

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4098367号
(P4098367)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F 1
G02C 7/04	(2006.01) G02C 7/04
C08F 290/06	(2006.01) C08F 290/06
C08F 299/06	(2006.01) C08F 299/06
C08G 18/67	(2006.01) C08G 18/67
G02B 1/04	(2006.01) G02B 1/04

請求項の数 15 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平10-532550
(86) (22) 出願日	平成10年2月2日(1998.2.2)
(65) 公表番号	特表2001-509915 (P2001-509915A)
(43) 公表日	平成13年7月24日(2001.7.24)
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/000547
(87) 国際公開番号	W01998/033834
(87) 国際公開日	平成10年8月6日(1998.8.6)
審査請求日	平成16年12月28日(2004.12.28)
(31) 優先権主張番号	97810056.8
(32) 優先日	平成9年2月4日(1997.2.4)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁(EP)

(73) 特許権者	ノバルティス アクチエングゼルシャフト スイス国 4058 バーゼル シュバル ツバルトアレー 215
(74) 代理人	弁理士 津国 肇
(74) 代理人	弁理士 中嶋 重光
(72) 発明者	シェタインマン, ベッティーナ スイス国 ツェーハー—1724 ブラロ マンール ムウルト アンペ デ ソール 26

審査官 菅野 芳男

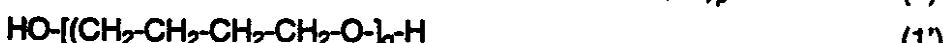
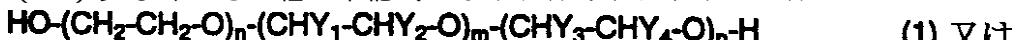
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】眼用成形品

(57) 【特許請求の範囲】

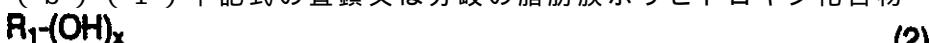
【請求項 1】

(a) 少なくとも一種の下記式のポリアルキレングリコール



(式中、Y₁及びY₂基の一方がメチル、他方が水素を表し、Y₃及びY₄基の一方がエチル、他方が水素であり、qは1~50の数であり、かつn、m及びpはそれぞれ他と独立に0~100の数であって、その合計(n+m+p)は5~100である)と、

(b) (i) 下記式の直鎖又は分岐の脂肪族ポリヒドロキシ化合物



(式中、R₁は多官能性直鎖又は分岐の脂肪族アルコール基であり、xは3以上の数である)、

(ii) 式(2)の化合物とグリコールとの重合生成物であるポリエーテルポリオール、

(iii) 式(2)の化合物と、ジカルボン酸又はこれの誘導体と、ジオールとの重合生成物であるポリエステルポリオール、及び

(iv) 3個以上のヒドロキシ基により置換されたC₅~C₈シクロアルカン、及び無置換の单糖類及び二糖類からなる群より選ばれる脂環式ポリオール、

からなる群より選ばれる少なくとも一種のポリヒドロキシ化合物と、

10

20

(c) 少なくとも一種の下記式のジ-又はポリイソシアネート

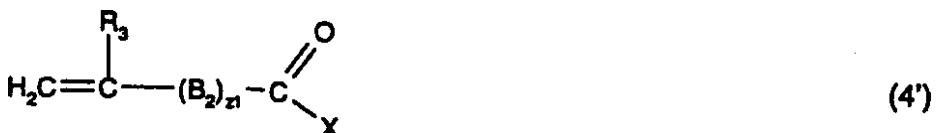


(式中、 R_2 は脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、芳香族又はアリール脂肪族ジ又はポリイソシアネート基であり、 y は2~6の数である)と、

(d) 少なくとも一種の下記式のエチレン性不飽和モノイソシアネート、



又は下記式のエチレン性不飽和酸ハロゲン化物



(式中、 R_3 は水素又はメチルであり、 z 及び z_1 はそれぞれ独立に0又は1であり、 B は C_1 ~ C_6 アルキレン、無置換の又は C_1 ~ C_4 アルキルもしくは C_1 ~ C_4 アルコキシにより置換されているフェニレン又は C_7 ~ C_{12} アラルキレン、あるいは下記式の基



(式中、 B_1 は場合により1つ又はそれ以上の酸素原子により分断されている直鎖の又は分岐の C_2 ~ C_{12} アルキレンを示す)を表わし、 B_2 は C_1 ~ C_6 アルキレンであり、 X はハロゲンを表す)と、及び

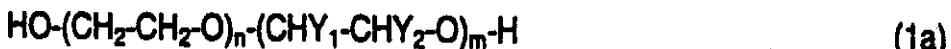
場合により1つ又はそれ以上の更なる共重合可能なモノマーと
の共重合生成物であるプレポリマーを、追加のビニル性コモノマーの存在下又は非存在下に、架橋することにより得られる眼用成型品。

【請求項2】

コンタクトレンズである、請求項1に記載の眼用成型品。

【請求項3】

(a) 一種又はそれ以上の下記式のポリアルキレングリコール



(式中、基 Y_1 及び Y_2 の一方がメチル、他方の基が水素を表し、 n 及び m はそれぞれ他と独立して0~25の数であって、その合計($n+m$)が9~25である)と、

(b) グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジ又はトリペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトール、及びマンニトール、並びにこれらの混合物からなる群より選ばれる一種又はそれ以上のポリヒドロキシ化合物と、

(c) 下記式のジイソシアネート



(式中、 R_2 は直鎖又は分岐の C_6 ~ C_{10} アルキレン、シクロヘキシル部分が1~3個のメチル基で置換されているかもしくは無置換のシクロヘキシレン-メチレン又はシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、あるいはフェニル部分がメチル基で置換されているかもしくは無置換のフェニレン又はフェニレン-メチレン-フェニレンを表す)と、

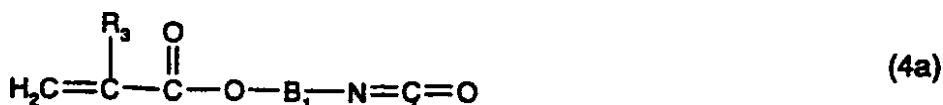
(d) 下記式のエチレン性不飽和モノイソシアネート

10

20

30

40



(式中、R₃は水素又はメチルを表し、B₁は直鎖のC₂～C₄アルキレンを表す)との共重合生成物であるプレポリマーを、追加のビニル性コモノマーの存在下又は非存在下に、架橋することにより得られる、請求項1に記載の眼用成型品。

【請求項4】

実質的に純粹な形のプレポリマーを、追加のビニル性コモノマーの非存在下に水性溶液中で光開始剤を用いて光架橋させる、請求項1～3のいずれか1項に記載の眼用成型品。

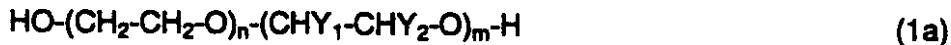
【請求項5】

請求項1において定義された成分(a)、(b)、(c)及び(d)の共重合生成物であるプレポリマー。

10

【請求項6】

(a)一種又はそれ以上の下記式のポリアルキレングリコール



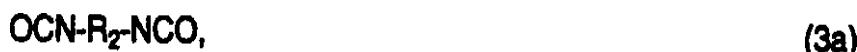
(式中、基Y₁及びY₂の一方がメチル、他方の基が水素を表し、n及びmはそれぞれ他と独立して0～50の数であって、その合計(n+m)は8～50である)と、

(b)(i)一種又はそれ以上の下記式のポリヒドロキシ化合物



20

(式中、R₁は多官能性脂肪族又は脂環式アルコール基であり、xは3～8の数である)と、



(c)一種又はそれ以上の下記式のジイソシアネート

(式中、R₂は直鎖又は分岐のC₃～C₁₈アルキレン、あるいは無置換、C₁～C₄アルキル置換もしくはC₁～C₄アルコキシ置換のC₆～C₁₀アリーレン、C₇～C₁₈アラルキレン、C₆～C₁₀アリーレン-C₁～C₂アルキレン-C₆～C₁₀アリーレン、C₃～C₈シクロアルキレン、C₃～C₈シクロアルキレン-C₁～C₆アルキレン、C₃～C₈シクロアルキレン-C₁～C₂アルキレン-C₃～C₈シクロアルキレン、又はC₁～C₆アルキレン-C₃～C₈シクロアルキレン-C₁～C₆アルキレンを表す)と、

(d)少なくとも一種の下記式のエチレン性不飽和化合物



(式中、R₃は水素又はメチルであり、B₁は直鎖又は分岐のC₂～C₈アルキレンであり、B₂はC₁～C₄アルキレンであり、z1は0又は1を表し、Xはハロゲンを示す)

40

との共重合生成物である、請求項5に記載のプレポリマー。

【請求項7】

(a)一種又はそれ以上の下記式のポリアルキレングリコール



(式中、基Y₁及びY₂の一方がメチル、他方の基が水素を表し、n及びmはそれぞれ他と独立して0～25の数であって、その合計(n+m)は9～25である)と、

(b)グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1,2,4-ブタントリオ-

50

ル、1, 2, 6-ヘキサントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジ又はトリペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトール、及びマンニトール、又はこれらの混合物からなる群より選ばれる一種又はそれ以上のポリヒドロキシ化合物と、

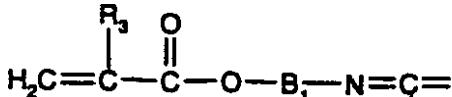
(c) 下記式のジイソシアネート



(3a)

(式中、 R_2 は直鎖又は分岐の $C_6 \sim C_{10}$ アルキレン、シクロヘキシル部分が1~3個のメチル基で置換されているかもしくは無置換のシクロヘキシレン-メチレン又はシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、あるいはフェニル部分がメチル基で置換されているかもしくは無置換のフェニレン又はフェニレン-メチレン-フェニレンを表す)と、

(d) 下記式のエチレン性不飽和モノイソシアネート



(4a)

(式中、 R_3 は水素又はメチルを表し、 B_1 は直鎖又は分岐の $C_2 \sim C_4$ アルキレンを表す)との共重合生成物である、請求項5に記載のプレポリマー。

【請求項8】

請求項1において定義された成分(a)、(b)、(c)及び(d)を、不活性溶媒中-5~150の温度で、任意の順序で共に反応させる、請求項5に記載のプレポリマーの製造方法。

【請求項9】

成分(a)と(b)との混合物を、成分(c)と(d)との混合物と反応させるか又は、最初に成分(c)と反応させて次に成分(d)と反応させる、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

1OH当量の成分(a)と0.05~1OH当量の成分(b)との混合物を、触媒の存在下0~100の温度で不活性溶媒中、0.5~1.95NCO当量の成分(c)と0.1~2NCO当量又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)との混合物と反応させるか、あるいは最初に0.5~1.95NCO当量の成分(c)と反応させ、次に0.1~2NCO当量又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)と反応させる、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

1OH当量の成分(a)と0.1~0.8OH当量の成分(b)との混合物を、有機カルボン酸の金属塩及び3級アミンからなる群より選ばれた触媒の存在下、0~80の温度で不活性溶媒中、最初に0.6~1.5NCO当量の成分(c)と反応させ、次に0.1~1.5NCO当量又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)と反応させる、請求項8に記載の方法。

【請求項12】

a) 請求項5~11のいずれか1項に従って得られ、かつ室温にて液体であるか又は容易に溶融し、実質的に溶媒を含まないプレポリマーを、追加のビニル性コモノマーの存在下又は非存在下に、成形用の型に導入し、光開始剤を加える工程、

b) 光架橋を開始する工程、

c) 成形用の型を開いて、成形用の型から成型物を取り出す工程を含む成形品の製造方法。

【請求項13】

a) 請求項5~11のいずれか1項記載の水溶性プレポリマーを、実質的な水性溶液中で、追加のビニル性コモノマーの存在下又は非存在下に調製し、光開始剤を加える工程、

b) 成形用の型に得られた溶液を導入する工程、

c) 光架橋を開始する工程、

d) 成形用の型を開いて、成形用の型から成型物を取り出す工程を含む、成形品の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

当該成型品がコンタクトレンズである、請求項 12 又は 13 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 12 又は 13 に記載の方法により得られる成型品、特にコンタクトレンズ。

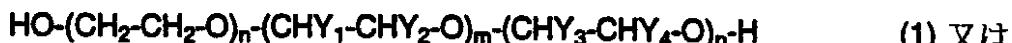
【発明の詳細な説明】

本発明は、特殊な分岐ポリウレタン(メタ)アクリレート、その製造方法、及び特にコンタクトレンズなどこれらを含有する眼用成型品に関する。

エチレン性不飽和ポリイソシアネート成分とエチレン性不飽和ポリオールとの反応生成物である、無機充填剤を含有する重合可能なウレタン樹脂、及びこれらを熱架橋して成型品とすることは、例えば日本公開特許第 3-210317 号などにより既に公知である。更には、不飽和イソシアネートとアミノ基含有ウレタンとの付加生成物である重合可能な樹脂も、例えば日本公開特許第 7-292046 号などにより公知である。歐州公開特許第 0537877 号には、例えばエチレン性不飽和イソシアネートとポリアルキレングリコールとジイソシアネートとから得ることができ、かつその配列に遊離のイソシアネート基をまだ有する化合物を、ヒドロキシ基が少なくとも部分的にアルキレンオキシドでアルコキシ化された糖誘導体と反応させて得られるマクロマー、及び架橋によってこれらのマクロマーから得られる眼用レンズも開示されている。

本発明者らは驚くべきことに、コンタクトレンズなどの眼用成型品を形成するために、例えば水性溶液直接又は溶媒を含まずに、特に簡便な方法で架橋することができる新規な分岐ポリウレタン(メタ)アクリレートを見出した。

本発明は、(a) 少なくとも一種の下記式のポリアルキレングリコールと、



(式中、Y₁及びY₂基の一方がメチル、他方が水素を表し、Y₃及びY₄基の一方がエチル、他方が水素であり、qは1~50であり、かつn、m及びpはそれぞれ他と独立に0~100であって、その合計(n+m+p)は5~100である)、

(b) (i) 下記式の直鎖又は分岐の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、



(式中、R₁は多官能性直鎖又は分岐の脂肪族アルコール基であり、xは3以上である)

、

(ii) 式(2)の化合物とグリコールとの重合生成物であるポリエーテルポリオール、

(iii) 式(2)の化合物と、ジカルボン酸又はこれらの誘導体と、ジオールとの重合生成物であるポリエステルポリオール、及び

(iv) 3個以上のヒドロキシ基により置換されたC₅~C₈シクロアルカン、及び無置換の单糖類もしくは二糖類からなる群より選ばれる脂環式ポリオール、

からなる群より選ばれる少なくとも一種のポリヒドロキシ化合物と、

(c) 少なくとも一種の下記式のジ-又はポリイソシアネートと、



(式中、R₂は脂肪族、脂環式、脂肪式-脂環式、芳香族又はアリール脂肪族(araliphatic)ジ又はポリイソシアネート基であり、yは2~6である)、

(d) 少なくとも一種の下記式のエチレン性不飽和モノイソシアネート、



又は下記式のエチレン性不飽和酸ハロゲン化物と、



(式中、 R_3 は水素又はメチルであり、 z 及び z_1 はそれぞれ独立に0又は1であり、 B は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン、又は無置換のもしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルもしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシにより置換されているフェニレンもしくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アラルキレン、あるいはは下記式の基を表し、



(式中、 B_1 は1つ又はそれ以上の酸素原子により場合により分断されている直鎖の又は分岐の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレンを示し、 B_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレンであり X はハロゲンを表す))、及び

場合により1つ又はそれ以上の更なる共重合可能なモノマーと
の共重合生成物であるプレポリマーを、追加のビニル性コモノマーの存在下又は非存在下に、架橋することにより得られる眼用成型品に関する。

式(1)において、 n 、 m 及び p はそれぞれ他と独立して、好ましくはそれが0~50であってその合計($n+m+p$)が8~50を示す。最も好ましくは、 n 、 m 及び p は、それぞれ他と独立してそれが0~25であってその合計($n+m+p$)が9~25を示す。式(1')において、 q は好ましくは1~20を表す。

(a)におけるポリアルキレングリコールは、例えは、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリブロピレングリコールブロックポリマー、ポリエチレングリコール/ポリブロピレングリコール/ポリブチレングリコールブロックポリマー、又はポリテトラヒドロフランである。

(a)におけるポリアルキレングリコールの好ましい実施態様は

(i) p が0であり、 n 及び m がそれぞれ他と独立して0~100、好ましくは0~50、最も好ましくは0~25であり、その合計($n+m$)が5~100、好ましくは8~50、最も好ましくは9~25である式(1)の化合物、

(ii) p 及び m がそれぞれ0であり、 n が5~100、好ましくは8~50、最も好ましくは9~25である式(1)の化合物、

により示されるものである。

式(2)における R_1 は、例えは、2~18、好ましくは3~12、最も好ましくは3~8の炭素原子を有する脂肪族ポリオール基である。変数 \times は好ましくは3~12、より好ましくは3~8、最も好ましくは3~6、及び特に好ましくは3を表す。

式(2)の適切なポリヒドロキシ化合物の例は、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、エリスリトール、ペントエリスリトール、ジ又はトリペントエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトール、又はマンニトール、及びこれらの混合物である。式(2)の好ましい化合物は、グリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1,2,4-ブタントリオール、エリスリトール、ペントエリスリトール、アラビトール又はソルビトールである。式(2)の特に好ましい化合物は、グリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン及びペントエリスリトールである。

(b)におけるポリヒドロキシ化合物として更に適切な例は、上述した式(2)のポリヒドロキシ化合物とジカルボン酸又は例えはジカルボン酸の無水物、エステル又はハロゲン化物などのジカルボン酸誘導体とジオールとの反応生成物であり、これによりオリゴマー性ポリエステルポリオールが得られ、あるいは上述したポリヒドロキシ化合物とグリコールとの反応生成物であり、これによりオリゴマー性ポリエーテルポリオールが得られる。

当該の(b)におけるポリヒドロキシ化合物がポリエステルポリオールの場合、3~12

の炭素原子を有する脂肪族又は脂環式ジカルボン酸、5～15の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸、又は例えは対応するジカルボン酸の無水物、エステル、もしくはハロゲン化物などの適当なこれらの誘導体、及び鎖拡張剤としてのジオールと、上述の定義及び好ましい範囲が適用される式(2)の化合物とのオリゴマー性反応生成物が好ましい。適切なジカルボン酸の例は、マロン酸、コハク酸、2,2-ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、又はフマル酸、及び対応するジカルボン酸のエステル、ハロゲン化物又は無水物である。

適切なジオールは、例えは、Y₁及びY₂が上述の定義を有し、pが0であり、m及びnがそれぞれ他と独立して0～10であって、その合計(n+m)が3～10である上述の式(1)の化合物である、直鎖又は分岐のC₂～C₂₀アルキルジオールと、及び7～20の炭素原子を有する芳香族-脂肪族ジオールなどである。

当該の(b)におけるポリヒドロキシ化合物がポリエーテルポリオールである場合、上述の定義及び好ましい範囲が適用される式(2)の化合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール又はこれらの混合物とからなる短鎖の重合体が好ましい。

上述したポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールは、例えは登録商標Desmophen 650、670、550U、250Uなどの登録商標Desmophenタイプとして市販されている。

当該の(b)におけるポリヒドロキシ化合物が脂環式ポリオールである場合、例えは3～5、好ましくは3又は4のヒドロキシ基により置換され、かつそれ以外の置換基やヘテロ原子を有しないシクロヘキサン又は好ましくはシクロヘキサンであり得る。(b)における更に適切な脂環式ポリオールは、例えはブドウ糖、果糖、マンノース、ガラクトース、麦芽糖、乳糖又はショ糖などの無置換の单糖類又は二糖類を表す。

式(3)において、R₂は、例えは、3～24の炭素原子を有する直鎖又は分岐の脂肪族ポリイソシアネート基、3～24の炭素原子を有する脂環式又は脂肪族-脂環式ポリイソシアネート基、あるいは6～24の炭素原子を有する芳香族又はアリール脂肪族(araliphatic)ポリイソシアネート基を表す。変数yは好ましくは2～4、最も好ましくは2を表す。

当該の(c)におけるポリイソシアネートは、好ましくは下記式のジイソシアネートである。

OCN-R₂-NCO,

(3a)

30

(式中、R₂は、直鎖又は分岐のC₃～C₁₈アルキレン、あるいは無置換、C₁～C₄アルキル置換もしくはC₁～C₄アルコキシ置換のC₆～C₁₀アリーレン(arylene)、C₇～C₁₈アラルキレン、C₆～C₁₀アリーレン-C₁～C₂アルキレン-C₆～C₁₀アリーレン、C₃～C₈シクロアルキレン、C₃～C₈シクロアルキレン-C₁～C₆アルキレン、C₃～C₈シクロアルキレン-C₁～C₂アルキレン-C₃～C₈シクロアルキレン、又はC₁～C₆アルキレン-C₃～C₈シクロアルキレン-C₁～C₆アルキレンを表す。)

アルキレンとしてのR₂は、好ましくは直鎖又は分岐のC₃～C₁₈アルキレン基、より好ましくは直鎖又は分岐のC₄～C₁₂アルキレン基、及び最も好ましくは直鎖又は分岐のC₆～C₁₀アルキレン基を表す。好ましいアルキレン基は、1,4-ブチレン、2,2-ジメチル-1,4-ブチレン、1,5-ペンチレン、2,2-ジメチル-1,5-ペンチレン、1,6-ヘキシレン、2,2,3-又は2,2,4-トリメチル-1,5-ペンチレン、2,2-ジメチル-1,6-ヘキシレン、2,2-ジメチル-1,7-ヘプチレン、2,2,3-、2,2,4-又は2,2,5-トリメチル-1,6-ヘキシレン、2,2-ジメチル-1,7-ヘプチレン、1,8-オクチレン、2,2-ジメチル-1,8-オクチレン、又は2,2,3-、2,2,4-、2,2,5-、2,2,6-トリメチル-1,7-ヘプチレン、1,8-オクチレン、2,2-ジメチル-1,8-オクチレン、又は2,2,7-トリメチル-1,8-オクチレンである。

R₂がアリーレンの場合、好ましくはナフチレン、及び最も好ましくはフェニレンである。アリーレンが置換されている場合、置換基は好ましくはイソシアネート基のオルト位に

40

50

位置する。置換アリーレンの例は、1 - メチル - 2 , 4 - フェニレン、1 , 5 - ジメチル - 2 , 4 - ジフェニレン、1 - メトキシ - 2 , 4 - フェニレン、又は1 - メチル - 2 , 7 - ナフチレンである。

アラルキレンとしてのR₂は、好ましくはナフチルアルキレン、及び最も好ましくはフェニルアルキレンである。アラルキレン中のアルキレン基は、好ましくは1 ~ 12、最も好ましくは1 ~ 6、及び特に好ましくは1 ~ 4の炭素原子を含有する。アラルキレン中のアルキレン基は、特にはメチレン又はエチレンである。いくつかの例としては、1 , 3 - 又は1 , 4 - ベンジレン、ナフト - 2 - イル - 7 - メチレン、6 - メチル - 1 , 3 - 又は1 , 4 - ベンジレン、6 - メトキシ - 1 , 3 - 又は - 1 , 4 - ベンジレンである。

R₂がシクロアルキレンの場合、好ましくはC₅ ~ C₆シクロアルキレン、最も好ましくはシクロヘキシレンであり、特にこれらの無置換又はメチル置換体である。いくつかの例としては、1 , 3 - シクロブチレン、1 , 3 - シクロペンチレン、1 , 3 - 又は1 , 4 - シクロヘキシレン、1 , 3 - 又は1 , 4 - シクロヘプチレン、1 , 3 - 、1 , 4 - 又は1 , 5 - シクロオクチレン、4 - メチル - 1 , 3 - シクロペンチレン、4 - メチル - 1 , 3 - シクロヘキシレン、4 , 4 - ジメチル - 1 , 3 - シクロヘキシレン、3 - メチル - 又は3 , 3 - ジメチル - 1 , 4 - シクロヘキシレン、3 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - シクロヘキシレン、2 , 4 - ジメチル - 1 , 4 - シクロヘキシレンである。

R₂がシクロアルキレン - アルキレンの場合、好ましくはシクロペンチレン - C₁ ~ C₄アルキレン、及び特にシクロヘキシレン - C₁ ~ C₄アルキレンであり、特にこれらの無置換体又は特にメチルなどのC₁ ~ C₄アルキル1つ又は複数による置換体である。シクロアルキレン - アルキレン基は、好ましくはシクロヘキシレン - エチレン、最も好ましくはシクロヘキシレン - メチレンであり、特にシクロヘキシレン基が無置換であるか、又は1 ~ 3のメチル基で置換されたものである。いくつかの例としては、シクロペント - 1 - イル - 3 - メチレン、3 - メチル - シクロペント - 1 - イル - 3 - メチレン、3 , 4 - ジメチル - シクロペント - 1 - イル - 3 - メチレン、3 , 4 , 4 - トリメチル - シクロペント - 1 - イル - 3 - メチレン、シクロヘキシ - 1 - イル - 3 - 又は - 4 - メチレン、3 - 、4 - 又は5 - メチル - シクロヘキシ - 1 - イル - 3 - 又は - 4 - メチレン、3 , 4 - 又は3 , 5 - ジメチル - シクロヘキシ - 1 - イル - 3 - 又は - 4 - メチレン、3 , 4 , 5 - 、3 , 4 , 4 - 又は3 , 5 , 5 - トリメチル - シクロヘキシ - 1 - イル - 3 - 又は - 4 - メチレンである。

R₂がアルキレン - シクロアルキレン - アルキレンの場合、好ましくはC₁ ~ C₄アルキレン - シクロペンチレン - C₁ ~ C₄アルキレン、及び特にC₁ ~ C₄アルキレン - シクロヘキシレン - C₁ ~ C₄アルキレンであり、特に無置換であるか又は特にメチルなどのC₁ ~ C₄アルキル1つ又は複数個により置換されたものである。アルキレン - シクロアルキレン - アルキレン基は、好ましくはエチレン - シクロヘキシレン - エチレン、最も好ましくはメチレン - シクロヘキシレン - メチレンであり、特にシクロヘキシレン基が無置換であるか、又は1 ~ 3のメチル基で置換されたものである。いくつかの例としては、シクロペンタン - 1 , 3 - ジメチレン、3 - メチル - シクロペンタン - 1 , 3 - ジメチレン、3 , 4 - ジメチル - シクロペンタン - 1 , 3 - ジメチレン、3 , 4 , 4 - トリメチル - シクロペンタン - 1 , 3 - ジメチレン、シクロヘキサン - 1 , 3 - 又は - 1 , 4 - ジメチレン、3 - 、4 - 又は5 - メチル - シクロヘキサン - 1 , 3 - 又は - 1 , 4 - ジメチレン、3 , 4 - 又は3 , 5 - ジメチル - シクロヘキサン - 1 , 3 - 又は - 1 , 4 - ジメチレン、又は3 , 4 , 5 - 、3 , 4 , 4 - 又は3 , 5 , 5 - トリメチル - シクロヘキサン - 1 , 3 - 又は - 1 , 4 - ジメチレンである。

R₂がC₃ ~ C₈シクロアルキレン - C₁ ~ C₂アルキレン - C₃ ~ C₈シクロアルキレン又はC₆ ~ C₁₀アリーレン - C₁ ~ C₂アルキレン - C₆ ~ C₁₀アリーレンである場合、好ましくはC₅ ~ C₆シクロアルキレン - メチレン - C₅ ~ C₆シクロアルキレン又はフェニレン - メチレン - フェニレンであり、特にシクロアルキル又はフェニル環が無置換であるか又は1つ又はそれ以上のメチル基で置換されたものであり得る。

式(3a)におけるR₂基は対称又は非対称構造を有している。

10

20

30

40

50

(c) におけるポリイソシアネートの好ましい基は、R₂が、直鎖又は分岐のC₆～C₁₀アルキレン、シクロヘキシル部分が1～3のメチル基により置換されているか又は無置換のシクロヘキシレン-メチレン又はシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、あるいはフェニル部分がメチルにより置換されているか又は無置換のフェニレン又はフェニレン-メチレン-フェニレンを表す、式(3a)の化合物を含む。

(c) における特に好ましい式(3)又は(3a)のポリイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トルイレン-2,4-ジイソシアネート(TDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチル-n-ヘキサン(TMDI)、メチレンビス(フェニルイソシアネート)、又はヘキサメチレン-ジイソシアネート(HMDI)である。

式(4)及び(4')において、R₃はそれぞれ他と独立に水素又は好ましくはメチルである。

変数zは、例えば、0又は好ましくは1である。変数z1は、例えば、1又は好ましくは0である。

B及びB₂がアルキレンの場合、これらはそれぞれ他と独立に、例えば1-メチル-又は1,1-ジメチル-メチレン、1,2-エチレン、1,2-又は1,3-プロピレン、2-メチル-プロピレン、1,2-、1,3-、1,4-又は2,3-ブチレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、2-メチル-又は2,3-ジメチル-1,4-ブチレン、1,2-、1,3-、1,4-又は1,5-ペンチレン、2-メチル-、3-メチル-又は4-メチル-ペンチレン、又は1,2-、1,3-、1,4-、1,5-又は1,6-ヘキシレンである。アルキレンとしてのB及びB₂はそれぞれ他と独立に、好ましくはC₁～C₄アルキレン、最も好ましくはメチレンである。

Bがフェニレン基の場合、例えば、メチル又はメトキシで置換された又は無置換の1,2-、1,3-、1,4-フェニレンである。フェニレン基としてのBは、好ましくは1,3-又は1,4-フェニレンである。

Bがアラルキレン基の場合、例えば、メチル又はメトキシで置換された又は無置換のベンジレンであり、このためメチレン基はそれぞれイソシアネート窒素に結合する。アラルキレン基としてのBは、好ましくは1,3-又は1,4-フェニレンメチレン基であり、このためメチレン基はそれぞれイソシアネート窒素に結合する。

Bが上述した式(5)の基である場合、アルキレンとしてのB₁は、例えばR₂又はBとして既に記載したC₂～C₁₂アルキレン基の一つであり得る。

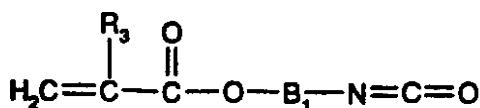
酸素原子により分断されるアルキレンとしてのB₁の例は、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH(C₂H₅)CH₂-O-CH(C₂H₅)CH₂-、-CH(C₂H₅)CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH(C₂H₅)CH₂-O-CH(C₂H₅)CH₂-又は-CH₂CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂CH₂-である。

B₁は、好ましくは直鎖又は分岐のC₂～C₈アルキレン、最も好ましくは直鎖のC₂～C₈アルキレン、及び特に好ましくは直鎖のC₂～C₄アルキレンである。本発明の好ましい実施態様において、B₁は1,2-エチレンを表す。

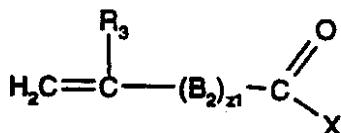
Bは、好ましくは、ここに含まれる変数B₁として、上述の定義及び好ましい範囲が適用される、上述した式(5)の基である。

Xは、例えば臭素又は好ましくは塩素である。

下記式の化合物は、本発明におけるプレポリマーの成分(d)として好ましい。



(4a) 又は



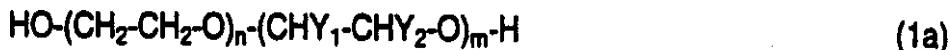
(4'a)

(式中、 R_3 は水素又はメチルであり、 B_1 は直鎖又は分岐の $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキレンを表し、 B_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキレンであり、 z_1 は0又は1を表し、 X はハロゲンを示す。)

上述した式(4'a)又は特に(4a)の化合物であって、式中、 R_3 は水素又はメチルであり、 B_1 は直鎖又は分岐の $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキレンであり、 z_1 は0であり、 X は臭素又は塩素である化合物は、本発明におけるプレポリマーの成分(d)として特に好ましい。本発明において用いられるプレポリマーを製造するために、上述した成分(a)~(d)と同様に更に他の共重合可能なモノマーを用いる場合、これらは基本的にはジ-又はポリイソシアネート又はジ-又はポリヒドロキシ化合物と共に重合体を形成することができる全てのモノマーであり得、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル又はメタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物などのヒドロキシ化合物が挙げられる。しかしながら、本発明におけるプレポリマーを製造するのに、前記成分(a)~(d)とは別に、他の成分を用いることはしない方が好ましい。

本発明において用いられるプレポリマーの好ましい実施態様の一つは、

(a) 一種又はそれ以上の下記式のポリアルキレングリコールと、



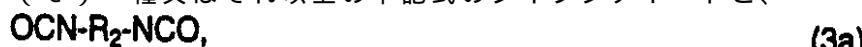
(式中、 Y_1 及び Y_2 の一方がメチル、他方が水素を表し、 n 及び m はそれぞれ他と独立して0~50であって、その合計($n+m$)が8~50である)、

(b) 一種又はそれ以上の下記式の直鎖又は分岐の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と、



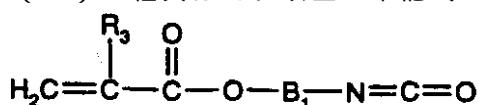
(式中、 R_1 は多官能性脂肪族アルコール基であり、 x は3~8である)、

(c) 一種又はそれ以上の下記式のジイソシアネートと、

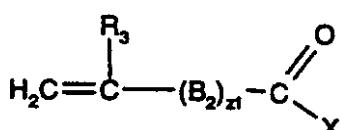


(式中、 R_2 は直鎖又は分岐の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ アルキレン、又は無置換、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル置換又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリーレン、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ アラルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_1$ アリーレン- $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキレン- $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリーレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキレン- $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキレン- $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキレン- $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキレン、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン- $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキレン- $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレンを表す)と、

(d) 一種又はそれ以上の下記式のエチレン性不飽和化合物と、



(4a) 又は



(4'a)

(式中、 R_3 は水素又はメチルであり、 B_1 は直鎖又は分岐の $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ アルキレンであり、 B_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキレンであり、 z_1 は0又は1を表し、 X はハロゲンを示す)の重合生成物であるプレポリマーに関する。

本発明において用いられるプレポリマーの特に好ましい実施態様は、

10

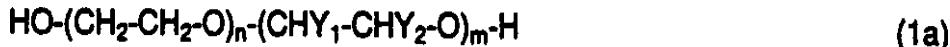
20

30

40

50

(a) 一種又はそれ以上の下記式のポリアルキレングリコールと、



(式中、Y₁及びY₂の一方がメチル、他方が水素を表し、n及びmはそれぞれ他と独立して0～25であって、その合計(n+m)が9～25である)

(b) グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジ又はトリペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトール、及びマンニトール、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる一種又はそれ以上のポリヒドロキシ化合物と、

(c) 下記式のジイソシアネートと、



(式中、R₂は直鎖又は分岐のC₆～C₁₀アルキレン、シクロヘキシル部分が1～3のメチル基で置換されているか又は無置換のシクロヘキシレン-メチレン又はシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、又はフェニル部分がメチル基で置換されているか又は無置換のフェニレン又はフェニレン-メチレン-フェニレンを表す)、

(d) 上述した式(4a)のエチレン性不飽和化合物と、

(式中、R₃は水素又はメチルを表し、B₁は直鎖又は分岐のC₂～C₄アルキレンを表す)の重合生成物であるプレポリマーに関する。

上述の定義及び好ましい範囲が適用される、上述した成分(a)、(b)、(c)及び(d)からなる共重合生成物であるプレポリマーは、新規であり、本発明の更なる目的を表している。

本発明のプレポリマーは、例えば上述した成分(a)、(b)、(c)及び(d)と、任意に追加の共重合可能なモノマーとを共に任意の順序で例えば-5～-150の温度で不活性溶媒中反応させて製造することができる。

適切な不活性溶媒は、非プロトン性、好ましくは極性溶媒であり、例えば、ハロゲン化炭化水素(クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン)、エーテル(テトラヒドロフラン、ジオキサン)、ケトン(アセトン、エチルメチルケトン、ジブチルケトン、メチルイソブチルケトン)、カルボン酸エステル及びラクトン(酢酸エチル、ブチロラクトン、バレロラクトン)、アルキル化カルボン酸アミド(N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン)、ニトリル(アセトニトリル)、並びにスルホン及びスルホキシド(ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン)である。好ましくは極性溶媒が用いられる。

プレポリマーが成分(a)、(b)、(c)及び(d)を含む場合、例えば以下の量の反応物を用いる。

1 OH当量の成分(a)、

0.05～1 OH当量の成分(b)、

0.5～1.95 NCO当量の成分(c)、及び

0.1～2 NCO当量又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)。

好ましくは、以下の量を用いてプレポリマーを製造する。

1 OH当量の成分(a)、

0.1～0.8 OH当量の成分(b)、

0.6～1.5 NCO当量の成分(c)、及び

0.1～1.5 NCO当量又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)。

特に好ましくは、以下の量を用いてプレポリマーを製造する。

1 OH当量の成分(a)、

0.2～0.5 OH当量の成分(b)、

0.8～1.4 NCO当量の成分(c)、及び

10

20

30

40

50

0.1~1 NCO当量又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)。

成分(a)と(b)とのOH当量の合計が成分(c)のNCO当量数より大きくなるよう、化学量論量を有利に選択する。成分(a)と(b)とのOH当量の合計が成分(c)と(d)とのNCOと酸ハロゲン化物の当量の合計と等しいか又は好ましくはほぼ等量であるが大きいことが更に好ましい。

成分(a)~(d)は全て公知の化合物又は化合物の混合物であり、又はそれ自体公知の方法を用いて得ることができる。

反応温度は、例えば-5~150、好ましくは0~100、最も好ましくは0~80、及び特に好ましくは15~50である。更にヒドロキシ基含有成分(a)及び(b)とイソシアネート基含有成分(c)及び(d)との反応は触媒の存在下に行なうことが好ましい。適切な触媒は、例えば、有機カルボン酸のアルカリ金属塩又は錫塩などの金属塩、あるいは又は例えば($C_1 \sim C_6$ -アルキル)₃N(トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン)、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルピペリジン、ピリジン及び1,4-ジアザビシクロオクタンなどの3級アミンである。

例えば、それぞれ成分(a)に対して1:10~1:1000、好ましくは1:50~1:750、最も好ましくは約1:100~1:500のモル比で反応に触媒を用いる。

反応時間は、広い範囲で変化することができ、反応の進行は反応混合物中のイソシアネート含有量の減少を観測することによりよく追跡できる。一般的に、1~24時間、好ましくは4~16時間の反応時間が反応を完結させるのに充分な時間である。

生成した化合物の単離精製は、例えば抽出、結晶化、再結晶、限外濾過又はクロマトグラフィによる精製方法などの公知の方法により行われる。化合物は高収率かつ高純度で得られる。

上述した成分(a)及び(b)の混合物に、成分(c)及び(d)の混合物を反応させること、又は好ましくは最初に成分(c)と次に成分(d)とを反応させることが好適である。

本発明の一つの好ましい実施態様は、成分(a)及び(b)の混合物を最初に成分(c)と反応させ、次に中間体を単離することなく成分(d)と反応させることを特徴とするプレポリマーの製造方法、及びこの方法により得られるプレポリマーに関する。

本発明における更に好ましい実施態様は、1OH当量の成分(a)と0.05~1OH当量の成分(b)との混合物を、触媒の存在下0~100の温度で不活性溶媒中、0.5~1.95NCO当量の成分(c)と0.1~2NCO又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)との混合物と反応させるか又は、最初に0.5~1.95NCO当量の成分(c)反応させ、次に0.1~2NCO又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)と反応させることを特徴とする架橋可能なプレポリマーの製造方法、及びこの方法により得られる架橋可能なプレポリマーに関する。ここで、成分(a)、(b)、(c)及び(d)は上述した定義及び好ましい範囲が適用される。

本発明における特に好ましい実施態様は、1OH当量の成分(a)と0.1~0.8OH当量の成分(b)との混合物を、有機カルボン酸の金属塩及び3級アミンからなる群より選ばれる触媒の存在下、0~80の温度で不活性溶媒中、最初に0.6~1.5NCO当量の成分(c)と反応させ、次に0.1~1.5NCO又は酸ハロゲン化物当量の成分(d)と反応させることを特徴とする架橋可能なプレポリマーの製造方法、及びこの方法により得られる架橋可能なプレポリマーに関する。ここで、成分(a)、(b)、(c)及び(d)は上述した定義及び好ましい範囲が適用される。

本発明のプレポリマーは架橋可能であるが、架橋されていないか又は少なくとも部分的には架橋されていない。それにも関わらずこれらは安定であり、即ちホモ重合による自発的架橋は起こらない。

成分(a)~(d)及び場合により更なる共重合可能なモノマーの重合によって得られる架橋可能なプレポリマーは、有利にも、液体であるか、又は易溶融性であるか、又は水溶性であり、水溶性であるプレポリマーが特に好ましい。本発明におけるプレポリマーの平均分子量は広い範囲で変化することができる。平均分子量が1000~50,000であ

10

20

30

40

50

ることが本発明におけるプレポリマーにおいて好適であることが分かっている。

更に、本発明におけるプレポリマーは、例えばアセトンを用いての沈殿化、透析又は限外濾過などのそれ自体公知の方法で精製することができ、これらの内限外濾過が特に好ましい。この精製を行うことにより、本発明におけるプレポリマーは、例えば溶媒を含有しない液体又は溶融物としてあるいは濃縮水溶液として、塩などの反応生成物、出発物質又は他の非高分子成分を含まないか又は少なくとも実質的に含まない、極めて純粋な形状で得られる。

本発明におけるプレポリマーの好ましい精製法である限外濾過法は、それ自体公知の方法で行うことができる。それゆえ、限外濾過を例えば2～10回など繰り返し行うことができる。もう一つの方法として、限外濾過を所望する純度に達するまで連続して行うことができる。所望する純度は基本的には如何なる水準でも選ぶことができ、好ましくはプレポリマー中の所望しない成分の含有率が例えば0.001%以下、最も好ましくは0.0001% (1 ppm) 以下の水準である。これらの合成の結果として、プレポリマーには例えば塩化ナトリウムなどの生理学的見地から許容しうる成分を付加的に含有していてもよく、このような成分は1%以下、好ましくは0.1%以下、最も好ましくは0.01%以下の量であることが適切である。

既に上述したように、本発明におけるプレポリマーは、特に光架橋などの極めて効果的でかつ正しく方向づけられた方法で架橋することができる。架橋は更にビニル性コモノマーの存在下又は好ましくは非存在下に行うことができる。架橋ポリマーは水に不溶である。

光架橋の場合、ラジカル架橋を開始することができる光開始剤を適当に添加する。これらの例は当業者においてよく知られており、特に挙げておくべき適切な光開始剤は、ベンゾイン-メチルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、Darocure (登録商標) 1173又はIrgacure (登録商標) タイプである。架橋は、例えばUV光などの化学線、又は例えばガンマ線又はX線などの電離放射線により開始される。

光重合は、例えばプレポリマーが液体又は容易に溶融するプレポリマーの場合、溶媒を添加せずに行うこともできるし、適切な溶媒中で行うこともできる。適切な溶媒は、基本的には、本発明のポリマー及び任意に添加されるビニル性コモノマーを溶解する全ての溶媒であり得、例えば、水、例えばエタノール又はメタノールなどの低級アルカノールなどのアルコール、更にはジメチルホルムアミドなどのカルボン酸アミド又はジメチルスルホキシド、及び例えば水/エタノール又は水/メタノール混合液などの水とアルコールとの混合液などの適切な溶媒の混合液である。

任意にさらにビニル性コモノマーを添加した後、好ましい精製工程である限外濾過の結果得ることができる本発明のプレポリマーを無溶媒で、又は実質的に無溶媒で、あるいはその水性溶液から直接に、光架橋を行うことが望ましい。例えば、光架橋は15～90%の水性溶液で行うことができる。

本発明の架橋ポリマーの製造方法は、例えば、成分(a)、(b)、(c)及び(d)並びに場合によって更なる共重合可能なモノマーから上記に記載したように得ることができ重合生成物であるプレポリマーは、例えば1回又は複数回限外濾過して特に実質的に純粋な形で、好ましくは光開始剤を用いて、追加のビニル性コモノマーの存在下又は好ましくは非存在下に、無溶媒で、又は実質的に無溶媒で、あるいは特に水性溶液などの溶液中で光架橋させることを特徴とし得る。

本発明に従って光架橋を行うのに追加的に用いられるビニル性コモノマーは、親水性又は疎水性であり、又は親水性と疎水性のビニル性モノマーの混合物であり得る。適切なビニル性モノマーはコンタクトレンズの製造に通常使用されるビニル性モノマーを特に含む。親水性のビニル性モノマーは、ホモポリマーとして典型的に水溶性の、又は水を少なくとも10重量%吸収することができるポリマーを生成するモノマーと理解される。同様に、疎水性のビニル性モノマーは、ホモポリマーとして典型的に水に不溶であり、かつ水を10重量%以下しか吸収することができないポリマーを生成するモノマーと理解される。

疎水性のビニル性コモノマー、又は疎水性のビニル性コモノマーと親水性のビニル性コモノマーとの混合物を用いることが好ましく、ここで混合物は少なくとも50重量%の疎水

10

20

30

40

50

性のビニル性コモノマーを含有している。この方法において、ポリマーの機械的性質を水含有率を実質的に低下させずに高めることができる。慣用の疎水性のビニル性コモノマーと慣用の親水性のビニル性コモノマーとの両方を基本的に用いることは、本発明のプレポリマーとの共重合において好適である。

適切な疎水性のビニル性コモノマーは、包括的なリストではないが、C₁～C₁₈アルキルアクリレート及び-メタクリレート、C₃～C₁₈アルキルアクリルアミド及び-メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル-C₁～C₁₈アルカノエート、C₂～C₁₈アルケン、C₂～C₁₈ハロアルケン、スチレン、C₁～C₆アルキルスチレン、アルキル部分が1～6の炭素原子を有するビニルアルキルエーテル、C₂～C₁₀パーフルオロアルキル-アクリレート及び-メタクリレート又は相応に部分的フッ素化されたアクリレート及びメタクリレート、C₃～C₁₂パーフルオロアルキル-エチル-チオカルボニルアミノエチル-アクリレート及び-メタクリレート、アクリルオキシ及びメタクリルオキシ-アルキルシロキサン、N-ビニルカルバゾール、及びマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸などのC₁～C₁₂アルキルエステルを含む。好ましくは例えば、3～5の炭素原子を有するビニル性不飽和カルボン酸のC₁～C₄アルキルエステル、又は5以下の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステルである。

適切な疎水性のビニル性コモノマーの例は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、スチレン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、1-ブテン、ブタジエン、メタクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルエチルエーテル、パーフルオロヘキシルエチル-チオカルボニル-アミノエチル-メタクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレート、トリス-トリメチルシリルオキシ-シリル-プロピルメタクリレート、3-メタクリルオキシプロピル-ペンタメチル-ジシロキサン及びビス(メタクリルオキシプロピル)テトラメチル-ジシロキサンを含む。

適切な親水性のビニル性コモノマーは、包括的なリストではないが、ヒドロキシ置換低級アルキルアクリレート及び-メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキルアクリルアミド及び-メタクリルアミド、エトキシ化アクリレート及びメタクリレート、ヒドロキシ置換低級アルキル-アクリルアミド及び-メタクリルアミド、ヒドロキシ置換低級アルキルビニルエーテル、エチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパン-スルホン酸、N-ビニルピロール、N-ビニルコハク酸イミド、N-ビニルピロリドン、2-又は4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アミノ-(ここで用語「アミノ」とは4級アンモニウムをも含む)、モノ-低級アルキルアミノ-又はジ-低級アルキルアミノ-低級アルキル-アクリレート及び-メタクリレート、アリルアルコールなどを含む。好ましくは例えば、ヒドロキシ置換C₂～C₄アルキル(メタ)アクリレート、5～7員N-ビニルラクタム、N,N-ジ-C₁～C₄アルキル(メタ)アクリルアミド、及び全体として3～5の炭素原子を有するビニル性不飽和カルボン酸である。

適切な親水性のビニル性コモノマーの例は、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、メタクリル酸グリセリン、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミドなどを含む。

好ましい疎水性のビニル性コモノマーは、メタクリル酸メチル及び酢酸ビニルである。好ましい親水性のビニル性コモノマーは、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、N-ビニルピロリドン及びアクリルアミドである。

プレポリマーを特にコンタクトレンズなどの眼用成型品に変換する本発明の方法は、例えば本発明におけるプレポリマーを適当なコンタクトレンズ成形用の型の中で光架橋せること、それ自体公知の方法で行うことができる。更にコンタクトレンズ以外の本発明によ

10

20

30

40

50

る成型品の例は、例えば、人工水晶体又は眼帯であり、更には心臓弁又は人工血管などの外科用の生体臨床医学用物品、又は例えば拡散制御用の膜、情報記憶用の光構造化フィルムなどのフィルム又は薄膜、又は例えばエッチレジスト印刷又はスクリーンレジスト印刷に用いられる薄膜又は成型品などのフォトレジスト材料である。

眼用成形物の一つの好ましい製造方法は、以下の工程

a) 成分 (a) 、 (b) 、 (c) 及び (d) より上述のように得られ、かつ室温にて液体であるか又は容易に溶融し、実質的に溶媒を含まないプレポリマーを、追加のビニル性コモノマーの存在下又は好ましくは非存在下に、成形用の型に導入し、光開始剤を補充する工程、

b) 光架橋を開始する工程、

c) 成形用の型を開いて、成形用の型から成型物を取り出す工程、
からなることを特徴としている。

眼用成形物の更なる好ましい製造方法は、以下の工程

a) 成分 (a) 、 (b) 、 (c) 及び (d) より上述のように得られ得る水溶性プレポリマーを、実質的に水性溶液中で、追加のビニル性モノマーの存在下又は好ましくは非存在下に調製し、光開始剤を補充する工程、

b) 成形用の型に得られた溶液を導入する工程、

c) 光架橋を開始する工程、

d) 成形用の型を開いて、成形用の型から成型物を取り出す工程、
からなることを特徴としている。

本発明におけるプレポリマーは、例えば滴下などの特に慣用の分配法など、それ自体公知の方法により成形用の型に導入することができる。ビニル性コモノマーが存在する場合、コモノマーは上述したモノマーを上述した量使用する。任意に存在するどのビニル性コモノマーも、最初に本発明のプレポリマーと混合してそれから成形用の型に導入することが好適である。

適切な成形用の型は例えばポリプロピレン製である。再利用可能な成形用の型に用いられる適切な材料は、例えば水晶、サファイアガラス又は金属である。

製造される成型品がコンタクトレンズの場合、例えば米国特許第3,408,429号中の実施例に記載されているような慣用の「回転成形鋳型」中で、又は米国特許第4,347,198号中の実施例に記載されているような静止体中でのいわゆるフルモールド法によるなど、それ自体公知の方法により製造することができる。

例えばUV光などの化学線又はガンマ放射線もしくはX線などの電離放射線により、成形用の型中で光架橋を開始することができる。

既に記載したように、ラジカル架橋を開始することができる光開始剤の存在下、光架橋を行うことが好適である。光開始剤は成形用の型にこれらを導入する前に本発明のプレポリマーに添加すること、好ましくは該ポリマーと光開始剤とを共に混合することにより添加することが好適である。光開始剤の量は広い範囲から選ぶことができるが、ポリマーに対し0.05g/g以下、特に0.003g/g以下の量用いることが好ましい。

注目すべきことは、本発明における架橋は、例えば60分以内、有利には20分以内、好ましくは10分以内、最も好ましくは5分以内、特に好ましくは1~60秒、及び極めて好ましくは1~30秒という極めて短時間で達成できることである。

成形用の型を開けて成型品を成形用の型から取り出す方法は、それ自体公知の方法で行うことができる。

本発明において製造される成型品が、本発明において既に精製されているプレポリマーから無溶媒で製造されるコンタクトレンズである場合、成型品を取り除いた後、通常引き続いて抽出などの精製工程を行う必要がない。これは使用されるプレポリマーが所望されない低分子量の成分を含有しないためであり、それゆえに、架橋生成物にもこのような成分がないか又は実質的になく、続く抽出を略すことができる。したがって、水和という通常の方法でコンタクトレンズをすぐ使用できるコンタクトレンズに直接変換できる。水和の適切な実施態様は同業者に公知であり、これによって水分含有率が大きく変化したすぐ使

10

20

30

40

50

用できるコンタクトレンズを得ることができる。例えば水中、水性塩溶液、特に1000mlにおいて約200～450ミリオスモル(単位:mOsm/ml)、好ましくは約250～350mOsm/ml、特に好ましくは約300mOsm/mlの浸透圧を有する水性塩溶液中で、又は水もしくは水性塩溶液のいずれかと例えばグリセリンなどの生理学的に適合する極性有機溶媒との混合物中で、コンタクトレンズを膨潤させる。好ましくは水中又は水性塩溶液中でプレポリマーの膨潤を行う。

水和に用いられる水性塩溶液は、例えばリン酸塩などのコンタクトレンズケアの領域で慣用的に用いられる緩衝塩、又は例えば特に塩化ナトリウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物などのコンタクトレンズケアの領域で慣用的に用いられる等張化剤などの、生理学的に適合する塩の溶液、又はこれらの混合物溶液が好ましい。特に好適な塩溶液の一例は、人工の、好ましくは緩衝涙液であり、これはpH値及び浸透圧に関して天然の涙液に合わせたものであり、例えばリン酸緩衝液により緩衝された通常の緩衝塩溶液又は非緩衝塩溶液である。これらの浸透圧及びpH値はヒトの涙液の浸透圧とpH値とに合致させている。

上記に定義した水和液は純品、即ち所望しない成分がないか又は実質的ないことが好ましい。最も好ましくは純水又は上記した人工涙液である。

本発明において製造される成型品が、本発明において既に精製されたプレポリマーの水溶液から製造されるコンタクトレンズの場合、架橋生成物も面倒な不純物を含有しない。それゆえ、引き続いての抽出を行う必要がない。架橋は基本的に水溶液中で行うので、付加的に引き続いての水和を行う必要はない。それゆえ、本方法により得られるコンタクトレンズは、好ましい実施態様において、抽出せずに意図する用途に好適であるという事実から、注目すべきものである。これに関して、意図する用途としては、コンタクトレンズを人の眼用に用いることである。

本発明において得られるコンタクトレンズは独特で極めて有利な性質を広く有する。特筆すべきこれらの性質の一つは、例えば人の角膜に対する優れた適合性であり、水分含有率、酸素透過性及び機械的性質とが極めてバランスよく関係していることを基本としている。さらに、本発明におけるコンタクトレンズは高い形状抵抗性を有している。例えば約120でオートクレーブ処理した後でさえ形状変化が観測されない。

注目もすべきことは、本発明におけるコンタクトレンズ、即ち特に上述した成分(a)、(b)、(c)及び(d)の重合生成物であるプレポリマーからなる架橋ポリマーを含有するコンタクトレンズが、従来技術と比較して極めて簡便かつ効率的な方法で製造できることである。これは多くの因子を基本としている。一方では、出発物質は安価に得られるか又は製造できる。第二に、プレポリマーは驚くべき程に安定であり、このため高純度精製を行うことができることも有利である。それゆえに、架橋には、特に非重合成分の複雑な抽出などの、引き続いての精製を実質的に行わずにポリマーを用いることができる。さらに、架橋は無溶媒又は水性溶液中で行われ、このため引き続いての溶媒交換又は水和工程が必要ではない。最後に、光重合を短時間で行い、このためこの見地からも本発明におけるコンタクトレンズの製造方法は極めて経済的な方法で行われる。

勿論、上述した全ての優位性はコンタクトレンズにのみ適用されるのではなく、本発明における他の成型品にも適用される。本発明における成型品を製造する上で全ての異なる優位性は、特に大量生産品、例えば短期間装着して新しいレンズに交換するコンタクトレンズとしての成型品の安定性に導いている。

以下の実施例において、特に断らない限り、量は重量であり、温度は摂氏である。実施例は、本発明の如何なる制約、例えば実施例の範囲への制約を意図するものではない。

合成例

実施例1：

ポリエチレングリコール600を30gと1,1,1-トリメチロールプロパンを0.67gとをエチルメチルケトン300mlに溶解させ、約45に加熱する。ジブチル錫ジラウレート0.07gを添加し、イソホロンジイソシアネート8.35gを滴下し、45で約4時間攪拌する。その後イソシアナトエチルメタクリレート(IME)6.2gを添加し、イソシアネート含有率が0.04当量/Kgより低くなるまで攪拌を続ける。溶液を

10

20

30

40

50

濃縮し、生成物をジエチルエーテルから淡黄色オイルとして沈殿させる。

実施例 1 a :

ポリエチレングリコール 600 を 30 g と 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを 0.67 g とをテトラヒドロフラン 300 ml に溶解させ、約 45 分に加熱する。ジブチル錫ジラウレート 0.07 g を添加し、イソホロンジイソシアネート 8.35 g を滴下し、45 分で約 4 時間攪拌する。その後メタクリロールクロリド 4.18 g とトリエチルアミン 2.8 g とを添加し、酸クロリドが実質的に検出されなくなるまで攪拌を続ける。溶液を濃縮し、生成物をジエチルエーテルから淡黄色オイルとして沈殿させる。

実施例 2 :

ポリエチレングリコール 1000 を 20 g と 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを 0.54 g とをエチルメチルケトン 250 ml に溶解させ、約 45 分に加熱する。ジブチル錫ジラウレート 0.05 g を添加し、イソホロンジイソシアネート 4.45 g を滴下し、45 分で約 2 時間攪拌する。その後イソシアナトエチルメタクリレート (IEM) 1.86 g を滴下し、45 分で約 10 時間攪拌を続ける。最後に溶液を濃縮し、生成物をジエチルエーテルから淡黄色オイルとして沈殿させ、これを繰り返して結晶化させる。

実施例 3 :

ポリエチレングリコール 600 を 6 g、ポリエチレングリコール 1000 を 10 g 及び 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン 0.54 g を、実施例 2 に記載した方法により、イソホロンジイソシアネート 4.45 g 及びイソシアナトエチルメタクリレート (IEM) 1.86 g と反応させる。ジエチルエーテルから沈殿させて、透明な粘稠性オイルが得られる。

実施例 4 :

ポリエチレングリコール 600 を 12 g 及びグリセリン 0.37 g を、実施例 2 に記載した方法により、ヘキサメチレンジイソシアネート 3.36 g 及びイソシアナトエチルメタクリレート (IEM) 1.86 g と反応させる。ジエチルエーテルから沈殿させて、透明な粘稠性オイルが得られる。

実施例 5 :

実施例 1 により得られたポリマー 1.4 g と Irgacure (登録商標) 2959 を 4 mg とを、透明な均一溶液が得られるまで水 0.6 g と混合する。透明な粘稠性溶液から、スペーサーを有する 2 つのガラスプレート間で 0.1 mm 厚のフィルムを作成する。フィルムを 10 秒間 UV ランプに曝す。透明で柔軟なフィルムが得られ、これを水中で膨潤させて固体含有率 42 % の透明なヒドロゲルを形成する。膨潤したフィルムの弾性率は 1 MPa (Vitrodyne 社製の張力計で測定) であり、伸び膨張値は 130 % である。

実施例 1 により得られたポリマーの代わりに、実施例 1 a により生成したポリマーを当量用いて上記方法を行うことにより、同等に良好な性質を有するフィルムが得られる。

実施例 6 :

実施例 2 により得られたポリマー 1.4 g と Irgacure (登録商標) 2959 を 4 mg とを、透明な均一溶液が得られるまで水 0.6 g と混合する。透明な粘稠性溶液から、スペーサーを有する 2 つのガラスプレート間で 0.1 mm 厚のフィルムを作成する。フィルムを 10 秒間 UV ランプに曝す。透明で柔軟なフィルムが得られ、これを水中で膨潤させて乾物含有率 31 % の透明なヒドロゲルを形成する。膨潤したフィルムの弾性率は 0.8 MPa (Vitrodyne 社製の張力計で測定) であり、伸び膨張値は 140 % である。

実施例 7 :

実施例 3 による生成物から、実施例 1 に記載した方法により、Irgacure (登録商標) 2959 を 0.2 重量 % 含有する 70 % 水溶液を生成する。10 秒間照射して得られるフィルムを水で膨潤させ、乾燥含有率 30 % のヒドロゲルを形成する。フィルムの弾性率は 0.7 MPa であり、伸び膨張値は約 120 % である。

実施例 8 :

実施例 4 により得られたポリマー 1.0 g と Irgacure (登録商標) 2959 を 4 mg とを、透明な均一溶液が得られるまで水 1.0 g と混合する。透明な粘稠性溶液から、スペーサーを

10

20

30

40

50

有する 2 つのガラスプレート間で 0 . 1 mm 厚のフィルムを作成する。フィルムを 10 秒間 UV ランプに曝す。透明で柔軟なフィルムが得られ、これを水中で膨潤させて乾燥含有率 26 % の透明なヒドロゲルを形成する。膨潤したフィルムの弾性率は 0 . 48 MPa (Vitro dyne 社製の張力計で測定) であり、伸び膨張値は 110 % である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-292046 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02C 7/04

C08F290/06

C08G 18/67

G02B 1/04

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)