

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6901967号
(P6901967)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月22日 (2021.6.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 18/65 (2006.01)

C O 8 G 18/65

C O 8 G 18/00 (2006.01)

C O 8 G 18/00

F

C O 8 G 18/66 (2006.01)

C O 8 G 18/66

O 6 7

G O 2 C 7/04 (2006.01)

G O 2 C 7/04

C O 8 G 101/00 (2006.01)

C O 8 G 101:00

請求項の数 15 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2017-521619 (P2017-521619)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月7日 (2015.7.7)
 (65) 公表番号 特表2017-524062 (P2017-524062A)
 (43) 公表日 平成29年8月24日 (2017.8.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2015/051960
 (87) 国際公開番号 W02016/005733
 (87) 国際公開日 平成28年1月14日 (2016.1.14)
 審査請求日 平成30年6月7日 (2018.6.7)
 (31) 優先権主張番号 1412053.9
 (32) 優先日 平成26年7月7日 (2014.7.7)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 英国 (GB)
 (31) 優先権主張番号 1417601.0
 (32) 優先日 平成26年10月6日 (2014.10.6)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 英国 (GB)

(73) 特許権者 517007677
 オキュテック リミテッド
 O C U T E C L I M I T E D
 イギリス国 ラナークシャー エムエル4
 3エヌエックス ベルズヒル ベルズヒ
 ル インダストリアル エステート クラ
 ーク ウェイ 3
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100165696
 弁理士 川原 敬祐
 (74) 代理人 100179903
 弁理士 福井 敏夫
 (74) 代理人 100179866
 弁理士 加藤 正樹

最終頁に続く

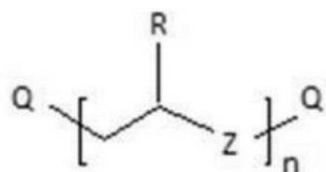
(54) 【発明の名称】 コンタクトレンズ用ポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つのポリ(エチレングリコール)化合物と、
 一般構造ポリ(エチレングリコール) - ポリ(プロピレングリコール) - ポリ(エチレ
 ングリコール)またはポリ(プロピレングリコール) - ポリ(エチレングリコール) - ポ
 リ(プロピレングリコール)を有する、少なくとも1つのブロックコポリマーと、
 少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物と、
 少なくとも1つの、3つのヒドロキシル基を有する多官能性化合物と、
 下記式Bの構造を有する鎖延長剤と、

【化 1】



式 B

(式B中、Qは、COOH、OH、SHまたはNH₂を表し；Zは、CH₂、C=O、SまたはNHを表し；

R は、1 ～ 5 個の炭素原子の炭素骨格を有するアルキル基を表し；

n は 1 ～ 2 5 の整数を表す）

を含む混合物から調製されるポリウレタンポリマーを含む、ポリマー組成物であって、前記混合物の 0 . 5 ～ 4 重量％が、前記少なくとも 1 つの多官能性化合物から形成されており、かつ、前記混合物の 0 . 5 ～ 2 0 重量％が、前記鎖延長剤から形成されており、前記混合物は実質的に無水である、ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記混合物の少なくとも 9 0 重量％が、前記ポリ（エチレングリコール）化合物、前記ブロックコポリマー、前記ジイソシアネート化合物または前記ポリイソシアネート化合物、前記多官能性化合物および前記鎖延長剤から形成されている、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

10

【請求項 3】

前記混合物の 5 重量％以下が、2 を超える平均官能価を有する化合物から形成されている、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

前記混合物の少なくとも 0 . 7 重量％が、前記少なくとも 1 つの多官能性化合物から形成されている、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーが、5 0 0 0 未満の数平均分子量を有する、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

20

【請求項 6】

前記混合物の 3 0 ～ 7 0 重量％が、少なくとも 1 つのポリ（エチレングリコール）化合物から形成されており、

前記混合物の 1 0 ～ 4 0 重量％が、少なくとも 1 つのエチレンオキシド - プロピレンオキシド - エチレンオキシドのブロックコポリマーから形成されており、

前記混合物の 1 0 ～ 3 0 重量％が、少なくとも 1 つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物から形成されており、

前記混合物の 0 . 5 ～ 4 重量％が、少なくとも 1 つの、3 つのヒドロキシル基を有する多官能性化合物から形成されており、

前記混合物の 0 . 5 ～ 2 0 重量％が、ジプロピレングリコールから形成されている、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 7】

前記混合物の少なくとも 5 0 重量％が、前記 P E G 化合物と前記エチレンオキシド - プロピレンオキシド - エチレンオキシドのブロックコポリマーとの組み合わせから形成されている、請求項 6 に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

コンタクトレンズの形態の、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって、前記混合物は、

i) 5 0 0 0 ～ 7 0 0 0 の数平均分子量を有する高分子量ポリ（エチレングリコール）化合物と；

40

i i) 4 5 0 0 以下の数平均分子量を有する低分子量ポリ（エチレングリコール）化合物と；

i i i) 少なくとも 1 つのジイソシアネートと；

i v) 9 0 ～ 7 0 0 の数平均分子量を有する、3 つのヒドロキシル基を有するポリオールと；

v) 単官能ポリ（エチレングリコール）化合物と；

v i) 酸化防止剤と；を含み、

前記混合物の 3 0 ～ 7 0 重量％が、前記高分子量ポリ（エチレングリコール）化合物から形成されており、

50

前記混合物の 10 ~ 50 重量%が、前記低分子量ポリ(エチレングリコール)化合物から形成されており、

前記混合物の 10 ~ 50 重量%が、前記少なくとも 1 つのジイソシアネートから形成されており、

前記混合物の 0.5 ~ 4 重量%が、前記ポリオールから形成されており、

前記混合物の 0.5 ~ 2 重量%が、前記単官能ポリ(エチレングリコール)化合物から形成されており、

前記混合物の 0.1 ~ 2 重量%が、前記酸化防止剤から形成されており、

前記混合物の少なくとも 90 重量%が、前記高分子量ポリ(エチレングリコール)化合物、前記低分子量ポリ(エチレングリコール)化合物、前記少なくとも 1 つのジイソシアネート、前記ポリオール、前記単官能ポリ(エチレングリコール)化合物および前記酸化防止剤から形成されている、ポリウレタンキセロゲル。

10

【請求項 10】

前記混合物の 1 ~ 2 重量%が、前記ポリオールから形成されている、請求項 9 に記載のポリウレタンキセロゲル。

【請求項 11】

前記高分子量ポリ(エチレングリコール)化合物が、5500 ~ 6500 の数平均分子量を有する、請求項 9 に記載のポリウレタンキセロゲル。

【請求項 12】

前記単官能ポリ(エチレングリコール)化合物が、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル(PEGME)である、請求項 9 に記載のポリウレタンキセロゲル。

20

【請求項 13】

前記混合物の 100 重量%が、前記高分子量ポリ(エチレングリコール)化合物、前記低分子量ポリ(エチレングリコール)化合物、前記少なくとも 1 つのジイソシアネート、前記ポリオール、前記単官能ポリ(エチレングリコール)化合物および前記酸化防止剤から形成されている、請求項 9 に記載のポリウレタンキセロゲル。

【請求項 14】

ポリウレタンキセロゲルを成形品の形態で調製する方法であって、

(i) 請求項 1 ~ 7 および請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の混合物を調製する工程と；

30

(ii) 工程(i)で形成された前記混合物を、実質的に無水の材料を用いて反応させ、ポリウレタンキセロゲルを形成する工程と；

(iii) 前記ポリウレタンキセロゲルを反応鑄造成形し、成形品を形成する工程と；を含む、調製方法。

【請求項 15】

1. 請求項 1 ~ 7 および請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の混合物を調製する工程と；

2. 工程 i) で形成された反応混合物をコンタクトレンズの鑄型に入れる工程と；

3. 前記反応混合物を、反応および硬化させる工程と；

4. 前記鑄型からコンタクトレンズを取り出し；水性液体において、前記コンタクトレンズを水和させる工程と；

40

を含む、コンタクトレンズの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製造品およびそのようなものを形成するための調整方法に関する。特に、本発明は、通常分枝鎖延長剤を含むポリ(エチレングリコール)反応混合物から形成されるポリマーを提供する。また、そのようなポリマーから形成されたコンタクトレンズなどの眼科用器具も提供される。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

既知のPEG系ポリウレタンポリマーから形成された物品は乏しい透明性を伴い、具体的には、そのような物品は濁っているおよび／または不透明である傾向があり、そのようなポリマーを、コンタクトレンズなどの光学器具の製造での使用に適さないものにしてしまう。シリコン材料を混合物中に組み込み、PEG系ポリウレタンを形成することは、これらの問題を悪化させ得る。

【 0 0 0 3 】

シリコン含有材料のポリウレタン系材料への組み込みが知られている。例えば、特許文献1は、3～5のOH末端ポリオキシアルキレン基を含むポリオールと、イソシアネート化合物と、任意にOH末端鎖延長剤とを含有する混合物を反応させることにより調製されるポリマーを開示している。ポリオールは、シリコン含有であってもよい。反応混合物は、典型的には、10～95重量%のポリオール、通常30～70重量%のポリオールを含む。これは、熱硬化性ポリマー材料になるとされる。

10

【 0 0 0 4 】

熱可塑性ポリウレタン材料から形成される製造品が知られている。特許文献2は、コンタクトレンズの製造に有用なポリウレタンポリマーの調製におけるポリジアルキルシロキサンジオールの使用を開示している。ポリジアルキルシロキサンジオールを使用して、得られるポリウレタンポリマーの酸素透過性を増加させることが開示されている。しかしながら、高含有量のシリコン含有化合物が、DK値を上昇させるためにポリウレタンポリマーの製造で使用されると、ポリマーは不透明または半透明になり、ポリマーをコンタクトレンズの分野で適さないものにしてしまうことが判明した。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 国際公開第2011/051690号

【 特許文献 2 】 国際公開第2011/055108号

【 特許文献 3 】 米国特許第6,930,196号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

30

一般的に、高レベルのシリコンのポリウレタン組成物中への組み込みは、透明性を保持しながらでは困難であることが分かっている。具体的には、既知ポリマー中のシロキサンレベルを、効果的に酸素スループットを所望のレベルに増加させるレベルにまで増加させると、通常、濁っているまたは不透明な製造品の生成を水和後に伴う。これは、材料を、コンタクトレンズなどの眼科用器具の製造での使用に適さないものにしてしまう。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、コンタクトレンズ業界での使用に適している、新しいシリコン含有ポリウレタン系材料を提供することを目的とする。ポリウレタン系材料は、熱可塑性製造方法および熱硬化製造方法の両方に適しており、特に、強度、酸素透過性、貯蔵寿命安定性および光透過率の観点から例示的な物理的特性を示すコポリマーが、本発明である。加えて、本明細書に記載の材料は、熱硬化性であるコンタクトレンズを製造するのに通常使用される反応鑄造成形技術にも、コンタクトレンズの製造用の射出成形／圧縮成形技術にも適している。

40

【 0 0 0 8 】

シリコンは疎水性であり、PEGは親水性であり、そのため、これら2つの材料は相互に相溶性が悪く、この相溶性の悪さが取り組まれないままであると、これはその材料から形成された製造品を不透明にする可能性がある。また、適度に高濃度のシリコンが、その材料から形成される製造品に必要な／所望のDKレベルを達成するために、特定のコンタクトレンズにおいて必要とされる。過去には、高レベルのシリコンのポリウレタン組成物

50

中の組み込みは、透明性を保持しながらでは困難であることが分かっている。一般的に、既知ポリマー中のシロキサンレベルを5重量%以上に増加させると、濁っているまたは不透明な製造品の生成を水和後に伴う。これは、材料を、コンタクトレンズなどの眼科用器具の製造での使用に適さないものにしてしまう。

【0009】

ポリマーを形成するために使用される反応混合物が、やや高い分子量のPEG化合物などの親水性単位を含む場合、シリコーン含有ポリマーの透明性は特に低い。

【0010】

射出成形技術による処理用のポリマーの製造における鎖延長剤の量は、通常、当業者により制限されるであろう。ポリマー鎖長の増加は、通常粘度の増加を伴うポリマー鎖のからみ合いの増加をもたらし、相分離を引き起こし得る。したがって、鎖延長剤の組み込みは、ハードブロックが会合している不透明なポリマーをもたらし、マクロ相分離を生じさせ、それを射出/圧縮成形技術により製造されるコンタクトレンズには適さないものにしてしまうと通常考えられるであろう。

【0011】

(問題)

現在、コンタクトレンズは、熱硬化性樹脂(主にアクリル系)の鋳造成形により作製される。これは費用と時間がかかり、多段階過程である。したがって、鋳造成形レンズに類似の物理的性質を有するコンタクトレンズに熱処理することができる熱可塑性ヒドロゲル材料を生成することが望ましい。アクリル系材料から作られたコンタクトレンズは、通常、眼に対するそれらの性能を制限する比較的低いDKを伴う。

【0012】

高い関連酸素透過性、すなわちDKを有するコンタクトレンズは、眼の健康にとって重要である、角膜低酸素症を抑制することが長い間認められてきた。したがって、高DKの、理想的には約50バラー以上のレンズ材料を有することが望ましい特性である。文献に報告されているメタクリレート系ポリマーヒドロゲルは、低DKを有することが知られている。コンタクトレンズのDKは、ポリマーマトリックス、すなわちレンズ材料を通る酸素の拡散およびレンズに含まれる水を介する拡散の関数である。DKを40より高く増加させることは、含水量を増加させることにより達成することができる。しかしながら、これは、弾性率および強度などのレンズ特性に悪影響を及ぼし、機能性コンタクトレンズとしての使用に適さないものにしていくことが知られている。この問題を克服するために、シリコーン系化合物が、これらのポリマーに組み込まれてきた。

【0013】

しかしながら、疎水性シリコーン単位を、PEG系ポリウレタンポリマーなどの親水性ポリマーに組み込むと、相が分離した材料をもたらし、マクロスケールでは、低い透明性を有する材料が生成されることが知られている。したがって、得られた材料は、コンタクトレンズ、特に視力矯正用に使用されるものの製造に不適当である。

【0014】

シリコーンのPEG系ポリウレタンポリマーへの組み込みにより引き起こされるさらなる問題は、シリコーンの低いガラス転移温度と表面エネルギーとに起因する、得られた材料のポリマー鎖の再配列および会合である。これは、歪みやすくなった材料と、材料が水和された際の、特に加熱された際の(すなわち、標準的な滅菌技術の間に経験される)相分離の傾向の増加をもたらし得る。湿熱殺菌方法などの標準的な滅菌方法は、通常、100

より高い温度、典型的には121~123 の温度を約25分間用いる。PEG系熱可塑性射出成形用ポリマーを用いて作られた既知の医療用器具(例えばコンタクトレンズ)は、そのような温度にさらされると変形する傾向がある。パルスUV技術などの高エネルギー滅菌技術に関連する温度は、通常、40~60 の温度を要する。既知の射出成形用ポリマーの、そのような高エネルギー状態へのばく露は、ポリマーの劣化につながる可能性もある。

【0015】

製品に必須の適切な貯蔵寿命を有し、良好な透明性を有するコンタクトレンズを、既知

10

20

30

40

50

のPEG系シリコーン含有材料から形成することも困難である。貯蔵寿命安定性は、通常、共有結合架橋を介してもたらされる。しかしながら、架橋度合いが大きいほど、得られた材料の弾性率も大きくなり、弾性率を増加させると、その材料から形成された物品を着用するのに不快なものにし、感染症のリスクの増大を引き起こす可能性がある。

【0016】

シリコーンを含まないPEG系ポリウレタンポリマーから作られたコンタクトレンズは、低い安定性にも関連するとされており、上記のように、レンズを業界で求められる期間にわたって安定なものにするために、実質的な架橋の付加が必要とされるであろう。これは、レンズの着用者の眼に悪影響を与える可能性が高い、弾性率の上昇をもたらすことになる。

10

【発明の効果】

【0017】

驚くべきことに、試薬の適切な選択により、本発明は、高レベルのシリコーンを含む透明度の高いポリマーを提供する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】表Xである。

【図2】表Yである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

20

驚くべきことに、本発明は、必要な安定性を有し、着用しても快適である機能性コンタクトレンズを提供する。これは、PEG系ポリウレタンコンタクトレンズ材料を作るポリマー組成物中の反応体とそれらの濃度との適切な選択により、ポリマー組成物がシリコーン成分を含んでも含まなくても、達成される。本発明は、高レベルのシリコーンを含み得る透明度の高いPEGポリウレタンポリマーを提供し、それにより両方の相溶性の悪さの問題を解決し、高DK材料を提供する。さらに、本発明は、眼上での高い快適性を確保するのに十分な関連DKを有し、業界に求められる所望の / 必要な貯蔵寿命も有するPEG系ポリウレタンコンタクトレンズと材料とを作る方法を教示する。

【0020】

30

本発明の第一の態様によれば、

少なくとも1つのポリ(エチレングリコール)(PEG)化合物と、

少なくとも1つのポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーおよび / または少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマーと、

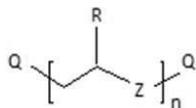
少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物(ブロックジイソシアネート化合物またはブロックポリイソシアネート化合物であってもよい)と、

0.5~4重量%の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、

0.5~20重量%の、下記式B:

【化1】

40



の構造を有する鎖延長剤と、

を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって ; 反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

ここで、式B中、Qは、COOH、OH、SHまたはNH₂を表し ;

Zは、C、C=O、SまたはNを表し ;

Rは、アルキル基(通常1~5個の炭素原子の炭素骨格を有する低級アルキル基)を表し ; ならびに

50

nは1～25、通常2～5の整数を表す。

【0021】

一実施形態によれば、混合物は、上記に定められている成分から本質的になる。通常、混合物の少なくとも90重量%、典型的には少なくとも95重量%、好適には少なくとも98重量%は、上記に定められている成分から形成されている。

【0022】

好適には、鎖延長剤は、ジプロピレングリコールである。通常、反応混合物は1～10重量%のジプロピレングリコールを含む。

【0023】

通常、混合物は、5重量%以下の、2を超える平均官能価を有する全化合物の合計を含む。

10

【0024】

混合物は、少なくとも1つのエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーおよび少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマージオールを含んでもよい。あるいは、混合物は、エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーおよびPEG-PDMS-PEGコポリマージオールのうちの1つを含んでもよい。

【0025】

本発明のさらなる態様によれば、
 30～70重量%の、少なくとも1つのPEG化合物と、
 10～40重量%の、少なくとも1つのエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーと、
 10～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物、通常少なくとも1つのジイソシアネート化合物と、
 0.5～4重量%の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、
 0.5～20重量%の、ジプロピレングリコールなどの式Bの構造を有する鎖延長剤（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）と、
 を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって、反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

20

30

【0026】

通常、混合物は、少なくとも50重量%のPEG化合物とエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーとを含む。

【0027】

本発明のさらなる態様によれば、
 10～30重量%の、少なくとも1つのPEG化合物（通常15～25重量%の、少なくとも1つのPEG化合物）と、
 20～70重量%の、少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマージオール（通常40～60重量%、典型的には15～40重量%の、少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマージオール）と、
 10～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物、通常少なくとも1つのジイソシアネート化合物と、
 0.5～4重量%の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、
 0.5～20重量%の、ジプロピレングリコールなどの式Bの構造を有する鎖延長剤（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）
 を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって；反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

40

【0028】

低い分子量、中程度の分子量、および比較的高い分子量のPEGの混合物が使用され得る。

50

【0029】

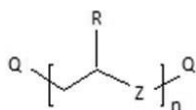
通常、混合物は、少なくとも50重量%、典型的には少なくとも60重量%、好適には少なくとも65重量%のPEG化合物とPEG-PDMS-PEGコポリマージオールとを含む。

【0030】

本発明のさらなる態様によれば、

- a. シリコーン含有マクロマーと；
- b. イソシアネート（ブロックイソシアネートの形態であってもよい）と；
- c. 式B：

【化2】



10

の構造を有する鎖延長剤と；

を含む混合物から調製される熱可塑性ポリマーから形成される製造品であって、

前記混合物は、5重量%以下の、2を超える平均官能価を有する全化合物の合計を含み、イソシアネート、シリコーン含有マクロマーおよび鎖延長剤を実質的に無水条件下で反応させ、反応を完了させる、製造品が提供される。

ここで、式B中、Qは、COOH、OH、SHまたはNH₂を表し；

Zは、C、C=O、SまたはNを表し；

Rは、アルキル基（通常1～5個の炭素原子の炭素骨格を有する低級アルキル基）を表し；

nは1～25、通常2～5の整数を表す。

20

【0031】

通常、シリコーン含有マクロマーは、PEG部分（典型的には、シリコーン含有マクロマーの10重量%以上であるPEG部分）を含み、および/または前記混合物はPEG化合物を含む。シリコーン含有マクロマーは、異なる鎖長のPEG成分を含んでいてもよく、そのようなマクロマーの混合物が、反応混合物中で使用されてもよい。

【0032】

一実施形態によれば、混合物は、PEG化合物を含む。

30

【0033】

一実施形態によれば、混合物は、COOH、OH、SH、NH₂、NHRおよび/またはNCO官能基を含み、Rがアルキル基を表す多官能性化合物であって、2を超える平均官能価を有する前記多官能性化合物を含む。典型的には、多官能性化合物は、1500以下、好ましくは300未満の数平均分子量を有する。

【0034】

一実施形態によれば、混合物は、1または2以上のCOOH、OH、SH、およびNH₂末端基を含む第二の鎖延長剤を含む。

【0035】

一実施形態によれば、反応混合物中のNCO:OH比は、1:0.9～0.9:1である。

40

【0036】

一実施形態によれば、反応混合物中のNCO:OH比は、1:1超である。

【0037】

通常、熱可塑性ポリマーは、部分的に架橋されている。

【0038】

本発明の第二の態様によれば、ポリウレタンヒドロゲルを調製する方法であって、

- i. 上記の混合物を調製する工程と；
- ii. 工程i.で形成された混合物を適切に反応させ、架橋ポリウレタンキセロゲルを形成する工程と；

50

iii. キセロゲルを水性媒体を用いて水和させ、ヒドロゲルを形成する工程と、を含む、調整方法が提供される。

【0039】

本発明の第三の態様は、上記の調整方法により得られるポリマーに関する。

【0040】

本発明の第四の態様は、

i) 上記の混合物を調製する工程と；

ii) 工程i) で形成された反応混合物を鋳型に分注する工程と；

iii) 反応混合物を、反応および硬化させる工程（通常、エネルギーの援助を受けて、特に、熱エネルギーまたは放射線の他の手段で）と；

iv) 鋳型から製造品を取り出す工程と、を含む、製造品の調製方法に関する。

【0041】

上記調整方法は、成形品を、湿熱滅菌技術またはパルスUV（PUV）滅菌技術により滅菌する工程を含んでもよい。

【0042】

通常、製造品は、ヒトまたは動物の身体上または身体内で使用するための医療用器具の形態である。具体的には、製造品は、コンタクトレンズ（ハードまたはソフト）、眼内レンズ、角膜アンレーなどの眼科用器具の形態、薬物放出用に使用される器具を含む、眼の上または周り、すなわち眼近傍で使用されるその他の眼科用器具（例えば、ストリップ等）であり得る。

【0043】

一実施形態によれば、製造品はコンタクトレンズである。

【0044】

本発明のさらなる態様は、上記製造方法により得られるポリウレタンキセロゲルコンタクトレンズに関する。

【0045】

本発明の第五の態様は、

1. 上記の混合物を調製する工程と；

2. 工程1で形成された反応混合物をコンタクトレンズ型に分注する工程と；

3. 反応混合物を、反応および硬化させる工程（通常、エネルギーの援助を受けて、特に、熱エネルギーまたは放射線の他の手段で）と；

4. 鋳型からコンタクトレンズを取り出す工程と；

5. 例えば、ポリソルベート、ポロキサマーもしくはポリ（グリセロールモノメタクリレート）、またはそれらの混合物などの界面活性剤および／または親水性化合物の任意の存在下で、コンタクトレンズを水和させる工程と、を含む、コンタクトレンズを調製するための方法に関する。

【0046】

通常、コンタクトレンズ型は、2部構成のコンタクトレンズ型である。

【0047】

本発明の第六の態様は、上記のようなポリマーを含む製造品に関する。

【0048】

製造品は、通常、反応鋳造成形（RCM）である。

【0049】

あるいは、いくつかの実施形態によれば、製造品は、射出／圧縮成形（IM）されてもよい。

【0050】

本発明の第七の態様は、上記のようなポリマーのコンタクトレンズの製造での使用に関する。

【0051】

(定義)

化合物の官能価は、反応混合物中で反応可能な官能基の数を指して使われる。そのようなものとして、「ジオール」は、反応混合物中で反応可能な2つのヒドロキシル官能基を含む化合物を指し、「ジイソシアネート」は、反応混合物中で反応可能な2つのNCO官能基を含む化合物を指す。

【0052】

「DK」は、パーラー単位で示される材料の酸素透過性の尺度であり、この場合、1パーラー= 10^{-11} cm².mL.mmHgである。

【0053】

用語「ヒドロゲル」は、10重量%以上の水を含むポリマーを指して本明細書中で使われる。通常、水性媒体中のヒドロゲルは水を吸収し、元の乾燥形状を保持するが、大きくなる。それが著しく分解している場合を除き、それは水に溶解して流体を形成することはない。

10

【0054】

用語「キセロゲル」は、十分な水と接触するとヒドロゲルを形成し得るポリマー材料を指して使われる。通常、キセロゲルは乾燥しており、5重量%未満の水を含む。

【0055】

用語「実質的に無水」および/または「脱水」は、通常、反応混合物中の水の量が約0.3重量%未満、好適には約0.1重量%未満、典型的には約0.05重量%未満である状態を指して本明細書で使われる。

20

【0056】

用語「低級アルキル基」は、1～6個の炭素原子、典型的には1～4個の炭素原子の炭素骨格を有するアルキル基を指す。

【0057】

用語「熱可塑性」は、それが分解する温度よりも低い温度で熔融して流動する組成物を指して使われる。

【0058】

用語「熱硬化性」は、それが分解する温度よりも高い温度で熔融する組成物を指して使われる。

【0059】

30

用語「反応鑄造成形」(RCM)は、反応体を一緒に混合させる工程と、反応混合物を鑄型に分注する工程と、反応混合物を反応および硬化させる工程(通常、エネルギーの援助を受けて、特に、熱エネルギーまたは放射線で)とを伴う成形技術を指して使われる。

【0060】

用語「射出成形」(IM)は、反応体を一緒に混合させる工程と、重合反応を完了させ、型穴に分注する前に熱可塑性ポリマーを形成し、物品を形成する工程とを伴う成形技術を指して使われる。熱可塑性組成物は、通常、流路または流体通路を介して型穴へ射出される。

【0061】

用語「ブロック(化)」化合物は、活性化される前は、反応混合物中で反応することができない1または2以上の官能基を有する化合物を指して使われ、ここで、活性化は、通常、ブロック化合物を既知の熱的および/または化学的条件にばく露させることにより起こり、本発明の重合条件下で反応可能な化合物を生成する。通常、イソシアネート基は、活性化過程を経て生成される。活性化は、予測可能で信頼性がある。通常、官能基は、ブロッキング化合物に化学的に結合されることによりブロックされる。ブロッキング化合物は、通常、本発明のポリマーの形成に使用される反応条件下では、反応混合物中で反応しない。ブロッキング化合物は、所定条件下で、典型的には熱的および/または化学的条件下で、確実かつ予測通りに除去可能である。ブロック官能基がイソシアネート基である場合、ブロッキング化合物は、3,5-ジメチルピラゾール基(DMP)を含み得る。ブロック化合物は、反応混合物の形成前に、反応混合物の混合中に、または混合を実施した後に活

40

50

性化され得る。

【0062】

用語「部分的架橋」は、熱可塑性であるが、一部のポリマー鎖間に架橋を含み、および／または一部のポリマー鎖間に分岐を含む組成物を指して使われる。通常、架橋は共有結合性であるが、ある程度のポリマー鎖のからみ合いがあってもよい。通常、部分的に架橋された材料は、いくらかの共有結合架橋を含む。典型的には、部分的に架橋された組成物中のポリマー鎖の20%未満は、共有結合で架橋されている。

【0063】

用語「本発明のポリウレタン材料」は、本発明のポリウレタンキセロゲルまたはヒドロゲルを含む製造品などの、本発明のポリウレタンキセロゲルまたはヒドロゲルを含む材料を指して使われる。

10

【0064】

本明細書で使用される「医療用器具」は、それらの操作または利用の過程で、患者の組織（皮膚を含む）、血液、または他の体液に接触する1または2以上の表面を有する器具またはその一部を指す。

【0065】

本明細書で使用される「眼科用器具」は、コンタクトレンズ（ハードまたはソフト）、眼内レンズ、角膜アンレー、眼の上または周り、すなわち眼近傍で使用されるその他の眼科用器具（例えば、ストリップ等）を指す。

【0066】

20

本明細書で使用される「生体適合性」は、組織または細胞環境に著しい損傷を与えることなく、特に眼の周囲で、著しい使用者の不快感なしに、長期間にわたって患者の組織、血液、または他の体液と密接に接触することができる材料または材料の表面を指す。

【0067】

「物理的相互作用」または「物理的な力」は、ポリマー鎖のからみ合いおよび水素結合などの非共有結合性相互作用を指して使われる。

【0068】

本文中に記載の数平均分子量は、出願人の実験室内で末端基分析により実験的に決定されたもの、および／または製造業者により提供されるものである。

【0069】

30

用語安定性は、貯蔵中に実質的に変化しないままでいる、コンタクトレンズの物理的な構造的完全性、例えば、直径、ベースカーブを表すのに使用される。（一実施形態によれば、業界標準に従った通常の保存条件下で1ヶ月以上保存した後に、安定したコンタクトレンズの直径は1.4%を超えて変化せず、安定したコンタクトレンズのベースカーブは2.3%を超えて変化しない。あるいは、製造品の安定性は、高温で実施される加速試験を用いて試験され得る。

【0070】

用語ポリオールは、2つより多いヒドロキシル反応性基を有する化合物を表すのに使用され、通常ポリオールは、1000以下の数平均分子量を有する。

【0071】

40

用語「マクロポリオール」は、2つより多い利用可能なヒドロキシル基を有するマクロマーに結合した化合物を指して本明細書中で使われる。通常マクロポリオールは、1000を超える数平均分子量を有する。

【0072】

本明細書で使用される用語「マクロマー」（「マクロモノマー」とも言う）は、さらなる重合に関与することができる1または2以上の官能基を有するポリマーまたはオリゴマーを指す。

【0073】

（ポリマー組成）

本発明の第一の態様によれば、

50

少なくとも1つのPEG化合物と、

少なくとも1つのエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーおよび/または少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマーと、

少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物（ブロックジイソシアネート化合物またはブロックポリイソシアネート化合物であってもよい）と、

0.5～4重量%の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、

0.5～20重量%の、少なくとも1つの式Bの構造を有する鎖延長剤、好適にはジプロピレングリコール（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）と、

を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって；
反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

10

【0074】

反応混合物は、通常、第三級水素含有成分（例えば、DPG、PEG-PPG-PEG）を含む。

【0075】

典型的には、多官能性化合物はポリヒドロキシ化合物であり、典型的には1000以下の数平均分子量を有する。通常、反応混合物は、少なくとも0.6重量%、好適には少なくとも0.9重量%の多官能性化合物を含む。

【0076】

本発明のさらなる態様によれば、

30～70重量%の、少なくとも1つのPEG化合物と、

20

10～40重量%の、少なくとも1つのエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーと、

10～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物、通常少なくとも1つのジイソシアネート化合物と、

0.5～4重量%の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、

0.5～20重量%の、少なくとも1つの式Bの構造を有する鎖延長剤、好適にはジプロピレングリコール（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）と、

を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって、
反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

30

【0077】

反応混合物は、0.5～1.5重量%、典型的には0.7～1重量%の多官能性化合物を含み得る。

【0078】

多官能性化合物は、ポリヒドロキシ化合物であってもよい。

【0079】

本発明のさらなる態様によれば、

10～30重量%の、少なくとも1つのPEG化合物（通常15～25重量%の、少なくとも1つのPEG化合物）と、

30～70重量%の、少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマーと、
典型的には45～55重量%の、少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマーと、

40

10～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物、通常少なくとも1つのジイソシアネート化合物と、

0.5～4重量%（通常2～3重量%）の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、

0.5～20重量%のジプロピレングリコール（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）と、

を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって；
反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

【0080】

反応混合物は、1.5～3.0重量%、典型的には2～3重量%の多官能性化合物を含み得る。

50

【0081】

多官能性化合物は、ポリヒドロキシ化合物であってもよい。

【0082】

多官能性化合物のポリウレタン組成物中への組み込みは、適切な安定性を保持するために必要とされる。しかしながら、これらの多官能性化合物の濃度が、重合の際に組成物内で増加した場合、特に製造品を不透明にし得るドメインを形成することがある。これは、材料を、コンタクトレンズなどの眼科用器具の製造での使用に適さないものにしてしまう。

【0083】

加えて、ポリウレタン組成物中の高レベルのシリコーンの組み込みは、ポリマーから形成された製造品の透明度の低下を伴う。具体的には、既知ポリマー中のシロキサンレベルを5重量%以上に増加させると、通常、濁っているまたは不透明な製造品の生成を水和後に伴う。この問題は、特に、20重量%以上のシロキサンを含む混合物から形成された製造品で著しい。そのような製造品は、水和の際に不透明になり、したがって、視力矯正での使用、およびコンタクトレンズとしての使用に全く適さない。

【0084】

本発明者らは理論に縛られることを望まないが、不透明性の原因は、ポリマーマトリックス内のドメインが相互作用を介して互いに会合した際に生じる相分離に起因すると仮定される。これらのドメインは、多官能性化合物の他の共反応体との反応により生じるものである可能性が高い。不透明度は、ドメインサイズが大きくなるにつれて増加する。同様に、ポリマー全体に存在するPDMS鎖も、疎水性相互作用を介して相互作用し、相分離を生じ得る。一般に、そのようなドメインのサイズが光の波長よりも大きい場合、ドメインは、そのような材料から形成された製造品を、水和の際に不透明にする。ポリマーを形成するために使用される反応混合物が、シロキサン材料とPEG化合物などの親水性単位とを含む場合、適合性の欠如のために、ポリマーの透明度は特に低い。これを克服するために、修飾シロキサン化合物（すなわち、PEG-PDMS-PEG型）が、本発明の組成物に使用される。加えて、ジプロピレングリコール（DPG）の組み込みは、分子間相互作用および/またはドメイン間相互作用を低減させ、それにより水和後の物品の不透明性を大幅に低減させるまたは取り除く。

【0085】

本発明の組成物中のDPGなどの鎖延長剤の組み込みは、高濃度の多官能性化合物（例えば、TMPなどのポリオール）が、相分離することなく、組成物内に受け入れられることを可能にする。上述したように、そのような相分離は、得られた製品に透明性の欠如または不透明性を引き起こすことになる。

【0086】

加えて、DPGなどの鎖延長剤の組み込みは、得られた物品の弾性率を比較的低いままにすることができ、これは、分子間相互作用の減少に起因し得ると仮定される。

【0087】

比較的高濃度の多官能性化合物により引き起こされる高レベルの化学的架橋は、より大きな構造的安定性と長期貯蔵寿命とをもたらす。

【0088】

驚くべきことに、0.5~4重量%の少なくとも1つの多官能性化合物の組み込みにもかかわらず、本発明の材料の透明性は非常に高い。鎖延長剤は、混合物の重合の際および後に、ポリマー鎖/マトリックス内にランダムに分布したままとなり、そして鎖延長剤は、鎖/ドメインの合体を停止させ、こうして透明性を保った材料を生成させると仮定される。本発明の材料は、結果的に、コンタクトレンズなどの眼科用器具の製造に使用するのに非常に適している。

【0089】

本発明の製造品は、射出成形されてもよい。射出成形技術に適したポリマーは、熱可塑性でなければならず、分解温度以下ではあるが高温で流動しなければならない。式Bのも

10

20

30

40

50

ののような鎖延長剤の組み込みは、ポリマー鎖長の増加、ひいてはポリマー鎖のからみ合いの増加をもたらす。したがって、鎖延長剤の組み込みは、それが処理温度の上昇と、得られたポリマーの粘度の増加とをもたらすことになると考えられるため、通常、射出成形により処理されることを対象としたポリマーには考慮されないだろう。処理温度の上昇は、分解を引き起こす可能性もある。

【0090】

本発明のポリマーの製造に使用される特定の成分は、透明であり、良好な関連生体適合性を有するポリマーの製造を可能にする。式Bの構造を有する鎖延長剤の組み込みは、ポリマー鎖が合体するのを低減または防止すると考えられ、比較的高い割合のポリオール/マクロポリオールおよびシロキサン成分の組み込みにもかかわらず、ポリマーの透明性が高いままであることを意味する。

10

【0091】

本発明の材料の含水量は高く、通常、15重量%以上、好適には20重量%以上、典型的には50重量%以上、70重量%以上にまで高くなる。本発明の材料の生体適合性はそれに応じて高く、ヒトまたは動物組織と接触した際の刺激または炎症の危険性が大幅に低下する。

【0092】

本発明の材料の酸素透過性は比較的高く、通常50バーラー以上、好適には60バーラー以上であり；成分としてシロキサンを含む本発明の組成物では特にそうである。

【0093】

本発明のポリマーから作られた物品における、物理化学的相互作用（特に、共有結合および物理的相互作用）の存在は、物品（コンタクトレンズなど）が（水和後に）高い関連寸法および構造的安定性を長期間にわたって有することを可能にし、それにより製品の適切な貯蔵寿命をもたらすと考えられている。特に、本発明の製造品は、湿熱滅菌で使用される温度および/またはPUV消毒に関連する条件にさらされた際に、寸法および構造安定性を維持することができる。本発明のポリマー中の架橋度は、通常、熱可塑性の保持を可能にする。

20

【0094】

一実施形態によれば、反応混合物は、少なくとも1つのエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、すなわち、PEG-PPG-PEGを含む。

【0095】

代替的にまたは付加的に、反応混合物は、少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマー、ジオールを含んでいてもよい。

30

【0096】

一実施形態によれば、反応混合物中のNCO:OH比は、1:0.9~0.9:1である。通常、本発明のポリマーを形成するために使用される反応混合物は、過剰のイソシアネートを有する。一実施形態によれば、反応混合物中のNCO:OH比は、1または1超であり、通常1:0.95~1.05である。

【0097】

通常、本発明のキセロゲルを形成するために使用される反応混合物は、1:1超、典型的には1:1.05以上、好適には1:1.5の関連OH:NCO比を有する。架橋度は、少なくとも部分的に、反応混合物中のNCO:OH比を制御することにより制御されと考えられている。

40

【0098】

あるいは、本発明のポリマーを形成するために使用される反応混合物は、過剰のヒドロキシルを有していてもよく、典型的には1:1.2、好適には1:1.5のNCO:OH比となり、またはNCO:OH比は約1:1であってもよい。

【0099】

多官能性化合物がポリオール/マクロポリオールである場合、その含有は、反応混合物において、重合条件下で反応可能な少なくとも3つのヒドロキシル基をもたらす。このため、そのようなモノマーの含有は、ポリマーマトリックス内のポリマー鎖間に架橋を生成させる。

50

【 0 1 0 0 】

一実施形態によれば、本発明のポリマー材料は熱可塑性であり、すなわち、熱および圧力にさらされると、ポリマーは軟化して流動する。本発明のポリマーは、通常部分的に架橋されている、すなわち、全てではなく一部のポリマー鎖が、共有結合架橋を介して別のポリマー鎖に連結している。これは、一部には、本発明の反応混合物がOH基をNCO基より過剰に含むように、NCO:OH比を制御することによると考えられている。

【 0 1 0 1 】

本発明のシリコン含有ポリマーは、高い熱安定性と酸化分解に対する抵抗性を示す。通常、本発明のポリマー組成物は、少なくとも150、典型的には少なくとも200、好適には少なくとも250の融点を有する。

10

【 0 1 0 2 】

本発明のポリマーは、通常、110を上回る；典型的には少なくとも140、好適には少なくとも160の関連流動温度を有する。本発明のポリマーは、180以上の温度で、3を超えるメルトフローインデックス(2.16kg/180)を伴う。

【 0 1 0 3 】

本発明の組成物は非水溶性である。本発明の熱可塑性組成物は、通常、少なくとも部分的に、相溶性有機溶媒に溶解する。

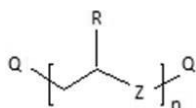
【 0 1 0 4 】

(式Bの鎖延長剤)

本発明のポリマーは、式B：

20

【 化 3 】



の構造を有する鎖延長剤を含む反応混合物から調製される。

ここで、式B中、Qは、COOH、OH、SHまたはNH₂を表し；

Zは、C、C=O、SまたはNを表し；

Rは、アルキル基(通常1~5個の炭素原子の炭素骨格を有する低級アルキル基)を表し

；

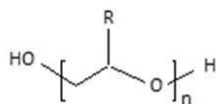
nは1~25、通常1~5の整数を表す。

30

【 0 1 0 5 】

一実施形態によれば、鎖延長剤は、式Bi：

【 化 4 】



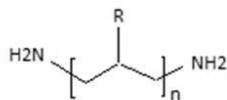
の構造を有する。

【 0 1 0 6 】

さらなる実施形態によれば、鎖延長剤は、式Bii：

40

【 化 5 】



の構造を有する。

【 0 1 0 7 】

鎖延長剤の末端基は、同一または異なってもよい。

【 0 1 0 8 】

50

一実施形態によれば、Rは、メチル、エチルまたはプロピル基を表し、通常メチル基を表す。

【0109】

一実施形態によれば、nは2または3を表す。

【0110】

分枝鎖延長剤は、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール（DPG）、またはトリプロピレングリコール（TPG）であってもよい。

【0111】

通常、反応混合物は、少なくとも0.5重量%、典型的には少なくとも2重量%；好適には少なくとも3重量%；より好適には少なくとも4重量%の、少なくとも1つの式Bの構造を有する鎖延長剤（通常DPG）を含む。

10

【0112】

好適には、反応混合物は、10重量%以下、典型的には7.5重量%以下、通常5重量%以下の式Bの鎖延長剤（単数または複数）を含む。

【0113】

一実施形態によれば、反応混合物は、2～20重量%；典型的には2～15重量%；通常3～10重量%；好適には4～7重量%の、少なくとも1つの式Bの構造を有する鎖延長剤（通常DPG）を含む。

【0114】

一実施形態によれば、反応混合物は、2～3重量%の式Bの鎖延長剤（単数または複数）を、任意に第二の鎖延長剤との組み合わせで、特に以下に説明するように含む。

20

【0115】

本発明の反応混合物は、1つより多い式Bの鎖延長剤を含み得る。

【0116】

式Bの鎖延長剤（通常DPG）は、本発明のポリマーから形成された製造品の不透明度を減少させる傾向がある。

【0117】

本発明のさらなる態様によれば、

30～70重量%の、少なくとも1つのPEG化合物と、

10～40重量%の、少なくとも1つのエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーと、

30

10～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物、通常少なくとも1つのジイソシアネート化合物と、

0.5～4重量%（通常0.5～1.5重量%）の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、

0.5～20重量%の式Bの鎖延長剤、好適にはジプロピレングリコール（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）と、

を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって、反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

【0118】

40

反応混合物は、10重量%未満の鎖延長剤；典型的には1～7重量%の鎖延長剤を含み得る。

【0119】

本発明のさらなる態様によれば、

10～30重量%の、少なくとも1つのPEG化合物（通常15～25重量%の、少なくとも1つのPEG化合物）と、

30～70重量%の、少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマージオール（通常40～60重量%、典型的には45～55重量%の、少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマージオール）と、

10～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物、通常少なくとも1つのジイソシアネート化合物と、

0.5～4重量%（通常1～3重量%、典型的には2～3重量%）の、少なくとも1つの2を超える

50

平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、

0.5～20重量%の式Bの鎖延長剤、好適にはジプロピレングリコール（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）と、

を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって；反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

【0120】

反応混合物は、5重量%未満；典型的には2重量%未満の式Bの鎖延長剤（通常DPG）を含み得る。

【0121】

（ポリ（エチレングリコール））

10

本発明は、少なくとも1つのポリ（エチレングリコール）（PEG）の使用を伴う。PEGは、好ましくは、およそ下記のような分子量の医薬品グレードのポリ（エチレングリコール）である。PEGは、本発明の組成物の主要な機能的成分である。加えて、PEGはまた、本発明のポリマー組成物と、それから形成された製品（特にコンタクトレンズなどの医療用器具）の表面の親水性（水に対する親和性）の制御において重要な役割を果たし、それはひいては、得られたポリマー組成物とそれから形成された製品の生体組織および体液との生体適合性を左右する。

【0122】

好適には、PEGは、約200～約30,000、より好適には約500～約20,000、典型的には2000～12000、通常2000～10000、好ましくは3000～9000、有利には2000～8000の数平均分子量を有する。

20

【0123】

－実施形態によれば、反応混合物は、1つより多くのPEG化合物を含む。

【0124】

－実施形態によれば、反応混合物は、2000～5000、通常3000～4000、好適には3000～3500、より好適には約3350の数平均分子量を有するPEG化合物を含む。

【0125】

－実施形態によれば、PEG化合物は、約2000～約7000の数平均分子量を有する。本発明の一態様によれば、PEGは、5000～6000、好適には5500～6000の分子量を有する。好ましくは、PEG化合物は、約6000+/-250、および/または約3350+/-250の数平均分子量を有する。

30

【0126】

本発明のさらなる態様によれば、

30～70重量%の、少なくとも1つのPEG化合物と、

10～40重量%の、少なくとも1つのエチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーと、

10～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物、通常少なくとも1つのジイソシアネート化合物と、

0.5～4重量%（通常0.5～1.5重量%）の、少なくとも1つの2を超える平均官能価を有する多官能性化合物またはそのような多官能性化合物の混合物と、

40

0.5～20重量%の式Bの鎖延長剤（通常1～10重量%のジプロピレングリコール）と、

を含む混合物を反応させることにより調製されるポリウレタンポリマー組成物であって、反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンポリマー組成物が提供される。

【0127】

反応混合物は、少なくとも1つの5000を超える数平均分子量を有するPEG化合物を含み得る。

【0128】

－実施形態では、PEGは、PEG 6000である（数字は、数平均分子量を表す）。

【0129】

本発明の一実施形態によれば、本発明の組成物を形成するために使用される全てのPEG

50

化合物は、5000～6000、好適には5500～6000の分子量を有する。

【0130】

あるいは、本発明の組成物は、上記のようなPEG化合物と、上記のものよりも高いまたは低い分子量を有し得る第二のPEG化合物とを含んでいてもよく、典型的には、第二のPEG化合物は、上記のよりも低い分子量を有する。

【0131】

本発明のさらなる実施形態によれば、組成物は、第一の低分子量PEG化合物（LMW PEG）と、第二の高分子量PEG化合物（HMW PEG）とを含む。好適には、LMW PEGは、4500未満、典型的には約2000～約4000、通常3500～4000の分子量を有する。好適には、HMW PEGは、5000を超える、典型的には約5000～約7000、通常5500～6500の分子量を有する。一実施形態によれば、組成物は、3000～4000（通常約3300～3400）の分子量を有するLMW PEG化合物と、5500～6500の分子量を有するHMW PEG化合物とを含む。通常、HMW PEG化合物は、6000+/-250の数平均分子量を有する。

10

【0132】

好ましくは、反応混合物は、約10～約95重量%のPEG、典型的には約30～約70重量%のPEGを含む。

【0133】

一実施形態によれば、反応混合物は、約10～約95重量%の、2000～9000、通常5000～7000の分子量を有するPEGを含み、典型的には約30～約70重量%の、5000～7000の数平均分子量を有するPEGを含む。

20

【0134】

代替的にまたは付加的に、反応混合物は、約10～約50重量%の、4500以下の数平均分子量を有するPEGを含んでいてもよく、典型的には約5～約50重量%の、4500以下の数平均分子量を有するPEGを含み得る。

【0135】

一実施形態によれば、反応混合物は、5～50重量%の、4000以下の数平均分子量を有する第一のPEG化合物と、20～50重量%の、5000以上の分子量を有する第二のPEG化合物とを含み得る。

【0136】

本発明の一実施形態によれば、第一のPEGは、通常PEG 3350および/またはPEG 2050であり、第二のPEGは、PEG 6000およびPEG 8000からなる群より選択される（数字は、数平均分子量を表す）。

30

【0137】

反応混合物は、1または2以上のシリコン含有PEG化合物、特にシロキサン部分を含むPEG化合物を、好ましくはPEG-PDMS-PEGの形態で含み得る。

【0138】

一実施形態によれば、ポリ（エチレングリコール）は、反応体の約1～約80重量%；通常約1～約25重量%；好適には約3～約20重量%；より好適には約3～約18重量%の量で使用され得る。一実施形態によれば、反応混合物は5～6重量%を含む。

【0139】

PEG化合物が10重量%未満の量で存在する場合、反応混合物は、通常、PEG部分を含むシリコン化合物を含有する。

40

【0140】

典型的には、本発明のポリマーを形成するために使用されるポリ（エチレングリコール）（単数または複数）の分子量は、10000未満、通常7000未満である。好適には、本発明のポリマーを形成するために使用されるポリ（エチレングリコール）（単数または複数）の分子量は、約200～約7000；通常約400～約7000である。

【0141】

一実施形態によれば、1つより多くの分子量の異なるポリ（エチレングリコール）が使用される。

50

【0142】

一実施形態によれば、本発明の反応混合物は、PEG化合物の混合物を、5000～7000、通常5000～6500の平均数分子量を有する第一のPEG化合物と、1000～5000の平均数分子量を有する第二のPEG化合物と、100～1000；通常100～500、好適には約200の平均数分子量を有する第三のPEG化合物とで含有する。

【0143】

一実施形態によれば、本発明の反応混合物は、2500～4500、通常3000～4000、好適には3300～3600の平均数分子量を有する第三のPEG化合物をさらに含有する。

【0144】

あるいは、特にシリコン化合物がPEG部分を含む場合、反応混合物は、単一のPEG化合物を含み得る。そのような実施形態では、PEG化合物は、典型的には、2500～7000、通常3000～4000、好適には3300～3600の平均数分子量を有する。

10

【0145】

1より多くの分子量を有するPEG化合物の組成物における使用は、保持される組成物の種々の成分の相溶性を確保する1つの方法であり、シリコン含有マクロマーを含む。

【0146】

一実施形態では、反応混合物は、PEG 5500～6000（典型的にはPEG 5761）、PEG 2000～4000（典型的にはPEG 3433）、およびPEG 100～300（典型的にはPEG 200）の数平均分子量をそれぞれ有する3つのPEG化合物を含む。

【0147】

20

さらなる実施形態では、反応混合物は、3000～3500の数平均分子量を有する1つのPEG成分（典型的にはPEG 3350）と、約2000および200の数平均分子量である追加のPEG化合物とを含む。

【0148】

典型的には、ポリ（エチレングリコール）は、反応体の約5～約80重量%、通常約10～約70重量%、好適には約10～約25重量%、より好適には、反応体の約15～約20重量%の量で使用される。

【0149】

（シリコンの含有）

本発明のポリマー材料は、少なくとも1つのシリコンマクロマー、通常少なくとも1つのポリ（エチレングリコール）（PEG）-ポリジメチルシロキサン（PDMS）-ポリ（エチレングリコール）（PEG）コポリマージオールを含む反応混合物から調製され得る。一実施形態によれば、PEG化合物は、シロキサン部分を含む。代替的にまたは付加的に、反応混合物は、1または2以上のPEG-PDMS-PEG型のシロキサンマクロマーを含み得る。

30

【0150】

一実施形態によれば、反応混合物は、1または2以上の追加のシリコン含有化合物、特に、1または2以上のジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロック/グラフトコポリマー、エチレンオキシド-ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックポリマーおよびポリジメチルシロキサンジカルビノール（モノ）末端化合物を含み得る。

【0151】

40

過去には、高レベルのシリコンのポリウレタン組成物中の組み込みは、透明性を保持しながらでは困難であることが分かっている。特に、既知ポリマー中のシロキサンレベルを5重量%以上に増加させると、通常、濁っているまたは不透明な製造品の生成を水和後に伴う。これは、材料を、コンタクトレンズなどの眼科用器具の製造での使用に適さないものにしてしまう。

【0152】

ポリマーを形成するために使用される反応混合物が、シロキサン材料と、PEG化合物などの親水性単位とを含む場合、ポリマーの透明性は特に低い。本発明者らは理論に縛られることを望まないが、不透明度の増加は、合体および/またはポリマー系をシロキサンと親水性単位とのマクロ相分離に促す、ポリマー鎖の溶解パラメーターの不一致に起因し得

50

ると仮定される。驚くべきことに、高レベルのシリコーンと、通常PEG含有マクロマーと、任意に個別のPEG化合物との組み込みにもかかわらず、本発明の材料の透明性は非常に高い。分枝鎖延長は、鎖の合体を停止させ、こうして透明性を保った材料を生成させると仮定される。本発明の材料は、コンタクトレンズなどの眼科用器具の製造に使用するのに適している。

【0153】

一般的に、シリコーンヒドロゲル系レンズは、シリコーンの低い凝集エネルギー密度のために、非シリコーンヒドロゲルに基づくものよりも強度が弱い。また、線形シリコーンヒドロゲルポリマーから形成された物品は、架橋ポリマーよりも比較的弱い。これは、線状ポリマーでは、強度が、相互作用基間の水素結合（化学結合よりはるかに弱い）に主に由来するためである。これらの相互作用基は、ポリマー骨格内のウレタンセグメントを含む。ポリマー骨格中のウレタン結合が多いほど強度は高く、したがって、より低い分子量のPEGの使用は、イソシアネートと反応した後により多くのウレタンセグメントをもたらし、その結果、適切な強度を有するレンズを得ることができる。しかし、それに加えて、より高い濃度のウレタンハードセグメントは、会合して凝集体（ドメイン）をソフトセグメントマトリックスにおいて形成する可能性があり、これは調整過程においてさらに自己会合を起こす。これらの現象は、ポリウレタン中で検出可能な異相形態を生じさせ、ドメインサイズが光の波長よりも大きくなると、水和ポリマーが不透明になる。しかし、本発明では、驚くべきことに、低分子量PEGとイソシアネート化合物との反応の結果として生じる高濃度のウレタン基にもかかわらず、ドメイン形成に起因する不透明性は生じない。

【0154】

また、本発明の反応混合物は相溶性が良く、ならびに、良好な透明性と光透過性とを維持しながら、総シリコーン含有量を驚くほど高くする。最終ポリマーの比較的高いシリコーン含有量は、典型的には眼の健康に必要な比較的高いDKなどの所望の材料特性を、最終ポリマーが有することを可能にする。

【0155】

一実施形態によれば、反応混合物は、0～70重量%；通常10～60重量%；好適には40～60重量%のシリコーン含有化合物を含み得る。

【0156】

通常、シリコーン化合物/マクロマーは、500～5000、典型的には1000～3000、好適には1500～3000、より好適には2000～3000の数平均分子量を有する。一実施形態によれば、1000～3000、典型的には1000～2000の数平均分子量を有する2つ以上のシリコーンマクロマーがある。

【0157】

一実施形態によれば、シリコーンマクロマーは、6000未満；典型的には3000未満、通常2500未満の数平均分子量を有する。

【0158】

反応混合物は、1つより多くのシリコーン含有化合物を含み得る。

【0159】

一実施形態によれば、PEG-PDMS-PEGコポリマージオールは、10重量%以上；典型的には20重量%以上；通常30重量%以上のPDMS部分を含む。

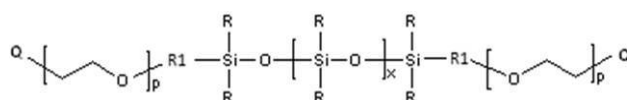
【0160】

一実施形態によれば、反応混合物は、1つより多くのPEG-PDMS-PEGコポリマージオールを含む。

【0161】

PEG-PDMS-PEGコポリマージオールは、式A：

【化6】



10

20

30

40

50

の構造を有していてもよい。

ここで、式A中、各Q基は独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHRまたはNCO基を表し；

各R基は独立して、ヒドロカルビル基、通常、アルキル基（好適にはメチル、エチル、プロピル、ブチル基などの低級アルキル基）を表し、各R₁基は独立して、ヒドロカルビル基、通常、低級アルキル基、特にメチルを表し；

各pは独立して、0～110（通常1～100）の整数であり；

xは1～324（通常1～100）の整数である。

【0162】

通常、QはOHまたはNH₂を表し、典型的にはOHと、反応混合物内で反応可能な他の基とを表す。

10

【0163】

典型的には、各Rは独立して、アルキル基、通常1～5個の炭素原子の炭素骨格を有する低級アルキル基を表す。一実施形態によれば、各R基は独立して、メチル、エチル、プロピルまたはブチル、通常メチルまたはエチルを表す。Rは、ペンダント基または骨格の一部であってもよい。

【0164】

一実施形態によれば、式Aのシリコン化合物のPEG部分は、分枝を含み得る。分枝は、シリコンマクロマーと類似の構造を有していてもよく、および/またはこれらのペンダント分枝は、親水性ポリオキシエチレン鎖であってもよい。

【0165】

20

通常、各pは独立して、1～50、典型的には1～25、好適には5～15の整数であり、より好適には10である。

【0166】

好適には、xは、1～50、典型的には10～40、通常20～30の整数であり、より好適には25である。

【0167】

一実施形態によれば、前記または各シリコン化合物は、30重量%以上、通常40重量%以上、好適には50重量%以上、より好適には約60重量%のシリコン含有率を有する。

【0168】

前記または各シリコン化合物は、通常30～70重量%；典型的には55～65重量%のシリコン含有率を有する。

30

【0169】

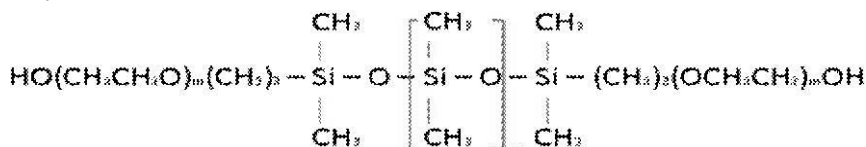
好適な化合物は、Siltech社から、商品名Silsurfで入手可能である。Silsurf（Silsurf 2510が一例）は、上記式Aであり、各R基はメチル基を表し、xは25であり、pは10である。

【0170】

PEG-PDMS-PEGコポリマージオールは、下記の構造を有していてもよく、nは5～20（典型的には10または15）の整数を表し、mは5～15（典型的には8または10）の整数を表す。一実施形態によれば、前記PEG-PDMS-PEGコポリマージオールまたはその1つは、下記の構造であって、nは15であり、mは8である（Silsurfから商品名Silsurf 1508で入手可能）か、またはnは10であり、mは10である（Silsurfから商品名Silsurf 1010で入手可能）。

40

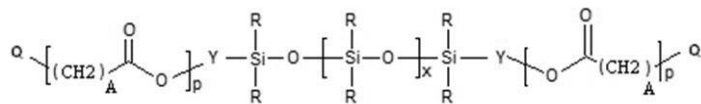
【化7】



【0171】

追加的または代替的には、反応混合物は、式VIまたは式VII：

【化 8】



式VI

に記載の 1 または 2 以上の化合物を含んでもよく、

ここで、式中、各Q基は独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHRまたはNCO基（通常OHまたはNH₂）を表し；

各R基は独立して、アルキル基、特に低級アルキル基、典型的にはメチルを表し、Yはアルキル基を表し；

pは0～110（通常1～110）の整数であり；

xは0～324（通常1～324）の整数であり、Aは1～25の整数である。

【0172】

通常、反応混合物は、30重量%を超える、典型的には少なくとも35重量%、好適には少なくとも40重量%のシリコン含有マクロマーを含む。

【0173】

通常、反応混合物は、20～60重量%のシリコン化合物；通常40～60重量%のシリコン化合物；好適には50～55重量%のPEG-PDMS-PEGコポリマージオールを含み得る。

【0174】

一般的に、シリコンヒドロゲル系レンズは、シリコンの低い凝集エネルギー密度のために、非シリコンヒドロゲルに基づくものよりも強度が弱い。また、線形シリコンヒドロゲルポリマーから形成された物品は、架橋ポリマーよりも比較的弱い。これは、線状ポリマーでは、強度が、相互作用基間の水素結合（化学結合よりはるかに弱い）に主に由来するためである。これらの相互作用基は、ポリマー骨格内のウレタンセグメントを含む。ポリマー骨格中のウレタン結合が多いほど強度は高く、したがって、より低い分子量のPEGの使用は、イソシアネートと反応した後により多くのウレタンセグメントをもたらす、その結果、適切な強度を有するレンズを得ることができる。しかし、それに加えて、より高い濃度のウレタンハードセグメントは、会合して凝集体（ドメイン）をソフトセグメントマトリックスにおいて形成する可能性があり、これは調整過程においてさらに自己会合を起こす。これらの現象は、ポリウレタン中で検出可能な異相形態を生じさせ、ドメインサイズが光の波長よりも大きくなると、水和ポリマーが不透明になる。しかし、本発明では、驚くべきことに、低分子量PEGとイソシアネート化合物との反応の結果として生じる高濃度のウレタン基にもかかわらず、ドメイン形成に起因する不透明性は生じない。これは、DPGの反応混合物中への組み込みに起因し得る。

【0175】

1より多くの分子量を有するPEG化合物の組成物における使用は、組成物の種々の成分の相溶性が保持されるのを確保する1つの方法であり、シリコン含有マクロマーを含む。

【0176】

また、本発明の反応混合物は相溶性が良く、ならびに、良好な透明性と光透過性とを維持しながら、総シリコン含有量を驚くほど高くする。最終ポリマーの比較的高いシリコン含有量は、典型的には眼の健康に必要な比較的高いDKなどの所望の材料特性を、最終ポリマーが有することを可能にする。

【0177】

一実施形態では、反応混合物は、1000～2000（通常Sil surf 1010）、1000～2000（通常Sil surf 1508）、および2000～3000（通常Sil surf 2510）の数平均分子量を有する3つのPEG-PDMS-PEGコポリマージオールを含む。

【0178】

1つより多くのシリコンマクロマーの反応混合物内での使用は、眼の健康を増進する

10

20

30

40

50

のに有用な比較的高いDKを有するコンタクトレンズを与える透明性を維持しながら、高濃度の総シリコン含有量を可能にする。

【0179】

(イソシアネート)

本発明のポリマー組成物は、少なくとも1つのイソシアネート、典型的には少なくとも1つのジイソシアネートを用いて調製される。通常、ジイソシアネートは、有機脂肪族ジイソシアネートである。ジイソシアネートは、多くの異なる機能を果たす。第一に、それはポリ(エチレングリコール)成分に対するカップリング剤として作用し、ソフトセグメントを生成する。第二に、それはジオール成分に対するカップリング剤として作用し、ウレタン高含有ハードセグメントを生成する。第三に、それはソフトおよびハードセグメントに対するカップリング剤として作用し、得られるポリマーの分子量を増大させる。

10

【0180】

イソシアネート化合物は、1または2以上のブロックイソシアネート基を含み得る。

【0181】

ジイソシアネートは、典型的には脂肪族ジイソシアネートである。周囲温度で液体である脂肪族ジイソシアネートが、特に適している。

【0182】

一実施形態によれば、ジイソシアネートは式 $\text{OCN-R}_1\text{-NCO}$ で表され、式中、 R_1 は、直鎖状もしくは分岐状 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ アルキレン、非置換もしくは $\text{C}_1\text{-C}_4$ -アルキル置換もしくは $\text{C}_1\text{-C}_4$ -アルコキシ置換 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ アリーレン、 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -アラルキレン、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ アリーレン- $\text{C}_1\text{-C}_2$ アルキレン- $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ アリーレン、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -シクロアルキレン、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -シクロアルキレン- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキレン、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -シクロアルキレン- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキレン- $\text{C}_3\text{-C}_8$ -シクロアルキレンまたは $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキレン- $\text{C}_3\text{-C}_8$ -シクロアルキレン- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -アルキレンである。

20

【0183】

好適なジイソシアネートの例としては、メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート、トルエン-2,4と2,6-ジイソシアネートとの混合物、エチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、*m*-フェレンジイソシアネート、4,4"-ビフェレンジイソシアネート、3,3"-ジクロロ4,4"-ビフェレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、クメン-2,4-ジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、2,5-フルオレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートおよびポリマー-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートも挙げられ得る。

30

【0184】

一実施形態によれば、ジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0185】

ジイソシアネートは、典型的には262.5の分子量を有するジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(DMDI)であってもよい。

40

【0186】

ジイソシアネートは、反応体の約0.05~約55重量%、好適には約10~約50重量%、通常約15~約45重量%、典型的には約15~35重量%、あるいは反応体の約35~約45重量%の量で使用され得る。

【0187】

一実施形態によれば、イソシアネートは、部分的にまたは完全にブロック化されていてもよく、重合の際に熱の使用により活性化することができる。

【0188】

典型的には、前記または各ブロックイソシアネート基は、化学的または熱的刺激により、典型的には熱活性化により活性化され得る。

50

【 0 1 8 9 】

一部のまたは全てのイソシアネート基は、反応体の混合の間に活性化され、本発明のポリマーを調製するために使用される混合物を形成し得るか、またはこれらは、製造品（コンタクトレンズなど）の形成用の鋳型に分注した後に、オープンでの硬化中に活性化され得る。

【 0 1 9 0 】

好適なブロックイソシアネート化合物は、Baxendenにより、商品名Triexeneで販売されている（例えば、Triexene B1795およびB 17960を参照）。

【 0 1 9 1 】

任意の所与の組成物中のジイソシアネートの量を調整し、得られる組成物から形成される物品の特性を修正することができる。本発明によれば、反応混合物は、1:1のNCO:OH化学量論比で構成され得るが、反応混合物は、NCO基と比較して過剰のOH基を、またはあるいはOH基に対して過剰のNCO基を含有していてもよい。部分的架橋は、化学量論比を調整することにより、および/または適切な数と種類の反応性基を持つ反応体を選択することにより達成することができる。例えば、第一級および第二級ヒドロキシルを含む多官能ポリオール化合物を選択すること。第一級OH基の反応性は、第二級OH基よりも高く、したがって、本発明で起こるランダムな反応において、より反応性の高いOH基がより速く反応し、一部の未反応の第二級OH基が残り、部分的に架橋されている材料がもたらされると想定できる。

10

【 0 1 9 2 】

一実施形態によれば、反応混合物は、NCO基と比較して過剰のOH基を含み、これは部分的架橋および/または分岐をもたらすと考えられている。

20

【 0 1 9 3 】

あるいは、反応混合物は、わずかに過剰のNCOを反応混合物中に含んでいてもよく、実質的に架橋として作用することができるアロファネート結合を引き起こすことが予想され得る。

【 0 1 9 4 】

加えて、式Bの鎖延長剤（通常DPG）の反応混合物中での使用は、より安定した製品をもたらすより多くの架橋マトリックスを有するコンタクトレンズの形成を可能にする。

【 0 1 9 5 】

上述したように、反応混合物の化学量論比（NCO:OH比）は、特定の架橋密度で得られたポリマーの特性を決定する際に重要な役割を果たし得る。したがって、得られた物品の所望の材料特性（EWC（平衡含水率）、弾性率、光透過率、安定性およびDK）を与えるために、化学量論比を調整し、適当なレベルの架橋を得ることができる。当業者は、機能性コンタクトレンズに必要とされる適切なバルク特性を達成するために、NCO:OH比が調整され得ることを理解するであろう。

30

【 0 1 9 6 】

一実施形態によれば、NCO:OH比は、0.9:1~1:0.9；典型的には約1:1；好適には1.05:1である。

【 0 1 9 7 】

通常、NCO:OH比は、約1:1である。

40

【 0 1 9 8 】

あるいは、NCO:OH比は、OH基がNCO基に対して過剰になるように、1:1超である。これは、部分的架橋をもたらす得る。他の実施形態では、NCO:OH比は、>1、典型的には1~1.10:1、通常1~1.05:1である。

【 0 1 9 9 】

一実施形態によれば、ポリ（エチレングリコール）化合物（単数または複数）、エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシドのブロックコポリマーおよび/またはPEG-PDMS-PEGコポリマー、ジオール、イソシアネート化合物、DPGならびに多官能性化合物は、1~1.10:1；通常1~1.05:1の総NCO/OH比をもたらすような割合で使用される。そのよ

50

うな実施形態では、NCO基は、OH基に対して過剰であってもよい。

【0200】

一実施形態によれば、NCO:OH比は、1:0.95~1.05:1である。

【0201】

(コポリマーまたはブロックコポリマー)

反応混合物は、通常、末端ヒドロキシル基を通常含む、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマーを含む。一実施形態によれば、ポリ(エチレングリコール)(PEG)とポリ(プロピレングリコール)(PPG)とのコポリマーは、末端ヒドロキシル基を含む。コポリマーは、通常、PEGとPPG基とを交互に含み；典型的には構造PEG-PPG-PEGまたはPPG-PEG-PPGを含む、からなる、から本質的になる。

10

【0202】

あるいはコポリマーは、構造PEG-PEG-PPGまたはPPG-PPG-PEGを含む、からなる、もしくはから本質的になることができる。

【0203】

コポリマーの末端ヒドロキシル基は、第一級もしくは第二級ヒドロキシル基、またはそれらの混合物であってもよい。コポリマーのヒドロキシル基は、通常、重合反応中にイソシアネート基と反応する。

【0204】

一実施形態によれば、末端OH基は、第二級水酸基である(例えば、プロピレンオキシド単位に由来)。第二級ヒドロキシル基の反応性比は、通常、第一級ヒドロキシル基よりも低い。

20

【0205】

代替的にまたは付加的に、末端OH基は第一級ヒドロキシルであってもよい(例えば、エチレンオキシド単位に由来)。

【0206】

反応混合物は、1つより多くのコポリマーまたはブロックコポリマーを含み得る。

【0207】

ブロックコポリマーのコポリマーは、通常ジオールである。

【0208】

一実施形態によれば、コポリマーまたはブロックコポリマーは、周囲温度(20~25℃)で液体であり、全ての反応成分および添加剤を周囲温度で鋳型に分注することができる液体反応混合物を生じさせ、それにより反応および硬化が起こるのを可能にする。

30

【0209】

通常、コポリマーは、5000未満、典型的には3000未満；好適には1500未満の数平均分子量を有する。

【0210】

典型的には、反応混合物は、約10~約70重量%のコポリマー、通常約15~約30重量%のコポリマーを含む。

【0211】

ブロックコポリマーが反応混合物中に存在する場合、全てのPEG化合物とブロックコポリマーとの量は、通常90重量%以下、典型的には80重量%以下である。

40

【0212】

ブロックコポリマー(通常PEG-PPG-PEGまたはPPG-PEG-PPG)の組み込みは、得られる材料から形成される物品の引張特性の改善をもたらす。具体的には、ブロックコポリマーの組み込みは、得られた材料の破断伸びを増加させ、これは、特に、得られた材料が厳しい滅菌条件に耐えなければならない場合の製品(レンズ)の取り扱いにとって重要である。

【0213】

ブロックコポリマーの数平均分子量は、通常2000未満、典型的には1000~1500(好適には約1100)である。得られたポリマーマトリックス内のウレタン基の数は比較的低くなり、ウレタン基が比較的離れるようになる。ウレタン基は本来疎水性であるため、これは、

50

ポリマーマトリックスの親水性を増加させる。加えて、ブロックコポリマーのPEG部分は、ブロックコポリマーのPPG部分によりもたらされるブロックコポリマーの疎水性部分を緩和させ、これは、PPGを鎖延長剤として使用した場合に作られるポリマー鎖中の大きな疎水性ドメインの形成の可能性を減少させる。ブロックコポリマーは親水性であり、これは、得られるポリマーマトリックスの含水量のより良好な制御を可能にする。

【0214】

通常、ブロックコポリマーは、一般構造PEG-PPG-PEGを有する。従って、PEGブロックは、ブロックコポリマーの末端にあり、第二級水酸基よりもはるかに高速に反応する第一級ヒドロキシル基を有する（例えば、PPG部分に見られるような）。これは、化学反応全体のより良好な制御をもたらす、反応の終了時に均一なマトリックスを提供する。

10

【0215】

（多官能化合物）

本発明のポリマーを形成するために使用される反応混合物は、多官能性化合物を含む。多官能性化合物は、少なくとも2、通常2.5以上、典型的には2.7以上、好適には3以上、より好適には3~4以上の平均官能価を有する。通常、多官能性化合物は、約3の平均官能価を有する。

【0216】

多官能性化合物の数平均分子量は、通常1500以下である。

【0217】

多官能性化合物は、得られるポリマー組成物中に共有結合架橋をもたらすよう作用する。一般的に、多官能性化合物の分子量が低いほど、ポリマー鎖間の共有結合架橋は短くなる。多官能性化合物の濃度は、マトリックスの架橋密度を決定し、それはひいては、得られるポリマーとそれから形成される製造品の安定性に大きな影響を持つ。架橋密度はまた、得られるポリマーとそれから形成される物品の、弾性率、含水量および破断伸びなどの他の特性にも大きな影響を与える。

20

【0218】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、1300以下、典型的には1000以下；通常700以下の数平均分子量を有する。

【0219】

多官能性化合物は、90~1500；通常90~1000；典型的には90~700の分子量を有し得る。通常、多官能性化合物は、300未満の数平均分子量を有し得る。

30

【0220】

1または2以上の多官能性化合物を用いてもよい。

【0221】

多官能性化合物は、反応混合物の重合に使用される反応条件下で反応可能な、2つより多くの官能基を含み；典型的には、多官能性化合物は、重合中に反応可能な3つの官能基を含む。多官能性化合物は、ヒドロキシル、イソシアネートおよびアミンなどの官能基を含み得る。一実施形態によれば、多官能性化合物は、1または2以上の次の種類の官能基：COOH、OH、SH、NH₂、NHR（Rはアルキル基、特に低級アルキル基、好適にはメチルを表す）およびNCOを含む。

40

【0222】

代替的にまたは付加的に、多官能性化合物は、重合反応の条件下で共反応体と反応可能な任意の他の基を含み得る。

【0223】

多官能性化合物は、分子内に同一のまたは異なる官能基を有していてもよい。同様に、1つより多くの多官能性化合物が組成物内で利用され、得られた材料とそれから形成される物品の特性が調整され得る。

【0224】

通常、多官能性化合物は、3つの同一官能基を含む。

【0225】

50

通常、多官能性化合物は、3つのヒドロキシル官能基を含む。

【0226】

あるいは、多官能性化合物は、異なる官能基の混合物を含み得る。

【0227】

従来の架橋剤を多官能性化合物として使用することができ、例えば、飽和三官能性化合物（トリオール、トリチオール、トリアミン、トリアミド、トリカルボン酸）、および不飽和（二重結合または三重結合を含む）三官能性化合物（トリオール、トリチオール、トリアミン、トリアミド、トリカルボン酸）などがある。

【0228】

好適な多官能性化合物の例には、例えば、ヘキサントリオール（HT）などの飽和トリオール、トリメチロールプロパン（TMP）、グリセロール、および多官能性イソシアネート、典型的にはトリイソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0229】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、3つのヒドロキシル、アミンまたはイソシアネート官能基を含む。

【0230】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、3つのヒドロキシル官能基を有するポリオールである。

【0231】

通常、多官能性化合物は、 $90 \sim 500 \text{ g mol}^{-1}$ 、典型的には $90 \sim 200 \text{ g mol}^{-1}$ の分子量を有する。

【0232】

通常、多官能性化合物は、300未満、典型的に250未満、好適には200未満の数平均分子量を有する。

【0233】

ポリオールは、通常、周囲温度または僅かに上の温度で（ $20 \sim 40^\circ\text{C}$ ）、液体（例えばHT）または固体（例えばTMP）である。

【0234】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、グリセロール、トリメチルプロパン（TMP）またはヘキサントリオール（HT）などのポリオールである。

【0235】

多官能性化合物は、トリメチロールプロパン（TMP）であってもよい。

【0236】

好適には、多官能性化合物は、ヘキサントリオール（HT）である。

【0237】

多官能性化合物は、三官能性イソシアネートであってもよい。

【0238】

特に、本発明のポリマー組成物は、少なくとも1つのポリイソシアネート、すなわち、2つより多くの反応性官能基を有する化合物を用いて調製され得る。典型的には、ポリイソシアネートは、有機ポリイソシアネートである。そのような実施形態では、多官能性化合物は、通常ポリイソシアネートである。反応混合物はまた、通常、ジイソシアネート化合物も含む。

【0239】

イソシアネートは、多くの異なる機能を果たす。第一に、それはジオール成分に対するカップリング剤として作用し、ソフトセグメントを生成する。第二に、それはカップリング剤として作用し、ウレタン高含有ハードセグメントを生成する。第三に、それはソフトおよびハードセグメントに対するカップリング剤として作用し、得られるポリマーの分子量を増大させる。それはまた、架橋剤としても作用し、この場合、ジイソシアネートとポリイソシアネートが反応混合物中に含まれ得る。

【0240】

10

20

30

40

50

本発明の組成物での使用に適したポリイソシアネートには、イソホロンジイソシアネートの三官能性トリマー（イソシアヌレート）、ヘキサメチレンジイソシアネートの三官能性トリマー（イソシアヌレート）およびポリマー-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

【0241】

より好適には、ポリイソシアネートは脂肪族である。典型的には、ポリイソシアネートは周囲温度で液体である。

【0242】

ポリイソシアネートは、部分的にまたは完全にブロック化されてもよく、熱的および/または化学的刺激を用いてin situで活性化され得る。好適なブロックイソシアネート化合物は、Baxendenにより商品名Triexeneで販売されている（例えば、Triexene B1795およびB 17960を参照。

【0243】

一実施形態によれば、多官能性化合物の全ての官能基は、反応混合物の形成前にブロック化されていてもよい。

【0244】

さらなる実施形態によれば、多官能性化合物基の一部の官能基は、反応混合物の形成前にブロック化される。

【0245】

官能基は、官能基の活性化前に、本発明のポリマー形成に通常使用される反応条件下での関連官能基の反応を防ぐ任意の適切な化合物でブロック化されていてもよい。典型的には、活性化は、多官能性化合物の熱的および/または化学的活性化剤へのばく露を伴う。通常、ブロック官能基は、コンタクトレンズ型に分注した後に、硬化温度（例えば95 ）での熱活性化を介して活性化される。

【0246】

通常、多官能性化合物は、約0.5～3重量%；典型的には0.7～1重量%；あるいは2～3重量%の量で使用される。

【0247】

多官能性化合物がポリイソシアネートである場合、ポリイソシアネートは、約0.04～約5重量%、好適には約0.05～約3重量%の量で使用され得る。

【0248】

任意の所与の組成物中の多官能化合物の量を調整し、得られる物品（例えば、コンタクトレンズ）/ポリウレタン組成物の特性/特質を修正することができる。

【0249】

通常、多官能性化合物（通常ヒドロキシル基）の官能基は、イソシアネート基と反応してウレタン基を形成する。多官能性化合物の多官能性は、架橋または分岐ポリマーマトリックスを生成する。一般的には、得られる材料の架橋密度の全体的な程度は、得られる材料の関連材料強度を決定する。したがって、材料から形成された物品は、例えば、湿熱殺菌またはUV滅菌を受ける際、および保管の際に構造的完全性を備える。

【0250】

上述したように、反応混合物の化学量論比（NCO/OH比）は、架橋の程度を決定する際に重要な役割を果たし得る。例えば、架橋密度、したがって材料の分子量/弾性率は、1:1のNCO:OH化学量論では、比較的高いことが予想され、そのような材料はまた、非化学量論比（例えばNCO基よりも多くのOH基）を有する組成物により生じるポリマーよりも、比較的低い水和時含水量を与えることも予想される。当業者は、一般的には、多官能性反応体を熱可塑性材料の製造に使用することは避けるであろうが、しかしながら本発明は、多官能性反応体の利用を活かし、慎重に化学量論比を制御することにより、当業者には予想外に、熱可塑性材料を提供する。さらに、所望の弾性率と好適な含水量を有する材料を得るために、NCO:OH化学量論比を調整することができることが理解される。

【0251】

通常、本発明のポリマーを形成するために使用される反応混合物は、5重量%以下；典型的には4重量%以下；通常3重量%以下の多官能性化合物を含む。

【0252】

一実施形態によれば、本発明のポリマーを形成するために使用される反応混合物は、2重量%以下の多官能性化合物を含む。

【0253】

ポリマーを形成するために使用される反応混合物は、通常0.5～3重量%の多官能性化合物を含む。

【0254】

本発明のポリマーを形成するために使用される反応混合物は、5重量%以下の、2を超える平均官能価を有する（通常は3または4の官能価を有する）任意の化合物を含む。

10

【0255】

通常、多官能性化合物は、反応混合物において、2を超える平均官能価を有する唯一の種である。

【0256】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、同一のまたは異なる平均官能価をそれぞれ有し得る1つより多くの化合物を表し得る。

【0257】

多官能性化合物（例えば、ヘキサントリオール（HT）およびTMPなど）は、重合条件下で反応可能な少なくとも3つの官能基を含む。このため、そのようなモノマーの含有は、ポリマー組成物内のポリマー鎖間に架橋を生成させる。一般的に、架橋組成物は熱硬化性であり、組成物が融解する前に分解することを意味する。このように、架橋組成物は通常流動せず、したがって、射出成形技術には適していない。当業者は、架橋組成物を射出成形技術には不向きであると見なし、そのような技術における使用のための多官能性化合物の組成物中での含有を回避するであろう。

20

【0258】

通常、本発明の成形品は、少なくとも100%、典型的には200～1000%以上、好適には300～600%以上の関連破断伸びを有する。典型的には、シリコン成分を含む本発明の成形品は、少なくとも50パーラーの関連DKを有し、典型的には20重量%より高い水分含有量を有する。シリコン成分を含まない組成物から作られたコンタクトレンズは、典型的には、～30以上のDKと、～60～75重量%の水含有量とを得る。

30

【0259】

多官能性化合物は、得られるポリマー／製造品において所望の程度の架橋を生成するのに有効な量で使用される。所望の架橋密度は、通常、シリコン成分の有無にかかわらず、組成物において異なり得る。

【0260】

シリコン成分を含まない一実施形態によれば、多官能性化合物は、反応混合物の0.5～1.5重量%、通常0.8～1.2重量%、好適には1～1.2重量%の量で存在する。

【0261】

ポリマーがシリコン成分を含む別の実施形態によれば、多官能性化合物は、反応混合物の0.5～3.5重量%、通常0.8～2.8重量%、好適には1～2.5重量%の量で存在する。

40

【0262】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、少なくとも3つのヒドロカルビル置換基を有し、反応混合物の重合で使用される反応条件下で重合する基を末端とするアルキル末端シリコンであってもよい。通常、ヒドロカルビル基は、COOH、OH、SH、NH₂またはNCOもしくはNCHR基（Rはアルキル基、好適には低級アルキル基を表す）で、典型的にはOHまたはNH₂基で、好適にはOH基で終端されている。

【0263】

通常、多官能性化合物の非シリコン含有量は、10～60重量%である。

【0264】

50

(追加の鎖延長剤)

本発明のポリマー組成物は、任意に少なくとも1つの追加の鎖延長剤を用いて調製される。

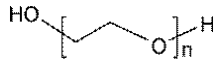
【0265】

鎖延長剤は、本発明のポリマーを形成するために使用される重合条件下で反応可能な任意の基で終端されていてもよい。一実施形態によれば、鎖延長剤は、COOH、OH、SHおよび/またはNH₂末端基を含む。

【0266】

使用される前記鎖延長剤(単数または複数)またはその1つは、式I:

【化9】



I

の構造を有していてもよく、

式I中、nは1~25、典型的には2~25、好適には3~10、より好適には3~4の整数である。nが2以上である場合、ジオールは、1または2以上のエーテル基を含む。そのようなエーテル基の存在は、得られる組成物の親水性を増加させる。

【0267】

一実施形態では、鎖延長剤はジエチレングリコール(DEG)であり、すなわちnは2である。

【0268】

一実施形態によれば、鎖延長剤はトリエチレングリコール(TEG)であり、すなわちnは3である。有利なことに、TEG由来の組成物は、完全水膨潤状態で高い光透過性を示す熱成形ポリマーを生成する。

【0269】

好適には、鎖延長剤は、典型的には500以下、好適には100~300、通常約200の分子量を有するPEG化合物である。そのようなPEG化合物はテトラエチレングリコール(TTEG)に類似し、すなわちnは4である。

【0270】

典型的には、反応混合物は、5~15重量%、通常5~10重量%の式Iの鎖延長剤を含む。

【0271】

鎖延長剤がDEGである場合、それは、反応体の約5~約20重量%、通常反応体の約10~約16重量%の量で使用され得る。

【0272】

鎖延長剤がTEGである場合、それは、反応体の約8~約45重量%、通常約5~約25重量%；好適には約10~約20重量%；典型的には反応体の15~16重量%の量で使用され得る。

【0273】

鎖延長剤がTTEGである場合、それは、反応体の約1~20重量%、通常反応体の約2~約13重量%の量で使用され得る。

【0274】

一実施形態によれば、反応混合物は、1つより多くの鎖延長剤化合物を含み得る。

【0275】

好適には、鎖延長剤は、アルカンジオールまたはトリオール化合物である。アルカンジオールのアルカン基は、好適には2~10個の炭素原子、通常2~5個の炭素原子の炭素骨格を有し得る。

【0276】

一実施形態によれば、反応混合物は、ブタンジオール化合物を含む。

【0277】

反応混合物がアルカンジオール化合物を含む場合、それは、反応混合物の1~10重量%、

10

20

30

40

50

典型的には1～5重量%の量で存在し得る。

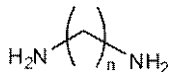
【0278】

反応混合物は、アミン末端鎖延長剤を含み得る。これは、得られたポリマー中の尿素基の生成を促進するのに特に適している。反応混合物中のアミン末端鎖延長剤の組み込みは、得られたポリマーの水素結合のレベルを増加させ得る。得られたポリマー中の共有結合架橋のレベルは、それに応じて低下し得る。

【0279】

好適には、アミン末端鎖延長は、構造：

【化10】



を有していてもよい。式中、nは2～50、通常2～20、典型的には2～12の整数を表す。

【0280】

一実施形態によれば、アミン末端鎖延長剤はエチレンジアミンである。上記構成の一方のNH₂基は、他の官能基で、例えば、モノエタノールアミンなどのOH基で置換されてもよい。

【0281】

代替的にまたは付加的に、アミン末端鎖延長剤は、アミン末端ポリ(エチレングリコール)またはアミン末端ポリ(プロピレングリコール)化合物であってもよい。アミン末端鎖はまた、シクロヘキサン系であってもよい。

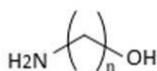
【0282】

一実施形態によれば、鎖延長剤は、2つの異なる末端基、例えば1つのアミン基と1つのヒドロキシル基とを含み得る。

【0283】

鎖延長剤は、構造：

【化11】



を有していてもよい。式中、nは2～50、通常2～20、典型的には2～12の整数を表す。

【0284】

典型的には、反応混合物は、反応体の2～約20重量%、通常約2～約15重量%の鎖延長剤を含む。

【0285】

所与の組成物内の鎖延長剤の割合は、材料の特性に影響を与えることもできる。鎖延長剤のOH基は、存在する場合、NCO基(例えば、デスモジュールW)と反応し、得られるポリマーマトリックス内に、材料に強度(引張特性)を与える「ハード」ブロックを形成する。当業者は、したがって、得られる材料の引張特性および他の特性を微調整するために、所与のジオールの割合を調整することができることを理解するであろう。

【0286】

(追加成分)

反応は、触媒の存在下で行われてもよい。触媒は、重合反応の速度を上げるために使用されてもよく、当業者により通常使用されるようないずれの触媒も使用され得る。例えば、適切な触媒には、ジブチルスズジラウレート、FeCl₃、オクタン酸第一スズ、DABCO(1,4-ジアザビスシクロ[2.2.2]オクタン)、トリエチルアミンなどの第三級アミン等が挙げられる。加えて、2つ以上の触媒の混合物が適切な場合もあり、例えば、DABCOとオクタン酸第一スズとの混合物が使用されてもよい。一実施形態では、触媒は、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)であるか、またはDABCOとオクタン酸第一スズとの混合物である。遅滞または遅延作用触媒を、好都合な場合に使用してもよい。他の有機触媒も、本発明の重合反応に使用されてもよく、そのような触媒の例には、トリフィル酸、メタンスルホン酸、パ

10

20

30

40

50

ラトルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ビフェニルホスフェートなどが挙げられる。

【0287】

典型的には、触媒は、反応体の約0.01重量%～約2.0重量%、または約0.01重量%～約1.0重量%、好適には約0.03～約0.8重量%、通常約0.05重量%～約0.5重量%、より好適には約0.05重量%～約0.2重量%の量で使用される。一実施形態によれば、触媒は、反応体の約0.05～約0.1重量%、通常反応体の約0.05重量%の量で使用される。

【0288】

反応混合物は脱水状態であってもよく、すなわち、混合物は、実質的に無水であり、実質的に水を除外する。典型的には、反応混合物の成分は、加熱時およびコンタクトレンズなどの物品の製造に使用される鋳型に分注する際に、液体である。溶解後に周囲温度で固体である成分は、反応温度で液体混合物の一部となり得るおよび/または液化し得る。

10

【0289】

本発明の反応は、通常、イソシアネートが、PEGと、多官能化合物と、シリコン含有マクロマーと、存在すれば鎖延長剤とランダムに反応して進行し、最終的にポリマーマトリックス/材料を形成する。通常、得られるポリマーマトリックスは、高流量の酸素を与える。本発明のポリマーがレンズを形成する場合、レンズは、高い関連DKを有している。

【0290】

一実施形態では、組成物は、1または2以上の抗酸化剤をさらに含む。好適な抗酸化剤には、ポリウレタンに通常使用され、組成物の他の成分に対して反応性または非反応性であり得るものが挙げられる。これらには、BHA（ブチル化ヒドロキシアニソール）、BHT（ブチル化ヒドロキシトルエン）およびアスコルビン酸などが挙げられる。好適には、抗酸化剤はBHAである。

20

【0291】

通常、抗酸化剤は、反応体の約0.01～約10重量%、好適には、任意の所与の組成物中の反応体の約0.1～約5重量%、典型的には約0.2～約1重量%の量で使用される。

【0292】

本発明の一実施形態によれば、抗酸化剤は、反応体の約0.5～約1.0重量%の量で存在する。1つより多くの抗酸化剤および/または相乗抗酸化剤を、組成物中で、製品に適するように使用してもよい。

30

【0293】

典型的には、本発明のポリマー組成物から調製される物品の弾性率は、約0.1～約8MPa以上、通常約0.1～約1.2MPa、好適には約0.2～約0.9MPaである。

【0294】

一実施形態では、本発明の組成物は、1または2以上の着色剤をさらに含む。例として、コンタクトレンズ産業でよく使用される適切な着色剤には、以下が挙げられる：ベンゼンスルホン酸、4-(4,5-ジヒドロ-4-((2-メトキシ-5-メチル-4-((2-(スルホオキシ)エチル)スルホニル)フェニル)アゾ-3-メチル-5-オキソ-1H-ピラゾール-1-イル)；[2-ナフタレンスルホン酸,7-(アセチルアミノ)-4-ヒドロキシ-3-((4-((スルホオキシエチル)スルホニル)フェニル)アゾ)-]；[5-((4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ-4-ヒドロキシ-3-((1-スルホ-2-ナフタレニル)アゾ-2,7-ナフタレンジスルホン酸,三ナトリウム塩]；[銅,29H,31H-フタロシアニナト(2-)-N₂₉,N₃₀,N₃₁,N₃₂)-,スルホ((4((2-スルホオキシ)エチル)スルホニル)-フェニル)アミノ)スルホニル誘導体]；および[2,7-ナフタレンスルホン酸,4-アミノ-5-ヒドロキシ-3,6-ビス((4-((2-(スルホキシ)エチル)スルホニル)フェニル)アゾ)-四ナトリウム塩]。

40

【0295】

本発明での使用に適した着色剤は、フタロシアニン顔料、例えばフタロシアニンブルーおよびフタロシアニングリーン、クロム-アルミナ-コバルト酸化物、酸化クロム、および、赤色、黄色、褐色および黒色用の各種酸化鉄、クロモフタルバイオレットならびにクロモフタル酸化グリーンである。有機顔料の使用、特にフタロシアニン顔料、さらに特に銅

50

フタロシアニン顔料、よりさらに特に銅フタロシアニブルー顔料（例えば、カラーインデックスピグメントブルー15、構造番号74160）が適している。二酸化チタンなどの不透明化剤が、美容レンズに組み込まれてもよい。特定の用途においては、自然な虹彩の外観をより上手く装うために、色の混合を採用してもよい。

【0296】

一実施形態では、着色剤は、リアクティブブルー4などのハンドリング着色剤である。

【0297】

着色剤の重量百分率は、約0.0001%～約0.08%、通常0.0001%～約0.05%であってもよい。一実施形態では、着色剤は、約0.005～0.08重量%の量で存在する。一実施形態では、着色剤の重量百分率は、反応体の約0.0001%～約0.04%、好適には約0.0001%～約0.03重量%である。

10

【0298】

一実施形態では、本発明の組成物は、1または2以上のUV遮断剤またはUV吸収剤をさらに含む。UV吸収剤は、例えば、約320～380ナノメートルの範囲のUV-Aでは比較的高い吸収値を示すが、約380nmを超えると比較的透過させる、強力なUV吸収剤であってもよい。好適には、UV遮断剤は、AEHB（アクリルオキシエトキシヒドロキシベンゾフェノン： $C_{18}H_{16}O_5$ ）などの市販のUV遮断剤である。

【0299】

一般的に言えば、UV吸収剤は、存在する場合、反応体の約0.5重量%～約1.5重量%、好適には約0.6重量%～約1.0重量%のUV吸収剤、典型的には反応体の約1.0重量%の量で提供される。

20

【0300】

着色剤および/またはUV遮断剤を、重合後、レンズ形成後の、レンズの水和段階でレンズに入れることもできる。表面改質剤などの他の添加剤も、反応混合物の構成要素となってもよく、および/または水和時にレンズ上/内に入れられてもよい。一実施形態では、本発明の組成物は、1または2以上の弾性率改良剤および/または希釈剤を含む。

【0301】

表面改質剤は、典型的には、シリコン含有であり、PEG系またはエステル系であり得る。その他には、2つのポリ（グリセロールモノメタクリル酸）末端ブロックおよび中央の（ポリジメチルシロキサン）ブロック、ジメチルミリスチルホスファタジルコリン、ポリ（2-メトクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）、PVP、PEG-PPG-PEGコポリマーなどからなるコポリマーが挙げられる。

30

【0302】

一実施形態では、化合物は、ポリ（エチレングリコール）モノアルキルまたはジアルキルエーテル化合物としてであってもよい。

【0303】

一実施形態によれば、反応混合物は、弾性率改良剤、可塑剤、湿潤剤、潤滑剤、加工助剤、粘度低下剤、相溶性改良剤、希釈剤および/またはポリマーマトリックス構造改質剤などの、1または2以上の追加成分を含んでもよい。通常、追加成分は、反応混合物の0～約20重量%、典型的には約2.5～約10重量%、好適には反応混合物の約4～約6重量%の量で存在する。

40

【0304】

一実施形態によれば、反応混合物は、ポリ（エチレングリコール）ジアルキルエーテル化合物を含む。典型的には、ポリ（エチレングリコール）ジアルキルのアルキル基またはエーテルは、1～6個以下の炭素原子、好適には1～4個の炭素原子を含む低級アルキル基である。一実施形態によれば、ポリ（エチレングリコール）ジアルキルエーテルは、ポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル（PEG DME）またはポリ（エチレングリコール）ジブチルエーテル（PEG DBE）である。

【0305】

一実施形態によれば、追加成分はポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル（PEG

50

DME)であり、これは、弾性率改良剤、可塑剤、湿潤剤/潤滑剤、加工助剤、粘度低下剤、相溶性改良剤およびポリマーマトリックス構造改質剤として作用することができる。様々な分子量(例えば、250、500、1000、2000)のPEG DMEが市販されており、本発明での使用に適している。好ましくは、本発明の目的のために、PEG DMEは1000以下の分子量を有する(例えばPEG DME-250またはPEG DME-1000)。代替として、ポリエチレングリコールジブチルエーテルを使用することもできる。代替的にまたは付加的に、1または2以上のポリ(エチレングリコール)モノアルキルエーテル化合物を、ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルとして使用してもよい。

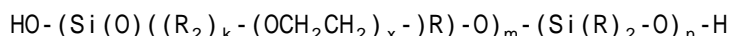
【0306】

好適には、反応混合物に含まれる場合、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルまたはモノアルキルエーテル化合物は、反応体の約0.5~約20重量%、通常約2.5~約10重量%、典型的には約4~約6重量%の量で存在する。

10

【0307】

一実施形態によれば、混合物は、1または2以上の、シリコーン部分とPEG部分とを含む可塑剤化合物を含む。特に、可塑剤は、シリコーン/PEGコポリマーであってもよい。好適な化合物には、一般構造:



を有するものが挙げられ、

式中、各R基は独立して、ヒドロカルビル基、具体的にはアルキル基、特にメチルなどの低級アルキル基を表し;

20

Kは、1~20、典型的には1~10の整数を表し;

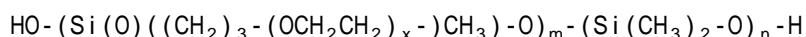
Xは、1~100、通常1~20の整数を表し;

Mは、1~100、通常1~20の整数を表し;

Nは、1~20、典型的には1~10の整数を表す。

【0308】

具体的には、シリコーン/PEGコポリマーは、式J:



の構造を有し得る。

【0309】

一実施形態によれば、シリコーン/PEGコポリマーは、60~70重量%の非シロキサン部分を含み、約600の数平均分子量を有する式Jの構造で表されるものである。

30

【0310】

好適には、反応混合物に含まれる場合、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルまたはモノアルキルエーテル化合物は、反応体の約0.5~約20重量%、通常約2.5~約10重量%、典型的には約4~約6重量%の量で存在する。

【0311】

別の実施形態では、可塑剤はエステル、すなわち、クエン酸系(クエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、クエン酸アセチルトリブチル)、セバシン酸ジブチル、Teg MeR 809であってもよい。これらのほとんどは、在庫製品として市販されている。

【0312】

追加成分としての使用に適した化合物は、当技術分野で知られている。

40

【0313】

一実施形態によれば、追加の化合物は、共反応体と反応することができ、コンタクトレゾンの特性の微調整を可能にする内部可塑剤として作用することができる単官能性であってもよい(例えば、PEGMe)。

【0314】

(特定の組成)

一実施形態によれば、

(a) 少なくとも1つのPEG化合物と;

(b) 少なくとも1つのエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー

50

と；

- (c) 少なくとも1つのジイソシアネートと；
- (d) 0.5～4重量%のポリオール、通常TMPと；
- (e) 1～20重量%のDPGと、

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって；

反応体を実質的に無水条件下で反応させ、混合物は1以上の関連NCO:OH比を有する、ポリウレタンキセロゲルが提供される。

【0315】

本発明の例示的な組成物を形成するために使用される反応混合物は、

1. 25～50重量%の、5000～6000の数平均分子量を有する第一PEG化合物と；
2. 5～15重量%の、3000～4000の数平均分子量を有する第二PEG化合物と；
3. 15～30重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート、好適にはデスモジュールW（メチレンビス(4,4' イソシアン酸シクロヘキシル)、分子量、MW=約262.5）と；
4. 0.6～1重量%のTMPと；
5. 4～5重量%のDPGと；
6. 0.05～0.1重量%の触媒、通常DBTDLと；
7. 0～0.5重量%の抗酸化剤、BHAなど、と；
8. 0～0.001の着色剤、リアクティブブルー4など、と；

を含む。

【0316】

通常、上記の成分が、反応混合物の100重量%を形成する。

【0317】

あるいは、上記の成分は、反応混合物の90重量%までを形成し、残りの反応混合物は、本明細書に記載されるような追加成分から形成されていてもよい。

【0318】

通常、混合物のNCO:OH比は、1以上である。

【0319】

本発明のさらなる態様によれば、

- (f) 少なくとも1つのPEG化合物と；
- (g) 少なくとも1つのPEG-PDMS-PEGコポリマージオールと；
- (h) 少なくとも1つのジイソシアネートと；
- (i) 0.5～4重量%のポリオール、通常TMPと；
- (j) 1～20重量%のDPGと；

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって；

反応体を実質的に無水条件下で反応させる、

ポリウレタンキセロゲルが提供される。

【0320】

一実施形態によれば、

- (k) 通常PDMS部分とPEG部分とを含み、特に式Aで表され、通常2以下の平均官能価を有する、少なくとも1つのシリコン化合物と；
- (l) 少なくとも1つの、式B、典型的には式Biの鎖延長剤と；
- (m) 少なくとも1つの、典型的には式Iの追加の鎖延長剤と；
- (n) 典型的には1500以下の数平均分子量を有する多官能性化合物、通常TMPまたはHTなどのトリオールと；
- (o) 少なくとも1つのジイソシアネート、好適にはジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアン酸（DMDI）と；
- (p) 通常10,000以下の分子量を有するPEG化合物と；

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって；

混合物は、5重量%以下の、2を超える平均官能価を有する全化合物の合計を含み；

反応体を実質的に無水条件下で反応させる、ポリウレタンキセロゲルが提供される。

【0321】

通常、混合物のNCO:OH比は、1:1未満である。

【0322】

あるいは、混合物のNCO:OH比は、1:0.95~1.05である。

【0323】

本発明の例示的な組成物を形成するために使用される反応混合物は、

i. 3~10重量%の、1500~2500の数平均分子量を有する第一PEG化合物と；

ii. 0~1重量%の、3000~4000の数平均分子量を有する第二PEG化合物と；

iii. 5~15重量%の、1000~2000の数平均分子量を有する第一PEG-PDMS-PEGコポリマー
ジオールと；

iv. 5~20重量%の、1000~2000の数平均分子量を有する第二PEG-PDMS-PEGコポリマー
ジオールと；

v. 1~5重量%の、2000~3000の数平均分子量を有する第三PEG-PDMS-PEGコポリマー
ジオールと；

vi. 30~60重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート、好適にはジシクロヘキシルメ
タン-4,4'-ジ-イソシアン酸(DMDI)と；

vii. 1~4重量%のTMPと；

viii. 1~2重量%のDPGと；

ix. 0.05~0.1重量%の触媒、通常DBTDLと；

x. 0~1重量%の抗酸化剤、BHAなど、と；

を含む。

【0324】

通常、混合物のNCO:OH比は、1以上:1であり；典型的には1~1.05:1である。

【0325】

本発明の例示的な組成物を形成するために使用される反応混合物は、

i. 5~7.5重量%の、少なくとも1つの、式B、好適には式Biの鎖延長剤と；

ii. 25~50重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート、好適にはジシクロヘキシルメ
タン-4,4'-ジ-イソシアン酸(DMDI)と；

iii. 40~60重量%の、通常PDMS部分とPEG部分とを含む、少なくとも1つの、特に式Aの
シリコン化合物と；

iv. 5~7.5重量%の、少なくとも1つの、典型的には式Iの鎖延長剤と；

v. 0.5~1.5重量%の多官能性化合物、通常TMPまたはHTなどのトリオールと；

vi. 0~0.5重量%の触媒と；

を含み、

混合物は通常、5重量%以下の、2を超える平均官能価を有する全化合物の合計を含む。

【0326】

典型的には、混合物のNCO:OH比は、1:1超である。

【0327】

あるいは、混合物のNCO:OH比は、1:0.95~1.05である。

【0328】

通常、上記の成分が、反応混合物の100重量%を形成する場合。

【0329】

あるいは、上記の成分は、反応混合物の90重量%までを形成し、残りの反応混合物は、
本明細書に記載されるような追加成分から形成されていてもよい。

【0330】

本発明の例示的な組成物を形成するために使用される反応混合物は、

i) 5~7.5重量%の、少なくとも1つの式Biの鎖延長剤と；

ii) 45~55重量%の、少なくとも1つの式Aのシリコン化合物と；

iii) 25~35重量%の、少なくとも1つのジイソシアネート、DMDIなど、と；

iv) 5~7.5重量%の、少なくとも1つの、式Iの鎖延長剤と；

- v) 0.1～2重量%の多官能性化合物、通常TMPまたはHTなどのトリオールと；
- vi) 0～1重量%の抗酸化剤と；
- vii) 0～0.5重量%の触媒と；
- viii) 流動改質剤（0.1～10%）と；

を含み、

混合物は通常、5重量%以下の、2を超える平均官能価を有する全化合物の合計を含む。

【0331】

典型的には、混合物のNCO:OH比は、1:1超である。

【0332】

あるいは、混合物のNCO:OH比は、1:0.95～1.05である。

10

【0333】

通常、上記の成分が、反応混合物の100重量%を形成する場合。

【0334】

あるいは、上記の成分は、反応混合物の90重量%までを形成し、残りの反応混合物は、本明細書に記載されるような追加成分から形成されていてもよい。

【0335】

（調整方法）

本発明のさらなる態様は、ポリウレタンヒドロゲルを調製する方法であって、

(i) 上記の混合物を調製する工程と；

(ii) 工程(i)で形成された混合物を硬化させることで、直接的にポリウレタンキセロゲルを形成する工程と；

20

(iii) キセロゲルを水性媒体を用いて水和させ、ヒドロゲルを形成する工程と；

を含む、調整方法に関する。

【0336】

好ましくは、本発明の調整方法は、工程iの反応混合物を硬化させることで、反応体としての水の添加の必要なしに直接的にポリウレタンキセロゲルを形成することを含む。これは、特許文献3に記載の従来技術の製造方法とは対照的である。

【0337】

一実施形態によれば、反応混合物は、実質的に無水であり、すなわち、反応体としての水の添加がない。尿素基（反応混合物中の水の存在で形成される）の組み込みは、得られるポリウレタン組成物の弾性率の値をさらに増加させ、これはコンタクトレンズ業界で使用する材料に望ましくない。有利なことに、本発明は、実質的に反応混合物から水を排除し（実質的に達成可能な限り）、それによりポリマー骨格中のウレア基の形成を最小限にし、尿素基による弾性率増加への寄与が実質的に最小化された材料を生じる。

30

【0338】

本発明のさらなる態様は、ポリウレタンキセロゲルを成形品の形態で調製する方法であって、

(i) 本明細書に記載の混合物を調製する工程と；

(ii) 工程(i)で形成された混合物を、実質的に無水の材料を用いて反応させ、ポリウレタンキセロゲルを形成する工程と；

40

(iii) ポリウレタンキセロゲルを反応鑄造成形し、成形品を形成する工程と；

を含む、製造方法に関する。

【0339】

有利なことに、本発明の調整方法は、反応体を実質的に無水条件下で反応させ、反応体としての水の添加なしにポリウレタンキセロゲルを形成することを伴う。

【0340】

典型的には、脱水後、混合物中の任意の残留水分は、他の反応体と共に反応する。好適には、残留水分の量は、実質的に達成可能なまで低く、反応後の製品への影響は無視できる。通常、脱水後の反応混合物中の水の量は、約0.3重量%未満である。一実施形態によれば、反応混合物中の水の量は、約0.1重量%未満、典型的には約0.05重量%未満である。

50

【0341】

本発明の好ましい一実施形態では、工程(i)の反応体を混合し、真空下で脱水する。好ましくは、反応体を、約95 の温度で少なくとも90分間、真空下で脱水する。通常、反応体を、混合物の水分含有量が0.05重量%未満のレベルに減少するまで脱水する(典型的には真空下)。

【0342】

好ましい一実施形態では、ジ-またはポリイソシアネートを、PEG、PPGおよび任意にポリオール混合物に添加する。

【0343】

好ましくは、工程(i)の反応体を、ロータリーエバポレーターを用いて真空下で脱気する。

【0344】

キセロゲルは、界面活性剤の有無にかかわらず、水性媒体を用いて水和され得る。

【0345】

調整方法は、加熱および/またはUV照射、エチレンオキシド、ガンマ線、電子線などの高エネルギー源を介して成形品を滅菌する工程を含み得る。

【0346】

あるいは、調整方法は、熱可塑性ポリマーの温度が50 を超えないように適切な予防措置を取って、成形品を、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の放射線量のPUV放射線に5~15分間さらすことにより滅菌する工程を含む。

【0347】

一実施形態では、触媒を反応混合物に添加する。好適な触媒は(適切な量に関する教示と共に)、上記の通りである。一実施形態では、触媒は、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)である。

【0348】

上記のような弾性率改良剤、可塑剤、湿潤剤、潤滑剤、加工助剤、粘度低下剤、着色剤、相溶性改良剤および/またはポリマーマトリックス構造改質剤などの追加成分も、反応混合物中に存在していてもよい。

【0349】

上記のように、重合反応は実質的に無水条件下で行われる。好適には、反応体を、真空下で脱水し、実際に可能な限り水分含有量を減少させる。典型的には、反応体(例えば、鎖延長成分とPEG成分)を、真空下の高温で、ロータリーエバポレーターを用いて脱水する。通常、反応体を、真空下で、少なくとも80 、好適には少なくとも95 の温度で脱水する。好適には、反応体を、真空下の高温で、少なくとも1時間、通常、少なくとも2時間、典型的には少なくとも4時間以上脱水する。この脱水工程の後、カールフィッシャーにより測定される反応体の水分含有量は、通常<0.050%、典型的には<0.035重量%である。脱水処理の条件およびタイミングは、使用される装置と脱水される材料の重量とに依存し; 通常、材料がより多いほど、脱水する時間がより長くなる。任意の他の方法、例えば凍結乾燥、モレキュラーシーブなどを利用して脱水してもよい。

【0350】

一実施形態では、脱水ジヒドロキシおよび多官能性反応体(ならびに任意で抗酸化剤および/または可塑剤)をビーカーに加え、攪拌する。ビーカーを、無酸素乾燥窒素循環のオープンに入れる。好適には、必要量の触媒(例えば、ジブチルスズジラウレート)を混合物に添加し、水分含有量を、カールフィッシャー滴定を用いて決定する。典型的には、温度を約73 +-2 になるようにする。次いで、ビーカーをドラフトに移し、内容物を十分に攪拌して、均質な混合物を得る。必要量のジイソシアネート(例えば、デスモジュールW)を混合物に添加し、透明になるまで攪拌する。次いで、混合物を、典型的には、蓋で密封されている予熱されたポリプロピレン浴槽内に注入し、ドラフト棚に配置されたオープン中で95 で反応を完了させる。

【0351】

一実施形態では、反応は、約70 ~ 約120 、好適には約80 ~ 約110 の温度で行われる。典型的には、反応は、約90 ~ 約100 の温度で行われる。

【0352】

通常、混合物を、約0.5~約24時間以上、好適には約3~約12時間反応させる。典型的には、混合物を、少なくとも約5時間~約18時間、好適には約8時間反応させる。得られる生成物のFTIRスペクトルにおけるNCO吸収帯の 2260cm^{-1} での消失は、反応が完了したことを意味する。

【0353】

製品を周囲温度に冷却し、必要であれば低温に冷却した後、離型させる。

【0354】

好適には、製品をオープンから取り出し、室温まで冷却する。

【0355】

一実施形態では、製品を鋳型から取り出す前に、製品を約-30 ~ 約-120 の温度に冷却する。

【0356】

任意で、製品を冷凍庫で冷やして離型させる。

【0357】

離型した製品を、続いて造粒する。一実施形態では、工程(ii)で形成されたポリウレタンキセロゲルを、粉碎またはペレットの形成により(典型的には、射出成形に適した形のペレットに押出および細断することにより)造粒し、任意に射出成形前に真空下で乾燥させた。射出成形は、好適には、当業者によく知られている従来の射出成形装置(BOY 50 Mなど)を用いて行われる。

【0358】

本発明のさらなる態様は、架橋を含む熱可塑性ポリウレタンヒドロゲルを成形品の形態で調製する方法に関し、前記調整方法は、上記のように、ポリウレタンキセロゲルを成形品の形態で調製することと、前記成形品を水性媒体で水和させ、ポリウレタンヒドロゲルを形成することを含む。

【0359】

さらなる態様は、本発明の調整方法により得られるポリマーに関する。

【0360】

さらに別の態様は、本発明によるポリマーのコンタクトレンズの製造での使用に関する。

【0361】

一実施形態によれば、成形品は医療用器具であり、特に、コンタクトレンズなどの眼科用器具である。

【0362】

本発明のさらなる態様によれば、上記の方法により得られる製造品が提供される。

【0363】

成形品は、身体内または身体上で使用するための医療用器具の形態であってもよい。医療用器具の例として挙げられるのは、決して限定されるものではないが、尿路器具(尿道ステントおよび尿道カテーテルを含む)、眼用器具(コンタクトレンズおよび眼内レンズシューター器具を含む)、眼内レンズ、整形外科用器具、呼吸用器具(気管内チューブを含む)、心血管用器具、歯科器具、神経用器具、胃腸用器具、聴覚用機器、外科用装置、例えば手術用手袋、フットケア用器具、創傷治療用器具、コンドーム様アフレーシス装置、血液バッグなど;血液投与チューブ;体外膜型人工肺装置;透析および腹膜ドレナージバッグ;尿収集バッグ;泌尿器カテーテル;創傷ドレナージバッグおよびチューブ;経腸栄養装置;経鼻胃管;静脈カテーテル、点滴チャンパー、チューブおよび溶液バッグ;完全非経口栄養バッグ;血液透析チューブおよびカテーテル;フィルムラップ;グローブ;気管内チューブ;気管切開チューブ;食道チューブ;加湿器;義眼;または滅菌水バッグおよびチューブである。

10

20

30

40

50

【0364】

一実施形態によれば、医療用器具は、コンタクトレンズ、カテーテル、または眼内レンズシューター器具などの眼科用器具である。

【0365】

高い関連酸素透過性、すなわちDKを有するコンタクトレンズは、眼の健康にとって重要である、角膜低酸素症を抑制することが長い間認められてきた。PEG系ポリマーのDKを、50より高く増加させることが望ましい。しかしながら、PEG系ポリウレタン材料は、酸素が材料の水相を通して拡散する点で制限されている。DKを増加させることは、多くの場合、含水量を増加させることにより達成される。これは、今度は、非常に低い関連弾性率を有する材料をもたらす。この問題を克服するために、シリコーン化合物がポリマーに組み込まれてきたが、これらは、酸素が材料のシリコーン相を介して輸送されることが知られているように、水の含有量を増加させることなく、DKを増加させることができる。しかしながら、疎水性シリコーン単位を、親水性PEG系ポリウレタンポリマーに組み込むと、低い透明性を有する材料が生成されるか、材料をコンタクトレンズの製造に使用するのに適さないものにすることが知られている。驚くべきことに、試薬の適切な選択により、本発明のキセロゲルを、高いDKと良好な関連透明性とを備えて生成することができると見出された。

10

【0366】

驚くべきことに、本発明のポリウレタン材料は、40バーラーを超える関連DKを有し；典型的には50バーラー以上、好適には60バーラー以上を、良好な透明性を維持しながら有する。

20

【0367】

コンタクトレンズは、視覚障害を矯正するのに有効に機能するために、可視領域の光を透過させることができないなければならない。通常、本発明のポリマー組成物を用いて調製されたコンタクトレンズは、少なくとも80%、典型的には少なくとも90%、典型的には少なくとも95%または97%の光透過率を示す。一実施形態によれば、光透過率は、約90～約100%、好適には約95～約100%、より好適には約100%である。

【0368】

典型的には、本発明のポリマー組成物を用いて調製されたコンタクトレンズは、約0.1～約1.50MPa、好適には約0.25～約0.9MPaの弾性率を示す。

30

【0369】

また、水が（実質的に達成可能な限り）ないことは、ポリマー骨格中の尿素基の形成を最小限に抑え、これは状況によって、特に、材料の弾性率を低減させることが望まれる場合に望ましいとされる。

【0370】

コンタクトレンズの弾性率は、ソフトコンタクトレンズの機械的特性を制御する上で重要な役割を果たしている。加えて、眼上での性能は、弾性率に直接影響される。0.2MPa未満の弾性率は、取扱特性が悪いレンズにつながる可能性がある一方で、1.25MPaより大きい値は、角膜染色を引き起こす可能性がある。

【0371】

驚くべきことに、本発明の材料から形成された製造品目の弾性率は、比較的高いシリコーン含有量を有する本発明のポリマーにもかかわらず、通常0.25～0.85MPaである。

40

【0372】

一実施形態によれば、本発明のポリマー組成物を用いて調製されたコンタクトレンズは、10～約90重量%、典型的には約20～約80重量%、好適には約25～約75重量%、通常約30～約70重量%、より好適には約35～約70重量%の水分含有量を有する。

【0373】

レンズの平衡含水率は、材料特性の関数であり、レンズのバルク特性、機械的特性および物理的特性を決定する上で重要な役割を果たしている。水は酸素を透過させる媒体を提供し、弾性率と共に、レンズの眼上での特性/性能に影響を与える。それはまた、眼上で

50

のレンズの動きに重要な役割を果たしており、本発明のレンズは有利に、必要とされる最適なレベル、すなわち～30重量%以上を組成物中に提供する。シロキサンを含有する本発明の組成物の含水量は、シロキサン非含有組成物よりも、通常低い。

【0374】

(コンタクトレンズを調製するための製造方法)

本発明のさらなる態様は、

1. 上記の反応混合物を調製する工程と；
 2. 工程i)で形成された反応混合物をコンタクトレンズ型に分注する工程と；
 3. 反応混合物を、反応および硬化させる工程（通常、エネルギーの援助を受けて、特に、熱エネルギーまたは放射線の他の手段で）と；
 4. 鋳型からコンタクトレンズを取り出し；ポリソルベートもしくはポロキサマー化合物またはその混合物などの非イオン性界面活性剤を任意に含む水性液体において、コンタクトレンズを水和させる工程と；
- を含む、コンタクトレンズの調製方法に関する。

【0375】

調整方法は、加熱および/またはUV照射、エチレンオキシド、ガンマ線、電子線などの高エネルギー源を介して成形品を滅菌する工程を含み得る。

【0376】

反応混合物は通常周囲温度で液体ではないため、反応混合物を、通常、熔融形態で50～70 の温度で分注しなければならない。

【0377】

好ましい一実施形態では、工程(i)の反応体を雌レンズ型に分注し、次いでレンズ型の雄部分を、雌部分内に収容された液体の上に配置し、その後、典型的には機械または他の手段により閉じる。

【0378】

好ましい一実施形態では、鋳型をオープンに入れて硬化させ、反応を完了させる。好ましくは、鋳型を、約70 ～約100 、より好ましくは約85 ～約95 の温度で硬化させる。非常に好ましい一実施形態では、鋳型を、少なくとも95 の温度で硬化させる。

【0379】

好ましくは、鋳型を、約0.5～約24時間、より好ましくは約15～22時間硬化させる。あるいは、鋳型を、約3～約8時間、典型的には少なくとも約5時間硬化させてもよい。任意に、硬化を、オープン中乾燥室素気流下で行うこともできる。

【0380】

好ましくは、鋳型をオープンから取り出し、周囲温度付近まで放冷し、その後必要に応じて冷却後に離型されてもよい。

【0381】

任意に、工程(iii)の後、鋳型からコンタクトレンズを取り出す前に、鋳型を約-30～約-120 の温度に冷却してもよい。

【0382】

好適には、鋳型を冷凍庫で冷やす。より好ましくは、さらに、鋳型を約-50 ～約-90 、さらに好ましくは約-60 ～-90 約の温度に冷却する。さらにより好ましくは、鋳型を約-80 の温度に冷却する。好ましくは、鋳型を約30分間、より好ましくは約60分間冷却する。特に好ましい一実施形態では、レンズを、少なくとも20分間冷却する。

【0383】

有利には、冷却過程は、ポリマーマトリックスを縮小させ、かつ界面での相互作用を低減させるガラス転移温度より低い温度にポリマー鎖が達することを可能にし、レンズ製品の離型を向上させる。

【0384】

次いでレンズを、好ましくは、雄および雌部分を離すことにより、鋳型から離型する。好ましくは、レンズを、水和溶液中の浸漬により水和させる。典型的には、水和溶液は、

10

20

30

40

50

任意に界面活性剤を含み得る生理食塩水を含む。一実施形態によれば、水和溶液は、ポリソルベートまたはポロキサマー化合物、例えばP123などの非イオン性界面活性剤を含む。具体的には、水和溶液は、ポリソルベート20を含む。

【0385】

あるいは、弾性率改良剤が製剤に使用されてきた別の好ましい実施形態では、レンズ鑄型を物理的に離し（周囲温度で）、レンズを含む部分を、過剰の食塩水（任意に界面活性剤を含む）に、5～150分間、より好ましくは60～90分間、さらにより好ましくは30～60分間浸漬させ、レンズを離型する。

【0386】

通常、処理工程（ii）は、材料がレンズの形状に成形される反応鑄造成形を伴う。この調整方法は、通常、反応鑄造成形（RCM）と呼ばれ、この方法により製造されたレンズは、ここではRCMレンズと呼ばれる。

【0387】

本発明のポリマー組成物は、共有結合架橋されており、一旦重合すると、化学的分解なしには溶融または流動しなくなる。

【0388】

有利なことに、本発明のポリマー組成物、またはそれから形成される製造品は、オートクレーブ蒸気滅菌に耐えることができ、周囲温度に戻してもその寸法の著しい永久歪みはない。

【0389】

蒸気滅菌は、通常、高温および高圧下で行われる。典型的には、100～130 の温度が使用される。最大130kPaの圧力が一般的に使用される。

【0390】

本発明のさらなる態様によれば、上記の方法により得られる射出成形製造品、または眼の周囲で使用されるストリップが提供される。

【0391】

本発明を、単に非限定的な例として説明する。

【実施例】

【0392】

（シリコン成分を含まない実施形態の例）

【実施例1】

【0393】

【表1】

材料	Mn	質量/g	モル	Mol%	重量%
PEG 6000	5761	12	0.0021	4.5%	39.2695
DPG	134.17	1.5	0.0112	23.9%	4.9087
PEG-PPG-PEG	1100	7	0.0064	13.6%	22.9072
PEG 3350	3447	3.5	0.0010	2.2%	11.4536
BHA	180.24	0.031	0.0002	0.4%	0.1014
TMP	134.17	0.276	0.0021	4.4%	0.9032
DMDI	262.5	6.251	0.0238	51.0%	20.4563
DBTDL	0.10%	0.0306			
合計		30.558			

6バッチからの平均結果

Dk=37パーラー；CA=57°；%EWC=69；550nmにおける透過率=97%；弾性率=0.87MPa；破断伸び=565%。

ここで、CAは液滴の接触角を表し；EWCは平衡含水率であり；DMDI=デスモジュールW；DBT

DL=ジブチルスズジラウレート；他の記号は、本文で説明した通りである。

【 0 3 9 4 】

[実施例 2 (少量のTMP)]

【 0 3 9 5 】

【 表 2 】

材料	Mn	質量/g	モル	Mol%	重量%
PEG 6000	5761	12	0.0021	4.5%	39.4271
DPG	134.17	1.5	0.0112	24.2%	4.9284
PEG-PPG-PEG	1100	7	0.0064	13.8%	22.9992
PEG 3350	3350	3.5	0.0010	2.3%	11.4996
BHA	180.24	0.031	0.0002	0.4%	0.1019
TMP	134.17	0.243	0.0018	3.9%	0.7984
DMDI	262.5	6.162	0.0235	50.9%	20.2455
DBTDL	0.10%	0.0304			
合計		30.436			

10

3バッチからの結果

20

CA=57°；%EWC=70；弾性率=0.63MPa；破断伸び=916%

【 0 3 9 6 】

[実施例 3 (多量のPEG 6000)]

【 0 3 9 7 】

【 表 3 】

材料	Mn	質量/g	モル	Mol%	重量%
PEG 6000	5761	18	0.0031	6.6%	42.0221
DPG	134.17	1	0.0075	15.7%	2.3346
PEG-PPG-PEG	1100	7	0.0064	13.4%	16.3419
PEG 3350	3447	10	0.0029	6.1%	23.3456
BHA	180.24	0.062	0.0003	0.7%	0.1447
TMP	134.17	0.386	0.0029	6.1%	0.9011
DMDI	262.5	6.387	0.0243	51.3%	14.9099
DBTDL	0.10%	0.0428			
合計		42.835			

30

3バッチからの平均結果

40

CA=57°；%EWC=75；弾性率=0.56MPa；破断伸び=245%

【 0 3 9 8 】

[実施例 4 (多量のPEG 6000)]

【 0 3 9 9 】

【表 4】

材料	Mn	質量/g	モル	Mol%	重量%
PEG 6000	5761	14	0.0024	5.4%	36.3647
DPG	134.17	1	0.0075	16.5%	2.5975
PEG-PPG-PEG	1100	7	0.0064	14.1%	18.1824
PEG 3350	3447	10	0.0029	6.4%	25.9748
BHA	180.24	0.062	0.0003	0.8%	0.1610
TMP	134.17	0.347	0.0026	5.7%	0.9013
DMDI	262.5	6.090	0.0232	51.2%	15.8183
DBTDL	0.10%	0.0385			
合計		38.499			

10

3バッチからの平均結果

CA=64° ; %EWC=76 ; 弾性率=0.48MPa ; 破断伸び=365%

【0400】

[実施例 5 (NCO:OH=1.05:1.0)]

【0401】

20

【表 5】

材料	Mn	質量/g	モル	Mol%	重量%
PEG 6000	5761	12	0.0021	4.4%	38.9101
DPG	134.17	1.5	0.0112	23.4%	4.8638
PEG-PPG-PEG	1100	7	0.0064	13.3%	22.6976
PEG 3350	3350	3.5	0.0010	2.2%	11.3488
TMP	134.17	0.28	0.0021	4.4%	0.9079
DMDI	262.5	6.560	0.0250	52.3%	21.2719
BHA	0.10%	0.0308	0.0477		
DBTDL	0.10%	0.0308			
合計		30.840			

30

平均結果

Dk=34.20パーラー ; %EWC=67 ; 弾性率=0.72MPa ; 破断伸び=337%

【0402】

[実施例 6 (多量のTMP)]

【0403】

40

【表 6】

材料	Mn	質量/g	モル	Mo1%	重量%
PEG 6000	5761	20	0.0035	6.1%	49.7283
DPG	134.17	2	0.0149	26.2%	4.9728
PEG-PPG-PEG	1100	4	0.0036	6.4%	9.9457
PEG 3350	3350	6	0.0018	3.1%	14.9185
BHA	180.24	0.04	0.0002	0.4%	0.0995
TMP	134.17	0.483	0.0036	6.3%	1.2009
DMDI	262.5	7.696	0.0293	51.5%	19.1343
DBTDL	0.10%	0.0402			
合計		40.219			

10

結果

CA=43° ; %EWC=71 ; 弾性率=1.08MPa ; 破断伸び=235%

【0404】

[実施例 7 (BHAなし)]

【0405】

【表 7】

20

材料	Mn	質量/g	モル	Mo1%	重量%
PEG 6000	5761	9	0.0016	2.2%	25.3630
DPG	134.17	2.5	0.0186	26.2%	7.0453
PEG-PPG-PEG	1100	10.25	0.0093	13.1%	28.8856
PEG 3350	3350	3.5	0.0010	1.5%	9.8634
TMP	134.17	0.444	0.0033	4.7%	1.2512
DMDI	262.5	9.791	0.0373	52.4%	27.5915
DBTDL	0.10%	0.0355			
合計		35.485			

30

結果

CA=46° ; %EWC=67 ; 弾性率=0.34MPa ; 破断伸び=216%

【0406】

シリコンマクロマーを含む実施形態の例

[実施例 8 (PEG SiHy RCM) ; NCO:OH=1.02:1.0]

【0407】

40

【表 8】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.1%	17.9813	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	10.0%	26.3726	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.5900	
DPG	134.173		0.7	0.0052	8.3%	1.6783	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.4%	16.7826	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.8770	
TMP	134.17		1.05	0.0078	12.5%	2.5174	
DMDI	262.5		8.849	0.0337	53.6%	21.2148	
BHA	1.00%		0.4113	0.0628			
DBTDL	0.05%		0.0209				
合計			41.710	0.001406			28.45

10

2バッチからの平均結果

Dk=50.62バーラー；%EWC=45；550nmにおける透過率=98%；弾性率=1.05MPa；破断伸び=305%

【0408】

20

[実施例9 (PEG SiHy RCM)；NCO:OH=1.03:1.0]

【0409】

【表 9】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.0%	17.9440	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	9.9%	26.3178	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.5701	
DPG	134.173		0.7	0.0052	8.3%	1.6748	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.4%	16.7477	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.8710	
TMP	134.17		1.05	0.0078	12.4%	2.5122	
DMDI	262.5		8.935	0.0340	53.9%	21.3783	
BHA	1.00%		0.4113	0.0632			
DBTDL	0.05%		0.0209	0.1219			
合計			41.797	0.001406			28.39

30

3バッチからの平均結果

Dk=54.02バーラー；%EWC=44；弾性率=1.09MPa；破断伸び=227%

40

【0410】

[実施例10 (PEG SiHy RCM) BHAなし]

【0411】

【表 1 0】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.1%	18.2370	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	10.1%	26.7476	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.7264	
DPG	134.173		0.7	0.0052	8.4%	1.7021	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.5%	17.0212	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.9179	
TMP	134.17		1.05	0.0078	12.6%	2.5532	
DMDI	262.5		8.675	0.0330	53.1%	21.0946	
DBTDL	0.05%		0.0206				
合計			41.125				28.85

10

結果

Dk=52.70バーラー；CA=81°；%EWC=53；弾性率=0.72MPa；破断伸び=228%

【0 4 1 2】

[実施例 1 1 (PEG SiHy RCM) 多量のTMP]

【0 4 1 3】

20

【表 1 1】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	6.8%	17.9451	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	9.6%	26.3195	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.5%	9.5707	
DPG	134.173		0.7	0.0052	8.0%	1.6749	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.2%	16.7488	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.5%	2.8712	
TMP	134.17		1.22	0.0091	13.9%	2.9191	
DMDI	262.5		9.174	0.0349	53.5%	21.9507	
DBTDL	0.05%		0.0209				
合計			41.794				28.39

30

2バッチからの平均結果

Dk=70.31バーラー；CA=73°；%EWC=44；550nmにおける透過率=99%；弾性率=1.21MPa；破断伸び=247%

【0 4 1 4】

[実施例 1 2 (PEG SiHy RCM) 4%のPEGdme 1000入り；NCO:OH=1.03:1.0]

【0 4 1 5】

40

【表 1 2】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.0%	17.9440	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	9.9%	26.3178	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.5701	
DPG	134.173		0.7	0.0052	8.3%	1.6748	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.4%	16.7477	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.8710	
TMP	134.17		1.05	0.0078	12.4%	2.5122	
DMDI	262.5		8.935	0.0340	53.9%	21.3783	
BHA	1.00%		0.4113	0.0632			
PEG dme 1000	4.00%		1.6719				
DBTDL	0.05%		0.0209				
合計			41.797	0.001406			28.39

10

2バッチからの平均結果

Dk=45.70バーラー ; CA=75 ° ; %EWC=43% ; 550nmにおける透過率=98% ; 弾性率=1.23MPa ; 破断伸び=332%

20

【 0 4 1 6 】

[実施例 1 3 (PEG SiHy RCM) 6%のPEGdme 1000入り ; NCO:OH=1.03:1.0]

【 0 4 1 7 】

【表 1 3】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.0%	17.9440	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	9.9%	26.3178	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.5701	
DPG	134.173		0.7	0.0052	8.3%	1.6748	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.4%	16.7477	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.8710	
TMP	134.17		1.05	0.0078	12.4%	2.5122	
DMDI	262.5		8.935	0.0340	53.9%	21.3783	
BHA	1.00%		0.4113	0.0632			
PEG dme 1000	6.00%		2.5078				
DBTDL	0.05%		0.0209				
合計			41.797	0.001406			28.39

30

40

2バッチからの平均結果

Dk=48バーラー ; CA=85 ° ; %EWC=47 ; 550nmにおける透過率=96% ; 弾性率=1.24MPa ; 破断伸び=317%

【 0 4 1 8 】

[実施例 1 4 (PEG SiHy RCM) 少量のDPG ; NCO:OH=1.03:1.0]

【 0 4 1 9 】

【表 1 4】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.2%	18.0919	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	10.2%	26.5348	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.6490	
DPG	134.173		0.6	0.0045	7.3%	1.4474	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.6%	16.8858	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.8947	
TMP	134.17		1.04	0.0078	12.6%	2.5087	
DMDI	262.5		8.704	0.0332	53.9%	20.9955	
BHA	1.00%		0.4113	0.0615			
DBTDL	0.05%		0.0207				
合計			41.455	0.001406			28.62

10

2バッチからの平均結果

Dk=59.5パーラー ; CA=70° ; %EWC=47 ; 550nmにおける透過率=98% ; 弾性率=1.28MPa ; 破断伸び=185%

【 0 4 2 0 】

20

[実施例 1 5 (PEG SiHy RCM) 少量のDPGおよび多量のPEG 2050 ; NCO:OH=1.03:1.0)]

【 0 4 2 1 】

【表 1 5】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.0%	17.5613	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	9.9%	25.7566	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.3660	
DPG	134.173		0.6	0.0045	7.1%	1.4049	
PEG 2050	2050		8	0.0039	6.2%	18.7320	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.8098	
TMP	134.17		1.07	0.0080	12.7%	2.5054	
DMDI	262.5		8.926	0.0340	53.9%	20.9009	
BHA	1.00%		0.4113	0.0630			
DBTDL	0.05%		0.0214				
合計			42.708	0.001406			27.78

30

2バッチからの平均結果

Dk=45.5パーラー ; CA=-65° ; %EWC=46% ; 550nmにおける透過率=96% ; 弾性率=1.4MPa ; 破断伸び=294%

【 0 4 2 2 】

40

[実施例 1 6 (PEG SiHy RCM) 半分量のBHA ; NCO:OH=1.02:1.0)]

【 0 4 2 3 】

【表 1 6】

材料	Mn	% Si	質量/g	モル	Mol%	重量%	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	7.5	0.0044	7.1%	18.1604	
Silsurf 1508	1756.14	54	11	0.0063	10.0%	26.6352	
Silsurf 2510	2462.15	60	4	0.0016	2.6%	9.6855	
DPG	134.173		0.7	0.0052	8.3%	1.6950	
PEG 2050	2050		7	0.0034	5.4%	16.9497	
PEG 3350	3350		1.2	0.0004	0.6%	2.9057	
TMP	134.17		1.05	0.0078	12.5%	2.5425	
DMDI	262.5		8.849	0.0337	53.6%	21.4261	
BHA	0.50%		0.2065	0.0628			
DBTDL	0.05%		0.0206				
合計			41.299	0.001406			28.73

10

3バッチからの平均結果

Dk=52パーラー ; CA=77 ° ; %EWC=46% ; 弾性率=1.55MPa ; 破断伸び=325%

[実施例 1 7]

【 0 4 2 4 】

20

【表 1 7】

材料	Mn	質量	モル	Mol%	重量%
PEG 6000	5761	20	0.0035	6.7%	52.5343
PEG 600	600	10.1163	0.0169	32.5%	26.5726
PEG Me	550	0.38	0.0007	1.3%	0.9982
BHA	180.24	0.19	0.0011	2.0%	0.4991
TMP	134.17	0.462	0.0034	6.6%	1.2135
DMDI	262.5	6.922	0.0264	50.8%	18.1823
DBTDL	0.10%	0.0381			
合計		38.070			

30

6バッチからの平均結果

%EWC=72%、弾性率=0.67MPa、破断伸び=137%

[実施例 1 8]

【 0 4 2 5 】

【表 1 8】

材料	Mn	質量	モル	Mol%	重量%
PEG 6000	5761	20	0.0035	7.0%	53.5845
PEG 600	600	10.1163	0.0169	34.0%	27.1038
BHA	180.24	0.19	0.0011	2.1%	0.5091
TMP	134.17	0.392	0.0029	5.9%	1.0503
DMDI	262.5	6.626	0.0252	50.9%	17.7524
DBTDL	0.10%	0.0373			
合計		37.324			

40

50

6バッチからの平均結果

%EWC=70%、弾性率=0.92MPa、破断伸び=137%

【0426】

(比較例19)

図1に示す表Xに詳述されている反応混合物を形成した。メトラートレド(AG 285)化学天秤を使用して、以下を(各実験について)、クイックフィット250mlのフラスコに秤量した。

【0427】

Silsurf (Silsurf 2510が一例)は、上記式Aであり、式中、各R基はメチル基を表し、xは25であり、pは10である。

【0428】

フラスコを、95の油浴温度のロータリーエバポレーターに取り付け、フラスコの内容物を2時間乾燥/脱水させた。混合物の水分含有量をカルフィッシャーにより確認し、水分含有量が<0.05%であったならば、これらの材料は実質的に無水であると見なし、さらに脱水することなく使用し、そうでなければ、これらを、水分含有量が<0.05%になるまで真空下でさらに脱水した。反応体を、別個の予熱したポリプロピレン浴槽に移した。

【0429】

反応体を、ヘリカルリボンスターラーを取り付けたオーバーヘッドHiedolph混合機を用いて、完全に混合した。混合物の一部をレンズ鑄型に分注し、鑄型を閉じた。材料の一部を、5mlポリプロピレンシリンジに移した。ポリプロピレンカップ内の残りの材料を、スクリュキャップ蓋で覆い、レンズ型とポリプロピレンカップの両方を95のオープンに入れ、5時間反応させた。得られた生成物は、鑄造成形レンズを形成する。レンズ、シリンジを、-80の冷凍庫で30分間かけて冷却することにより型から取り出した。レンズを、生理食塩水を含有するガラスバイアル内に直接入れた。これらのレンズを24時間放置し、完全に水和物させた。

【0430】

高含有量のシリコーンを含む組成物は、ある程度の不透明性のリスクが高い傾向があった。

【0431】

(実施例20)

上記の比較実施例19の方法を、図2に示す表Yに記載の反応混合物について繰り返した。

【0432】

全てのレンズが、水和後に透明に見え、30重量%超のシリコーンを含有していた。

【0433】

(シリコーン成分ありとなしの両方のポリマー組成物を製造するための製造方法)

上記の表で提供されるいくつかの実施形態の組成詳細で、これらは網羅的ではなく、ほんの少しの詳細が、単に本発明を例示するために提供されている。

【0434】

反応体を、各実施形態について各表において記載されている通り、正確に丸底フラスコに秤量し、脱水された混合物の水分含有量が0.05重量%未満になるまで、減圧下で、95で少なくとも3~4時間、ロータリーエバポレーターを用いて脱水した。水分含有量を、カルフィッシャー滴定により測定する。

【0435】

この混合物の既知量を、清潔な予熱したポリプロピレン槽中に秤量し、系に湿気が入るのを防ぐために浴槽に蓋を置いた。槽内の混合物の内容物をオーバーヘッドスターラーで攪拌している間に、必要に応じてイソシアネート(通常はデスモジュールW)をシリンジにより添加する。この混合物全体の少量を、ロータリーエバポレーターを用いて脱気し、コンタクトレンズ型に分注し、次いでそれを閉じ、95のオープンで8~16時間、反応が

10

20

30

40

50

完了するまで硬化させる。これは、NCOピークの $\sim 2260\text{cm}^{-1}$ での消失により示される。浴槽に蓋をし、硬化のためにまた同じオープンに入れた。混合、分注および硬化をドラフト内で行い、操作者は、イソシアネートを扱うのに適している適切な保護衣、手袋、および呼吸用保護具を着用する。必要であれば、選択した成分の脱水を別々に行ってもよい。

【0436】

(コンタクトレンズ特性の試験)

レンズ特性、すなわち平衡含水率、DK、弾性率、UV透過、破断伸び、および接触角を、業界で使用される標準的な方法により測定した。

【0437】

文脈上別段の解釈が必要でない限り、本明細書の説明および特許請求の範囲を通して、単数形は複数形を包含する。特に、不定冠詞が使用される場合、本明細書は、文脈上別段の解釈が必要でない限り、複数ならびに単一性を検討するものと理解されるべきである。

10

【0438】

本発明の特定の態様、実施形態または実施例と併せて説明した特徴、整数、特性、化合物、化学的部分または基は、矛盾しない限り、本明細書に記載の任意の他の態様、実施形態または実施例に適用可能であることが理解されるべきである。

【0439】

本特許明細書の明細書および特許請求の範囲を通じて、単語「含む (comprise)」および「含有する (contain)」ならびに単語の変形、例えば「含んでいる (comprising)」および「含む (comprises)」は、「含むが限定されるものではない」を意味し、他の部分、添加物、成分、整数または工程を除外することを意図していない(しない)。本明細書で言及する全ての文献は、参照により組み込まれる。単語コポリマーおよびブロックコポリマーは、いずれかを記述するために使用される。

20

【0440】

記載の本発明の態様の種々の変形は、本発明の範囲および要旨から逸脱することなく、当業者には明らかであろう。本発明を、特定の好ましい実施形態に関連して説明してきたが、請求される本発明は、そのような特定の実施形態に不当に限定されるべきではないことを理解すべきである。実際、関連分野の当業者に明らかである、本発明を実施するための記載の様式の種々の改変は、以下の特許請求の範囲内にあることが意図される。

表X

材料	Min	% Si	質量	質量(%)	質量(%)	質量(%)	モル	重量%	% Si
SiSurf 2310	2409.79	60	22	28.6	94.6	94.614	0.0091	76.5560	
TEG	150.17	0	0	0	0	0	0.0090	0.0000	
PEG 6000	6000		2.5	3.25	10.75	10.7569	0.0094	8.6955	
TMP	134.17		0.44	0.572	1.892	1.896	0.0033	1.5311	
DMON	262.5		3.797		16.328		0.0345	13.2133	
DMON	0.05%		0.0344	0.039	0.0618	0.0640	0.0345	0.0500	
合計			24.377				0.0279		45.93
100% NCO									
コード	マスター・バッチ重量	実重量	TEG	実重量	モジュール	実重量	成形	シリンジ	% Si
881Hy 215	24.9414	24.945	0	0	3.797	3.799	18	2	45.93
881Hy 216	24.9414	24.943	3	3.038	9.941	9.095	18	2	35.69
881Hy 217	24.9414	24.949	6	6	14.385	14.274	18	2	25.19
881Hy 218	24.9414	24.948	10	10.036	21.277	21.267	18	2	23.48

表Y

材料	Min	% Si	質量	質量(%)	質量(%)	質量(%)	モル	重量%	% Si
SiSurf 2310	2409.79	60	20		90	90.001	0.0083	50.9713	
DPG	134.17	0	2.5		11.25	11.305	0.0086	6.3739	
TEG	150.17		1.25		11.25	11.2807	0.0086	6.3739	
PEG 6000	5767		1.25		5.625	5.6251	0.0082	3.1870	
TMP	134.17		0.375		1.8875		0.0028	0.9501	
DMON	262.5		12.597		56.69		0.0680	27.1176	
DMON	0.05%		0.0398		0.09		0.1186	0.0500	
合計			39.222			1.0789	0.0546		36.59
100% NCO									
コード	マスター・バッチ重量	実重量	TMP	実重量	モジュール	実重量	成形	シリンジ	% Si
881Hy 246	26.269	26.284	0.395	0.39	12.627	12.67	36	2	30.56
881Hy 247	26.269	26.276	0.385	0.386	12.374	12.395	36	2	30.56
881Hy 248	26.269	26.285	0.375	0.372	12.597	12.622	36	2	30.59
881Hy 249	26.269	26.268	0.375	0.373	12.345	12.353	36	2	30.59

フロントページの続き

- (72)発明者 アブドゥル ラシッド
イギリス国 ラナークシャー エムエル4 3エヌエックス ベルズヒル ベルズヒル インダストリアル エステート クラーク ウェイ 3 オキュテック リミテッド内
- (72)発明者 ゴルドン ハニーマン
イギリス国 ラナークシャー エムエル4 3エヌエックス ベルズヒル ベルズヒル インダストリアル エステート クラーク ウェイ 3 オキュテック リミテッド内
- (72)発明者 ジョン フレーザ
イギリス国 ラナークシャー エムエル4 3エヌエックス ベルズヒル ベルズヒル インダストリアル エステート クラーク ウェイ 3 オキュテック リミテッド内

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 国際公開第2012/143695(WO, A1)
国際公開第2011/051690(WO, A1)
米国特許出願公開第2012/302656(US, A1)
米国特許出願公開第2013/274370(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00 - 18/87
G02C 7/00 - 7/16
C08G 101/00