビニル系モノマー、3個までのC₁-C₆アルキル基で置換することができるシクロ

10

20

30

40

50

ヘキシルを含むビニル系モノマー、および3個までのC₁ - C₆アルキル基で置換することができるシクロヘプチルを含むビニル系モノマーからなる群から選択される少なくとも1つのモノマーを含む、請求項47記載の眼用装具。

【請求項49】

(c) 成分が、約5～約30重量%の量で存在する、請求項42記載の眼用装具。

【請求項50】

重合性組成物が、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約0～約40重量%と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約10～約30重量%と、親水性ビニル系モノマーを約15～約50重量%と、芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキルメタクリレートまたはシクロアルキルアクリレートを約5～約20重量%と、を含む、請求項42記載の眼用装具。10

【請求項51】

親水性ビニル系モノマーが、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート(HPMA)、トリメチルアンモニウム2-ヒドロキシプロピルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、グリセロールメタクリレート(GMA)、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらの混合物である、請求項50記載の眼用装具。20

【請求項52】

シリコン含有ビニル系モノマーが、メタクリルオキシアルキルシロキサン類、3-メタクリロキシプロピルペントメチルジシロキサン、ビス(メタクリロキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、モノメタクリレート化ポリジメチルシロキサン、モノアクリレート化ポリジメチルシロキサン、メルカブト末端ポリジメチルシロキサン、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]アクリルアミド、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]メタクリルアミド、トリリストリメチルシリルオキシシリルプロピルメタクリレート(TRIS)、またはこれらの混合物である、請求項50記載の眼用装具。30

【請求項53】

眼用装具が、表面改質方法を用いて得られた眼科的に相溶性のある表面を有する、請求項42記載の眼用装具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、室温で旋盤加工することのできるシリコーンヒドロゲルを製造するための配合物、およびそれから調製されるシリコーンヒドロゲル材料に関する。

【0002】

【発明の背景】

コンタクトレンズは、多くの異なるタイプの視力異常を矯正するために広く使用されている。これらの視力異常としては、低度の単色収差、例えば焦点のずれ(近視または近眼、遠遠視)、乱視、プリズムおよび通常加齢に伴う近視野視力の低下(老眼)が挙げられる。他の組織のように、角膜が血液供給から酸素を受け取れないで、コンタクトレンズは、取巻く空気(すなわち酸素)から酸素を角膜に到達させなければならない。もし充分な酸素が角膜に到達しなければ、角膜膨張が起こる。長時間の酸素欠乏は、角膜において、望ましくない血管成長が起こる。「ソフト」コンタクトレンズは、眼の形と正確に合致するので、酸素は簡単にレンズの周りを通過しない。したがって、ソフトコンタクトレンズは、レンズを通して酸素を拡散させ、角膜に到達させなければならず、すなわち、外面から内面への酸素透過率(すなわち、レンズ厚を通る酸素透過度)が比較的高く、充分な40

10

20

30

40

50

酸素がレンズを通過して角膜に達し、角膜の健康に最小限の悪影響しか与えないようにしなければならない。高酸素透過シリコーンヒドロゲル材料は既に開発されており、たとえば、Focus NIGHT & DAY（登録商標）（CIBA VISION）のような、角膜の健康にメリットを提供することができるコンタクトレンズを製造する要求は満たされている。

【0003】

現在入手できるシリコーンヒドロゲルは、概して、少なくとも1種の親水性モノマーと、少なくとも1種のシリコーン含有モノマーまたはマクロマーと、少なくとも1種の親水性モノマーと少なくとも1種のシリコーン含有モノマーまたはマクロマーとの間の最適混和性を保障する溶剤とを含有する重合性混合物のコポリマーから形成されている。これらのシリコーンヒドロゲル材料は、使い捨て型を含むフルモールディング方法によって高い酸素透過度を有するコンタクトレンズを製造するには適切であるが、それら材料は柔軟性および／または粘着性があるために、低温でしか旋盤加工することができず、低温旋盤加工に伴いコスト高となり、オーダーメイド（MTO）または特注のコンタクトレンズを製造するには適していない。MTOまたは特注のコンタクトレンズは、一般に直接旋盤加工によって製造されるので、患者への処方箋に適合することができおよび／または患者が所望するカーブ面を持つことができる。係属中の米国特許出願の開示によれば、現在入手できるシリコーンヒドロゲル材料は、熱加工を追加する場合に室温で旋盤加工できるかもしだれのことである。熱加工を追加することなく室温で旋盤加工することのできるシリコーンヒドロゲル材料がやはり求められている。

10

20

30

40

【0004】

現在入手できるシリコーンヒドロゲル材料は、室温での旋盤加工性が乏しい上に、抽出可能な化学薬品を比較的高いレベルでシリコーンヒドロゲル中に有している。抽出可能な化学薬品が存在しているために、そのようなシリコーンヒドロゲル材料で製造されたコンタクトレンズは、費用のかかる抽出工程と次いで水和工程に供する必要がある。シリコーンヒドロゲル材料が有する抽出可能な化学薬品は比較的低レベルであることが望まれる。

【0005】

したがって、室温で旋盤加工することができおよび／またはその中に存在する抽出可能な化学薬品のレベルが最小限であるシリコーンヒドロゲル材料が必要である。また、そのようなシリコーンヒドロゲル材料を製造する配合物も必要である。

【0006】

〔発明の要旨〕

一態様において、本発明は、(1)少なくとも45 barrerの酸素透過度と、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノトンイオン透過係数または約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノフラックス拡散係数のいずれかで特徴付けられるイオン透過率と、 $22 \pm 6^\circ\text{C}$ またはそれ以上の主ガラス転移温度と、を有することを特長とし、および(2)(a)少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはそれらの混合物と、(b)少なくとも1種の親水性ビニル系モノマーと、(c)少なくとも1種の調合用ビニル系モノマーであって、重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解するのに充分な量で含むモノマーと、を含む無溶媒重合性組成物の共重合生成物である、シリコーンヒドロゲル材料を提供する。

【0007】

別の態様において、本発明は、少なくとも1種の親水性モノマーと、少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、シリコーンヒドロゲル材料に $22 \pm 6^\circ\text{C}$ またはそれ以上の主ガラス転移温度を付与するのに充分な量の1種またはそれ以上の芳香族モノマーおよび／またはシクロアルキル含有ビニル系モノマーと、を含む重合組成物を含む共重合生成物であり、酸素透過度が少なくとも45 barrerであり、完全に水和されたときの含水率が約18～55重量%である、シリコーンヒドロゲル材料を提供する。

【0008】

50

更に別の態様において、本発明は、(a)少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、(b)少なくとも1種の親水性ビニル系モノマーと、(c)重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解するのに充分な量の、少なくとも1種の調合用ビニル系モノマーと、を含む無溶媒重合性組成物の共重合生成物である共重合体であって、主ガラス転移温度が 22 ± 6 またはそれ以上である共重合体を有し、酸素透過度が約45barrerを超える、および完全に水和されたときの含水率が約18~55重量%である、眼用装具を提供する。

【0009】

更なる態様において、本発明は、少なくとも1種の親水性モノマーと、少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマーまたはこれらの混合物と、共重合体に 22 ± 6 またはそれ以上の主ガラス転移温度を付与するのに充分な量の、1種またはそれ以上の芳香族ビニル系モノマーおよび/またはシクロアルキル含有ビニル系モノマーとを含む重合性組成物の共重合生成物である共重合体を含み、酸素透過度が約45barrerを超える、眼用装具を提供する。

10

【0010】

更に別の態様において、本発明は、(a)少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、(b)少なくとも1種の親水性ビニル系モノマーと、(c)重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解し、かつシリコーンヒドロゲル材料に 22 ± 6 またはそれ以上の主ガラス転移温度を付与するのに充分な量の、少なくとも1種の調合用ビニル系モノマーと、を含む、シリコーンヒドロゲル材料を製造するための無溶媒重合性組成物であって、得られるシリコーンヒドロゲル材料が、少なくとも45barrer/mmの酸素透過率と、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノトンイオン透過係数または約 $1.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{分}$ を超えるイオノフラックス拡散係数によって特徴付けられるイオン透過率と、を有する組成物を提供する。

20

【0011】

〔発明の形態の詳細な説明〕

本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の範囲および趣旨を逸脱しない限り、本発明において、種々の修正および変更がなされることは当業者には明らかである。たとえば、一つの態様の一部として描きあるいは記載した特長を、別の態様で使用して、更に別の態様を得ることができる。したがって、本発明はそのような修正および変更を、添付の請求の範囲およびそれらと均等のものの範囲内に当然含むものである。本発明の他の目的、特徴および態様は、以下の詳細な説明に記載され、また、それから明らかになる。本説明は、単に例示的な態様の説明であり、本発明のより広い態様を限定するものではないことは、当業者には理解されるものである。

30

【0012】

他に記載がない限り、本明細書で使用する技術用語および科学用語は、全て、その発明が属する分野の当業者に共通して理解される意味と同じ意味を持つ。一般に、本明細書で使用される専門用語および実験手段は、当分野で周知であり、普通に使用されている。当分野および種々の一般的な参考資料に提供されている従来法は、ここでの手法として使用される。用語が单数で記載されている場合、発明者は、その用語の複数も想定している。本明細書で使用される専門用語および以下に記載する実験手段は、当分野で周知であり、普通に採用されているものである。

40

【0013】

本明細書で使用される「眼用装具」は、眼または眼球近傍でまたはその周りで使用される、コンタクトレンズ(ハードおよびソフト)、眼内レンズ、角膜アンレー、他の眼用装具(たとえば、ステント、緑内障シャントなど)を言う。

【0014】

「コンタクトレンズ」は、装着者の眼の上または内部に配置することのできる構造体を言う。コンタクトレンズは、使用者の視野を矯正、改善あるいは変えることができるが、それは必ずしも必要なことではない。コンタクトレンズは、当分野で知られているあるいは

50

は後に開発される、任意の適切な材料で製造することができ、ソフトレンズでも、ハードレンズでも、またハイブリッドレンズでもよい。代表的には、コンタクトレンズは、前面および反対側の後面および前面と後面が次第に薄くなる周縁エッジを有する。

【0015】

本明細書で使用される、コンタクトレンズの「前あるいは前面」は、装着している間、目から離れた面を言う。また、実質的に凸面が代表である前面を、レンズの前方曲面と言う場合もある。

【0016】

本明細書で使用されるコンタクトレンズの「後ろまたは後面」は、装着している間、目に向き合っているレンズの面を言う。また、実質的に凹面が代表である後面を、レンズのベース曲面と言う場合もある。

10

【0017】

本明細書で使用される「眼球環境」は、視野矯正、薬剤送達、傷の治癒、目の色の変更、または他の眼科的な適用のために使用されるコンタクトレンズと密接に接触することになる、眼球液（たとえば涙液）および眼球組織（たとえば角膜）を言う。

【0018】

「ヒドロゲル」は、完全に水和されたとき、少なくとも10重量%の水を吸収することができる重合体材料を言う。一般的に、ヒドロゲル材料は、さらなるモノマーおよび/またはマクロマーの存在下または非存在下で、少なくとも1種の親水性モノマーの重合または共重合によって得られる。

20

【0019】

「シリコーンヒドロゲル」は、少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーまたは少なくとも1種のシリコーン含有マクロマーを含む重合性組成物の共重合によって得られるヒドロゲルを言う。

【0020】

本明細書で使用される「親水性」は、脂質より水に対してより簡単に結びつく材料またはその一部を表す。

【0021】

重合性組成物または材料の硬化または重合に関連して、本明細書で使用する「化学線によって」は、硬化（たとえば、架橋および/または重合）が、たとえば、UV線、イオン線（たとえば、線あるいはX線照射）、マイクロ波照射などのような化学線照射によって行われることを意味する。熱硬化方法または化学線硬化方法は、当業者には周知である。

30

【0022】

「プレポリマー」は、化学線によって、熱的に、あるいは化学的に硬化（たとえば架橋および/または重合）して、出発ポリマーより非常に高い分子量を有する架橋および/または重合されたポリマーを得ることができる、出発ポリマーを言う。「架橋性プレポリマー」は、化学線照射で架橋して、出発ポリマーより非常に高い分子量を有する架橋ポリマーを得ることができる、出発ポリマーを言う。

40

【0023】

「モノマー」は、重合することができる低分子量化合物を意味する。低分子量は、普通、700ドルトン未満の平均分子量を意味する。

【0024】

本明細書で使用する「ビニル系モノマー」は、エチレン性不飽和基を有し、化学線によってまたは熱的に重合することができる低分子量化合物を言う。低分子量は、普通、700ドルトン未満の平均分子量を意味する。

【0025】

用語「オレフィン性不飽和基」は、本明細書では、広い意味で使用し、 $>C=C<$ 基を少なくとも1つ含有する任意の基を含むものである。例示的なエチレン性不飽和基として、アクリロイル、メタクリロイル、アリル、ビニル、スチレン、または他のC=C含有

50

基が挙げられるが、これらに限定されない。

【0026】

本明細書で使用される「親水性ビニル系モノマー」は、水溶性または少なくとも10重量%の水を吸収することのできるホモポリマーを形成しうるビニル系モノマーを言う。

【0027】

本明細書で使用される「疎水性ビニル系モノマー」は、水に不溶で、10重量%未満の水しか吸収できないホモポリマーを形成しうるビニル系モノマーを言う。

【0028】

「マクロマー」は、更に重合／架橋反応を起こしうる官能基を含有する中～高分子量化合物またはポリマーを言う。中および高分子量の代表的なものとは、700ドルトンを超える平均分子量を意味する。マクロマーとしては、エチレン性不飽和基を含有し、化学線によってまたは熱的に重合されうるのが好ましい。

10

【0029】

本明細書で使用するポリマー材料（モノマーまたはマクロマー材料も含む）の「分子量」は、他に特別に記載しない限り、または他に試験条件で指摘しない限り、数平均分子量を言う。

【0030】

「ポリマー」は、1種以上のモノマー、マクロマーおよび／またはオリゴマーを重合／架橋することによって形成された材料を意味する。

20

【0031】

「光開始剤」は、光を使用してラジカル架橋および／または重合反応を開始する化学薬品を言う。適切な光開始剤として、ベンゾインメチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルフォスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトン、ダロキュア（登録商標）タイプおよびイルガキュア（登録商標）タイプが挙げられるが、これらに限定されない。ダロキュア（登録商標）1173およびイルガキュア（登録商標）2959が好ましい。

【0032】

「熱開始剤」は、熱エネルギーを使用してラジカル架橋および／または重合反応を開始する化学薬品を言う。適切な熱開始剤の例として、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、ベンゾイルパーオキシドのような過酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。熱開始剤はアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)が好ましい。

30

【0033】

レンズに関連する「視覚的着色」は、使用者が、レンズ収納器、消毒または洗浄容器内の透明溶液中にレンズを簡単に置けるように、レンズを染色（または着色）することを意味する。染料および／または顔料が、レンズの視覚的着色において使用できることは、当分野で周知である。

【0034】

「染料」は、溶剤に可溶で、色を着けるために使用される物質を意味する。染料は、代表的には、半透明であり吸着性であるが、光を散乱しない。本発明では、任意の適切な生物適合性のある染料を使用することができる。

40

【0035】

「顔料」は、それには溶けない液体中に懸濁する粉末状の物質を意味する。顔料としては、蛍光性顔料、リン光性顔料、真珠光沢の顔料、または従来の顔料であってもよい。任意の適切な顔料を使用してもよいが、現状では、顔料は、耐熱性で、非毒性で、水溶液に不溶性であるのが好ましい。

【0036】

本明細書で使用される用語「流体」は、流体のように、流れることができる材料を示す。

50

【0037】

本明細書で使用される「表面改質」は、蒸気または液体と接触させおよび／また(1)物品の表面に皮膜を塗布する、(2)物品の表面に化学種を吸着させる、(3)物品の表面の化学基の化学的性質(たとえば、静電荷)を変える、または(4)以上とは別の態様で物品の表面特性を改質するエネルギー源の適用によって、物品が表面処理法(または表面改質法)で処理されていることを意味する。例示的な表面処理法として、エネルギーによる表面処理(たとえば、プラズマ、静電荷、照射線照射、または他のエネルギー源)、化学処理、親水性モノマーまたはマクロマーの物品の表面へのグラフト、およびポリマー電解質のレイヤーバイレイヤー(LbL)析出が挙げられるが、これらに限定されない。表面処理法の好ましいクラスは、イオン化したガスを物品の表面に適用するプラズマ法とLbLコーティング法である。

10

【0038】

プラズマガスおよび加工条件は、米国特許第4,312,575号および第4,632,844号、および米国公開特許第2002/0025389号に更に詳しく記載されている。プラズマガスは、低級アルカン類および窒素、酸素および不活性ガスの混合物が好ましい。

20

【0039】

本明細書で使用される「LbLコーティング」は、物品、好ましくは医療機器に共有結合で結合していないコーティングを言い、物品上にポリイオン化した(または荷電した)および／または荷電していない材料をレイヤーバイレイヤー(「LbL」)析出させて得られるものである。LbLコーティングは、1以上の層、好ましくは1以上の複層で構成することができる。

20

【0040】

用語「複層」は、本明細書では広い意味で使用され、特別の順番はないが、第一のポリマー材料(または荷電した材料)の1層と、その次の第一のポリマー材料(または荷電した材料)の電荷と反対の電荷を有する第二のポリマー材料(または荷電した材料)とを交互に適用することによって、医療機器上に形成されたコーティング構造、または特に順番はないが、第一の荷電したポリマー材料の1層と荷電していないポリマー材料または第二の荷電したポリマー材料の1層とを交互に適用することによって、医療機器上に形成されたコーティング構造も含むものである。(先に記載した)第一および第二のコーティング材料は、複層中で互いに絡み合ってもよいと理解すべきである。

30

【0041】

眼用器具上のLbLコーティングの形成は種々の方法で達成させてよく、たとえば、米国特許第6,451,871号および継続中の米国特許出願(出願番号09/774942号、09/775104号、10/654,566号)に記載の方法がある。コーティング方法の1実施態様には、単独ディップコーティングおよびディップリンス工程が含まれる。別のコーティング方法の実施態様として、単独スプレーコーティングおよびスプレーリンス工程が含まれる。しかし、数多くの選択肢として、スプレーおよびディップコーティングおよびリンス工程の種々の組合せが、当業者によって設計されてもよい。

40

【0042】

本明細書で使用される「抗菌剤」は、当分野で公知の用語である微生物の成長を減少する、排除するあるいは阻止することができる化学薬品を言う。

【0043】

「抗菌金属」は、そのイオンが抗菌効果を持ち、生物適合性のある金属を意味する。好ましい抗菌金属としては、Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Sn、Cu、Sb、BiおよびZnが挙げられ、Agが最も好ましい。

【0044】

「抗菌金属含有ナノ粒子」は、径が1マイクロメーター未満で、1またはそれ以上の酸化状態において少なくとも1個の抗菌金属を含有する粒子を言う。

【0045】

50

「抗菌金属ナノ粒子」は、本質的に抗菌金属から製造され、1マイクロメーター未満の径を持つ粒子を言う。抗菌金属ナノ粒子中の抗菌金属は、1またはそれ以上のその酸化状態において存在することができる。たとえば、銀含有ナノ粒子は、 Ag^0 、 Ag^{1+} および Ag^{2+} のように、1またはそれ以上酸化状態で銀を含有することができる。

【0046】

「安定化抗菌金属ナノ粒子」は、その製造の間、安定剤によって安定化されている抗菌金属ナノ粒子を言う。安定化抗菌金属ナノ粒子は、プラスに帶電していても、マイナスに帶電していても、あるいは電気的に中性であってもよく、それは、ナノ粒子を製造する溶液中に存在し、あるいは得られるナノ粒子を安定化することのできる材料（あるいは、いわゆる安定剤）に大きく依存する。安定剤は、任意の公知の適切なものでよい。例示的な安定剤として、プラスに帶電したポリマー材料、マイナスに荷電したポリマー材料、ポリマー、界面活性剤、サリチル酸、アルコール類、などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0047】

本明細書で使用されるレンズの「酸素透過率」は、酸素が特定の眼用レンズを通過する速度である。酸素透過率 D_k / t は、従来から、単位barrer / mmで表され、 t は、材料の測定すべき範囲の平均厚 [mmの単位] であり、「barrer / mm」は以下のように規定される。

$$[(\text{cm}^3 \text{酸素}) / (\text{cm}^2) (\text{秒}) (\text{mm}^2 \text{Hg})] \times 10^{-9}$$

【0048】

レンズ材料の固有「酸素透過度」 D_k は、レンズ厚に依存しない。固有酸素透過度は、酸素が材料を通り抜ける速度である。酸素透過度は、従来から、単位barrerで表され、「barrer」は以下のように規定される。

$$[(\text{cm}^3 \text{酸素}) (\text{mm}) / (\text{cm}^2) (\text{秒}) (\text{mm}^2 \text{Hg})] \times 10^{-10}$$

【0049】

これらは、当分野で普通に使用されている単位である。したがって、当分野での使用に一致させるために、単位「barrer」は、前記のような意味を持つものである。たとえば、 D_k （「酸素透過度barrer」）が90barrerおよび厚みが90ミクロン（0.090mm）のレンズは、100barrer / mm（酸素透過率barrer / mm）の D_k / t を持つことになる。本発明によれば、材料またはコンタクトレンズに関して、高い酸素透過度は、実施例に記載されるクロメトリー法に従って、厚さ100ミクロンのサンプル（フィルムまたはレンズ）を測定した、見かけの酸素透過度が少なくとも40barrer、またはそれ以上であることに特徴付けられる。

【0050】

レンズを通る「イオン透過率」は、イオノフラックス拡散係数およびイオントンイオン透過係数の両方に相関する。

【0051】

イオノフラックス拡散係数 D は、以下のように、フィックの法則を適用することによって決定される。

$$D = -n' / (A \times d_c / d_x)$$

(式中、

$$n' = \text{イオン輸送の速度} [\text{mol / 分}]$$

$$A = \text{露出しているレンズの面積} [\text{mm}^2]$$

$$D = \text{イオノフラックス拡散係数} [\text{mm}^2 / \text{分}]$$

$$d_c = \text{濃度差} [\text{mol/L}]$$

$$d_x = \text{レンズの厚さ} [\text{mm}]$$

【0052】

次に、イオントンイオン透過係数 P は、以下の式に従って決定される。

$$\ln(1 - 2C(t) / C(0)) = -2APt / Vd$$

(式中、

10

20

30

40

50

$C(t)$ = 受容細胞でのナトリウムイオンの時間 t での濃度

$C(0)$ = 供与細胞でのナトリウムイオンの初期濃度

A = 膜の面積、すなわち細胞に露出しているレンズ面積

V = 細胞コンパートメントの容積 (3.0 ml)

d = 露出している範囲のレンズの平均厚さ

P = 透過係数

【0053】

イオノフラックス拡散係数 D は、約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{分}$ を超えるのが好ましく、約 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{分}$ を超えるのが更に好ましく、約 $6.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{分}$ を超えるのが最も好ましい。

10

【0054】

イオノトンイオン透過係数 P は、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるのが好ましく、約 $0.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるのが更に好ましく、約 $0.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるのが最も好ましい。

【0055】

良好な涙の交換が保証され、究極的には良好な角膜の健康が保証されるためには、レンズが眼球に応じた運動をしなければならないことは公知である。イオン透過率は、水の透過率に正比例すると考えられているので、イオン透過率は眼球に応じた運動を予測する一つである。

【0056】

本明細書で使用される用語「重合性組成物中のオキシパーム成分」とは、モノマー、オリゴマー、マクロマーなど、およびこれらの混合物であって、類似のあるいは異なる重合可能な材料と重合して比較的速い酸素拡散速度を示すポリマーを形成することができるものを言う。

20

【0057】

室温（または周囲温度）は、 22 ± 6 と規定する。

【0058】

材料に関する用語「旋盤加工性」は、代表的なレンズ旋盤加工機器を用いて、材料が光学特性を有するコンタクトレンズに機械加工される可能性を言う。材料の旋盤加工性を計測する一つは、その主要ガラス転移温度 (T_g) である。単相ポリマー材料において、その1つの T_g が室温（すなわち旋盤加工温度）未満の場合は、室温旋盤には柔らかすぎると考えられ、一方、室温（すなわち旋盤加工温度）を超える、好ましくは室温より少なくとも3上の T_g を持つ材料は、室温での旋盤加工に充分な硬さを持つ。微視的に多相なポリマー材料は、一つの主要 T_g (明らかに单一) または一つ以上の T_g を示すことがある。微視的に多相なポリマー材料であっても、その材料の主要相に関連する T_g (主ガラス転移温度) が室温以上にある限り、室温で旋盤加工してコンタクトレンズにすることができる。「主要相」は、本明細書では、材料の全体的な（嵩あるいは加工）硬度を決定する多相材料中の相と定義する。

30

【0059】

用語「ロッド」は、チューブ中でレンズ成形材料から注型成形された円柱であって、長さ約1cm以上のものを言う。

40

【0060】

用語「ボタン」は、型内でレンズ形成材料から注型成形された短い円柱（長さが約1cm以下）を言う。本発明によれば、ボタンの両対向面は、平らでも曲線状であってもよい。たとえば、ボタンの2つの対向面の1つが凹曲面（たとえば半球形）であり、他の面が凸曲面（たとえば半球形）である。

【0061】

用語「ポンネット」は、型内でレンズ形成材料から注型成形されたポリマーボタンを言い、ポンネットの2つの対向面の少なくとも1つが、コンタクトレンズの前面と後面の1つに対応する光学的に仕上げられた面を持つ。面または面の区域に関する用語「光学的に

50

仕上げられた」は、面または区域を、たとえば、研削または旋盤などの更なる加工に供する必要がない、コンタクトレンズの面またはコンタクトレンズの面の区域を言う。また、擬似ボンネットからレンズを加工することもできる。擬似ボンネットは、コンタクトレンズを得るために、材料の両面を旋盤加工する必要のある部分である。このタイプの部分は、材料が失われるのを最小限にしながら、レンズの前面および後面の設計に適応することを可能にする。

【0062】

本発明は、一般的に、高い酸素透過度（厚さが約100ミクロンのサンプルを試験したとき、実施例に記載した手順による見かけの（直接測定した）酸素透過度が40 barrerまたはそれ以上）と、1またはそれ以上の他の所望のレンズ特性、たとえば、完全に水和されとき、所望の含水率、イオン透過率、機械的特性、および良好な室温での旋盤加工性を有するシリコーンヒドロゲル材料に関する。10

【0063】

一態様では、本発明は、(1)少なくとも45 barrerの酸素透過度と、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノトンイオン透過係数または約 $1.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{分}$ を超えるイオノフラックス拡散係数のいずれかによって特徴付けられるイオン透過率と、 22 ± 6 またはそれ以上の主ガラス転移温度と、を特徴とする；および(2)(a)少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、(b)少なくとも1種の親水性ビニル系モノマーと、(c)少なくとも1種の調合用ビニル系モノマーであって重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解するのに充分な量で含まれるモノマーと、を含む無溶媒重合性組成物共重合生成物であるシリコーンヒドロゲル材料を提供する。20

【0064】

本発明によれば、任意の公知の適切なシリコーン含有マクロマーをソフトコンタクトレンズを製造するために使用することができる。特に好ましいシリコーン含有マクロマーは、米国特許第5,760,100号に記載のマクロマーA、マクロマーB、マクロマーCおよびマクロマーDからなる群から選択される。2個以上の重合性基（ビニル基）を含有するマクロマーは、クロスリンクカーとしても働くことができる。また、ポリジメチルシロキサンおよびポリアルキレンオキシドからなるジおよびトリブロックマクロマーも有用である。このようなマクロマーは、アクリレート、メタクリレートまたはビニル基でモノまたはジ官能化されてもよい。たとえば、メタクリレート末端でキャップされたポリエチレンオキシド-ブロック-ポリジメチルシロキサン-ブロック-ポリエチレンオキシドを使用し、酸素透過度を強化してもよい。任意の公知の適切なシリコーン含有ビニル系モノマーをソフトコンタクトレンズを製造するために使用することができる。30

【0065】

シリコーン含有モノマーの例として、メタクリルオキシアルキルシロキサン類、3-メタクリロキシプロピルペンタメチルジシロキサン、ビス（メタクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサン、モノメタクリレート化ポリジメチルシロキサン、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、ビニル末端ポリジメチルシロキサン-ブロック-ポリエチレンオキシド、ビニル末端ポリジメチルシロキサン-ブロック-ポリブロピレンオキシド、メタクリレートまたはアクリレート末端ポリジメチルシロキサン-ブロック-ポリエチレンオキシド、メタクリレートまたはアクリレート末端ポリジメチルシロキサン-ブロック-ポリブロピレンオキシド、モノアクリレート化ポリジメチルシロキサン、メルカプト末端ポリジメチルシロキサン、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]アクリルアミド、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]メタクリルアミドおよびトリストリメチルシリルオキシシリルプロピルメタクリレート(トリス)が挙げられるが、これらに限定されない。好ましいシリコーン含有ビニル系モノマーは、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランであり、CAS No. 17096-07-0で表されるTRISである。また、用語「TRIS」は、3-メタクリロキシプロピルトリス-(トリメチルシロキシ)シランのダイマーも含む。種々の分子量のモノメタ40

クリレート化またはモノアクリレート化ポリジメチルシロキサンを使用することができる。また、多官能性モノマーおよびマクロマー（2個以上のエチレン性不飽和単位を含有するもの）単位も、架橋剤として作用することができる。

【0066】

殆ど全ての親水性ビニル系モノマーを本発明の流体組成物で使用することができる。適切な親水性モノマーとして、これは網羅的なリストではないが、ヒドロキシル・置換低級アルキル（C₁～C₈）アクリレートおよびメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、（低級アリル）アクリルアミドおよびメタクリルアミド、エトキシリ化アクリレートおよびメタクリレート、ヒドロキシル・置換（低級アルキル）アクリルアミドおよびメタクリルアミド、ヒドロキシル・置換低級アルキルビニルエーテル類、ビニルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-ビニルピロール、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-ビニル4,4'-ジアルキルオキサゾリン-5-オン、2-および4-ビニルピリジン、合計で3～5個の炭素原子を持つビニル性不飽和カルボン酸、アミノ（低級アルキル）-（ここで、用語「アミノ」は第四級アンモニウムも含む）、モノ（低級アルキルアミノ）（低級アルキル）およびジ（低級アルキルアミノ）（低級アルキル）アクリレートおよびメタクリレート、アリルアルコールなどがある。10

【0067】

この中で好ましい親水性ビニル系モノマーは、N,N-ジメチルアクリルアミド（DMA）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート（HPMA）、トリメチルアンモニウム2-ヒドロキシプロピルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、グリセロールメタクリレート（GMA）、N-ビニル-2-ピロリドン（NVP）、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、アクリル酸およびメタクリル酸である。20

【0068】

本発明によれば、「調合用ビニル系モノマー」は、溶剤として機能して本発明の重合性組成物の親水性および疎水性成分を溶解し、および重合性成分の1つとして機能して重合しシリコーンヒドロゲル材料を形成するビニル系モノマーを言う。調合用ビニル系モノマーは、重合性組成物中に約5～約30重量%の量で存在するのが好ましい。30

【0069】

本発明では、本発明の重合性組成物の親水性および疎水性の両成分を溶解し溶液を形成しうる任意の適切なビニル系モノマーを使用することができる。調合用ビニル系モノマーの好ましい例として、芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキル含有ビニル系モノマーが挙げられるが、これらに限定されない。これらの好ましい調合用モノマーは、これら好ましい調合用モノマーを含有する重合性組成物を硬化することによって製造されるシリコーンヒドロゲル材料の主ガラス転移温度を上昇させることができる。

【0070】

好ましい芳香族ビニル系モノマーの例として、スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン（TMS）、t-ブチルスチレン（TBS）、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、ベンジルメタクリレート、ジビニルベンゼンおよび2-ビニルナフタレンが挙げられる。これらのモノマーの中で、スチレン含有モノマーが好ましい。スチレン含有モノマーは、本明細書では、フェニル基であって、この基が縮合環以外、たとえば上記の1～3個のC₁-C₆アルキル基で置換されうるフェニル基に直接結合するビニル基を含有するモノマーであると規定する。スチレン[H₂C=CH-C₆H₅]それ自体は、特に好ましいスチレン含有モノマーである。40

【0071】

シクロアルキル含有ビニル系モノマーは、本明細書では、3個までのC₁-C₆アルキル

10

20

30

40

50

基で置換することができる、ビニル系モノマー含有シクロアルキルであると規定する。好ましいシクロアルキル含有ビニル系モノマーとして、アクリレートおよびメタクリレートであって、それぞれ、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルを含む、3個までのC₁ - C₆アルキル基で置換することができるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましいシクロアルキル含有ビニル系モノマーの例として、イソポルニルメタクリレート、イソポルニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが挙げられる。

【0072】

好ましい態様では、本発明の無溶媒重合性組成物は、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約0～約40重量%と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約10～約30重量%と、親水性ビニル系モノマーを約15～約50重量%と、調合用ビニル系モノマーを約5～約20重量%とを含む。10

【0073】

本発明によれば、1種またはそれ以上のアクリル酸、C₁ - C₁₀アルキルメタクリレート(たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート)、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、C₁ - C₁₀アルキルアクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジンを、調合用ビニル系モノマーとして使用することができる。これらは、芳香族ビニル系モノマーまたはシクロアルキル含有ビニル系モノマーとともに使用することもできる。これらの調合用ビニル系モノマーのそれぞれは、ガラス転移温度が60℃を超えるホモポリマーを形成することができる。このように、これらの調合用モノマーを1種またはそれ以上使用することによって、これら好ましい調合用モノマーを含有する重合性組成物を硬化することによって製造されるシリコーンヒドロゲル材料の主ガラス転移温度を上昇させることができる。20

【0074】

本発明によれば、重合性流体組成物は、更に、種々の成分、たとえば、架橋剤、疎水性ビニル系モノマー、開始剤、UV吸収剤、阻害剤、充填剤、視覚的着色剤、抗菌剤などを含むことができる。30

【0075】

架橋剤は、構造完全性および機械的強度を改良するために使用してもよい。架橋剤の例として、アリル(メタ)アクリレート、低級アルキレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ低級アルキレンジリコールジ(メタ)アクリレート、低級アルキレンジ(メタ)アクリレート、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジ-またはトリビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、トリアリルフタレートまたはジアリルフタレートが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい架橋剤は、エチレンジリコールジメタクリレート(EGDMA)である。

【0076】

使用される架橋剤の量は、全ポリマーに対する重量割合として表され、0.05～20%の範囲、特に、0.1～10%の範囲、好ましくは0.1～2%の範囲である。もし架橋剤がポリジメチルシロキサンまたはポリジメチルシロキサンのブロックコポリマーである場合は、そのような材料は、酸素透過度を向上させるために存在するので、配合物中の重量%は、30～50%の範囲でもよい。この出願で記載される、2個以上の重合性基を含有するマクロマーは、架橋剤および酸素透過度向上剤としても働くことができる。二官能性シリコーン含有マクロマーの量は、全ポリマーの重量率として表され、約1～約50%の範囲である。40

【0077】

たとえば、重合技術において使用がよく知られている材料から選択される開始剤を、重

10

20

30

40

50

合反応速度を助長および／または速めるために、レンズ形成流体材料中に含めてよい。

【0078】

適切な光開始剤は、ベンゾインメチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイルフォスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンおよびダロキュアーおよびイルガキュアタイプであり、好ましくは、ダロキュアー1173（登録商標）およびダロキュアー2959（登録商標）である。ベンゾイルホスフィン開始剤の例として、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド；ビス（2,6-ジクロロベンゾイル）-4-N-プロピルフェニルホスフィンオキシド；およびビス（2,6-ジクロロベンゾイル）-4-N-ブチルフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。たとえばマクロマーに組み込むことのできる、あるいは特定のモノマーとして使用することのできる反応性光開始剤もまた適切なものである。反応性光開始剤の例として、欧州特許第632329号記載のものが挙げられる。次いで、重合は、たとえば、光、特に適切な波長のUV光などの化学線の照射によっていつでも起こることができる。もし適正なら適切な感光剤を添加し、スペクトル要件は、それに従って調整することができる。10

【0079】

適切な熱開始剤の例として、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルペンタンニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロパンニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブタンニトリル）、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾイルバーオキシドのような過酸化物などが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい熱開始剤は、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（Vazo-52）である。20

【0080】

重合性組成物から溶剤を除去することによって得られたシリコーンヒドロゲル材料は、粘着性および／または柔軟性を減少させないように、溶剤をシリコーンヒドロゲル材料から除去する工程に供する必要はなく、そのようにして、シリコーンヒドロゲル材料を直接室温で旋盤加工し、コンタクトレンズにすることができる。更に、無溶媒重合性組成物を使用することによって、比較的低いレベルの抽出分化学品（すなわち、いわゆる抽出分）を含むシリコーンヒドロゲル材料が得られることが発見される。したがって、無溶媒重合性組成物から製造されるシリコーンヒドロゲル材料を使用するコンタクトレンズの製造においては、コストがかかる抽出工程は必要でないかもしれない。30

【0081】

別の態様では、本発明は、少なくとも1種の親水性モノマーと、少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、22±6またはそれ以上、好ましくは約30またはそれ以上、更に好ましくは約35またはそれ以上、また更に好ましくは約45またはそれ以上の主ガラス転移温度をシリコーンヒドロゲル材料に与えるに充分な量の、1種またはそれ以上の芳香族モノマーおよび／またはシクロアルキル含有ビニル系モノマーと、を含む重合性組成物の共重合生成物であって、その酸素透過度が少なくとも40 barrerであり、完全に水和されたときの含水率が約20～65重量%であるシリコーンヒドロゲル材料を提供する。40

【0082】

本発明によれば、重合性組成物は更に、アクリル酸、C₁-C₄アルキルメタクリレート（たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート）、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、C₁-C₄アルキルアクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジンからなる群から選択される1種またはそれ以上のTg-増強ビニル系モノマーを含んでもよい。芳香族モノマーおよび／またはシクロアルキル含有ビニル系モノマーが、1種またはそれ以上の上記Tg-増強ビニル系モノマーによって置き換えることは理解される。

【0083】

本発明のこの態様において、重合は、溶剤の存在下または非存在下で、好ましくは約2

10

20

30

40

50

0重量%未満の溶剤の存在下で行うことができる。適切な溶剤は、基本的に、使用するモノマーを溶解する全ての溶剤である。たとえば、低級アルカノール、たとえば、エタノール、メタノール、のようなアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、更に、ジメチルホルムアミドのようなカルボン酸アミド、ジメチルスルホオキシドまたはメチルエチルケトンのような双極性非プロトン溶剤、ケトン類、たとえば、アセトンまたはシクロヘキサン、炭化水素類、たとえば、トルエン、エーテル類、たとえば、THF、ジメトキシエタンまたはジオキサン、およびハロゲン化炭化水素、たとえば、トリクロロエタン、および適切な溶剤の混合物、たとえば、水/エタノールまたは水/メタノール混合物のような水とアルコールとの混合物が挙げられる。

【0084】

10

好みの態様では、本発明の重合性組成物は、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約0～約40重量%と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約10～約30重量%と、親水性ビニル系モノマーを約15～約50重量%と、約5～約20重量%の芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキルメタクリレートまたはシクロアルキルアクリレートと、を含む。

【0085】

20

任意のシリコーン含有ビニル系モノマー、シリコーン含有重合性マクロマー、親水性ビニル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキル含有ビニル系モノマー、架橋剤、疎水性ビニル系モノマー、開始剤、UV吸収剤、阻害剤、充填剤、視覚的着色剤、抗菌剤を、本発明のこの態様において使用することができる。

【0086】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料の酸素透過度は、好みは少なくとも約55barrierであり、更に好みは少なくとも約70barrierであり、また更に好みは少なくとも約80barrierである。本発明によれば、酸素透過度は、実施例で記載する方法に従った見かけ（厚さが約100ミクロンのサンプルを試験する場合直接測定する）酸素透過度である。

【0087】

本発明によれば、イオノフラックス拡散係数Dは、約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{分}$ を超えるのが好み、約 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{分}$ を超えるのが更に好み、約 $6.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{分}$ を超えるのが最も好み。

30

【0088】

本発明によれば、イオノトンイオン透過係数Pは、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるのが好み、約 $0.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるのが更に好み、約 $0.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるのが最も好み。

【0089】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料の含水率は、完全に水和されたとき、約18～約5%であるのが好み。シリコーンヒドロゲル材料またはレンズの含水率は、米国特許第5,849,811号に記載されているようなバルク技術に従って測定することができる。シリコーンヒドロゲル材料の含水率は、レンズの全重量に対して約23～38重量%であるのが更に好み。

40

【0090】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料は、眼用装具、好みはコンタクトレンズ、更に好みはMTOまたは特注のコンタクトレンズの製造において用途を見出すことができる。

【0091】

更に別の態様において、本発明は、(a)少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、(b)少なくとも1種の親水性ビニル系モノマーと、(c)重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解するのに充分な量の少なくとも1種の調合用ビニル系モノマーと、を含む無溶媒重合性組成物の共重合生成物であるコポリマーを含み、コポリマーの主ガラス転移温度が 22 ± 6 また

50

はそれ以上である眼用装具であって、該眼用装具の酸素透过度が、約 4.5 barrer を超え、含水率は、完全に水和されたとき約 20 ~ 約 55 重量 % である眼用装具を提供する。

【 0092 】

更なる態様において、本発明は、少なくとも 1 種の親水性モノマーと、少なくとも 1 種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、コポリマーに 22 ± 6 またはそれ以上の主ガラス転移温度を与えるのに充分な量の、1 種またはそれ以上の芳香族、シクロアルキルおよび / または Tg - 増強ビニル系モノマーと、を含む重合性組成物の共重合生成物であるコポリマーを含む眼用装具であって、眼用装具の酸素透过度が約 4.5 barrer を超え、完全に水和されたときの含水率が約 20 ~ 約 55 重量 % である眼用装具を提供する。Tg - 増強ビニル系モノマーは、アクリル酸、C₁ - C₄ アルキルメタクリレート（たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート）、メタアクリロニトリル、アクリロニトリル、C₁ - C₄ アルキルアクリレート、N - イソプロピルアクリルアミド、2 - ビニルピリジンまたは 4 - ビニルピリジンであってもよい。

10

【 0093 】

無溶媒重合性組成物は、好ましくは、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約 5 ~ 約 40 重量 % と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約 10 ~ 約 30 重量 % と、親水性ビニル系モノマーを約 15 ~ 約 50 重量 % と、調合用ビニル系モノマーを約 5 ~ 約 20 重量 % と、を含む。

20

【 0094 】

重合性組成物は、好ましくは、エチレン性不飽和基を有するシリコーン含有マクロマーを約 5 ~ 約 40 重量 % と、シロキサン含有ビニル系モノマーを約 10 ~ 約 30 重量 % と、親水性ビニル系モノマーを約 15 ~ 約 50 重量 % と、芳香族ビニル系モノマー、シクロアルキルメタクリレートまたはシクロアルキルアクリレートを約 5 ~ 約 20 重量 % と、を含む。

30

【 0095 】

本発明のコンタクトレンズの酸素透过度は、好ましくは少なくとも約 5.5 barrer であり、更に好ましくは少なくとも約 7.0 barrer であり、また更に好ましくは少なくとも約 8.0 barrer である。本発明によれば、酸素透过度は、実施例に記載する方法に従った見かけ（約 100 ミクロンの厚さのサンプルを試験するとき、直接測定する）酸素透过度である。

【 0096 】

本発明によれば、イオノフラックス拡散係数 D が約 1.5 × 10⁻⁶ mm² / 分を超えるコンタクトレンズが好ましく、更に好ましくは約 2.6 × 10⁻⁶ mm² / 分を超え、最も好ましくは約 6.4 × 10⁻⁶ mm² / 分を超えるものである。

【 0097 】

本発明によれば、イオノトンイオン透過係数 P が、約 0.2 × 10⁻⁶ cm² / 秒を超えるコンタクトレンズが好ましく、更に好ましくは約 0.3 × 10⁻⁶ cm² / 秒を超え、最も好ましくは約 0.4 × 10⁻⁶ cm² / 秒を超えるものである。

【 0098 】

本発明のコンタクトレンズは、好ましくは、完全に水和されたとき、約 18 ~ 約 55 % の含水率を持つ。シリコーンヒドロゲル材料またはレンズの含水率は、米国特許第 5,849,811 号に記載されているようなバルク技術に従って測定することができる。シリコーンヒドロゲル材料の含水率は、レンズの全重量に対して約 23 ~ 38 重量 % であるのが更に好ましい。

40

【 0099 】

また、眼球に応じたレンズの運動は、レンズの機械特性、レンズを通るイオンまたは水透過率、あるいはレンズの機械特性およびレンズを通るイオンまたは水透過率の両方から予測できるかもしれない。実際、眼球に応じた運動は、レンズの機械特性およびレンズを通るイオンまたは水透過率の組合せからより正確に予測できる。

【 0100 】

50

引張弾性率（弹性係数、E）は、眼球に応じた運動とよく相関することが測定されている。適正な眼球に応じた運動を得るために、レンズの引張弾性率は、約3.0 MPa未満であることが好ましく、更に好ましくは約2.0 MPa未満、また更に好ましくは約0.5～約1.5 MPaである。

【0101】

本発明の眼用装具は、両面成形法、注型成形法、旋盤加工、およびこれらの組合せのような任意の公知の適切な方法に従って製造することができる。

【0102】

本発明の眼用装具が、コンタクトレンズ、特にMTOまたは特注のコンタクトレンズである場合は、シリコーンヒドロゲル材料のロッド、好ましくはボタン、更に好ましくはボンネットを室温で直接旋盤加工し、眼用装具とすることができます。本発明では、任意の公知の適切な旋盤加工装置を使用することができる。コンピュータにより制御することができる（あるいは数値制御）旋盤加工が本発明において好ましく使用される。更に好ましくは、45°ピエゾ切削刃のある数値制御2軸旋盤またはDuraz oおよびMorganによって米国特許第6,122,999号に開示されている旋盤加工装置が、本発明において使用される。好ましい旋盤加工装置の例として、Precitech社製の、たとえば、ピエゾセラミック高速工具サーボアタッチメントを有するOptoform超精密旋盤（30、40、50および80型）のような数値制御旋盤が挙げられるが、これに限定されない。当業者であれば、ロッド、ボタンおよびボンネットをどのように製造するかはわかるであろう。たとえば、ロッドは、本発明の重合性組成物を、プラスチック、ガラスまたは石英で作製されたチューブの中で、熱的にまたは化学線で硬化することによって、製造することができる。得られたロッドは、場合によっては、後硬化処理に供することができる。製造で使用されるチューブの直径は、製造すべきコンタクトレンズの直径より大きい。ロッドは更に、旋盤の前にボタンに切断することができる。

10

20

30

40

【0103】

当業者には、注型成形またはスピニキャスティングポリマーボタン用の型の製造法がわかっている。型は、2つの対向面のそれぞれの面がカーブしているボタンを注型成形するために、使用することができるものが好ましい。たとえば、ボタンの2つの対向面の1面を凹曲面（たとえば半球形）とし、一方、他の面を凸曲面（たとえば半球形）とする。2つの対向する曲面を持つ注型成形ボタンの長所は、シリコーンヒドロゲル材料の切り離しが殆どなく、したがって無駄が殆どないことである。ボタンの2つの曲面は、同一のあるいは異なる曲率を有することができる。2つの曲面は球形であるのが好ましい。

【0104】

スピニキャスティングによってボタンを形成する場合、レンズ形成材料を、前記材料によって濡らされた光学凹面を持つ型空洞中に置き、次いで、断続的かつ強制的に、一塊ずつ、望ましく入口端近くの「コンディショニング」区域からなり、重合反応区域が出口端に向かっている回転重合カラムの入口端に供給する。型は、当分野でよく知られた方法で親水性指数または濡れ性を増加させるために、予備処理された光学表面で特徴付けられているのが好ましい。チューブおよび型の回転速度は、干渉すり合わせ関係を保障する場合は、レンズ形成材料の径方向外側に向かう移動を起こすおよび／または保ち、重合が行われるとき、チューブ内で採用される条件が所望の形状に形作られたコンタクトレンズを形成する予め決められたレンズ形態に調整される。たとえば、300r.p.m.以下～600r.p.m.以上の回転スピードが好都合に使用できる。作業において採用される正確な回転速度は、もちろん、当業者がよく知っているところである。考慮すべき要因は、使用するレンズ形成材料を含む成分のタイプおよび濃度、操業可能な選択の条件、開始剤のタイプおよび濃度および／または重合を開始するエネルギー源の強度およびタイプ、および予め検討した、そして当業者に容易に明らかである要因である。

【0105】

スピニキャスティングで通常使用される重合カラム（チューブ）は、化学線照射のカラム内の重合区域への伝達を妨げない材料から作製されていなければならないことは、当業

50

者には周知である。PYREXのようなガラスは、化学線照射として長波長U.V.光を使用する場合、重合カラムに適切な材料であろう。先に挙げた、他のタイプの化学線照射を使用する場合、重合カラムは、スチール、ニッケル、青銅、種々の合金などのような種々のタイプの金属から製造することができる。

【0106】

コンタクトレンズの前面と後面の1つに対応する光学的に仕上げられた面をそれぞれ持つ注型成形ボリマーボンネットの型の作り方は当業者には知られている。好ましくは、光学特性を持つ成形面を有する型半を含む型が、ボンネットを製造するために使用される。片側の成形面が、シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズの後面および前面の1つを画定する。レンズおよびレンズ端の1面（前面または後面）だけが、ボンネットから直接旋盤加工される必要がある。ボンネットの光学的に仕上げられた面に対向する面は、平坦でもカーブしていてもよく、凸面の球状表面が好ましいと理解される。

10

【0107】

また、先に記載したスピニキャスティングを、コンタクトレンズの前面に対応する光学的に仕上げられた表面を持つボンネットを製造するために使用することができる。

【0108】

コンタクトレンズ（たとえば、円環状またはトランスレーティング多焦点レンズ）に向きおよび／または平行移動特性が要求される場合、全後面および全てのコンタクトレンズに共通するターゲットの幾何学形状と、コンタクトレンズの前面の光学区域の外側とを、ボンネット用の型内で、重合性組成物を硬化することによって形成できるとともに、ボンネットの旋盤を、直接成形しながら、コンタクトレンズの前面の任意の所望の光学区域幾何学構造を画定する仕上げカットに減らすことができるので有利である。このように、特注またはオーダーメイド（MTO）コンタクトレンズの製造に伴う時間、費用および材料の無駄を最小限にすることができます。特注またはオーダーメイド（MTO）コンタクトレンズは、どのような患者の処方に対しても正確に合うように製造することができる。このようなボンネットを製造するための型として、光学特性を持つ第一の成形面のある第一の型半と、第二の成形面のある第二の型半であって、第二の成形面が、光学特性のある実質的に環状周囲の成形区域を持ち、第一の成形面が、コンタクトレンズの後面を画定し、周辺成形区域がコンタクトレンズの前面上の1種またはそれ以上の非光学区域を画定する型が挙げられる。このような型で製造されたボンネットは、1面が、コンタクトレンズの後面に対応する光学的に仕上げられた面であり、もう1面が、コンタクトレンズの中央光学区域の回りにある、1またはそれ以上の実質的に環状の非光学的区域に対応する、光学的に仕上げられた区域を持つ面である。ボンネットの光学的に仕上げられた面に対向する側の、光学的に仕上げられた区域に囲まれる面だけが、旋盤加工を必要とし、これによってコンタクトレンズを得る。

20

【0109】

好ましい実施態様では、本発明の眼用装具は、表面改質法を使用して親水性表面を持つ。親水性表面とは、眼用装具が完全に水和されたとき、85°またはそれ以下、より好ましくは65°またはそれ以下の平均接触角を持つ表面を言う。親水性表面は、プラズマコーティングまたはLbLコーティングを持つのが好ましい。

30

【0110】

「平均接触角」は、材料の表面上の水の接触角（静滴法によって測定）を言い、少なくとも3個の別々のサンプル（すなわちコンタクトレンズ）の測定を平均することにより得られる。コンタクトレンズの平均接触角（静滴）は、ボストン、マサチューセッツ州のAST社製のVCA2500XE接触角測定装置を使用して測定することができる。この装置は、前進または後退接触角、または静的（静止）接触角を測定することができる。測定は、完全に水和された材料で行うのが好ましい。

40

【0111】

接触角は、コンタクトレンズまたは物品（たとえば、収容器のくぼみ面）の表面親水性の一般的な測定手段である。特に、低い接触角は、より高い親水性表面に相当する。

50

【0112】

更に別の態様では、本発明は、シリコーンヒドロゲル材料を製造するための、上記の無溶媒重合性組成物を提供する。組成物は、(a)少なくとも1種のシリコーン含有ビニル系モノマーもしくはマクロマー、またはこれらの混合物と、(b)少なくとも1種の親水性ビニル系モノマーと、(c)重合性組成物の親水性および疎水性成分の両成分を溶解し、シリコーンヒドロゲル材料に 22 ± 6 またはそれ以上の主ガラス転移温度を与えるのに充分な量の調合用ビニル系モノマーと、を含み、得られたシリコーンヒドロゲル材料は、酸素透過率が少なくとも45 barrer/mmであり、約 $0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ を超えるイオノトンイオン透過係数または約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{分}$ を超えるイオノフラックス拡散係数のいずれかで特徴付けられるイオン透過率を有する。

10

【0113】

以上の開示によって、当業者は本発明を実施することができる。読者が更に具体的な態様およびその利点を容易に理解するようにするために、以下の実施例を記載する。

【0114】

実施例1

特に記載がない限り、全ての試薬は入手ままで使用した。示差走査熱量計(DSC)実験は、TA Instruments 2910 DSCを使用して、窒素雰囲気下、アルミニウム皿で行った。装置は、インジウムを用いて較正した。シリコーンヒドロゲル材料のロッドを製造するために使用されたガラス管は、使用の前にシラン処理した。レンズは、イソプロパノール(イソプロピルアルコール)で少なくとも4時間抽出し、発行された米国特許第2002/0025389号に記載されている手順に従ってプラズマ処理を実施し、プラズマコーティングを得た。酸素およびイオン透過率測定は、抽出およびプラズマコーティング後のレンズを用いて行った。プラズマコーティングされていないレンズを、引張試験および含水率測定のために使用した。

20

【0115】

酸素透過度測定：レンズの酸素透過度およびレンズ材料の酸素透過率は、米国特許第5,760,100号およびWintertonらの文献(The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D.Cavanagh Ed., Raven Press: ニューヨーク、1988, pp273-280)に記載されたものと同様の技術に従って測定した。酸素フラックス(J)は、ウェットセル(すなわちガス気流が相対湿度約100%に保たれている)中、34で、Dk1000装置(Applied Design and Development社、Norcross、ジョージア州から市販されている)または類似の分析器を使用して測定した。酸素を公知の割合(たとえば21%)で含む空気流を、レンズの片面から速度約 $10 \sim 20 \text{ cm}^3/\text{分}$ でレンズを通して流し、一方、窒素流を、レンズの対向する側から、速度約 $10 \sim 20 \text{ cm}^3/\text{分}$ でレンズを通して流した。サンプルを、試験媒体(すなわち、生理食塩水または蒸留水)中、指定の試験温度で、測定前に少なくとも30分しかし45分を超えない時間、平衡にした。コーティング層として使用される任意の試験媒体は、指定の試験温度で、測定前に少なくとも30分しかし45分を超えない時間、平衡にした。攪拌モータの速度は、ステッパモータコントローラにおける所定の設定 400 ± 15 に対応して、 $1200 \pm 50 \text{ rpm}$ に設定した。システムを取巻く気圧 P_{measured} を測定した。試験のために露出させる領域のレンズの厚さ(t)を、MitotoyaマイクロメーターVL-50、またはそれに類似する装置で、10回測定して決定し、測定の平均を取った。窒素気流中の酸素濃度(すなわち、レンズを通る酸素)を、Dk1000装置を使用して測定した。レンズ材料の見かけの酸素透過度 Dk_{app} を以下の式から決定した。

30

$$Dk_{\text{app}} = J t / (P_{\text{oxygen}})$$

40

(式中、J = 酸素フラックス [マイクロリットル $\text{O}_2/\text{cm}^2\text{-分}$])

$$P_{\text{oxygen}} = (P_{\text{measured}} - P_{\text{water}} \text{ 蒸気}) = (\text{空気流中の \% O}_2) [\text{mmHg}] = \text{空気流中の酸素分圧}$$

50

$$P_{\text{measured}} = \text{気圧} (\text{mmHg})$$

$$P_{\text{water}} \text{ 蒸気} = 34 \text{ で } 0 \text{ mmHg} (\text{ドライセル中}) (\text{mmHg})$$

P_{water} 蒸気 = 34 で 40 mmHg (セットセル中) (mmHg)

t = テスト領域に露出するレンズ平均厚さ

D k_{app} は単位barrerで表される。

【 0 1 1 6 】

材料の酸素透過率 (D k / t) は、酸素透過度 (D k_{app}) をレンズの平均厚さ (t) で割ることによって、計算してもよい。

【 0 1 1 7 】

イオン透過率の測定：レンズのイオン透過率は、米国特許第 5,760,100 号に記載の手順に従って測定した。以下の実施例に報告されているイオン透過率の値は、対照材料としてのレンズ材料、Alsacon に関する相対イオノフラックス拡散係数 (D / D_{ref}) であり、Alsacon のイオノフラックス拡散係数は、 $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{分}$ である。
10

【 0 1 1 8 】

実施例 2 (シリコーン含有マクロマーの合成)

平均分子量が 1030 g/mol で、末端基滴定による 1.96 meq/g のヒドロキシ基を含有するパーフルオロポリエーテル Fomblin (登録商標) ZDOL (Ausimont S.p.A,

ミラン) 51.5 g (50 mmol) を、50 mg のジブチル錫ジラウレートとともに、3つ口フラスコに入れた。フラスコの中を攪拌して、約 20 mbar に排気し、続けてアルゴンで圧力を下げた。この操作を 2 回繰り返した。次いで、アルゴン下に保たれた 22.2 g (0.1 mol) の新鮮な蒸留イソホロンジイソシアネートをアルゴンの対流中に加えた。フラスコ内の温度を、水浴で冷却し 30 未満に保った。室温で一晩攪拌後、反応が終了し、イソシアネート滴定によって、NCO 含量 1.40 meq/g (理論値 : 1.35 meq/g) を得た。
20

【 0 1 1 9 】

Shin-Etsu から出ている、分子量が 2000 g/mol (滴定によって、1.00 meq/g のヒドロキシ基を含有) の , - ヒドロキシプロピル - 末端ポリジメチルシロキサン KF-6001、202 g をフラスコに入れた。フラスコの中を約 0.1 mbar に排気して、アルゴンで圧力を下げた。この操作を 2 回繰り返した。脱ガスされたシロキサンを、アルゴン下に保たれた、新しく蒸留されたトルエン 202 mL に溶解し、100 mg のジブチル錫ジラウレート (DBTDL) を加えた。溶液の均質化が完了した後、イソホロンジイソシアネート (IPDI) と反応したパーフルオロポリエーテルを全てアルゴン下で加えた。室温で一晩攪拌の後、反応は終了した。溶剤を、室温高真空下で取り除いた。微量滴定によって、0.36 meq/g のヒドロキシ基 (理論値 0.37 meq/g) を示した。
30

【 0 1 2 0 】

13.78 g (88.9 mmol) の 2 - イソシアネートエチルメタクリレート (IEM) を、アルゴン下、247 g の , - ヒドロキシプロピル - 末端ポリシロキサン - パーフルオロポリエーテル - ポリシロキサンの 3 ブロックコポリマー (化学量論的平均では 3 ブロックコポリマーであるが、他のブロックもまた存在する) に加えた。混合物を室温で 3 日間攪拌した。次いで、微量滴定を行ったが、もはやイソシアネート基 (検出限界 0.01 meq/g) は検出しなかった。0.34 meq/g のメタクリル基が存在した (理論値 0.34 meq/g)。
40

【 0 1 2 1 】

この方法で製造したマクロマーは、完全に無色透明であった。これは、空气中、室温で数週間、光が存在しない所で保存することができ、分子量の変化はない。

【 0 1 2 2 】

対照配合物

上で製造したシロキサン含有マクロマーを使用して、対照実験に使用する 2 つの配合物を製造した。各成分および濃度 (重量 %) を表 1 に挙げる。

【 0 1 2 3 】

【表1】

表1

配合物	マクロマー	TRIS	DMA	Darocure® 1173	エタノール
I	37.4	15.0	22.5	0.3	24.8
II*	25.9	19.2	28.9	1	25

* 配合物 II は約50ppmの銅フタロシアニンを含有する。

【0124】

10

実施例3

DMA、実施例2で製造したマクロマー、TRIS、スチレン性モノマー（たとえばスチレンまたはt-ブチルスチレン）およびVAZO-52を混合して表2に示す無溶剤配合物を製造し、室温で旋盤加工が可能なシリコーンヒドロゲル材料とした。スチレンまたはt-ブチルスチレンを配合物に加えることによって、溶剤（たとえばエタノール）の不存在下で全成分を確実に混和し、ポリマーの旋盤特性（Tgの上昇）が強化された。

【0125】

【表2】

表2

成分	配合物(重量%)		
	1563-61-1	1563-91-1	1563-91-2
DMA	30.04	33.78	33.78
マクロマー*	36.05	37.98	37.98
TRIS	21.62	17.99	17.99
スチレン	12.04	9.99	0.00
t-ブチルスチレン	0.00	0.00	9.99
VAZO-52	0.24	0.25	0.25
ダルキュア 1173	0.00	0.00	0.00
イルガキュア 2959	0.00	0.00	0.00

* 実施例2で製造

20

30

【0126】

実施例4（旋盤加工可能なシリコーンヒドロゲルのロッドの製造）

実施例3で製造した配合物を窒素でバージし、次いで、シラン処理された試験管に注いだ（約75mlの配合物）。各試験管をゴム製隔膜でキャップし、次いで、以下のように脱ガスサイクルを行った。配合物で満たされた各試験管を数分間真空とし、次いで、圧力を窒素で均等にした。このような脱ガス均等操作を3回繰り返した。

40

【0127】

配合物1563-61-1を以下の工程で、熱的に硬化し、更に後硬化した。（a）30で42時間油浴中、（b）50で13時間強制空気炉中、（c）75で20時間強制空気炉中、および（d）105で8時間強制空気炉中。硬化炉において60分のランプレート（ramp rate）を使用して、各硬化温度に達した。サンプルをゆっくりと室温に冷却した。

【0128】

配合物1563-91-1または1563-91-2を以下の工程で、熱的に硬化し、更に後硬化した。（a）30で48時間油浴中、（b）40で18時間油浴中、（c）50で12強制空気炉中、（d）70で12時間強制空気炉中、および（e）10

50

5 で 30 時間強制空気炉中。硬化炉において 60 分のランプレートを使用して、各硬化温度に達した。4 時間の冷却ランプを使用して、サンプルを 105 から硬化の最後で 30 に冷却した。

【0129】

硬化したロッドから切断したポリマーのガラス転移温度 (T_g) を、DSC 分析に従って、スキャン速度 20 / 分で測定した。68 の結果を表 3 に示す。また、サンプル 1563-61-1 の DSC 温度記録は、9 と 25 の近くで小さな吸熱ピークを示した。吸熱ピークの性質は現時点ではわからない。

【0130】

【表 3】

10

表 3

	配合物から得られたポリマー		
	1563-61-1	1563-91-1	1563-91-2
T_g (°C)	68	68	60

【0131】

ポリマーロッドの抽出と分析

サンプル 1563-91-1 および 1563-91-2 からのポリマーロッドを旋盤上で研削した。得られた削りくずをイソプロパノール中で、4 および 24 時間抽出した。4 および 24 時間の抽出後、ガスクロマトグラフィー (GC) による測定で、検出可能な量のモノマー (DMA、TRIS、スチレンまたは t - ブチルスチレン) は存在しなかった。検出の限界は約 100 ppm である。また、抽出液を GPC により分析し、サンプル 1563-91-1 (24 時間抽出) において、シリコーン含有マクロマー (実施例 2) の範囲内で、保存期間に微量のポリマー材料しか検出しなかった。シリコーン含有マクロマー (実施例 2) からの GPC 追跡は、ショルダーのあるメインピークを示した。シリコーン含有マクロマー (実施例 2) の GPC 追跡において観察されるショルダーは、1563-91-1 の抽出液からのピークには観察されなかった。しかし、GPC 追跡におけるシグナルは、非常に弱く、不十分にしか示されなかった。

20

【0132】

30

実施例 5 (レンズ製造)

ボタンの作成方法：実施例 4 で記載した手順に従って製造した重合シリコーンヒドロゲルロッドを、ガラス管から取り外した。ポリマーロッドをガラス管から離した後、重合工程で生じたロッドの表面変形を取り除き、何度も同じロッド径を確実に得るため、ロッドを芯なし研削盤と研削油を使用して研削した。

【0133】

40

ボタンのトリミング方法：ボタントリミング旋盤を用いて、研削されたポリマーロッドをボタンに変換した。各シリコーンヒドロゲルロッドをボタントリミング旋盤コレットメカニズム中に取り込み、スピンドルを 3000 回転 / 分で回転させながら、4 個の成形カーバイド工具でボタン形状に形成した。次いでシリコーンヒドロゲルボタンをアルミニウムバッグに充填し、いかなる予備加水分解も回避した。ボタントリミング法を 20% ± 5% 相対湿度 (RH) で約 72 °F の環境条件で行った。

【0134】

50

ミニファイルの製造：レンズ設計を達成するための幾何学構造がミニファイルと呼ばれるファイルに描かれる。ミニファイル (.MNI) は、複雑な幾何学構造を比較的小さなファイルで描けるようにし、ジョブファイル (.JFL) と比べたとき、これらのファイルを加工する時間を比較的少なくする、製造すべきプロファイルの幾何学的作図である。シリコーンヒドロゲル用のミニファイルは、ミニファイルエンジンソフトウェア製品を使用して作成する。ミニファイルは、妥当な数のゾーンに任意の面を描き、各順番で特異的である。

【0135】

レンズ旋盤：一度ポリマーボタンおよびミニファイルが作成されると、OPTOFORM旋盤（Optoform 40、Optoform 50およびOptoform 80のいずれか1つ、バリフォームまたはバリマックス第3軸アタッチメント付またはなし）およびその軸外円錐形ジェネレーターを使用して、凹面または凸面レンズ旋盤を行った。旋盤工程は、相対湿度 $20\% \pm 2\%$ で、温度 $72 \pm 2^{\circ}\text{F}$ の環境で行った。旋盤中、天然または合成うねりコントロールダイアモンド工具を使用した。レンズ旋盤の切削速度は、2500~10,000 RPMで、供給速度は、10~30 mm/分であった。旋盤加工中、削りくずを吹き飛ばし、きれいな切断を得るために露点約 -60°F の圧縮空気を使用した。仕上げ箇所をコンプライアンスのために検査した。

10

【0136】

レンズをリン酸緩衝液に入れ、滅菌（123 20分）した。プラズマコーティングしていない滅菌レンズの機械特性およびレンズ含水率を試験した。結果を表4に示す。引張特性、含水率および接触角測定は、プラズマコーティングしていないレンズで行った。引張試験に関して、12 mm/分のひずみ速度、6.5 mmのゲージ長さ、ストリップ（幅2.90 mmおよび厚さ0.096 mm）を使用した。引張試験の間、サンプルは全て食塩水浴に漬けた。レンズは、試験の前に加圧滅菌した。

20

【0137】

プラズマコーティングしていないレンズ（1563-61-1）は、前進接触角 108° （後退接触角 56° ）によって証明されるように、疎水性面を有した。

【0138】

レンズを、イソプロパノール中で4時間抽出し、水中で合計2時間抽出し、乾燥し、プラズマコーティングし、酸素およびイオン透過率測定の前に再水和した。プラズマコーティングレンズの酸素透過度およびイオン透過率を、Nicolsonら（米国特許第U.S.5,760,100号）によって記載された方法に従って測定した。

30

【0139】

複数のレンズを試験した。平均酸素透過度および平均イオン透過率を表4に示す。

【0140】

【表4】

表4

特性	製剤から製造したレンズ				
	1563-61-1	1563-91-1	1563-91-2	I	II
プラズマ被覆していないレンズ					
含水率 ¹	27 %	32 %	31 %	23.3%	
弾性率 (N/mm ²)	1.04 ± 0.22	1.10 ± 0.06	1.28 ± 0.28	1.40 ± 0.07	
破断時の伸び (%)	405 ± 61	325 ± 92	334 ± 51	170 ± 46	
最大伸び (%)	480	440	404	232	
破断応力 (N/mm ²)	5.45 ± 1.53	4.16 ± 2.05	5.27 ± 1.62	1.56 ± 0.46	
プラズマ被覆レンズ					
Dk (バレル)	61.0 ± 2.7	73.9 ± 2.8	78.4 ± 3.5	100	70
イオン透過率	0.90 ± 0.18	3.21 ± 0.12	2.94 ± 0.05	1-5	4-6

1. プラズマ被覆されていないレンズを、引張試験および含水率測定に使用した。

40

【0141】

全てのサンプルから旋盤加工したレンズは、対照レンズ（配合物IまたはII）に匹敵するイオン透過率（IP）および酸素透過度（Dk）を有する。

【0142】

全てのサンプルから旋盤加工されたレンズは、優れた機械的特性を示す。ヤング率は、

50

対照（配合物Ⅰ）より低い。破断応力値は、対照（配合物Ⅰ）の1.56N/mm²と比べて約4.16～約5.45N/mm²であることで証明されるように、レンズは、非常に強い。また、レンズは、対照レンズ（配合物Ⅰ）の約170%と比べてより伸縮性がある（破断時の伸び約325～約405%）。

【0143】

対照レンズ（配合物Ⅰ）に比べて、旋盤加工レンズの機械的強度および弾性率がより大きいのは、重合方法および配合物の違いに大きく依存すると考えられる。旋盤加工レンズの各配合物は、約0.25重量%の開始剤を含み、溶剤（たとえば、対照配合物Ⅰのエタノール）を含有しないことに加え、旋盤加工用に開発した配合物は、比較的低温で硬化する。硬化温度は、ポリマーがゲル化するまで、30℃を超えない。これらの要因が全て、ゲル化点前に、高分子量およびモノマーの高変換を促進したのである。ゲル化点前に高分子量および高モノマー変換率を持つポリマーからは、良好な機械的特性を持つ材料が得られると期待される。これとは対照的に、対照実験では、配合物ⅠもIIも、溶剤および高レベルの光開始剤を使用する。高い開始剤濃度および溶剤を使用すると、ゲル化前に低分子量となる。

10

【0144】

t-ブチルスチレンを含有する配合物1563-91-2からのレンズは、配合物1563-91-1(Dk=74barrer)からのレンズより僅かに高いDk(78barrer)を有する。配合物1563-91-1も配合物1563-91-2も、10重量%のスチレン系モノマー（スチレンまたはt-ブチルスチレン）を含有するが、モル基準で、配合物1563-91-2は、配合物1563-91-1より、1.5倍少ないスチレン系モノマーを含有する。t-ブチル部分の嵩高さは、レンズの酸素透過度を増加させると考えられる。

20

【0145】

1563-91-1および1563-91-2からのレンズの抽出および分析

プラズマコーティングレンズを、抽出し、抽出物分析に供した。抽出物は、GPCによって分析した。対照レンズ（配合物II）に比べて、ポリマー／マクロマーの非常に低いレベルが観察された。実験レンズ抽出物からのピーク面積を、エベレスト対照グループのピーク面積の指標とした。旋盤加工レンズにおける抽出分レベルは、対照レンズ（配合物II）よりも約34～約44倍少なかった。

30

【0146】

硬化方法および配合物の違いが、先に検討したように、抽出物の違いの原因のようである。旋盤加工レンズからのポリマーは、低い開始剤濃度および溶剤の不存在下で、比較的低い温度で熱的に硬化する。これらの要因の全てが、ゲル化点前に、高分子量およびモノマーへの変換を促進する。また、これらの要因の全てが、抽出物材料の低レベルを支持する。対照レンズ（配合物II）は、エタノール中、比較的高い開始剤濃度でUV硬化される。エタノールおよび高開始剤濃度の存在が、旋盤加工レンズに比べて、抽出物の高いレベルに影響を及ぼすようである。GPCによって観察されたポリマーは、DMAおよびTRISのコポリマーであると考えられる。

40

【0147】

実施例6（ボンネットからのコンタクトレンズの製造）

A. シリコーンヒドロゲルレンズ配合物を、DMA(33.8112g)、実施例2で製造されたマクロマー(37.9989g)、TRIS(18.1648g)、t-ブチルスチレン(10.0159g)およびVAZO-52(0.2535g)を混合することによって調製した。調製した配合物を、以下のように、ボンネットを製造するために使用した。プラスチックキャップを約0.75mlのレンズ配合物で満たし、次いで、ポリプロピレンレンズベース曲面型半(Freshlook型)をレンズ配合物内に置いた。レンズ配合物を、強制空気炉中で、以下の硬化工程に従って硬化した。75℃/2時間(45設定点から10分ランプ)、110℃/16時間(75℃から10分ランプ)。ベース曲面(後面)に關しレンズプランク(ボンネット)を、先の実施例に記載したように、室温

50

で、旋盤を使用して、直接旋盤加工し、コンタクトレンズとした。各コンタクトレンズの前面（前方曲面）を、そのベース曲線を直接成形するまで、旋盤加工した。レンズ前方曲面を旋盤加工した後、実施例1で記載したように、レンズを抽出し、乾燥し、プラズマコーティングし、次いで水和した。イオン透過率（*A 1 s a c o n*に対する相対イオノフラックス拡散係数 D / D_{ref} ）は、0.05であった。酸素透過度は68 barrerであった。低イオン透過率の値は、ポリマー層をシリコーンヒドロゲルのベース曲線から取り除くことによって除去することができる、スキン効果のためであると考えられる。

【0148】

B. シリコーンヒドロゲルレンズ配合物（1575-36-1）を、DMA（33.8706g）、実施例2で製造されたもの（37.9962g）、TRIS（18.1604g）、t-ブチルスチレン（10.0513g）およびVAZO-52（0.2551g）を混合することによって調製した。製造した配合物を以下のようにポンネットを製造するために使用した。プラスチックキャップを約0.75mlのレンズ配合物で満たし、ポリプロピレンベース曲面型半（Freshlookタイプ、ポリプロピレン）をレンズ配合物中に置いた。レンズ配合物に関する組立品（キャップの各部品およびベース曲面型半）を、2枚のプラスチック板の間に組立品を挟むことによって、水平とし、次いで、5ポンドの鉛ドーナツ型荷重を上の板に置いた。レンズ配合物を強制空気炉中で、2時間、75で硬化した。組立品を開き、ポリプロピレンベース曲面型半に残る得られたポンネットを、強制空気炉中で、更に16時間、110で硬化した。室温で各ポンネットの前方曲面を旋盤加工し、同時に各ポンネットのベース曲面から約0.5mmの材料の層（またはスキン）を取り除くことによって、レンズを製造した。レンズを抽出し、プラズマコーティングし、滅菌した。レンズイオン透過率（*A 1 s a c o n*に対する相対イオノフラックス拡散係数 D / D_{ref} ）は、2.92であり、酸素透過度は、65 barrerであった。

10

20

30

40

【0149】

ポンネットの前および後両曲面から材料を取り除くことにより、スキン効果を確実に取り除いた。スキン効果は、重合中の表面阻害の結果であると考えられる。型表面に吸収された酸素は、重合の表面阻害に帰結し、スキンを形成する。使用の前にプラスチック型を窒素またはアルゴン下に保存することによって、スキン効果を除去するあるいは最小限にすることができる。

【0150】

C. シリコーンヒドロゲルレンズ配合物を、実施例2で製造されたマクロマー（190.12g）、TRIS（90.09g）、DMA（169.08g）、スチレン（50.02g）およびVAZO-52（1.2261g）を組み合わせて調製した。調製した配合物を、以下のように、ポンネットを製造するために使用した。プラスチックキャップを0.6mlのレンズ配合物で満たし、次いで、ゼオネックスベース曲面型半（型設計のB001タイプ）をレンズ配合物中に置いた。レンズ配合物に関する組立品（キャップの各部品およびベース曲面型半）を強制空気炉中に置き、レンズ配合物を75で2時間硬化した。組立品を分離し、ポンネットポリマーを更に（B001型上で）110で16時間硬化した。ポンネットから切断したシリコーンヒドロゲルポリマーのDSC分析をDSC（20/分）によって分析すると、ガラス転移温度は、約64（第2スキャン）であった。サンプルのショアA硬度は、>100（オフスケール）であった。サンプルは旋盤加工可能であるが、型からレンズを脱ブロックすることはできなかった。レンズ配合物は、型を通り抜け、硬化の後、レンズバンクは型に付着した。

【0151】

D. シリコーンヒドロゲルレンズ配合物を、実施例2で製造したマクロマー（190.15g）、TRIS（90.05g）、DMA（169.23g）、t-ブチルスチレン（50.01g）およびVAZO-52（1.2234g）を組み合わせることによって調製した。調製した配合物を以下のように、ポンネットを製造するために使用した。プラスチックキャップを0.6mlのレンズ配合物で満たし、次いでゼオネックスベース曲面型半（型設計のB001タイプ）をレンズ配合物中に置いた。レンズ配合物に関する組立品（キ

50

ヤップの各部品およびベース曲面型半)を強制空気炉中に置き、レンズ配合物を75で2時間硬化した。組立品を分離し、ポンネットポリマーを更に(BOO1型上で)110で16時間硬化した。ポンネットから切断したシリコーンヒドロゲルポリマーのDSC分析をDSC(20/分)によって分析すると、ガラス転移温度は、約59(第2スキヤン)であった。サンプルのショアA硬度は、>100(オフスケール)であった。サンプルは旋盤加工可能であるが、型からレンズを脱ブロックすることはできなかった。レンズ配合物は、型を通り抜け、硬化の後、レンズバンクは型に付着した。

【0152】

本発明の種々の態様を、特定の用語、装置および方法を用いて記載したが、この記載は、単に説明を目的とするものである。使用した用語は、限定というより説明である。以下の請求項の規定による本発明の要旨および範囲を逸脱しない限り、当業者によって変更および変形がなされることは理解される。更に、種々の実施態様の局面を全体的にあるいは部分的に相互交換されてもよいと理解すべきである。したがって、添付の請求の範囲の要旨および範囲は、本明細書に含まれる好ましい改変の記載に限定されるべきではない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/007009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F287/00 G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/008154 A1 (AGUADO CELESTE ET AL) 9 January 2003 (2003-01-09) claims; examples	1-53
X	US 5 776 999 A (NICOLSON ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) claims; examples	1-53
X	WO 02/097481 A (NOVARTIS AG; NOVARTIS-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.; AGUAD) 5 December 2002 (2002-12-05) claims; examples	1-53
X	US 5 789 461 A (NICOLSON ET AL) 4 August 1998 (1998-08-04) claims; examples	1-53
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

20 October 2005

28/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/007009

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 043 605 A (NOVARTIS AG; COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISAT) 11 October 2000 (2000-10-11) claims; examples -----	1-53
X	US 5 760 100 A (NICOLSON ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) cited in the application claims; examples -----	1-53
A	WO 93/09154 A (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 13 May 1993 (1993-05-13) claims; examples -----	1-53

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 International Application No
 PCT/EP2005/007009

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2003008154	A1	09-01-2003	NONE			
US 5776999	A	07-07-1998	US	5849811 A		15-12-1998
WO 02097481	A	05-12-2002	EP	1402288 A1		31-03-2004
US 5789461	A	04-08-1998	NONE			
EP 1043605	A	11-10-2000	DE	29624309 U1		03-01-2002
			EP	0819258 A1		21-01-1998
			SI	819258 T1		30-04-2002
US 5760100	A	02-06-1998	NONE			
WO 9309154	A	13-05-1993	AU	3066392 A		07-06-1993
			BR	9206889 A		02-05-1995
			CA	2122251 A1		13-05-1993
			CN	1074450 A		21-07-1993
			DE	69211152 D1		04-07-1996
			DE	69211152 T2		02-01-1997
			EP	0611379 A1		24-08-1994
			ES	2090710 T3		16-10-1996
			HK	1001564 A1		26-06-1998
			JP	7505169 T		08-06-1995
			JP	3354571 B2		09-12-2002
			MX	9206379 A1		28-02-1994
			US	5486579 A		23-01-1996

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1 . P Y R E X

(72)発明者 クイン ,マイケル・ヒュー

アメリカ合衆国、インディアナ 46383、バルバライソ、シルヘビー・ロード 1408

(72)発明者 ドムシュケ ,アンゲリカ・マリア

アメリカ合衆国、ジョージア 30096、ダルース、エンフィールド・ウェイ 3379

F ターム(参考) 2H006 BB01 BB07 BC07

4J034 DA01 DB07 DC50 DG01 DG30 HA01 HA07 HC17 HC22 HC46
HC52 HC61 HC71 HC73 KA01 KC17 KD02 LA13 QB04 RA13
4J127 AA04 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BC161 BD401 BE51Y BE511
BF17X BF171 BF62X BF621 BF78X BF781 BG04X BG041 BG08X BG081
BG14X BG141 BG17Y BG171 BG27X BG27Y BG271 BG38X BG381 CB053
CB063 CB152 CB161 CC382 FA27 FA55