

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 28 年 2 月 12 日 (2016.2.12)

【公表番号】特表 2015-503631 (P2015-503631A)

【公表日】平成 27 年 2 月 2 日 (2015.2.2)

【年通号数】公開・登録公報 2015-007

【出願番号】特願 2014-548878 (P2014-548878)

【国際特許分類】

C 08 F 226/10 (2006.01)

C 08 F 230/08 (2006.01)

C 08 F 220/28 (2006.01)

C 08 F 290/06 (2006.01)

G 02 C 7/04 (2006.01)

【F I】

C 08 F 226/10

C 08 F 230/08

C 08 F 220/28

C 08 F 290/06

G 02 C 7/04

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 12 月 18 日 (2015.12.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコーンヒドロゲルであって、

遅反応性親水性モノマーの動態半減期を有する 30 ~ 75 重量% の少なくとも 1 つの遅反応性親水性モノマーと、

少なくとも 1 つのヒドロキシル含有基で任意に置換され得る、シリコーン含有成分の動態半減期を有する少なくとも 1 つのシリコーン含有成分と、

少なくとも 1 つの可視光開始剤と、

少なくとも 1 つのヒドロキシル基で置換された前記シリコーン含有成分、少なくとも 1 つのヒドロキシアルキルモノマー、及びこれらの混合物から選択される少なくとも 1 つのヒドロキシル含有成分と、を含む、反応混合物から形成され、

前記遅反応性親水性成分の半減期の前記シリコーン含有成分の半減期に対する比が少なくとも 2 である、シリコーンヒドロゲル。

【請求項 2】

遅反応性親水性モノマーの動態半減期を有する 37 ~ 75 重量% 又は 37 ~ 70 重量% 又は 39 ~ 60 重量% の前記少なくとも 1 つの遅反応性親水性モノマーを含む反応混合物から形成される、請求項 1 に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項 3】

前記動態半減期の比が少なくとも 3 である か、又は少なくとも 5 である、請求項 1 又は 2 に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項 4】

少なくとも 80、又は 少なくとも 85 の D k を更に含み、

D k は、詳細な説明の「酸素透過係数 ( D k ) 」部分に記載される方法に従って測定される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 5】

70 % 未満、又は 50 % 未満、又は 10 % 未満のヘイズ ( % ) を更に含み、ヘイズ ( % ) は、詳細な説明の「Hansen 溶解度パラメーター」の「ヘイズ値の測定」部分に記載される方法に従って測定される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 6】

少なくとも 55 %、又は少なくとも 60 % の含水率を更に含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 7】

1034 kPa ( 150 psi ) 未満、又は 689 kPa ( 100 psi ) 以下の弾性率を更に含み、

弾性率は、詳細な説明の「弾性率」部分に記載される方法に従って測定される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 8】

前記反応混合物が、少なくとも 1 つの紫外線吸収化合物を更に含み、任意に、前記少なくとも 1 つの紫外線吸収化合物が反応性である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つの紫外線吸収化合物がベンゾトリアゾールから選択されるか、又は、

前記少なくとも 1 つの紫外線吸収化合物が、反応性 2 - ( 2' - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシフェニルトリアジン、オキサニリド、シアノアクリレート、サリチル酸塩、及び 4 - ヒドロキシベンゾエートからなる群から選択されるか、又は、

前記少なくとも 1 つの紫外線吸収化合物が、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 5 - メタクリルイルオキシエチルフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾールの 5 - ビニル及び 5 - イソプロペニル誘導体、及び 2 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール若しくは 2 - ( 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 , 3 - 2 H - ジベンゾトリアゾールの 4 - アクリレート若しくは 4 - メタクリレート、並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 8 に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 10】

0.5 重量 % ~ 4 重量 %、任意に 1 重量 % ~ 2 重量 % の少なくとも 1 つの紫外線吸収剤を含む、請求項 8 又は 9 に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 11】

前記反応混合物が、希釈剤を含まない、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 12】

前記反応混合物が、T R I S ( 3 - メタクリルオキシプロピルトリス ( トリメチルシロキシ ) シラン ) を含まない、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 13】

前記反応混合物が、シリコン含有マクロマー又はプレポリマーを含まない、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

【請求項 14】

前記遅反応性親水性モノマーが、(メタ)アクリルアミド、ビニル、アリル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される反応性基を含み、前記シリコン含有成分が、(メタ)アクリレート、スチリル、アミド、及びこれらの混合物からなる群から選択され

る反応性基を含み、

任意に、前記遅反応性親水性モノマーが、ビニル、アリル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される反応性基を含み、前記シリコーン含有成分が、(メタ)アクリレート、スチリル、アミド、及びこれらの混合物からなる群から選択される反応性基を含む、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項 1 5】

前記遅反応性親水性モノマーが、N - ビニルアミド、O - ビニルカルバメート、O - ビニルカーボネート、N - ビニルカルバメート、O - ビニルエーテル、O - 2 - プロペニルからなる群から選択される反応性基を含み、前記ビニル基又はアリル基が、メチル基で更に置換され得る、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項 1 6】

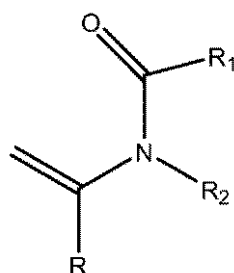
前記遅反応性親水性モノマーが、ヒドロキシル、アミン、エーテル、アミド、アンモニウム基、カルボン酸、カルバメート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの親水性基を含み、

任意に、前記遅反応性親水性モノマーが、ヒドロキシル、エーテル、アミド、カルボン酸、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの親水性基を含む、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

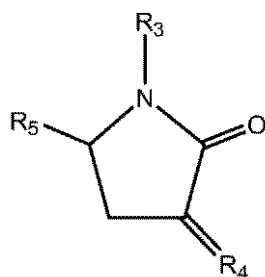
【請求項 1 7】

前記遅反応性親水性モノマーが、式 I の N - ビニルアミドモノマー、式 II ~ IV のビニルピロリドン、式 V の n - ビニルピペリドンから選択され、

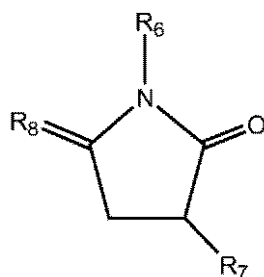
## 【化 1】



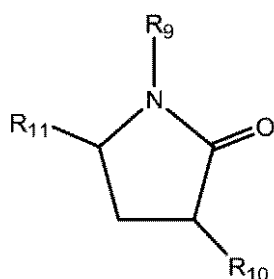
式 I



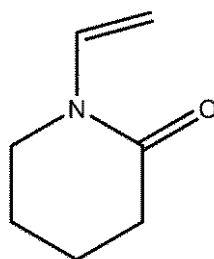
式 II



式 III



式 IV



式 V

式中、R が、H 又はメチルであり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>、及び R<sub>11</sub> が、H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> から独立して選択され、

R<sub>4</sub> 及び R<sub>8</sub> が、CH<sub>2</sub>、CHCH<sub>3</sub>、及び C(CH<sub>3</sub>) から独立して選択され、

R<sub>5</sub> が、H、メチル、エチルから選択され、

R<sub>9</sub> が、CH=CH<sub>2</sub>、CCH<sub>3</sub>=CH<sub>2</sub>、及び CH=CHCH<sub>3</sub> から選択される、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のシリコンヒドロゲル。

## 【請求項 18】

前記遅反応性親水性モノマーが、式 II 若しくは IV の前記ビニルピロリドン、又は式 I の前記 N - ビニルアミドモノマーから選択され、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> 中の炭素原子の総数が 4 以下であるか、或いは、

前記遅反応性親水性モノマーが、式 III 又は V のビニルピロリドンから選択され、R<sub>6</sub> がメチルであり、R<sub>7</sub> が水素であり、R<sub>9</sub> が CH=CH<sub>2</sub> であり、R<sub>10</sub> 及び R<sub>11</sub> が H であるか、或いは、

前記遅反応性親水性モノマーが、エチレングリコールビニルエーテル (EGVE)、ジ (エチレングリコール) ビニルエーテル (DEGVE)、N - ビニルピロリドン (NVP)、1 - メチル - 3 - メチレン - 2 - ピロリドン、1 - メチル - 5 - メチレン - 2 - ピロリドン、5 - メチル - 3 - メチレン - 2 - ピロリドン、1 - エチル - 5 - メチレン - 2 - ピロリドン、N - メチル - 3 - メチレン - 2 - ピロリドン、5 - エチル - 3 - メチレン -

2 - ピロリドン、1 - n - プロピル - 3 - メチレン - 2 - ピロリドン、1 - n - プロピル - 5 - メチレン - 2 - ピロリドン、1 - イソプロピル - 3 - メチレン - 2 - ピロリドン、1 - イソプロピル - 5 - メチレン - 2 - ピロリドン、N - ビニル - N - メチルアセトアミド (VMA)、N - ビニル - N - エチルアセトアミド、N - ビニル - N - エチルホルムアミド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルイソプロピルアミド、アリルアルコール、N - ビニルカプロラクタム、N - 2 - ヒドロキシエチルビニルカルバメート、N - カルボキシ - - アラニン N - ビニルエステル、N - カルボキシビニル - - アラニン (VINYL)、N - カルボキシビニル - - アラニン、及びこれらの混合物から選択され、

任意に、前記遅反応性親水性モノマーが、NV P、VMA、及び 1 - メチル - 5 - メチレン - 2 - ピロリドンから選択され、

任意に、前記遅反応性親水性モノマーが NV P を含む、請求項 17 に記載のシリコーンヒドロゲル。

#### 【請求項 19】

前記シリコーン含有成分が、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

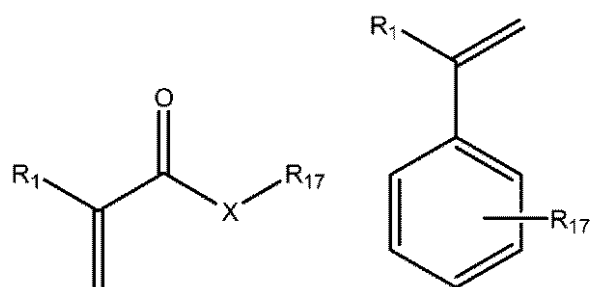
#### 【請求項 20】

少なくとも 1 つのヒドロキシアルキルモノマーを更に含む、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

#### 【請求項 21】

前記ヒドロキシアルキルモノマーが、式 VII のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート若しくは (メタ) アクリルアミドモノマー、又は式 VIII のスチリル化合物から選択され、

#### 【化 2】



式 VII

式 VIII

式中、 $R_1$  が、H 又はメチルであり、

X が O 又は  $NR_{16}$  であり、 $R_{16}$  が H、少なくとも 1 つの OH で更に置換され得る  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、

$R_{17}$  が、 $C_2 \sim C_4$  モノ又はジヒドロキシ置換アルキル、及び 1 ~ 10 個の反復単位を有するポリ (エチレングリコール) から選択される、請求項 20 に記載のシリコーンヒドロゲル。

#### 【請求項 22】

$R_1$  が、H 又はメチルであり、X が酸素であり、 $R_{17}$  が、 $C_2 \sim C_4$  モノ又はジヒドロキシ置換アルキル、及び 1 ~ 10 個又は 2 ~ 20 個の反復単位を有するポリ (エチレングリコール) から選択されるか、或いは、

前記ヒドロキシアルキルモノマーが、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、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1 - ヒドロキシプロピル - 2 - (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシ - 2 - , 2 - ジメチル - プロピル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ビス - (2 - ヒドロキシエチル) (

メタ)アクリルアミド、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、及びこれらの混合物から選択され、

任意に、前記ヒドロキシアルキルモノマーが、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-プロピルメタクリレート、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

任意に、前記ヒドロキシアルキルモノマーが、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-プロピルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、及びこれらを含む混合物を含む、請求項21に記載のシリコーンヒドロゲル。

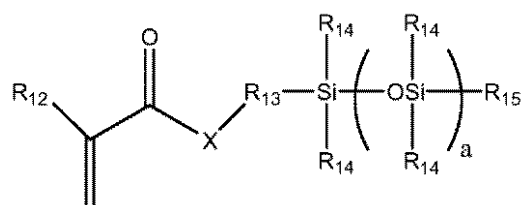
【請求項23】

前記少なくとも1つのシリコーン含有モノマーが、単官能基であり、(a)(メタ)アクリレート、スチリル、アミド、及びこれらの混合物から選択される反応性基と、(b)ポリジアルキルシロキサン鎖と、を含み、かつ任意にフッ素を含有し得る、請求項1~22のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

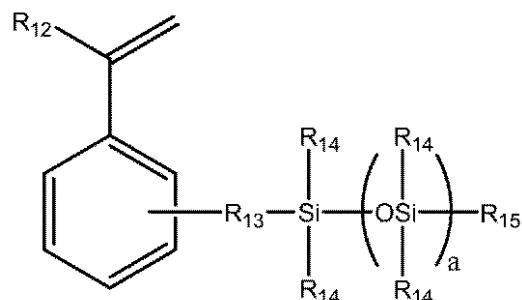
【請求項24】

前記シリコーン含有成分が、式IXのモノ(メタ)アクリルオキシアルキルポリジアルキルシロキサンモノマー又は式Xのスチリルポリジアルキルシロキサンモノマーから選択され、

【化3】



式IX



式X

式中、 $R_{12}$ が、H又はメチルであり、

Xが、O又は $NR_{16}$ であり、

各 $R_{14}$ が独立して、フッ素で置換され得る $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はフェニルであり、

$R_{15}$ が、 $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

$R_{13}$ が、エーテル基、ヒドロキシル基、カルバメート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される基で更に官能基化され得る二価アルキル基であり、

aが3~50であり、

$R_{16}$ が、H、1つ又は2つ以上のヒドロキシル基で更に置換され得る $C_1 \sim C_4$ から選択される、請求項1~23のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項25】

各 $R_{14}$ が、エチル基及びメチル基から独立して選択され、任意に、全ての $R_{14}$ がメ

チルであるか、或いは、

$R_{12}$  及び各  $R_{14}$  がメチルであるか、或いは、

少なくとも1つの  $R_{14}$  が3, 3, 3-トリフルオロプロピルであるか、或いは、

$R_{13}$  が、エーテル、ヒドロキシル、及びこれらの組み合わせで置換され得る  $C_1 \sim C_6$  アルキレン基から選択されるか、或いは、

$R_{13}$  が、エーテル、ヒドロキシル、及びこれらの組み合わせで置換され得る  $C_1$  又は  $C_3 \sim C_6$  アルキレン基から選択されるか、或いは、

a が5 ~ 15であるか、或いは、

$R_{16}$  が、H又はメチルであるか、或いは、

前記モノメタクリルオキシアルキルポリジメチルシロキサンメタクリレートが、モノメタクリルオキシプロピル末端モノ-n-ブチル末端ポリジメチルシロキサン、モノメタクリルオキシプロピル末端モノ-n-メチル末端ポリジメチルシロキサン、モノメタクリルオキシプロピル末端モノ-n-ブチル末端ポリジエチルシロキサン、モノメタクリルオキシプロピル末端モノ-n-メチル末端ポリジエチルシロキサン、N-(2, 3-ジヒドロキシプロパン)-N'-(プロピルテトラ(ジメチルシロキシ)ジメチルブチルシラン)アクリルアミド、-(2-ヒドロキシ-1-メタクリルオキシプロピルオキシプロピル)-ブチル-オクタメチルペンタシロキサン、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

任意に、前記モノメタクリルオキシアルキルポリジメチルシロキサンメタクリレートが、モノメタクリルオキシプロピル末端モノ-n-ブチル末端ポリジメチルシロキサン、モノメタクリルオキシプロピル末端モノ-n-メチル末端ポリジメチルシロキサン、N-(2, 3-ジヒドロキシプロパン)-N'-(プロピルテトラ(ジメチルシロキシ)ジメチルブチルシラン)アクリルアミド、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

任意に、前記遅反応性親水性モノマー及び前記ヒドロキシルモノマーが、0.15 ~ 0.4の、ヒドロキシル基の遅反応性親水性モノマーに対するモル比を形成する、請求項24に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項26】

少なくとも1つの架橋モノマーを更に含む、請求項1 ~ 25のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項27】

前記遅反応性親水性モノマーが、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、1-メチル-3-メチレン-2-ピロリドン、1-メチル-5-メチレン-2-ピロリドン、5-メチル-3-メチレン-2-ピロリドン、及びこれらの混合物から選択される、請求項19 ~ 26のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項28】

80°未満、又は70°未満の前進接触角を更に含む、請求項1 ~ 27のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

【請求項29】

請求項1に記載の反応混合物から形成されるシリコーンヒドロゲルであって、

前記シリコーン含有成分のうちの少なくとも1つ、任意の追加の親水性成分、又はそれらの両方が、少なくとも1つのヒドロキシル基を含み、前記遅反応性親水性成分及び前記シリコーン含有成分が、少なくとも約90の90%転換時転換率を有するように選択され、

前記「90%転換時転換率」は、最遅反応性シリコーン含有モノマーの90%転換時の、前記遅反応性親水性モノマーの濃度の最遅反応性シリコーン含有モノマーの濃度に対する比である、シリコーンヒドロゲル。

【請求項30】

前記反応混合物が、遅反応性親水性モノマーの動態半減期を有する37 ~ 75重量%又は37 ~ 70重量%又は39 ~ 60重量%の前記少なくとも1つの遅反応性親水性モノマーを含む、請求項29に記載のシリコーンヒドロゲル。

## 【請求項 3 1】

前記反応混合物中の全ての成分に基づいて、5 ~ 20 重量%の少なくとも1つの極性希釈剤を更に含み、

任意に、前記極性希釈剤が、カルボン酸、二級及び三級アルコールからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 0 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

## 【請求項 3 2】

前記希釈剤が、少なくとも多価の共希釈剤を更に含み、

任意に、前記多価の共希釈剤が、前記反応混合物中の全ての成分に基づいて、0.5 ~ 5 重量%の量で存在するか、又は、

前記多価の共希釈剤が、グリセリン、ホウ酸、ホウ酸グリセロールエステル、ポリアルキレングリコール、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 3 1 に記載のシリコーンヒドロゲル。

## 【請求項 3 3】

前記反応混合物が、少なくとも1つの遅反応性架橋剤及び少なくとも1つの速反応性架橋剤を更に含み、

任意に、前記遅反応性架橋剤が、ビニル反応性官能基のみを有し、前記速反応性架橋剤が、(メタ)アクリレート反応性官能基のみを有するか、又は、

前記遅反応性架橋剤が、TAC (トリアリルシアヌール酸塩)を含み、前記速反応性架橋剤が、EDGMA (エチレングリコールジメタクリレート)、TEGDMA (テトラエチレングリコールジメタクリレート)、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 2 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

## 【請求項 3 4】

前記反応混合物が、追加の親水性成分を含まない、請求項 1 ~ 3 3 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲル。

## 【請求項 3 5】

前記反応混合物が、約5%未満の中間反応性の親水性成分を含む、請求項 3 1 に記載のシリコーンヒドロゲル。

## 【請求項 3 6】

前記少なくとも1つの遅反応性架橋剤及び少なくとも1つの速反応性架橋剤がそれぞれ、重合性成分100g当たり0.7 ~ 6.0ミリモル、又は重合性成分100g当たり0.7 ~ 4.0ミリモルの量で前記反応混合物中に存在するか、或いは、

全ての架橋剤が、2重量%未満の量で存在する、請求項 3 3 に記載のシリコーンヒドロゲル。

## 【請求項 3 7】

請求項 1 ~ 3 6 のいずれか一項に記載のシリコーンヒドロゲルを形成するための方法であって、

前記反応混合物を光硬化することを含み、前記光硬化が、約30分間以内に完了するか、或いは、

電子ビーム照射によって前記反応混合物を光硬化することを含む、方法。