

(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2008-542850

(P2008-542850A)

(43) 公表日 平成20年11月27日 (2008. 11. 27)

(51) Int. Cl.
G02C 7/04 (2006.01)F I
G02C 7/04テーマコード (参考)
2H006

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-515752 (P2008-515752)	(71) 出願人	506076640 ポーシュ アンド ローム インコーポレ イティド アメリカ合衆国, ニューヨーク 1460 4-2701, ロチェスター, ワン ポー シュ アンド ローム プレイス
(86) (22) 出願日	平成18年5月31日 (2006. 5. 31)		
(85) 翻訳文提出日	平成20年1月25日 (2008. 1. 25)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/020711		
(87) 国際公開番号	W02006/132844		
(87) 国際公開日	平成18年12月14日 (2006. 12. 14)		
(31) 優先権主張番号	11/145, 672	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成17年6月6日 (2005. 6. 6)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質気体透過性レンズ用材料

(57) 【要約】

硬質気体透過性コンタクトレンズ用材料として有用なコポリマーは、重合性エチレン系不飽和ラジカルでエンドキャップされたポリシロキサン含有ウレタンプレポリマーまたは同尿素プレポリマーを含有するモノマー混合物の重合産物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされたポリシロキサン含有ウレタンまたは尿素プレポリマーを含むモノマー混合物の重合産物である硬質気体透過性コンタクトレンズ。

【請求項 2】

靱性が少なくとも1.5 Mpa・mm/mmであり、かつモジュラスが少なくとも800 Mpaである請求項1に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 3】

酸素透過度が少なくとも100バレルである請求項1に記載のコンタクトレンズ。

10

【請求項 4】

酸素透過度が少なくとも120バレルである請求項3に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 5】

酸素透過度が少なくとも140バレルである請求項4に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 6】

酸素透過度が少なくとも160バレルである請求項5に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 7】

モノマー混合物がさらに親水性モノマーを含有する請求項1に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 8】

モノマー混合物が、N-ビニルピロリドンおよびメタクリル酸からなる群から選択される少なくとも一種のメンバーを含有する請求項7に記載のコンタクトレンズ。

20

【請求項 9】

モノマー混合物がさらにフッ素化モノマーを含有する請求項1に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 10】

モノマー混合物が、フッ素化(メタ)アクリレートおよびフッ素化イタコネートからなる群から選択される少なくとも一種のメンバーを含有する請求項9に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 11】

モノマー混合物がさらにエチレン系不飽和単官能ケイ素含有モノマーを含有する請求項1に記載のコンタクトレンズ。

30

【請求項 12】

モノマー混合物がさらに硬さを修正する(メタ)アクリレートモノマーを含有する請求項1に記載のコンタクトレンズ。

【請求項 13】

モノマー混合物がアルキル(メタ)アクリレートモノマーを含有する請求項12に記載のコンタクトレンズ。

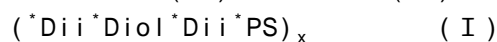
【請求項 14】

モノマー混合物がさらに、重合開始剤、紫外線遮断剤および着色剤からなる群から選択される少なくとも一種のメンバーを含有する請求項1に記載のコンタクトレンズ。

40

【請求項 15】

モノマー混合物が、下記ブロック(I)とブロック(II)：



(式中、各Diiは独立してジイソシアネートのジラジカル残基であり、

各Diolは独立して1-10個の炭素原子を有するジオールのジラジカル残基であり、

各PSは独立してポリシロキサン-ジオールまたは-ジアミンのジラジカル残基であり、

各*は独立して-NH-CO-NH-、-NH-COO-または-OCO-NH-であり、

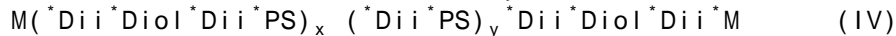
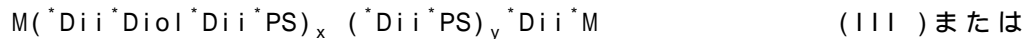
xはブロック(I)の数を表し少なくとも1であり、および

50

yはブロック(II)の数を表し少なくとも1である)
を含み、かつ、各末端がエチレン系不飽和基で終わっている少なくとも一種のプレポリマーを含有している請求項1に記載のコンタクトレンズ。

【請求項16】

モノマー混合物が、下記一般式：

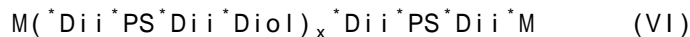


(式中、Dii、Diol、PS、*、xおよびyは前記定義と同じでありおよびMは重合性のエチレン系不飽和基である)で表されるプレポリマーを少なくとも一種含有している請求項1に記載のコンタクトレンズ。

10

【請求項17】

モノマー混合物が、下記一般式：



(式中、各Diiは独立してジイソシアネートのジラジカル残基であり、

各Diolは独立して1-10個の炭素原子を有するジオールの残基であり、

各PSは独立してポリシロキサン-ジオールまたは-ジアミンのジラジカル残基であり、

各*は独立して-NH-CO-NH-、-NH-COO-または-OCO-NH-であり、

各Mは独立して重合性エチレン系不飽和基であり、および

xは、ブロック(I)の数を表しおよび少なくとも1である)で表されるプレポリマーを少なくとも一種含有している請求項1に記載のコンタクトレンズ。

20

【請求項18】

モノマー混合物が、ウレタンプレポリマーもしくは尿素プレポリマー；親水性モノマー；フッ素化モノマー；エチレン系不飽和単官能ケイ素含有モノマー；硬さを修正する(メタ)アクリレートモノマー；ならびに重合開始剤、紫外線遮断剤および着色剤からなる群から選択される少なくとも一種のメンバーを含有している請求項1に記載のコンタクトレンズ。

【請求項19】

重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされたポリシロキサン含有ウレタンまたは尿素プレポリマーを含むモノマー混合物の重合産物である硬質気体透過性コンタクトレンズ用材料として有用なコポリマー。

30

【請求項20】

靱性が少なくとも1.5 Mpa・mm/mmであり、酸素透過度が少なくとも100 バレルであり、および光学的に清澄である請求項19に記載のコポリマー。

【請求項21】

酸素透過度が少なくとも140 バレルである請求項20に記載のコポリマー。

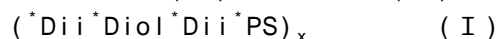
【請求項22】

モノマー混合物が、ウレタンプレポリマーもしくは尿素プレポリマー；親水性モノマー；フッ素化モノマー；エチレン系不飽和単官能ケイ素含有モノマー；硬さを修正する(メタ)アクリレートモノマー；ならびに重合開始剤、紫外線遮断剤および着色剤からなる群から選択される少なくとも一種のメンバーを含有している請求項19に記載のコポリマー。

40

【請求項23】

モノマー混合物が、下記ブロック(I)とブロック(II)：



(式中、各Diiは独立してジイソシアネートのジラジカル残基であり、

各Diolは独立して1-10個の炭素原子を有するジオールのジラジカル残基であり、

各PSは独立してポリシロキサン-ジオールまたは-ジアミンのジラジカル残基であり、

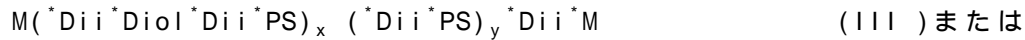
50

各^{*}は独立して-NH-CO-NH-、-NH-COO-または-OCO-NH-であり、
xはブロック(I)の数を表し少なくとも1であり、および
yはブロック(II)の数を表し少なくとも1である)

を含み、かつ、各末端がエチレン系不飽和基で終わっている少なくとも一種のプレポリマーを含有している請求項19に記載のコポリマー。

【請求項24】

モノマー混合物が、下記一般式：



(式中、Dii、Diol、PS、^{*}、xおよびyは前記定義と同じでありおよびMは重合性のエチレン系不飽和基である)で表されるプレポリマーを少なくとも一種含有している請求項23に記載のコポリマー。

10

【請求項25】

モノマー混合物が、下記一般式：



(式中、各Diiは独立してジイソシアネートのジラジカル残基であり、

各Diolは独立して1-10個の炭素原子を有するジオールのジラジカル残基であり、

各PSは独立してポリシロキサン-ジオールまたは-ジアミンのジラジカル残基であり、

各^{*}は独立して-NH-CO-NH-、-NH-COO-または-OCO-NH-であり、

各Mは独立して重合性エチレン系不飽和基であり、および

xはブロック(I)の数を表し少なくとも1である)で表されるプレポリマーを少なくとも一種含有している請求項1に記載のコポリマー。

20

【請求項26】

円柱形ディスクの形状である請求項19に記載のコポリマー。

【請求項27】

重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされたポリシロキサン含有ウレタンまたは尿素プレポリマーを含有するモノマー混合物の重合産物であるコポリマーから製造された円柱形ディスク、およびこのディスクとともに包装された、このディスクから硬質気体透過性コンタクトレンズを旋盤で製作するための説明書を含む組合せ製品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は硬質気体透過性(RGP)コンタクトレンズ用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

コンタクトレンズは、二つの総合的な範疇すなわちソフトレンズとハードレンズに分類できる。ソフトコンタクトレンズは、可撓性で曲げることができるように、モジュラスが比較的低い材料で製造される。ソフトヒドロゲルコンタクトレンズが一例である。ハードコンタクトレンズは、モジュラスがはるかに大きくかつ比較的剛性である。ークラスのハードコンタクトレンズ用材料はRGPコポリマーである。RGP材料はケイ素含有コポリマーで構成され、気体を、特に酸素を透過できる。したがって、RGPコンタクトレンズを着用している間、酸素は、レンズを透過して角膜に到達できる。米国特許第5,346,976号(Ellisら)には各種のRGPコポリマーが記述されている。米国特許第5,346,976号の好ましいコポリマーは商業的に成功している。しかし、これら好ましいコポリマーの酸素透過度(oxygen permeability)は一般に140 バレル(barrer)未満である。ヒトの角膜は酸素が長時間送られないと損傷するので、酸素透過性はコンタクトレンズに要望される特性である。酸素透過度は通常、バレル(Dkとも呼称される)の単位で表される。酸素透過率(oxygen transm

40

50

issibility)は、酸素透過性に関するコンタクトレンズ材料の特性である。酸素透過率は、酸素透過度をレンズの厚さで除した値すなわちDk/tである。硬質コンタクトレンズ材料の酸素透過性は重要である。例えば、近年、角膜矯正術が好評を博している。角膜矯正術は、角膜の形状を意図的に変化させるように設計された硬質コンタクトレンズを一夜着用する必要がある。別の例の、トーリックレンズまたは多焦点レンズのようないくつかのレンズのデザインは比較的厚いので、それらレンズを透過する酸素が少ないことを意味する。したがって、レンズの酸素透過度が十分に高くなければ、そのレンズを一夜着用することは安全でないであろう。

【0003】

現在、大部分のRGPコンタクトレンズはレンズを旋盤でカットすることによって製造される。例えば、RGPコポリマーをロッドの形状に注型し、そのロッドをカットして円柱形ディスク(ボタン(button)とも呼称される)を得て、そのボタンを旋盤で加工してレンズを製造する。したがって、RGP材料は、機械加工ができるように十分強靱であってしかも脆くてはならない。

【0004】

改良されてRGPコポリマーを開発する際の課題は、酸素透過度が増大するように、コポリマーを改変すると、材料の機械加工性または光学的清澄性などの他の望ましい特性を損なうことが多いことである。また、酸素透過度を増大するためにシリコンの含量を増やすと、着用したとき、表面が涙液膜で十分に濡れなくなることがある。

【発明の開示】

【0005】

本発明は、硬質気体透過性コンタクトレンズ用材料として有用なコポリマーおよびそのコポリマーで製造したコンタクトレンズに関する。このコポリマーは、重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされたポリシロキサン含有ウレタンプレポリマーまたは同尿素プレポリマーを含有するモノマー混合物の重合産物である。このモノマー混合物は、さらに、以下のコモノマー類すなわち親水性モノマー；フッ素化モノマー；エチレン系不飽和単官能ケイ素含有モノマー；硬さを修正する非フッ素化(メタ)アクリレートモノマー；架橋助剤；重合開始剤；紫外線遮断剤；または着色剤の一種または二種以上を含有していてもよい。

【0006】

本発明のコポリマーは、酸素透過度が比較的高く、しかも光学的に清澄で機械加工可能でかつ湿潤性表面を有するRGPコンタクトレンズ用材料を提供するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

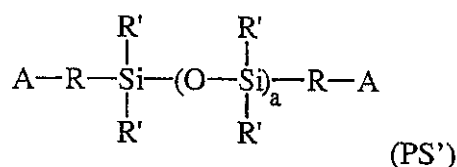
【0007】

本発明は、重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされたポリシロキサン含有ウレタンプレポリマーまたは同尿素プレポリマーを含有するモノマー混合物の重合産物である、硬質気体透過性コンタクトレンズ用材料として有用なコポリマーを提供するものである。

【0008】

用語「ポリシロキサン含有」は、そのプレポリマーがポリシロキサン含有ソフトセグメントを含んでいることを意味する。これらのセグメントは、好ましくは、下記式PS'：

【化1】



10

20

30

40

50

(式中、各Aはヒドロキシル基またはアミノ基であり、

各Rは、独立して、1-10個の炭素原子を含みその炭素原子間にエーテル結合、ウレタン結合または尿素結合を有していてもよいアルキレン基から選択され、

各R'は、独立して、水素、1-20個の炭素原子を有しその炭素原子間にエーテル結合を有していてもよい一価の炭化水素基またはハロゲンで置換された一価の炭化水素基であり、および

aは少なくとも1である)

で表される、ヒドロキシル基またはアミノ基でエンドキャップされたポリシロキサンから誘導される。

【0009】

10

好ましいR基は、エーテル基で随意選択的に置換されたアルキレンである。好ましいR'基としては、アルキル基類、フェニル基類、フッ素置換のアルキル基類とアルケニル基、随意選択的に置換されたエーテル基類がある。特に好ましいR'基としては、メチルなどのアルキル、または随意選択的にエーテル結合を含むフッ素アルキル例えば-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-(CF₂)_z-H(式中zは1-6である)がある。

【0010】

aは、好ましくは約10-約100であり、より好ましくは約15-約80である。PSのMnは1000-8000の範囲内にあり、より好ましくは2000-6000の範囲内にある。

【0011】

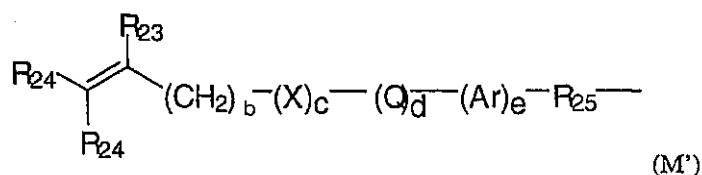
各種のポリシロキサンジオールとポリシロキサジアミンが市販されている。さらにポリシロキサン類の代表的な合成例を実施例で提供する。

20

【0012】

用語「重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされたプレポリマー」は、そのプレポリマーが重合性でかつエチレン系不飽和基でエンドキャップされていることを意味する。そのプレポリマーは、両末端が重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされている。好ましい末端の重合性基は、下記式(M'):

【化2】



30

(式中、R₂₃は、水素またはメチルであり、

各R₂₄は、水素、1-6個の炭素原子を有するアルキル基、または-CO-Y-R₂₆基(式中、Yは-O-、-S-または-NH-である)であり、

R₂₅は1-10個の炭素原子を有する二価のアルキレン基であり、

40

R₂₆は1-12個の炭素原子を有するアルキル基であり、

Qは-CO-、-OCO-または-COO-を意味し、

Xは-O-または-NH-を意味し、

Arは6-30個の炭素原子を有する芳香族基を意味し、

bは0-6であり、cは0または1であり、dは0または1であり、およびeは0または1である)で表される。M基を形成する適切なエンドキャッピング前駆体としては、ヒドロキシ末端(メタ)アクリレート例えば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および3-ヒドロキシプロピルメタクリレート; アミノ末端(メタ)アクリレート例えばt-ブチルアミノエチルメタクリレートおよびアミノエチルメタクリレート; ならびに(メタ)アクリル酸がある。なお、用語「(メタ)」は、本願で使用する場合、任意のメチル

50

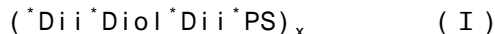
置換基を意味する。したがって、用語「(メタ)アクリレート」はメタクリレートまたはアクリレートを意味しおよび「(メタ)アクリル酸」はメタクリル酸またはアクリル酸を意味する。

【0013】

用語「ウレタンまたは尿素プレポリマー」は、このプレポリマーがその中にウレタン結合および/または尿素結合を有していることを意味する。本発明に適切な各種のポリシロキサン含有ウレタンまたは尿素プレポリマーをここで説明する。

【0014】

第一クラスのポリシロキサンプレポリマーは、下記ブロック(I)とブロック(II)：



(式中、各Diiは独立してジイソシアネートのジラジカル残基であり、

各Diolは独立して1-10個の炭素原子を有するジオールのジラジカル残基であり、

各PSは独立してポリシロキサン-ジオールまたは-ジアミンのジアルキル残基(すなわちPS'のジラジカル残基(ただし式中のAは-O-または-NH-である))であり、

各*は独立して-NH-CO-NH-、-NH-COO-または-OCO-NH-であり、

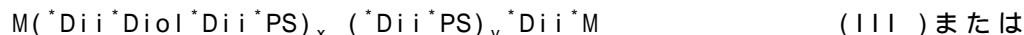
xはブロック(I)の数を表し少なくとも1であり、および

yはブロック(II)の数を表し少なくとも1である)

を含み、かつ、各末端がエチレン系不飽和基で終わっている。

【0015】

このクラスのプレポリマーとしては、下記一般式：



(式中、Dii、Diol、PS、*、xおよびyは前記定義と同じでありおよびMは重合性のエチレン系不飽和基である)で表されるプレポリマーがある。

【0016】

一般に、式(I)で表されるブロックは、強いハードセグメント(*Dii*Diol*Dii*で表される)とソフトセグメント(PSで表される)で構成されていることが特徴である。一般に、式(II)で表されるブロックは、より弱いハードセグメント(*Dii*で表される)とソフトセグメント(PSで表される)で構成されていることが特徴である。これらの強いハードブロック(I)とより弱いハードブロック(II)は、ランダムにまたは交互に分布していてもよく、xとyは、プレポリマー中のそれぞれの構造のブロックの合計数を表し、換言すれば、式(III)と式(IV)において、式(I)で表されるブロックがすべて直接互いに連結している必要はない。これらブロックの分布は、プレポリマー製造時の成分：ポリシロキサン、ジイソシアネートおよび短鎖ジオールの添加順序で制御できる。

【0017】

これらプレポリマーは、式(I)、(II)、(III)および(IV)中にPSで表されるポリシロキサン含有ソフトセグメントを含有している。より詳しく述べると、このポリシロキサン含有ソフトセグメントは、式(PS')で表されるポリシロキサンセグメントのような、ヒドロキシル基またはアミノ基でエンドキャップされたポリシロキサンから誘導される。

【0018】

式(III)および式(IV)におけるaは、好ましくは約10-約100であり、より好ましくは約15-約80である。PSのMnは、1000-8000の範囲内であり、より好ましくは2000-6000の範囲内である。

【0019】

プレポリマーの強いハードセグメントは、Diolで表されるジオールの残基を、式(I)、(III)および(IV)中に含有している。好ましいDiol基としては、1-10個の炭素原子を含有しかつ主鎖中にエーテル、チオまたはアミンの結合を含んでいてもよいアルキルジオール、シクロアルキルジオール、アルキルシクロアルキルジオール、アリールジオールまたはアルキルアリールジオールのジラジカル残基がある。代表的なジオールとしては、2,2-(4

10

20

30

40

50

,4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン(ビス-フェノール-A)、4,4'-イソ-プロピリジンジシクロヘキサノール、エトキシ化およびプロポキシ化ビスフェノール-A、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ペンタン、1,1'-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコールがある。特に好ましいのは、1-10個の炭素原子を有するアルキレンジオールおよびエーテル化アルキレンジオールである。

【0020】

上記ポリシロキサン含有セグメントとジオール残基セグメントは、このポリシロキサン含有セグメントとジオールのヒドロキシ-またはアミノ官能基と反応するジイソシアネートを通じて連結される。一般に、どのようなジイソシアネートでも採用できる。これらのジイソシアネートとしては、脂肪族または芳香族でもよく、好ましくは脂肪族または芳香族の部分に6-30個の炭素原子を有するアルキル、アルキルシクロアルキル、シクロアルキル、アルキル芳香族および芳香族のジイソシアネートがある。具体例としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレン4,4'-ジフェニル-ジイソシアネート、1,3-ビス-(4,4'-イソシアナトメチル)シクロヘキサノールおよびシクロヘキサジイソシアネートがある。

【0021】

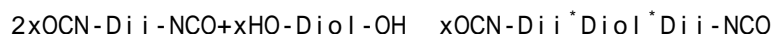
一般に、xの値が大きくなると、極性ウレタン/尿素結合の数が多いプレポリマーが得られ、プレポリマーの極性は、親水性モノマーとの適合性を保証するのに重要である。一般に、yの値が大きくなると、ケイ素の百分率の高いプレポリマーが得られ、酸素透過性が高くなる。

【0022】

これらのプレポリマーは、式(III)および(IV)中にMで表される重合性エチレン系不飽和基で、両末端がエンドキャップされている。代表的なM基は式(M')で表される。

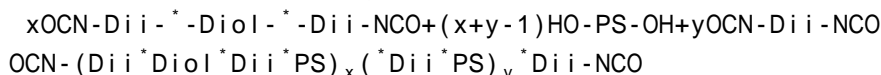
【0023】

プレポリマーを生成する第一の代表的反応式は下記のとおりである。まずジイソシアネートが、ジオールと2:1のモル比で反応する。



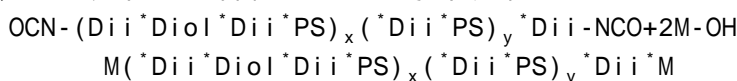
【0024】

この反応式において、*はウレタン基の-NH-COO-または-OCO-NH-を示す。一般に、この反応は、ジブチルスズジラウレートなどの触媒の存在下、塩化メチレンなどの溶媒中で還流しながら実施する。次いでジイソシアネートとポリシロキサン-ジオールを、ポリシロキサン-ジオールに対する全ジイソシアネート(x+y)の比率を少なくとも1.1にして添加する(一般に、 $2 \leq x+y \leq 11$; $x > 0$; $y > 0$)。



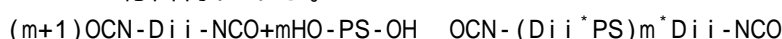
【0025】

最後に、この産物は重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされる。



【0026】

式(I)、(II)、(III)および/または(IV)で表されるプレポリマーを生成する第二の代表的反応式は下記のとおりである。まず、ジイソシアネートがポリシロキサンジオールと下記のモル比で反応し、そのとき(1+1/m)が好ましくは1.05-1.9の範囲内にあり最も好ましくは1.2-1.5の範囲内にある。



10

20

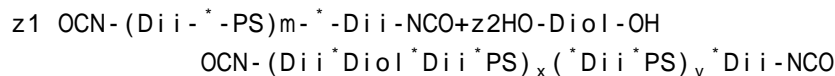
30

40

50

【 0 0 2 7 】

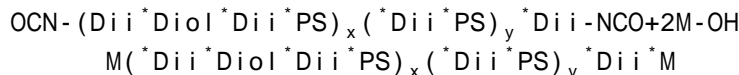
この反応式において、* はやはりウレタン基の -NH-COO- または -OCO-NH- を示す。一般に、この反応は、ジブチルスズジラウレートなどの触媒の存在下、塩化メチレンなどの溶媒中、還流しながら実施する。次に、ジオールを、強いハードセグメントと弱いハードセグメントの所望の比率に基づいて選択したモル比で、還流を続けながら、z1/z2を2未満であるが1より大きくして添加する。



【 0 0 2 8 】

最後に、この生成物を重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップする。

10



【 0 0 2 9 】

上記反応式で、ジオールとジイソシアネートが反応してウレタン基(-NH-COO-または-OCO-NH-)が生成する。代わりに、ジアミンとジイソシアネートが反応すると尿素基(-NH-CO-NH-)が生成する。ウレタンポリマーまたは尿素ポリマーの別の製造方法は当該技術分野で公知である。

【 0 0 3 0 】

第二クラスのポリシロキサンプレポリマーは、下記式：

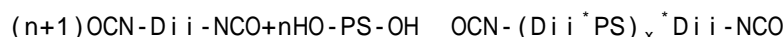


20

(式中、Dii、PS、* およびMは先に記載したのと同じ意味である)で表される。一般に、式(I)の*Dii*PSブロックは、比較的弱いハードセグメント(*Dii*で表される)とソフトセグメント(PSで表される)で構成されていることが特徴である。式(V)において、xは少なくとも2であり、より好ましくは少なくとも3である。

【 0 0 3 1 】

このクラスのプレポリマーを生成する代表的反応式は下記のとおりである。まずジイソシアネートがポリシロキサン-ジオールと反応する。



【 0 0 3 2 】

この式において、* はウレタン基 -NH-COO- または -OCO-NH- を示す。一般に、この反応は、ジブチルスズジラウレートなどの触媒の存在下、塩化メチレンなどの溶媒中、還流しながら実施する。

30

【 0 0 3 3 】

最後に、この生成物は、重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされる。



【 0 0 3 4 】

上記反応式では、ポリシロキサン-ジオールとジイソシアネートが反応してウレタン基(-NH-COO-または-OCO-NH-)が生成する。代わりにポリシロキサン-ジアミンがジイソシアネートと反応すると尿素基(-NH-CO-NH-)が生成する。ウレタンポリマーまたは尿素ポリマーの別の製造法は当該技術分野で公知である。

40

【 0 0 3 5 】

追加のポリシロキサン含有プレポリマーは下記式：



(式中、Dii、PS、* およびMは先に記載したのと同じ意味である)で表される。式(VI)と(VII)において、xは少なくとも1である。一般に、これらのプレポリマーは、交互に位置する強いハードセグメント(*Dii*Diol*Dii*で表される)とソフトセグメント(PSで表される)で構成されている。これらのプレポリマーは、米国特許第5,034,461号(Laiら)に記載されている一般的な方法を含む当該技術分野で公知の方法で製造できる。なお、この特許の開示事項はすべて本願に援用するものである。

50

【0036】

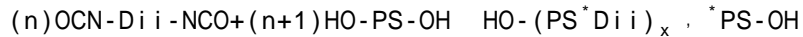
さらに別のクラスのポリシロキサンプレポリマーは、下記式：



(式中、Dii、PS、^{*}およびMは先に記載したのと同じ意味でありおよびx'は0または1以上の整数である)で表される。一般に、式(I)の^{*}PS^{*}Diiブロックは、比較的弱いハードセグメント(^{*}Dii^{*}で表される)とソフトセグメント(PSで表される)で構成されていることが特徴である。

【0037】

このクラスのプレポリマーを生成する代表的な反応式は下記のとおりである。まずジイソシアネートがポリシロキサン-ジオールと反応する。



【0038】

この式において、^{*}はウレタン基-NH-COO-または-OCO-NH-を示す。一般に、この反応は、ジブチルスズジラウレートなどの触媒の存在下、塩化メチレンなどの溶媒中、還流しながら実施する。最後に、この生成物は、重合性エチレン系不飽和基でエンドキャップされる。



【0039】

上記反応式において、ポリシロキサン-ジオールとジイソシアネートが反応してウレタン基(-NH-COO-または-OCO-NH-)が生成する。代わりに、ポリ-シロキサン-ジアミンとジイソシアネートが反応すると尿素基(-NH-CO-NH-)が生成する。ウレタンポリマーまたは尿素ポリマーの別の製造方法は当該技術分野で公知である。

【0040】

上記プレポリマーは、分子量(Mn)が好ましくは少なくとも10,000であり、より好ましくは少なくとも15,000であり、および最も好ましくは少なくとも20,000である。

【0041】

本発明のコポリマーは、ポリシロキサンプレポリマーを一種または二種以上のモノマーと共重合させることによって製造される。そのプレポリマーは、重合性のエチレン系不飽和基でエンドキャップされているので、遊離ラジカル重合反応で重合できる。本発明で利用されるモノマー混合物は、従来のレンズ製造用または器具製造用モノマーを含有している(用語「モノマー」もしくは「モノマーの」および類似の用語は、本願で使用する場合、「プレポリマー」、「マクロモノマー」および類似用語でも呼称される高分子量化合物のみならず遊離ラジカル反応で重合できる比較的低い分子量の化合物を意味する)。コポリマーの場合、原プレポリマーは、モノマー混合物中に、5-95質量%、好ましくは10-70質量%、最も好ましくは10-15質量%含まれている。

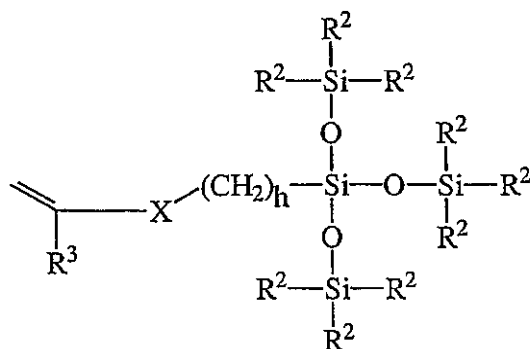
【0042】

第一クラスの適切なモノマーとしては親水性のモノマーがある。親水性モノマーは、生成するコポリマーの親水性を増大しかつ湿潤性を改善するのに有用である。通常の親水性モノマーとしては、親水性の(メタ)アクリレート類、例えばメタクリル酸2-ヒドロキシエチル；親水性(メタ)アクリルアミド類、例えばメタクリルアミドおよびN,N-ジメチルアクリルアミド；(メタ)アクリルカルボン酸類、例えばメタクリル酸；ならびにビニルラクタム類、例えばN-ビニルピロリドンがある。その親水性モノマーは、モノマー混合物中に、約1-約25質量%、より好ましくは約2-約20質量%含有されていてもよい。

【0043】

第二クラスの適切なモノマーとしては、エチレン系不飽和の単官能オルガノシロキサンモノマー、すなわちポリシロキサン含有プレポリマー以外にエチレン系不飽和ラジカルを一つだけ含有しているモノマーがある。これらモノマーは、コポリマーの酸素透過性を増大するのに有用である。一つの適切なクラスのオルガノシロキサンのモノマーとしては、下記式(IX)：

【化 3】



(IX)

10

20

30

40

50

(式中、Xは-COO-、-CONR⁴-、-OCOO-または-OCONR⁴(各式中、R⁴はHまたは低級アルキルである)を意味し；R³は水素またはメチルを意味し；hは1-10であり；および各R²は独立して低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、フェニル基または式：-Si(R⁵)₃(式中、各R⁵は独立して低級アルキル基またはフェニル基である)で表される基を意味する)で表される公知で嵩高の単官能ポリシロキサニルアルキルモノマーがある。かような嵩高モノマーとして具体例をあげると、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(TRIS)、ペンタメチルジシロキサニル メチルメタクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)メタクリルオキシプロピルシラン、メチルジ(トリメチルシロキシ)メタクリルオキシメチルシラン、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルビニルカルバメート、および3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルビニルカーボネートがある。

【0044】

上記オルガノシロキサンモノマーは、上記モノマー混合物に、約5-約60質量%、より好ましくは約20-約50質量%含まれていてもよい。

【0045】

第三クラスの適切なコモノマーとしてはフッ素化モノマーがある。第一例は下記式(X)：



(式中、XとYは同じでも異なってもよく、独立して、水素；C₁-C₁₈アルキル基もしくはフッ素置換同アルキル基；C₅-C₁₈シクロアルキル基もしくはフッ素置換同シクロアルキル基；C₂-C₆アルケニル基もしくはフッ素置換同アルケニル基；フェニル基もしくはフッ素置換フェニル基；ベンジル基もしくはフッ素置換ベンジル基；フェネチル基もしくはフッ素置換フェネチル基；またはC₂-C₁₈エーテル基もしくはフッ素置換同エーテル基であるが、ただしXとYの少なくとも一方は上記フッ素置換ラジカルである)で表されるフッ素化イタコネートである。代表的なイタコネートとしては、ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)イタコネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)イタコネート、ビス(1H,1H-ペルフルオロオクチル)イタコネート、ビス(1H,1H,1H-ペルフルオロウンデシル)イタコネート、ビス(ペルフルオロ-t-ブチル)イタコネート、ビス(ペンタフルオロフェニル)イタコネート、ビス(2H,2H-ペルフルオロベ(perfluorobe))イタコネート、およびビス(ペンタフルオロフェニルメチル)イタコネートがある

【0046】

フッ素化モノマーの第二例は、式(XI)：CH₂=C(R²⁰)-COO-R²¹ (XI)

(式中、R²⁰は水素またはメチルであり、およびR²¹はC₁-C₁₈フッ素置換アルキル基、C₅-C₁₈フッ素置換シクロアルキル基、C₂-C₆フッ素置換アルケニル基、フッ素置換フェニル基、フッ素置換ベンジル基、フッ素置換フェネチル基、またはC₂-C₁₈フッ素置換エーテル基である)で表されるフッ素化(メタ)アクリレートである。かようなモノマーは、生成するコポリマーの硬さを修正するのに有用である。代表的な化合物としては、1,1,1,3,3,3-ヘキ

サフルオロ-2-プロピルメタクリレート、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、ペルフルオロエチルメタクリレート、および2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートがある。

【0047】

上記フッ素化モノマーは、十分な剛性と硬さを有するコポリマーを提供するため、コポリマーが製造されるモノマー混合物に5-60質量%使用することが好ましい。好ましい実施態様によれば、イタコネートは、モノマー混合物中に10-50質量%存在している。

【0048】

第四クラスの適切なコモノマーとして、非フッ素化脂肪族(メタ)アクリレートがある。かようなモノマーは、生成するコポリマーの硬さを修正するのに有用であり、好ましくは、 C_1 - C_{20} の一価もしくは多価のアルカノールもしくはフェノールと(メタ)アクリル酸とのエステルである。代表的なモノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート類、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびネオペンチルメタクリレート；シクロアルキル含有(メタ)アクリレート類、例えばシクロヘキシルメタクリレートおよびフェニルメタクリレートがある。この(メタ)アクリレートは、前記モノマー混合物中に含まれている場合、好ましくは0.5-約50質量%、より好ましくは約2-約20質量%存在している。

【0049】

前記モノマー混合物は架橋用モノマーを含有している(架橋用モノマーは、複数の重合性官能基を有するモノマーと定義する)。原ポリシロキサン含有プレポリマーは少なくとも二つの重合性基でエンドキャップされているので、これらのプレポリマーは架橋剤として機能する。随意選択的に、補助架橋用モノマーを初期のモノマー混合物に添加してもよい。代表的な架橋用モノマーとしては、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラ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、グリコールジメタクリレートの炭酸ビニル誘導体、およびメタクリルオキシエチルビニルカーボネートがある。補助架橋剤を利用する場合、このモノマー材料は、前記モノマー混合物中に、0.1-20質量%含有されていてもよく、より好ましくは0.2-10質量%含有されていてもよい。

【0050】

前記モノマー混合物の他の随意選択的な成分としては、一般に0.01-2質量%で利用される通常の遊離ラジカル開始剤、着色剤(色素)および/または紫外線遮断化合物がある。

【0051】

好ましい実施態様によれば、前記コポリマーは、ポリシロキサン含有ウレタンプレポリマーもしくは同尿素プレポリマー；親水性モノマー；フッ素化モノマー；エチレン系不飽和単官能ケイ素含有モノマー；硬さを修正する(メタ)アクリレートモノマー；ならびに重合開始剤、紫外線遮断剤および着色剤からなる群から選択される少なくとも一種のメンバーを含有するモノマー混合物の重合産物である。

【0052】

前記モノマー混合物は、当該技術分野で公知の方法で好ましくは熱または紫外線の存在下で重合させることができ、およびそのコポリマーは必要に応じてガンマ線で処理して未反応モノマーを減らすことができる。好ましくは、混合物は、棒材、レンズボタン、または一仕上げ面を有するレンズブランクなどの形状に成形され、次いでコンタクトレンズの形状に機械加工される。あるいは、混合物はコンタクトレンズの形状に直接成形することができる。

【0053】

コポリマーを円柱形ディスク(ボタン)の形状に成形する場合、このディスクは、このディスクを旋盤加工して硬質気体透過性コンタクトレンズを得るための印刷された取扱説明書とともに包装される。

【0054】

大部分のRGPコンタクトレンズは、今日、コポリマーのブランクから少なくとも一方の

10

20

30

40

50

面を旋盤加工して製造され、および多くの場合、円柱形ボタンから、直径のみならず前面と裏面の両方を旋盤加工して製造される。それ故、そのコポリマーは光学的に清澄であるのみならず機械加工可能であることが重要である。したがって、そのコポリマーは、靱性が少なくとも1.2 Mpa-mmでより好ましくは少なくとも1.5 Mpa-mm、ロックウエル硬さが少なくとも90、ショアD硬さが少なくとも70および/またはモジュラスが少なくとも800 Mpaでなければならない。

【0055】

靱性は、0.5 mmのディスク試料についてASTM D 790M-86に従って測定できる。モジュラスは、Instron(Mdel 4502)測定器を使ってASTM D-1708aに従って測定することができ、ポリマー試料はホウ酸緩衝液に浸漬され、試料の適切な大きさはゲージ長が22 mmでゲージ幅が4.75 mmであり、試料はさらに、Instron測定器のクランプに把持できるように末端がdogbone形状になっておりかつ厚さは 200 ± 50 ミクロンである。

10

【0056】

ロックウエル硬さは、平滑な面を有するディスク試料について、Rockwell Hardness Tester Model 3TTB(Wilson Instrument)などのロックウエル硬さ測定器を使って、ASTM D785に従って測定できる。ショアD硬さは、ディスク試料について、ショアDデュロメーターを使ってASTM D2240に従って測定できる。上記両方の硬さ測定法では、試料は、好ましくは、少なくとも40時間、湿度を50%に制御したチャンバー中に貯蔵することによって、例えばASTM E104-85の方法によって前調整する。

20

【0057】

さらに、前記コポリマーは、酸素透過度が、下記所実施例で考察された方法で測定した場合、好ましくは少なくとも100バレルで、より好ましくは少なくとも120バレルであり、そして最も好ましくは少なくとも140バレルである。RGPコンタクトレンズ材料として望ましい他の特性を維持しながら、このような高いDk値を達成することは、当該技術分野での著しい進歩である。下記実施例で見られるように、Dkが少なくとも160バレルのコポリマーが本発明で得られる。

【0058】

下記実施例は、本発明の種々の好ましい実施態様を示す。

【実施例】

【0059】

30

実施例1 - , -ビス(4-ヒドロキシブチル)ポリジメチルシロキサン(Mn=約4000)の製造

一台の還流冷却器を備えた2L三つ口丸底フラスコに、50.8 g(0.182 モル)の1,3-ビスヒドロキシブチルテトラメチルジシロキサン、985.6 g(0.182モル)のジメトキシジメチルシラン、145.8 g(8.1モル)の蒸留水および18.2 mLの濃塩酸を充填した。その混合物を、60 °Cで1時間加熱した。次いで、メタノールを5時間かけて留去して650 mLを集めた。次に、6N 塩酸650 mLを添加して、内容物を4時間還流した。次に粗生成物を水性層から分離した。エーテルを添加し、その溶液を、0.5 N重炭酸ナトリウム溶液で二回抽出し次いで洗浄水が中性pHになるまで蒸留水で抽出した。生成物を、メタノール/水(77.5/22.5)の混合物中にゆっくり添加した。底部の有機層を分離し、エーテルを添加し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥した。次にエーテルを室温減圧下でストリップし、残留物をさらに減圧下(0.5 mm torr)80 °Cでストリップし最終生成物(510 g)を得た。滴定法で測定した分子量(Mn)は4044であった。

40

【0060】

実施例2 - , -ビス(4-ヒドロキシブチル)ポリジメチルシロキサン(Mn=約3600)の製造

1,3-ビスヒドロキシブチルテトラメチルジシロキサンとジメトキシジメチルシロキサンのモル比を実施例1の場合の1:45の代わりに1:39にしたこと以外、実施例1の全操作を実施した。滴定法で測定した生成物のMnは3689であった。

【0061】

50

実施例3 - , -ビス(4-ヒドロキシブチル)ポリジメチルシロキサン(Mn=約4000)を使用して行うポリジメチルシロキサン-ベースのポリウレタンプレポリマーの製造

1000 mLの乾燥三口丸底フラスコに、窒素注入チューブと還流冷却器を連結した。次いで、イソホロンジイソシアネート(16.916 g、0.0761モル)、ジエチレングリコール(4.038 g、0.0380モル)、ジブチルスズジラウレート(0.383 g)、および塩化メチレン140 mLを前記フラスコに添加して内容物を還流した。16時間後、イソシアネートの量は、滴定法で測定したところ、47.0%まで減少していた。次に、実施例1で得た , -ビス(4-ヒドロキシブチル)ポリジメチルシロキサン(102.56 g、0.02536モル)をフラスコに添加した。還流を33時間続けて、イソシアネートの量を、滴定法で測定したところ、元の14.1%まで低下していた。次いで、内容物を周囲温度まで放冷した。次に、2-ヒドロキシエチルメ
10
タクリレート(2.2928 g)と1,1'-ビ-2-フェノール(0.0129 g)を添加し、次に、内容物を、 2267cm^{-1} におけるイソシアネートのピークが生成物のIRスペクトルから消失するまで周囲温度で撹拌した(約20時間)。次いで、溶媒を減圧下でストリップして、生成物を定量的収率で得た。

【0062】

実施例4 - , -ビス(4-ヒドロキシブチル)ポリジメチルシロキサン(Mn=約3600)を使用して行うポリジメチルシロキサン-ベースのポリウレタンプレポリマーの製造

実施例2のポリシロキサンを使用したこと以外、実施例3の全操作を実施した。約950 gのプレポリマーが製造された。

【0063】

実施例5 - 18 - コポリマー類

表1、2および3に列挙されている成分を結合させてコポリマーを製造した。なお各表には、各種成分の質量部が記載されている。さらに、各配合物は、少量のVazo-52(熱開始剤)、Vezo-64(熱開始剤)およびD&C Green #6染料を含有していた。この配合物を円筒形チューブに入れて、そのチューブを温度40 の熱水浴中に3日間入れ続いてそのチューブを65 のオーブン中に2日間入れて、チューブ中の配合物を熱硬化させることによって、ロッドをキャストした。

【0064】

表1-3には下記略語を使用した。

プレポリマー Ex 3 - 実施例3のポリジメチルシロキサン-ベースのポリウレタンプレポリマー
30

プレポリマー Ex 4 - 実施例4のポリジメチルシロキサン-ベースのポリウレタンプレポリマー

M2D25 - 式： $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O-}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{O}]_w\text{-OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (式中wは約25である)で表される、メタクリレートでキャップされたポリジメチルシロキサンプレポリマー

トリス - 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

トリス/二量体 - トリス90%とその二量体10%

NVP - N-ビニルピロリドン

MAA - メタクリル酸
40

HFIPMA - 1,1,1,3,3,3-ヘキサフロオロ-2-プロピルメタクリレート

BHI - ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフロオロ-2-プロピル)イタコネート

MMA - メチルメタクリレート

NPGDMA - ネオペンチルグリコールジメタクリレート

【0065】

酸素透過度(Dkとも呼称される)はISO/FATT法またはポーラログラフ法(ISO 9913)で測定する。他の方法および/または測定装置は、それから得られる酸素透過度の測定値が前記方法の値と等しい限り使用できる。ケイ素含有コンタクトレンズの酸素透過度は、その末端に中央円形の金カソードを有しかつそのカソードから絶縁されている銀アノードを有するプローブを備えたO2 Permeometer Model 201T測定器(Createch、米国カリフォルニア州
50

オールバニー所在)を使って、ポーラログラフ法(ANSI Z80.20-1998)によって測定する。中央の厚さが150-600 μm の範囲内で異なる3枚の、予め検査してピンホールのないフラットフィルムの試料のみ測定する。フィルム試料の中央の厚さの測定は、Rehder ET-1電子厚さゲージを使って測定できる。一般に、フィルム試料は、円形ディスクの形状である。35 \pm 0.2 で平衡させたリン酸緩衝食塩水(PBS)が循環されている浴中に浸漬したフィルム試料とプローブで測定を行った。プローブとフィルム試料をPBS浴中に浸漬する前に、フィルム試料を、平衡化したPBSで予め濡らしたカソードの中心に配置してカソードとフィルム試料の間に空気の泡もしくは過剰のPBSが存在しないことを保証し、次いで、そのフィルム試料を、取付けキャップでプローブに固定して、プローブのカソード部分はフィルム試料にのみ接触させる。場合によっては、プローブカソードとフィルム試料の間に、例えば円形ディスクの形状のテフロン(登録商標)ポリマー製膜を利用することが有用であることもある。かような場合、そのテフロン(登録商標)製膜は、まず、予め濡らしたカソード上に配置し次いでフィルム試料をテフロン(登録商標)製膜上に配置して、テフロン(登録商標)製膜またはフィルム試料の下に空気の泡もしくは過剰のPBSが存在しないことを保証する。測定値を収集するときは、相関係数値(R2)が0.97以上のデータのみDk値の計算に利用しなければならない。満足すべきR2値を有する単位厚さあたりのDk測定値を少なくとも二つ入手する。公知の回帰分析法を利用して、酸素透過度(Dk)を少なくとも3枚の厚さの異なるフィルム試料から計算する。PBS以外の溶液で水和されたフィルム試料はいずれも、まず純水中に浸漬して少なくとも24時間平衡させ次いでPHB中に浸漬して少なくとも12時間平衡させる。測定器は定期的に清掃しかつ定期的にRGP標準を使って検定

上限と下限は、William J. Benjamin et al., The Oxygen Permeability of Reference Materials, Optom Vis Sci 7(12s):95(1997)によって確立されたりポジトリ値(Repository value)の $\pm 8.8\%$ を計算することによって決定される。なおこの文献の開示事項は、すべて、本願に援用するものである。

10

20

【0066】

【表1】

材料名	リポジトリ値	下限	上限
Fluoroperm 30	26.2	24	29
Menicon EX	62.4	56	66
Quantum II	92.9	85	101

30

【0067】

タンデルタ温度は動的機械的分析法で測定したが、これは材料の寸法安定性の尺度として役立つ。緩衝食塩水中、37 でベースカーブ半径を時間の経過とともに測定することによって光学的安定性を測定した。

【0068】

【表 2】

表 1

	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	比較例 1	比較例 2
プレポリマー Ex 3	35	35	--	10.2	--	--
プレポリマー Ex 4	--	--	35	--	--	--
M_2D_{25}	--	--	--	--	10.2	7
トリス	35	35	35	30.8	30.8	--
トリス/二量体	--	--	--	--	--	25
NVP	5	5	5	5	7	--
MAA	5	5	5	3	5	6
HFIPMA	15	--	--	--	--	55
BHI	--	15	15	44	40	--
MMA	5	5	5	--	--	--
NPGDMA	--	--	--	7	7	7
ロックウェル硬さ	101	116	125	81	108	110
Dk (バレル)	146	145	166	117	96	100
タンデルタ温度 (°C)	97	124	123	133	155	NA
光学的安定性	合格	合格	合格	--	合格	合格

10

20

【0069】

【表 3】

表 2

	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12	Ex 13
プレポリマー Ex 3	30	25	32.5	30	25
トリス	35	35	35	35	45
NVP	5	5	5	5	5
MAA	5	5	5	5	5
BHI	20	25	15	15	15
MMA	5	5	7.5	10	--
ロックウェル硬さ	122	52	125	81	38
Dk (バレル)	189	159	170	142	154
タンデルタ温度 (°C)	116	122	119	120	123
光学的安定性	合格	合格	合格	合格	合格

30

40

【0070】

【表 4】

表 3

	Ex 14	Ex 15	Ex 16	Ex 17	Ex 18
プレポリマー Ex 3	20	15	19	18	17
トリス	50	55	50	50	50
NVP	5	5	5	5	5
MAA	5	5	5	5	5
BHI	15	15	15	15	15
MMA	5	5	5	5	5
NPGDMA	--	--	1	2	3
ロックウェル硬さ	58	63	56	67	76
Dk (バレル)	152	139	154	148	126
タンデルタ温度 (°C)	124	126	123	127	130
光学的安定性	合格	合格	合格	合格	合格

10

【0071】

比較するために、表1に比較例1と比較例2として示した配合物を評価したが、これらの配合物はウレタン結合または尿素結合を欠いたシロキサンプレポリマーを含有している。上記表に見られるように、本発明のコポリマーは、満足すべき機械的特性と光学的特性を維持しながら高い酸素透過度を示した。

20

【0072】

実施例19 - 臨床評価

レンズを実施例7のボタンから旋盤でカット加工して作製し臨床試験を行った。そのレンズは、4時間の試験の後に優れた湿潤性を示した。

【0073】

各種の好ましい実施態様を説明してきたが、本発明はこれら実施態様に限定されることなく変形と変化があることは当業者にとって明らかである。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/020711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G02B1/04 C08G18/67				
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) G02B C08G				
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*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2005/100579 A1 (LAI YU-CHIN [US] ET AL) 12 May 2005 (2005-05-12) claims 1,5-7,32 paragraphs [0095] - [0124] paragraphs [0177] - [0009] paragraphs [0181] - [0002] examples 9-11; tables 8,10 -----	1,3-15, 17,19, 23,25		
X	US 4 486 577 A (MUELLER KARL F [US] ET AL) 4 December 1984 (1984-12-04) claims 23,26; examples 63-68,71 column 18, lines 11-22 ----- -/--	1,7-10, 12-14, 19,26		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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 13 October 2006		Date of mailing of the international search report 25/10/2006		
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 Stabel, Andreas		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/020711

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 480 946 A (MUELLER KARL F [US] ET AL) 2 January 1996 (1996-01-02) column 2, lines 1-8 column 10, line 18 - column 11, line 26 examples 12-22	1,7-14, 19
A	US 2002/128414 A1 (JAMES BONAFINI A [US] ET AL BONAFINI JR JAMES A [US] ET AL) 12 September 2002 (2002-09-12) paragraphs [0047], [0085]	2,20,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/020711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005100579	A1	12-05-2005	NONE
US 4486577	A	04-12-1984	AU 575026 B2 21-07-1988 AU 2005183 A 19-04-1984 CA 1258935 A1 29-08-1989 CS 8307500 A2 15-08-1985 DD 218374 A5 06-02-1985 DE 3365325 D1 18-09-1986 DK 467583 A 13-04-1984 EP 0109355 A1 23-05-1984 ES 8504862 A1 16-07-1985 FI 833675 A 13-04-1984 GR 79680 A1 31-10-1984 HU 199520 B 28-02-1990 IE 56028 B1 27-03-1991 IL 69942 A 31-10-1986 IN 161231 A1 24-10-1987 JP 1968112 C 18-09-1995 JP 6081786 B 19-10-1994 JP 59102914 A 14-06-1984 JP 2029955 C 19-03-1996 JP 6279559 A 04-10-1994 JP 7031313 B 10-04-1995 KR 9108282 B1 12-10-1991 MX 199069 A 01-03-1993 NO 833700 A 13-04-1984 NZ 205919 A 08-10-1986 PH 19176 A 23-01-1986 PT 77480 A 01-11-1983 ZA 8306219 A 30-05-1984
US 5480946	A	02-01-1996	NONE
US 2002128414	A1	12-09-2002	NONE

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, LV, 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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, 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

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ライ, ユ - チン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 3 4 ピッツフォード, コッパー ウッズ 2 3

(72)発明者 ボナフィニ, ジェイムズ エー . , ジュニア

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 3 4 , ピッツフォード, パーク ビュー ドライブ 1 5

Fターム(参考) 2H006 BA01 BB02 BB05 BB06 BB09