

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6588431号
(P6588431)

(45) 発行日 令和1年10月9日 (2019. 10. 9)

(24) 登録日 令和1年9月20日 (2019. 9. 20)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 9 C	64/106	(2017. 01)	B 2 9 C	64/106
B 2 9 C	64/314	(2017. 01)	B 2 9 C	64/314
G 0 2 C	7/02	(2006. 01)	G 0 2 C	7/02
G 0 2 C	7/00	(2006. 01)	G 0 2 C	7/00
B 3 3 Y	10/00	(2015. 01)	B 3 3 Y	10/00

請求項の数 21 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2016-530354 (P2016-530354)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)
 (65) 公表番号 特表2016-530127 (P2016-530127A)
 (43) 公表日 平成28年9月29日 (2016. 9. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/002326
 (87) 国際公開番号 W02015/014380
 (87) 国際公開日 平成27年2月5日 (2015. 2. 5)
 審査請求日 平成28年6月28日 (2016. 6. 28)

(73) 特許権者 518182542
 エシロール アテルナジオナル
 フランス国 9 4 2 2 0 シャラントン
 ルーボン, ルー ド パリ, 1 4 7
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (72) 発明者 ヴァレリ, ロバート エイ.
 アメリカ合衆国 7 5 2 8 7 テキサス州
 ダラス ボス ヒルズ プレイス 4 3
 0 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明眼用レンズのための付加製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三次元透明眼用レンズを製造する方法であって、以下のステップ：

(1) 液体組成物 (A) の少なくともボクセルを状態 1 a で構成するステップと；

(2) 少なくとも前記液体組成物 (A) の前記ボクセルの粘度を、プロセスを通して 5 倍
~ 2 0 倍に増加させて、それを状態 1 a から状態 2 a に到達させるステップと；

(3) 液体組成物 (B) の少なくともボクセルを状態 1 b で構成するステップと；

(4) 少なくとも状態 2 a の液体組成物 (A) のボクセルを、状態 1 b の液体組成物 (B) のボクセルと、あるいは、状態 1 b から状態 2 b へ粘度が増加している液体組成物 (B) のボクセルと、物理的及び / 又は化学的处理によって相互拡散させて、中間エレメント (n) を生成させるステップと；

(5) 三次元透明眼用レンズが得られるまで、(1)、(2)、(3) 及び (4) から選択される前記ステップの少なくとも 1 つを (X) 回繰り返して、中間エレメント (n + (X)) を形成するステップであって、前記ステップからの少なくとも 2 つのステップが繰り返される場合、前記少なくとも 2 つのステップは、前記液体組成物 (A) 及び前記液体組成物 (B) に含まれる化合物に応じて言及されたとおりの同じ順序又は異なる順序で繰り返されてもよいステップと

を含み、

ステップ (1)、(2)、(3)、(4) 及び (5) の順で実施される、方法。

【請求項 2】

10

20

ステップ(4)及び(5)から選択される少なくとも1つのステップ後に少なくとも後処理を適用して、 $(n) \sim (n + (X))$ の中間エレメントの少なくとも1つ又は前記透明眼用レンズの均質化を改善するステップ(6)

をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

以下のステップ：

(1)液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；

(2)前記第1のボクセルに隣接して、液体組成物(B)の新たなボクセルを状態1bに構成するステップと；

(3)前記ステップ(1)の後であって前記ステップ(2)の前に、前記第1のボクセルの粘度を増加させて、状態2aに到達させるステップと；

(4)前記第1のボクセル及び前記新たなボクセルを、それらを物理的及び/又は化学的処理にかけることにより相互拡散させて、前記2つのボクセルを融合させることにより中間エレメント(n)を状態3で生成させるステップと；

(7)前記ステップ(2)の後であって前記ステップ(4)の前において、前記新たなボクセルの粘度を増加させて、状態2bに到達させるステップと；

(5)三次元透明眼用レンズが得られるまで、それぞれ、前記「粘度を増加させる」ステップ及び「相互拡散させる」ステップをそれぞれ新たなボクセル及び中間エレメントに適用することにより、ステップ(2)～(4)および(7)を(X)回繰り返して、中間エレメント $(n + (X))$ を形成するステップと

を含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

ステップ(4)及び(5)から選択される少なくとも1つのステップ後に少なくとも後処理を適用して、 $(n) \sim (n + (X))$ の中間エレメントの均質化を改善し、前記透明眼用レンズを得るステップ(6)

をさらに含む、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の方法であって、

ステップ(4)後に粘度を増加させ、且つステップ(4)の結果である中間エレメントに適用するステップ(4A)

をさらに含む、方法。

【請求項6】

粘度を増加させる前記ステップが、

架橋プロセスであって、液体組成物に活性化光又は熱処理を適用することにより、カチオン性反応、フリーラジカル反応又は縮合反応によって開始され得る、プロセス；

蒸発プロセス；及び

前記ボクセルの堆積ステップで使用される温度未満である温度に液体組成物を供することからなるプロセス

からなる群から選択される、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記蒸発プロセスが、液体組成物中に含まれる溶媒の蒸発である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記相互拡散させるステップが、

自発性相互拡散；及び

誘発相互拡散であって、放射線への曝露、機械的攪拌、ボクセルの分子質量の減少、及び溶媒への曝露からなる群から選択されるプロセスに相当する、誘発相互拡散から選択される、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記後処理ステップが、

架橋プロセスであって、液体組成物に活性化光又は熱処理を適用することにより、カチオン性反応、フリーラジカル反応又は縮合反応によって開始され得る、プロセス；

アニーリングプロセス；及び

熱処理又は溶媒抽出による乾燥プロセス

からなる群から選択される、請求項 2 または 4 に記載の方法。

【請求項 10】

粘度を増加させる前記ステップは、架橋プロセスであって、前記液体組成物が、

エポキシ、チオエポキシ、エポキシシラン、(メタ)アクリレート、ビニル、ウレタン、チオウレタン、イソシアネート、メルカプト、及びアルコールから選択される少なくとも反応性基を含む、少なくともモノマー及び/又はオリゴマー；並びに

活性化光又は活性化温度により活性化されることができるとも開始剤であって、カチオン性開始剤及びフリーラジカル開始剤から選択される開始剤

を含む、光重合又は熱重合プロセスに相当し、且つ

活性化開始剤は、モノマー及び/又はオリゴマーからの少なくとも 1 個の反応性基の活性化を開始して、それらの重合反応を成長過程を介して生じさせることができる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記反応性基が、エポキシ、エポキシシラン、及び(メタ)アクリレートから選択される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記液体組成物(A)及び(B)が、

2 種のモノマー及び/又はオリゴマーの少なくとも混合物であって、それらのそれぞれは、第 1 のモノマー及び/又はオリゴマーの少なくとも反応性基が、光重合プロセスによりその粘度を増加させることができ、且つ第 2 のモノマーの反応性基が、光重合プロセス又は熱重合プロセスによりその粘度を増加させることができる異なる反応基を含む混合物；並びに

2 種の開始剤の少なくとも混合物であって、第 1 の開始剤が活性化光の処理により前記第 1 のモノマーの少なくとも反応性基を活性化させることができ、第 2 の開始剤が、熱処理又は前の活性化光と異なる活性化光処理により前記第 2 のモノマーの少なくとも反応性基を活性化させることができる混合物

からなる、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ボクセルを構成するステップが、2 種の異なる液体組成物(A)及び(B)：

1 つのファミリーが、第 1 の光開始剤の存在下で光重合により活性化されることができ、反応性基の 2 つのファミリーを有する少なくともモノマー及び/又はオリゴマー、並びに、前記第 1 の光開始剤を含む、液体組成物(A)；

前記第 1 の組成物(A)の少なくとも同じモノマー及び/又はオリゴマー、並びに前記第 1 の光開始剤とは異なり、且つ光重合又は熱重合により活性化されることができるとも開始剤を含む、液体組成物(B)

に基づくボクセルを二者択一的に構成するステップを含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 1 の光開始剤が、カチオン性光開始剤である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記液体組成物(B)が、光重合により活性化されることができるとも光開始剤を含み、前記光開始剤が、

前記液体組成物(A)の前記第 1 の光開始剤を活性化させるのに使用される活性化光と異なる活性化光の波長及び/又は強度への照射により活性化可能であるカチオン性開始剤；

又は、フリーラジカル開始剤

10

20

30

40

50

のいずれかである、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】

ボクセルを構成する前記ステップが、少なくとも、エポキシ、チオエポキシ、(メタ)アクリル、及び(メタ)アクリレートから選択される少なくとも反応性基を含むモノマー及び/又はオリゴマー、少なくともカチオン性開始剤又はフリーラジカル開始剤、並びに溶媒又は溶媒の混合物からなる液体組成物の使用を含み；並びに

前記粘度を増加させる前記ステップが、液体組成物のボクセルを構成して、安定ボクセルを生成するそれぞれのステップ後に行われる蒸発プロセスを含む、
請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

ボクセルを構成する前記ステップが、溶媒に溶解させた少なくとも熱可塑性ポリマーの使用を含み；及び

前記粘度を増加させる前記ステップが、液体組成物のボクセルを構成して、安定ボクセルを生成するそれぞれのステップ後に行われる蒸発プロセスを含む、
請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

a - 前記液体組成物(A)が状態 1a で溶媒に溶解させた熱可塑性ポリマーに相当する第 1 のボクセルを構成するステップ；

b - 液体組成物(A)の安定ボクセルとして前記ボクセルを最終的に状態 2a にする蒸発プロセスにより粘度を増加させるステップ；

c - 前記液体組成物(A)に同一の、液体組成物(B)の新たな隣接ボクセルを状態 1b に構成するステップ；

d - 前記新たなボクセルの自発性拡散により前記第 1 のボクセルに相互拡散させて、中間エレメント(n)を生成するステップ；

e - 蒸発プロセスにより粘度を増加させて、最終的に前記中間エレメント(n)を安定エレメントにするステップ；

f - ステップ b ~ e を、中間エレメント(n + (X))を構成するまで X 回繰り返すステップ；

g - 前記中間エレメント(n + (X))内部の均質化を増強し、及び三次元透明眼用レンズをもたらすように適用される後処理ステップを含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記後処理ステップが、対流による加熱又は赤外照射を使用するステップである、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

以下のステップ：

少なくとも a) エポキシ若しくはチオエポキシモノマー及び/又はオリゴマー、又はアクリル若しくは(メタ)アクリルモノマー及び/又はオリゴマー、b) 溶媒又は溶媒の混合物、c) エポキシ若しくはチオエポキシモノマー及び/又はオリゴマーのためのカチオン性開始剤、並びにアクリル及び(メタ)アクリルモノマー及び/又はオリゴマーのためのフリーラジカル開始剤から選択される光開始剤、の混合物を含む、液体組成物(A)の第 1 のボクセルを状態 1a で構成するステップと；

前記溶媒の十分量を蒸発させることにより粘度を増加させ、状態 2a で安定な第 1 のボクセルをもたらして、後のステップの間にそのジオメトリーを実質的に維持するステップと；

新たなボクセルによって前記 2 つの最初の先行するステップを所望の量まで x 回繰り返すステップと；

自発性相互拡散によるか、又は熱対流若しくは赤外線による熱拡散プロセスによるかのいずれかで、複数の堆積ボクセルを相互拡散させて、前記透明眼用レンズの一部に相当する中間エレメント(n + x)を構成するまでのステップと；

新たなボクセルによって先行するステップのすべてを (X - x) 回繰り返して、中間エレメント (n + (X)) を構成するまでのステップと;

前記中間エレメントを硬化させるためにUV活性化光による後処理プロセスを適用して、前記三次元透明眼用レンズを得るステップとを含む、請求項1~19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

前記三次元透明眼用レンズが、無限焦点、一焦点、二焦点、三焦点、及び累進多焦点レンズから選択され、前記眼用レンズが、一方は右眼用及び一方は左眼用の2つの区別的眼用レンズを含むフレーム、又は1つの眼用レンズが前記右眼及び前記左眼に同時に面しているマスク、バイザー、ヘルメットサイト若しくはゴーグルのいずれかに取り付けられることができ、及び前記眼用レンズが、円としてのジオメトリーで製作されてもよい、又は目的のフレームの前記ジオメトリーに合わせるように製作されてもよい、請求項1に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、付加製造(3Dプリンタとも呼ばれる、additive manufacturing)設備を使用して三次元透明眼用レンズを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

付加製造方法及び装置は、以前に除去加工(subtractive manufacturing)技術、例えば、従来の機械加工を使用して製造された部品及び製品の製作に関して様々な産業で周知となっている。このような製造方法の適用は、体系的に適用されていなかった。

【0003】

付加製造は、国際標準ASTM 2792-12で定義されるとおりの製造技術を意味し、これには、従来の機械加工などの除去加工方法論と対照的に、3Dモデルデータから物体、通常は層の上に層を作製するために材料を接合するプロセスが述べられている。

【0004】

付加製造方法は、限定されないが、ステレオリソグラフィ、マスクステレオリソグラフィ又はマスク投射ステレオリソグラフィ、ポリマー噴射(polymer jetting)、走査レーザ焼結(scanning laser sintering)又はSLS、走査レーザ溶融又はSLM、溶融堆積モデリング(fused deposition modeling)又はFDMからなるリストにおいて選択されてもよい。

30

【0005】

付加製造技術は、CAD(コンピュータ援用設計)ファイルで定義され得る所定配置に従って体積エレメントを並置することにより物体を生成するプロセスを含む。このような並置は、前に得られた材料層の上に材料層を構築し、及び/又は前に得られた体積エレメントの次に材料体積エレメントを並置することなどの逐次的操作の結果と理解される。

【0006】

40

ボクセルジオメトリー及び位置の決定は、選択された付加製造設備の能力に関連して逐次製造操作の順序を考慮にいれてもよい最適化構築戦略の結果であることは当業者により周知である。

【0007】

最適化構築戦略は、典型的には

- ボクセルのジオメトリー及び位置の決定、
- 複数のボクセルから作られた薄片のジオメトリー及び位置の決定、
- 付加製造設備に関連してボクセル及び/又は薄片の全体的配置の方向付けの決定、
- ボクセル及び/又は薄片がそれに従って製造される順序の決定

を含む。

50

【 0 0 0 8 】

本発明のために使用されてもよい3D印刷装置は、ボクセルとも称される、小さい体積エレメントを並置するように適合されて、眼用レンズを構築する。さらに、3D印刷装置は、一連の横断面から液体、粉末又はシート材料の連続層を設けるように適合されてもよい。デジタルモデルからのバーチャル横断面に対応するこれらの層は、重合又は一緒に接合又は溶融されて、光学設備の少なくとも一部を生成する。

【 0 0 0 9 】

この技術の主たる利点は、ほとんどあらゆる形状又はジオメトリー特徴を生成するその能力である。有利には、このような付加製造方法を使用することは、決定ステップの間にはるかにより大きい自由を与える。

10

【 0 0 1 0 】

これらの技術の不利点の1つは、物体が複数のエレメントを使用して製造され、その場合、最終製品の均質性を管理することが困難であり得ることである。これは、透明眼用レンズ、より特には眼用レンズを製造するためにこの技術を使用することの主たる課題に相当する。事実、眼用レンズは、着用者の必要性に応えるために透明であるべきである。透明であるためにとは、製造される物体が均質であり、且つ何らの拡散もあるべきではないことを意味する。

【 0 0 1 1 】

本発明の関連の用語のうちで、眼用レンズは、前記眼用レンズを通した像の観察がコントラストの有意の消失を伴うことなく感じ取られる場合、すなわち、前記眼用レンズを通した像の形成が、像の質に悪影響を及ぼすことなく得られる場合に透明であると理解される。「透明な」という用語のこの定義は、本発明の関連の用語のうちで、本明細書においてこのように資格付けされるすべての物体に適用され得る。

20

【 0 0 1 2 】

眼用レンズを離散ボクセルから製造するために付加製造プロセスを使用することは、少なくとも2つのボクセル間の不十分な均一化又は前記ボクセルに含まれる反応性種の反応性及び移動性の制御の悪さによるそれぞれのボクセル内部の重合の異なるレベルのいずれかによってもたらされ得る、いくつかの欠陥の形成の危険を増大させる。その場合、これらの欠陥は、光を回折させることにより光と相互作用し得る。回折は、光波が物理的に制限される場合に観察される光波及作用と定義される(J - P . P E R E Z - O p t i q u e , F o n d e m e n t s e t a p p l i c a t i o n s 7 t h E d i t i o n - D U N O D - O c t o b e r 2 0 0 4 , p . 2 6 2)。したがって、このような欠陥を含む眼用レンズは、この前記欠陥により誘発される光の波及のために劣化している像を伝達する。微視的回折は、巨視的には拡散をもたらす。この巨視的拡散又は非干渉性拡散は、拡散ハロー、したがって、前記構造を通して観察される像のコントラストの消失をもたらす。このコントラストの消失は、前に定義されたとおりの、透明性の消失に関連付けることができる。この巨視的拡散作用は、眼用レンズの生産に受け入れられない。これは、前記眼用レンズが、一方で前に定義された意味によって透明であること、及び他方でこのような眼用レンズの着用者の視覚を妨げ得る見た目の欠陥を有しないことを必要とする眼用レンズである場合、なおさらそうである。

30

40

【 0 0 1 3 】

本来、及び離散体積エレメントの集成(a s s e m b l i n g)の原理に直接関連して、付加製造技術は、最終製品のバルク均質性を管理する困難を生じさせる。これは、可視範囲での適用のための眼用レンズの製造を考慮する場合、特に顕著な問題である。典型的には0.1 ~ 500マイクロメートルの範囲の、考慮されるボクセルの典型的な寸法のために、付加製造プロセスから得られる物体は、光学的歪みとのあり得る組合せで散乱(他の用語で曇り又は拡散)を生じる尺度で屈折率変化を示す傾向がある。したがって、光線の伝播を変えないようにバルクにおける十分な均質性及び表面での十分な平滑性を有する部品を製作し、したがって、コントラストの弊害をもたらす消失を誘発する散乱現象を最小限にし得ることが、光学用途にとって重要な課題である。

50

【 0 0 1 4 】

さらに、付加製造技術におけるボクセルの物理的構成は、古典的には製作プロセスに沿ってボクセルのジオメトリー変動をもたらす物理的手段を使用する。それらの物理的手段は、典型的には個別のボクセルの尺度で寸法収縮及びまた付加製造プロセスにより製作される物体の尺度で巨視的応力の高まりを発生させる、光誘起重合及び／又は熱管理であり得る。

【 0 0 1 5 】

光学用途に関する限り、個別のボクセル尺度での寸法変化又はボクセル集成に関連した集合効果、例えば、応力蓄積、のいずれかから生じる、製造プロセス中のこれらの上記の寸法変化は、最終物体の光学特性、及びレンズを通して伝達される光線の横断面全体にわたって制御され且つ決定論的な方式で光学波面を修正するその能力に直接影響を与える。眼用レンズの場合、このような寸法変化は、前記眼用レンズに関連した、且つ特定の着用者に個別化されるべき最終処方を変更する。

10

【 0 0 1 6 】

用語「処方」は、着用者の視力不具合を矯正するために眼科医又は検眼士によって、例えば、着用者の目の前に位置付けられたレンズによって決定される、屈折力、非点収差、プリズム偏差、及び関連がある場合、追加の、一組の光学特性を意味することが理解されるべきである。例えば、進行性追加レンズ（PAL）の処方は、遠視力点での屈折力及び非点収差の値、及び適切な場合は、追加の値を含む。処方データは、正視眼のためのデータを含んでもよい。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7 】

したがって、眼用用途にとって、個別的且つ集合的なボクセルジオメトリーの十分な制御による付加製造によって物体を製作し、そのジオメトリーが初期CADファイルに関連したジオメトリーと直接関係している最終製品を供給することができることは別の重要な課題である。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

本発明は、三次元眼用レンズを、ボクセルの2つの技術的特徴：

30

- それらの粘度を調整する能力、
- 最終の均質エレメントを与えるために共に相互拡散する能力

の制御により、眼用レンズの構築中に均質性の高い管理レベルで三次元眼用レンズを製造することによってこの問題を解決する方法を記載する。

【 0 0 1 9 】

これらの2つの技術的特徴は、それぞれのボクセルを製造するために使用される成分の選択によって、並びにそれらのそれぞれに適用される物理的及び／又は化学的処理の種類によって管理され得る。

【 0 0 2 0 】

本発明において、ボクセル粘度レベルは、プロセス順序に沿って制御されて、ボクセル配合内に包埋された関連する化学種の相互拡散可能性を管理する。

40

【 0 0 2 1 】

本発明者らが、相互拡散する包埋化学種の能力を制御する重要パラメータとして粘度を使用することは、特に興味深い。粘度と相互拡散可能性との合わせた制御が、透明な均質部品を製作するのを目的とした付加製造製作スキームのために、広範なモノマー及び／又はオリゴマー材料配合物を利用可能にする。

【 0 0 2 2 】

本発明は、粘度の調整、隣接するボクセルと相互拡散する能力の改善、及び最終眼用レンズの均質性を含めた、ボクセルの技術的特徴の制御により均質性の高い管理レベルで透明な眼用レンズを製造する方法を提案する。これらの技術的特徴は、ボクセルを製造する

50

ために使用される材料の選択、及びそれらに適用される物理的、化学的、又は他の処理によって管理される。この方法は、ボクセルのジオメトリー忠実性及び眼用レンズのバルク均質性を与えることにより付加製造を使用して透明眼用レンズを製造することを可能にする。

【0023】

概して、ボクセル材料の粘度が堆積で増加する付加製造の方法が提供される。粘度の増加によって、堆積したボクセルは、堆積場所での位置にとどまり、選択されたボクセルジオメトリーを維持する傾向がある。後の時点で、並置されたボクセルは、分離した離散ボクセルが融合して均質な固体物体を生成するように相互拡散する。ボクセルの相互拡散後の後加工が同様に可能である。

10

【0024】

より特には、例えば、眼用レンズのような透明な眼用レンズを含む均質な3D固体物体は、付加製造によって生成される。例えば、3Dプリンタなどの付加製造装置は、その中に少なくとも1種のモノマー及び/又はオリゴマーを有する液体組成物の1個以上のボクセルを堆積させる。この方法は、堆積後にモノマー及び/又はオリゴマーに適用された2つ以上の処理又はプロセス：堆積ボクセルの粘度を増加させる処理；及び並置ボクセルの相互拡散を促進する処理をさらに含む。次いで、相互拡散されたボクセルは重合される。本開示は、粘度の増加がボクセル堆積後に誘発され、続いて、組成物の成分の少なくとも1種の自発的な又は誘発されたボクセル相互拡散が続き得るように選択された組成物を使用する製造方法を提示する。

20

【0025】

第1のボクセル（又はボクセルの群）の堆積後、第1の処理は、ボクセルが堆積した場所に実質的にとどまり、後に堆積したボクセルを支持するのに十分な凝集性を有するようにボクセルの粘度を増加させる。第2のボクセル（又はボクセルの群）の堆積後、第1のボクセル（又はボクセルの群）からのモノマー及び/又はオリゴマーは、自発的に又は第2の処理の適用下のいずれかで第2のボクセル（又はボクセルの群）中に拡散する。第2の処理は、得られるボクセルの組合せを任意選択により重合させ又はその粘度を増加させる。これらのステップは、数回の逐次堆積について繰り返すことができる。光重合などの任意選択の最終処理は、それぞれのボクセルの堆積後に行なうことができる。

30

【0026】

したがって、第1の実施形態において、本発明の目的は、三次元透明眼用レンズを製造する方法であって、以下のステップ：

- (1) 液体組成物(A)の少なくともボクセルを状態1aで構成するステップと；
- (2) 液体組成物(B)の少なくともボクセルを状態1bで構成するステップと；
- (3) 少なくとも前記構成ボクセルの粘度を増加させて、それを状態1から状態2に到達させるステップと；

(4) 状態1a若しくは2aの組成物(A)又は状態1b若しくは2bの組成物(B)のいずれかの別のボクセルと、組成物(A)の粘度が増加している少なくともボクセルを状態2aに、又は組成物(B)の粘度が増加している少なくともボクセルを状態2bに、のいずれかで、物理的及び/又は化学的処理によって相互拡散させて、中間エレメント(n)を生成させるステップと；

40

(5) 三次元透明眼用レンズが得られるまで、(1)、(2)、(3)及び(4)から選択されるステップの少なくとも1つを(X)回繰り返して、均質中間エレメント(n+(X))を形成するステップであって、前記ステップからの少なくとも2つのステップが繰り返される場合、前記少なくとも2つのステップは、前記液体組成物(A)及び前記液体組成物(B)に含まれる化合物に応じて言及されたとおりの同じ順序又は異なる順序で繰り返されてもよいステップと；

(6) 任意選択により、ステップ(3)、(4)及び(5)から選択される少なくとも1つのステップ後に少なくとも後処理を適用して、(n)~(n+(X))の中間エレメントの少なくとも1つ及び/又は透明眼用レンズの均質化を改善するステップと

50

を含む方法を提供することである。

【0027】

三次元透明眼用レンズを製造する方法であって、以下のステップ：

- (1) 液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；
 - (2) 前記第1のボクセルに隣接して、液体組成物(B)の新たなボクセルを状態1bに構成するステップと；
 - (3) 前記第1のボクセル及び前記新たなベクトルの粘度を増加させて、それらをそれぞれ状態2a及び状態2bに到達させるステップと；
 - (4) 前記第1のボクセル及び前記新たなベクトルを、それらを物理的及び/又は化学的処理にかけることにより相互拡散させて、これら2つのボクセルを融合させることにより中間エレメント(n)を状態3で生成させるステップと；
 - (5) 三次元透明眼用レンズが得られるまで、それぞれ、前記「粘度を増加させる」ステップ及び「相互拡散させる」ステップをそれぞれ新たなボクセル及び中間エレメントに適用することにより、ステップ(2)～ステップ(4)を(X)回繰り返して、中間エレメント(n+(X))を形成するステップと；
 - (6) 任意選択により、ステップ(3)、(4)及び(5)から選択される少なくとも1つのステップ後に少なくとも後処理を適用して、(n)～(n+(X))の中間エレメントの均質化を改善し、透明眼用レンズを得るステップと
- を含む方法を提供すること、本発明の目的である。

【0028】

本発明の別の実施形態によるさらなる目的は、

- ステップ(3)が、ステップ(1)とステップ(2)との間で行われ、その場合、状態1aの液体組成物の第1のボクセルに適用される、
- 第1の実施形態によって三次元透明眼用レンズを製造する方法であって、
- ステップ(4)後に粘度を増加させ、且つステップ(4)の結果である中間エレメントに適用するステップ(3A)
- をさらに含む方法を提供することである。

【0029】

本発明によれば、様々な実施形態において：

- 液体組成物(A)と液体組成物(B)とが同一であるか又は異なり；及び
 - それぞれの新たなボクセルは、液体組成物(A)若しくは液体組成物(B)、又は代わりに液体組成物(A)、次いで液体組成物(B)からなっているもよい
- ことが理解される。

【0030】

より特には、2つの以下の実施形態は、本発明の有利な実施：

- ステップ(5)の間に、それぞれの新たなボクセルは、液体組成物(A)及び液体組成物(B)を二者択一的に含み、且つ液体組成物(A)と液体組成物(B)とは異なる。
 - ステップ(5)の間に、それぞれの新たなボクセルは液体組成物(A)を含み、且つステップ(1)における液体組成物(A)とステップ(2)における液体組成物(B)とは同一である
- に相当し得る。

【0031】

粘度を増加させるステップは、

- 架橋プロセスであって、液体組成物に活性化光又は熱処理を適用することにより、カチオン反応、フリーラジカル反応又は縮合反応によって開始され得る、プロセス；
 - 蒸発プロセス、より特には液体組成物中に含まれる溶媒の蒸発；及び
 - ボクセルの堆積ステップで使用される温度未満である温度に液体組成物を供することからなるプロセス
- などのプロセスによって達成され得る。

【 0 0 3 2 】

本発明の実施形態では、方法における粘度を増加させるそれぞれのステップは、同一であるか又は異なっているもよい。

【 0 0 3 3 】

相互拡散させるステップは、

- 自発性相互拡散；及び
- 誘発相互拡散であって、放射線への曝露、機械的攪拌、ボクセルの分子質量の減少、及び溶媒への曝露からなる群から選択されるプロセスに相当する、誘発相互拡散から選択されるプロセスにより促進され得る。

【 0 0 3 4 】

放射線への曝露は、例えば、加熱、加熱対流、赤外加熱、マイクロ波によって実現されてもよい。ボクセルの分子質量の減少は、原理的には、例えば、D i e l s - A l d e r、水素結合、又はキレート化などの可逆的化学反应によって得られる。

【 0 0 3 5 】

自発性相互拡散を成功させるには、ボクセル組成物が、達成されるべき望ましい機械的及び光学的特性のために並置ボクセル間の「十分速い」拡散をもたらすように周囲又は実験室条件で特定の粘度未満であることが必要になると予想される。ボクセルと中間エレメントとの間、又は中間エレメント間の相互拡散についても同じ要件である。

【 0 0 3 6 】

この以上の実施形態によれば、相互拡散のそれぞれのステップは、同一であるか又は異なることが理解される。

【 0 0 3 7 】

本発明の目的ではまた、後処理ステップが、以下のプロセス：

- 架橋プロセスであって、液体組成物に活性化光又は熱処理を適用することにより、カチオン反応、フリーラジカル反応又は縮合反応によって開始され得る、プロセス；
- アニリングプロセス；及び
- 熱処理又は溶媒抽出による乾燥プロセス

から選択される。

【 0 0 3 8 】

この以上の実施形態によれば、後処理のそれぞれのステップは、同一であるか又は異なることが理解される。

【 0 0 3 9 】

本発明の方法によれば、粘度を増加させるステップは、液体組成物の初期粘度を 5 倍 ~ 2 0 倍増加させることができ、前記方法により製造される眼用レンズの最終粘度は、2 5 で 5 0 0 0 0 c P s を超える。

【 0 0 4 0 】

本発明の実施形態に「粘度を増加させる」ステップを関連させて、架橋プロセスからなるこのステップは、液体組成物が

- エポキシ、チオエポキシ、エポキシシラン、(メタ)アクリレート、ビニル、ウレタン、チオウレタン、イソシアネート、メルカプト、及びアルコールから選択される、優先的にはエポキシ、エポキシシラン、及び(メタ)アクリレートから選択される少なくとも反応性基を含む、少なくともモノマー及び/又はオリゴマー；並びに
- 活性化光又は活性化温度により活性化されることができるとも開始剤であって、カチオン性開始剤及びフリーラジカル開始剤から選択される開始剤を含む、光重合又は熱重合プロセスに相当し、且つ
- 活性化開始剤は、モノマー及び/オリゴマーからの少なくとも 1 個の反応性基の活性化を開始して、それらの重合反応を成長過程を介して生じさせることができる。

【 0 0 4 1 】

ボクセルを構成するために実施される液体組成物に関して、この方法は、液体組成物 (A) 及び (B) が、

10

20

30

40

50

- 2種のモノマー及び/又はオリゴマーの少なくとも混合物であって、それらのそれぞれは、第1のモノマー及び/又はオリゴマーの少なくとも反応性基が、光重合プロセスによりその粘度を増加させることができ、且つ第2モノマーの反応性基が、光重合プロセス又は熱重合プロセスによりその粘度を増加させることができる異なる反応基を含む混合物；並びに

- 2種の開始剤の少なくとも混合物であって、第1の開始剤が活性化光の処理により前記第1のモノマーの少なくとも反応性基を活性化させることができ、第2の開始剤が、熱処理又は前の活性化光とは異なる活性化光処理により前記第2のモノマーの少なくとも反応性基を活性化させることができる混合物からなる、実施形態を含む。

10

【0042】

本発明によれば、ボクセルを構成するステップが、2種の異なる液体組成物（A）及び（B）：

- ファミリーの一方が、優先的にはカチオン性光開始剤から選択される光開始剤の存在下で光重合により活性化されることができ、反応性基の2つのファミリーを有する、少なくともモノマー及び/又はオリゴマーを含む、液体組成物（A）；

- 前記第1の組成物の少なくとも同じモノマー及び/又はオリゴマー、並びに前記第1の光開始剤とは異なり、且つ光重合又は熱重合により活性化されることができ、開始剤を含む、液体組成物（B）

に基づくボクセルを二者択一的に構成するステップを含む、別の実施形態がある。

20

【0043】

好ましいやり方で、以上の実施形態は、前記液体組成物（B）が、光重合により活性化されることができ、光開始剤を含み、前記光開始剤は、

- 液体組成物（A）の開始剤を活性化させるのに使用される活性化光とは異なる活性化光の波長及び/又は強度への照射により活性化可能であるカチオン性開始剤；

- 又は、フリーラジカル開始剤のいずれかであり、

- 前記光開始剤は、優先的にはフリーラジカル開始剤である、ようなものである。

【0044】

30

本発明による別の実施形態において、この方法は、

* ボクセルを構成するステップが、少なくとも、

- エポキシ、チオエポキシ、（メタ）アクリル、及び（メタ）アクレートから選択される少なくとも反応性基を含むモノマー及び/又はオリゴマー、少なくともカチオン性開始剤又はフリーラジカル開始剤、並びに溶媒又は溶媒の混合物からなる液体組成物の使用を含むか；

- 又は、この液体組成物は、溶媒中に溶解させた熱可塑性ポリマーに相当するかのいずれかであり；

* その粘度を増加させるステップが、液体組成物のボクセルを構成するそれぞれのステップ後に行われる蒸発プロセスを含むようなものである。

40

【0045】

この方法が、以下のステップ：

a - 液体組成物（A）が状態1aで溶媒に溶解させた熱可塑性ポリマーに相当する第1のボクセルを構成するステップ；

b - 液体組成物（A）の安定ボクセルとして前記ボクセルを最終的に状態2aにする蒸発プロセスにより粘度を増加させるステップ；

c - 前記液体組成物（A）に同一の、液体組成物（B）の新たな隣接ボクセルを状態1bに構成するステップ；

d - 前記新たなボクセルの自発性拡散により前記第1のボクセルに相互拡散させて

50

、中間エレメント（ n ）を生成するステップ；

e - 蒸発プロセスにより粘度を増加させて、最終的に前記中間エレメント（ n ）を安定エレメントにするステップ；

f - ステップ b ~ e を、中間エレメント（ $n + (X)$ ）を構成するまで X 回繰り返すステップ；

g - 前記中間エレメント（ $n + (X)$ ）内部の均質化を增強し、及び三次元透明眼用レンズをもたらすように適用される、対流による加熱又は赤外照射の使用のような、後処理ステップ

を含む実施形態も、本発明の実施形態である。

【0046】

この方法が、以下のステップ：

- 少なくとも a) エポキシ若しくはチオエポキシのモノマー及び／若しくはオリゴマー、又はアクリル若しくは（メタ）アクリルモノマー及び／又はオリゴマー、b) 溶媒又は溶媒の混合物、c) 優先的にはエポキシ若しくはチオエポキシモノマー及び／又はオリゴマーのためのカチオン性開始剤、並びにアクリル及び（メタ）アクリルのモノマー及び／又はオリゴマーのためのフリーラジカル開始剤から選択される光開始剤、の混合物を含む、液体組成物（A）の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；

- 溶媒の十分量を蒸発させることにより粘度を増加させ、状態2aで安定な第1のボクセルをもたらして、後のステップの間にそのジオメトリーを実質的に維持するステップと；

- 新たなボクセルによってこの2つの最初の先行するステップを所望の量まで x 回繰り返すステップと；

- 自発性相互拡散によるか、又は熱対流若しくは赤外線による熱拡散プロセスによるかのいずれかで、複数の堆積ボクセルを相互拡散させて、透明眼用レンズの一部に相当する中間エレメント（ $n + X$ ）を構成するまでのステップと；

- 新たなボクセルによって先行するステップのすべてを（ $X - x$ ）回繰り返して、中間エレメント（ $n + (X)$ ）を構成するまでのステップと；

- 前記中間エレメントを硬化させるためにUV活性化光による後処理プロセスを適用して、三次元透明眼用レンズを得るステップと

を含む実施形態も、本発明の実施形態である。

【0047】

本発明の目的ではまた、三次元眼用レンズが、ステレオリソグラフィ、マスクステレオリソグラフィ、マスク投射ステレオリソグラフィ、ポリマー噴射、及び溶融堆積モデリングから選択される付加製造技術により製造される。

【0048】

任意の前の実施形態による方法により製造された三次元透明眼用レンズは、さらに、少なくとも1つの付加価値を有する眼用レンズを得るために処理されてもよい。その場合、これによって、本発明は、さらなるステップ：

- 少なくとも機能性コーティング及び／又は機能性膜を、眼用レンズの少なくとも1面に付加するステップ；

- 前記コーティング及び／又は前記膜の機能性は、耐衝撃性、耐磨耗性、防汚性、静電防止性、反射防止性、曇り止め性、防雨性、自己回復性、極性形成性、着色性、光発色性、及び吸収フィルタ又は反射フィルタを通して得ることができる選択的波長フィルタから選択され；

- 前記機能性は、ディップコーティング、スピンドコーティング、スプレーコーティング、真空蒸着、トランスファープロセス又は積層プロセスから選択される少なくとも1つのプロセスにより付加されてもよい、

を含む方法を含む。

【0049】

本発明の実施形態によって製造される三次元透明眼用レンズは、ブランクレンズ、半完

10

20

30

40

50

成レンズ、及び完成レンズから選択される眼用レンズを表す。前記三次元透明眼用レンズは、無限焦点、一焦点、二焦点、三焦点、及び累進多焦点レンズから選択されるレンズも表してもよく、前記眼用レンズは、一方は右眼用及び一方は左眼用の2つの区別的な眼用レンズを含む従来のフレーム、又は1つの眼用レンズが左眼及び右眼に同時に面しているマスク、バイザー、ヘルメットサイト若しくはゴーグルのいずれかに取り付けられることができ、及び前記眼用レンズは、円として従来のジオメトリーで製作されてもよい、又は目的のフレームに対してジオメトリーに合わせるように製作されてもよい。

【0050】

少なくとも1つの述べられた実施形態の方法から得られる三次元透明眼用レンズも、本発明の目的である。

10

【0051】

本発明の様々な実施形態に関するさらなる詳細は、以上に記載された一般的方法に何ら限定することなしに、本発明の詳細な説明部分で説明される。図面において、同様の参照数字は、図を通して同様の構成要素を意味する。

【0052】

本発明の利点、性質、及び様々な追加の特徴は、添付の図面に関連してこれから詳細に説明される例証的な実施形態を考慮後により完全に明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】図1は、本発明の第1の実施形態に関するフローチャートである。

20

【図2】図2は、請求項2に記載の具体的な実施形態の1つに関するフローチャートである。

【図3】図3は、ステレオリソグラフィがこの実施形態の実施に特に関係する技術に相当する、本発明の具体的な実施形態を表す。

【発明を実施するための形態】

【0054】

本明細書で使用される語又は用語は、本開示で明示的及び明瞭に定義される場合を除き、又は具体的な文脈が異なる意味を別に必要としない限り、本開示の分野におけるそれらの簡単な通常の意味を有する。

【0055】

30

本開示と参照により組み込まれ得る1つ以上の特許又は他の文献における語又は用語との用法に何らかの矛盾がある場合、本明細書と一致している定義が採用されるべきである。

【0056】

「含む (comprising)」、「含む (containing)」、「含む (including)」、「有する (having)」という語及びそれらの文法的変化のすべては、開いた非限定的意味を有することが意図される。例えば、ある成分を含む組成物は、それが追加の成分を有することを排除せず、ある部品を含む装置は、それが追加の部品を有することを排除せず、ステップを有する方法は、それが追加のステップを有することを排除しない。このような用語が使用される場合、特定された成分、部品、及びステップ「から本質的になる (consist essentially of)」又は「からなる (consist of)」組成物、装置、及び方法は、特定の含まれ及び開示される。本明細書で使用される場合、「から本質的になる」という語及びその文法的変化のすべては、特許請求項の範囲を特定された材料又はステップ、及び特許請求された発明の基本的で新規な特徴に実質的に影響を及ぼさないものに限定することが意図される。

40

【0057】

「1つの (a)」又は「1つの (an)」という不定冠詞は、その冠詞が導入する成分、部品、又はステップの1つ又は2つ以上を意味する。

【0058】

下限及び上限を有する程度又は測定値の数値範囲が開示される場合は常に、その範囲内

50

に入るいずれの数字及びいずれの範囲もまた、具体的に開示されることが意図される。例えば、値のあらゆる範囲（「a」及び「b」が程度又は測定値の数値範囲を表す、「a～b」又は「約a～約b」又は「約a～b」、「およそa～b」の形態、及び任意の同様の表現における）は、値のより広い範囲内に包含されるあらゆる数字及び範囲を、「a」及び「b」という値それ自体を含めて示すことが理解される。

【0059】

例えば、「第1の」、「第2の」、「第3の」などの用語は、任意に割り当てられてもよく、その他の点で性質、構造、機能、又は作用で同様の又は一致している2つ以上の成分、部品、又はステップを区別することが単に意図される。例えば、「第1の」及び「第2の」という語は、他の目的には役に立たず、それに続く名称又は記述用語の名称又は記述の一部ではない。「第1の」という用語の単なる使用は、何らの「第2の」同様の又は一致している成分、部品、又はステップもあることを必要としない。同様に、「第2の」という語の単なる使用は、何らの「第1の」又は「第3の」同様の又は一致している成分、部品、又はステップもあることを必要としない。さらに、「第1の」という用語の単なる使用は、要素又はステップがいずれの配列でもまさに第1であることを必要とせず、単にそれが要素又はステップの少なくとも1つであることを必要とするだけであることが理解されるべきである。同様に、「第1の」及び「第2の」という用語の単なる使用は、必ずしも何らかの配列を必要するわけではない。したがって、このような用語の単なる使用は、「第1の」及び「第2の」要素又はステップ間の介在要素又はステップを排除しない。

【0060】

本明細書で使用される場合、「付加製造」は、3Dデジタルモデルから3D固体物体を作製するために材料を接合するプロセスを記述する、国際標準ASTM 2792-12で定義されたとおりの製造技術を意味する。このプロセスは、連続層が互いの上に設けられるため、「3D印刷」又は「材料印刷」と称される。印刷材料には、液体、粉末、及びシート材料が含まれ、それらから一連の断面層が構築される。CADモデルからのパーティクル断面に対応する層が、接合又は自動的に溶融されて、固体3D物体を生成する。付加製造には、限定されないが、ステレオリソグラフィ、マスクステレオリソグラフィ、マスク投射ステレオリソグラフィ、ポリマー噴射、走査レーザ焼結（SLS）、走査レーザ溶融（SLM）、及び溶融堆積モデリング（FDM）などの製造方法が含まれる。付加製造技術は、典型的にはCAD（コンピュータ援用設計）で定義された、所定の配置に従って堆積エレメント又は粒子を並置することにより3D固体物体を生成するプロセスを含む。並置は、1つの材料層を前に構築された材料層の上に構築すること、及び/又は材料体積エレメントを前に堆積された材料体積エレメントの次に位置づけることを含む逐次的操作と理解される。

【0061】

このような付加製造方法の1つは、組成物の不連続単位（ボクセル）を基材又は前に堆積されたボクセルの上に堆積させるインクジェット又はポリマージェットプリンタなどにおけるプリンタヘッドを用いる。ボクセルは、典型的には層として堆積され、連続層は相互拡散し、ジオメトリが安定したボクセル組成物に変換する。ジェット印刷において、重要なステップは、ボクセル形状を維持することである。次いで、ボクセル形状は、例えば、UV又は熱硬化によって固体に変換される。これらの印刷プロセスは、本明細書で記載される液体組成物に特に適合する。

【0062】

別の方法は、重合可能又は硬化可能な液体のプール又は浴を伴う。液体の層の選択された断面は、例えば、UV線への曝露によって硬化される。次いで、硬化可能な液体の追加の層が、第1の層の上に構成又は堆積され、このプロセスが、所望の三次元固体エレメントを蓄積して、漸進的に繰り返される。この技術は、ステレオリソグラフィ及びその派生語として周知である。

【0063】

本明細書で使用される場合、「均質性」は、可視スペクトル範囲で顕著な散乱、ヘイズ、回折、歪み、及び／又は条線を生じさせ得る、それぞれの材料の屈折率のいかなる変化も、バルクレンズ材料中で非存在であることを指す。特に、均質性は、各ボクセルが同じ最終重合度を示す、同じ又は異なる液体組成物から構成されたボクセルを含むバルクレンズ材料を指す。

【0064】

本明細書で使用される場合、例えば、「状態1a」、「状態2a」、「第1の状態」などの「状態」は、言及された組成物の化学組成及び物理的特性を指す。例えば、付加製造機械における使用のための液体である液体組成物(A)の「状態1a」について、次いで、組成物の粘度が(部分的又は完全に)増加した後により粘性の「状態2a」について言及することができる。「状態1a」から「状態2b」へ進む液体組成物(B)について同じ理解である。

10

【0065】

本明細書で使用される場合、「ボクセル」は、体積エレメントを意味する。ボクセルは、三次元空間の一部である区別できるジオメトリ形状である。本明細書で使用される場合、「ボクセル」は、他のボクセルと組み合わせて、空間内の層であり得る中間エレメントを規定する個別のエレメントを指し得る。さらに、本明細書で使用される場合の「ボクセル」という用語は、三次元空間の一部である中間エレメントに適用され得る。すなわち、単一のボクセルは、より特には使用される付加製造技術がステレオリソグラフィ技術に基づく場合、三次元空間の層を構成し得る。特定のボクセルは、例えば、角、中心などの形状のジオメトリの選択された点のx、y、及びz座標によって、又は当技術分野で公知の他の手段によって特定されてもよい。

20

【0066】

以上に述べられたように、本発明は、以下：

A / 粘度の増加

B / ボクセル相互拡散

C / 任意選択であり得る後処理

のとおり、3D透明眼用レンズを製造するための液体組成物に適用される、3つの主作用を含む。

【0067】

本発明によれば、付加製造技術実施に応じて、前記3つの主作用は、ボクセル間、ライン間、層ごとに、及び／又は前記三次元透明眼用レンズを製作するために所望の層のすべてが形成された後に達成されてもよい。

30

【0068】

本発明者らはこれから、本発明による方法の各主ステップについて実施形態のより詳細を説明する。

【0069】

ボクセル粘度を増加させることからなるステップは、二重の目的、すなわち、第1に方法の間に生成されるそれぞれのボクセルの一体性及びジオメトリを維持すること、それぞれのボクセルが三次元物体に相当することを保証することを含む。この特徴は、最終の3D眼用レンズのジオメトリを制御することができるために必須である。

40

【0070】

それぞれのボクセルを構成するために使用される液体組成物を含む反応性種の性質に応じて、本発明は、粘度を増加させることからなるステップに関して2つの主たる手法を含む：

- 手法の1つ(手法1)は、ボクセル又は中間エレメントの粘度を部分的に増加させて、その三次元一体性を保証し、また液体組成物に含まれる反応性種の移動性の一定のレベルを維持することからなる。反応性種の移動性は、その電荷及びそのサイズだけでなく、それがその中で動く環境、並びにそれ自体の粘度にも依存する。この手法は、本明細書で後に詳述される。それにも関わらず、本発明者らは、この第1の手法が、様々なボクセル

50

ルが、異なる液体組成物からなり、及び／又は粘度の増加が架橋プロセスにより管理される方法である、本発明によって使用した場合に特に有利であることに留意し得る；

- 第2の手法（手法2）は、ボクセルの粘度を液体組成物の固体状態の粘度の近くに増加させて、第1にこのようなボクセルの3D一体性を保証することにある。この手法は、本明細書で後に詳述される。それに関わらず、本発明者らは、この第2の手法が、本発明者らが、粘度の増加が蒸発プロセスにより管理される方法である、本発明によって使用した場合に特に有利であることに留意し得る。この場合、最終の後処理が、有利には必要とされる。

【0071】

A / 粘度の増加：

本明細書で使用される場合、「粘度」は、流体の耐変形性を指す。本発明による、付加製造装置における使用に適した液体組成物は、典型的には25で40～100 c P s からなる粘度を示し；液体組成物がモノマー及び／又はオリゴマーの代わりに熱可塑性ポリマーからなる場合、初期粘度は、25で1500 c P s までより高くてもよい。ボクセルが構成されるときと粘度を増加させるステップ後との間の液体組成物間の粘度は、5倍～20倍増加し得る。

【0072】

本発明の方法により製造される眼用レンズの粘度は、前記眼用レンズの固体状態に相当し、これは典型的には25で50000 c P s を超える。

【0073】

本発明において、「ボクセルを構成する」及びその派生語の語法は、

- インクジェットプリンタのインクジェットヘッドを通して、液体組成物の液滴を基材に堆積させ；この場合、使用される付加製造技術は、ポリマー噴射であり、液滴はボクセルに相当する。

- 薄層として液体組成物を浴の表面に適用し、前記組成物の選択的重合を行い；この場合、使用される付加製造技術は、ステレオリソグラフィ[ステレオリソグラフィ、マスクステレオリソグラフィ又はマスク投射ステレオリソグラフィ]であり、層はボクセルに相当する。

- 溶融ワイヤとして液体組成物を表面に堆積させ；この場合、付加製造技術は、溶融堆積モデリング又はFDMであるように理解され得る。

【0074】

本発明のある実施形態において、三次元眼用レンズは、ボクセル又は中間エレメントの粘度を増加させることからなるステップは、液体組成物の反応性種を架橋させること、液体組成物の少なくとも一部の溶媒を蒸発させること、及び前記逐次的に堆積されたボクセルの得られた組成物の温度を低下させることから選択されるステップを含む。溶媒を蒸発させることは、特に真空、加熱、又は抽出によって得ることができる。付加製造技術による好ましい方法の1つは、対流加熱、赤外加熱のような加熱により溶媒を蒸発させることであり、これらの2種類のプロセスは、特定の局所領域に非常に適用されることができ、この領域は、例えば、ボクセルに相当してもよい。

【0075】

本明細書で使用される場合、重合（polymerization）/重合する（polymerizing）/重合可能な（polymerizable）は、2種以上のモノマー及び／又はオリゴマーの結合を生じさせて、ポリマーを形成する化学反応を指す。重合及び文法的变化のすべてには、光重合可能な及び／又は熱重合可能な組成物を包含する。光重合可能なとは、組成物を活性化光に曝露することにより起こる重合を意味する。熱重合可能なとは、組成物を温度の変化に曝露することにより起こる重合を意味する。

【0076】

本明細書で使用される場合、硬化は、モノマー又はオリゴマーをより高い分子質量のポリマーに、そしてそれらを網状組織に変換する化学プロセスを指す。

【0077】

本明細書で使用される場合、「液体組成物」は、少なくともモノマー及び／又はオリゴマー並びに少なくとも開始剤を含む、化合物の混合物を指す。

【0078】

本明細書で使用される場合、「モノマー」及び／又は「オリゴマー」は、開始剤の存在下で活性化光、及び／又は温度に対して反応することができる少なくとも反応性基を含む、化合物を指す。関与する「反応性基」に関するより詳細は、本明細書で後に説明される。

【0079】

本明細書で使用される場合、「活性化光」は、化学線及び可視光を指す。活性化光は、化学変化に影響を及ぼし得る。活性化光には、紫外線（例えば、約300nm～約400nmの間の波長を有する光）、化学線、可視光又は赤外光が含まれてもよい。一般に、化学変化に影響を及ぼすことが可能な光のいずれの波長も、活性化として分類されてもよい。化学変化は、多くの形態で顕現されてもよい。化学変化には、限定されないが、重合を起こさせるいずれの化学反応も含まれてもよい。

【0080】

本明細書で使用される場合、開始剤は、光開始剤又は熱開始剤に相当する。

【0081】

光開始剤は、光を吸収し、反応性開始種を形成する、単独又は化学系（2個以上の分子を伴う）で用いられる分子に相当する。その場合、光の吸収によって、光開始剤は、反応性種（イオン又はラジカル）を発生させ、化学反応又は転換を開始する。

【0082】

本明細書で使用される場合、共開始剤は、光を吸収しないが、それにも関わらず、反応性種の生成に関与する、化学系の一部としての分子に相当する。

【0083】

本発明による液体組成物は、光学又は眼用エレメントを製造するために意図された組成物中に慣用的に使用される添加剤、すなわち、抑制剤、染料、UV吸収剤、香料、脱臭剤、表面活性剤、界面活性剤、結合剤、酸化防止剤及び黄変防止剤を標準的な割合で含有することもできる。

【0084】

B～C / ボクセル相互拡散及び後処理

本明細書で使用される場合、「相互拡散する（inter-diffuse）」及び派生語は、1つのボクセルにより占められた空間から、並置されて物理的に接触しているボクセルにより占められた空間の中への、少なくともイオン、分子、分子の部分、又はポリマー鎖の部分の移動を意味する。相互拡散は、自発的に起こり得るか、又は機械的、物理的、若しくは化学的処理により誘発され得る。例えば、機械的処理には、例えば、超音波エネルギー、高周波振動装置などへの曝露による、攪拌が含まれ、これらは、ボクセル境界での混合を促進する。マクロ拡散は、ボクセルがテーブル振動によってブレンドされ、又は「塗り付けられる（smeared）」機械的方法であり、特にここで、このような振動は、堆積の時点で行なわれ、ボクセル間の密接な接触をもたらす。例示的な物理的処理には、熱、赤外、マイクロ波など、放射線への曝露による熱処理が含まれる。熱処理は、ボクセル中の高粘度ドメインのガラス-液体転移点（T_g）を超えて温度を上昇させ、相互拡散を促進する。例示的な化学的処理には、組成物の反応性種間の化学反応が含まれる。ボクセル中に存在するポリマーの分子質量は、2経路化学又は可逆反応などにより減少させて、相互拡散を促進し得る。

【0085】

その場合、相互拡散プロセスによれば、本発明の目的は、液体組成物が溶媒に溶解させた熱可塑性ポリマーに相当するボクセルを構成するステップを含む方法である。有利には、熱可塑性ポリマーは、ポリスチレン、ポリカーボネート、及びポリメチルメタクリレート、及び優先的にはポリスチレン及びポリメチルメタクリレートから選択され、溶媒は、

10

20

30

40

50

トルエン、イソブチルケトン、アニソール、乳酸エチル、アセトン、及び酢酸エチルから選択される。この実施形態において、ボクセル又は中間エレメントの粘度を増加させるステップは、優先的には、蒸発プロセスを使用して、以上に述べられたとおりに、「手法 2」によって管理される。その場合、この方法の好ましい実施形態において、その適切な溶媒に溶解させた熱可塑性ポリマーの第 1 のボクセルを状態 1 a で構成した後に、前記ボクセルの粘度を増加させる蒸発プロセスが実現されて、いまや組成物の安定ボクセルを、最終的に部分的に溶解している状態 2 a になるようにする。同じ熱可塑性ポリマー及び同じ溶媒の第 2 の隣接するボクセルは、状態 1 b へと構成される。前記第 2 のボクセル中に含まれる溶媒は、前記第 1 のボクセルに自発拡散して、中間エレメントを生成することができる。最終エレメントを構成するまでこれらの以上のステップを繰り返した後、対流による加熱又は赤外線の使用のような、後処理が実現されて、最終エレメント内部の相互拡散を増強し、本発明による透明眼用レンズが制作される。

10

【 0 0 8 6 】

本発明者らはこれから、本発明によって使用され得る種々の化学材料についてより詳細に説明する。

【 0 0 8 7 】

液体組成物：

拡大解釈されて、本発明によれば、液体組成物は、熱可塑性ポリマーを含み得る。熱可塑性ポリマーによって、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリカーボネート/ポリエステルブレンド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、環状オレフィンコポリマー、ポリウレタン、ポリスルホン及びそれらの組合せから選択される熱可塑性樹脂と理解される。

20

【 0 0 8 8 】

これから本発明者らは、本発明で使用され得るモノマー及び/又はオリゴマー並びに開始剤のリストをより詳細に説明する。

【 0 0 8 9 】

* エポキシ、チオエポキシ：

エポキシモノマーは、芳香族（ビスフェノール A 及び F エポキシドなど）又は脂肪族のいずれかに分類される。脂肪族エポキシは、粘度が比較的低い。脂肪族エポキシドは、完全飽和炭化水素（アルカン）であるか、又は二重若しくは三重結合を有する（アルケン又はアルキン）かの両方であり得る。それらは、芳香族でない環を有することもできる。エポキシはまた、一官能性又は多官能性であってもよく、このようなエポキシは、アルコキシシランエポキシのファミリーからであってもよい。

30

【 0 0 9 0 】

非アルコキシシラン多官能性エポキシモノマーは、ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリトリールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリールポリグリシジルエーテル（ペンタエリトリールテトラグリシジルエーテルトリメチロールエタントリグリシジルエーテルなど）、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリフェニロールメタントリグリシジルエーテル、トリスフェノールトリグリシジルエーテル、テトラフェニロールエタントリグリシジルエーテル、テトラフェニロールエタンのテトラグリシジルエーテル、p - アミノフェノールトリグリシジルエーテル、1, 2, 6 - ヘキサントリオールトリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、グリセロールエトキシレートトリグリシジルエーテル、ヒマシ油トリグリシジルエーテル、プロポキシ化グリセリントリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノー A ジグリシジルエー

40

50

テル、(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)メチル3, 4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート及びそれらの混合物からなる群から選択されてもよい。

【0091】

モノエポキシシランは、市販されており、例えば、ベータ - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチルトリメトキシシラン、(ガンマ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、(3 - グリシドキシプロピル) - メチル - ジエトキシシラン、及びガンマ - グリシドキシ - プロピルメチルジメトキシシランなどがある。これらの市販モノエポキシシランは、単に例として列挙され、本発明の広い範囲を限定することは意味されない。本発明に適したアルキルトリアルコキシシラン又はテトラアルコキシシランの具体的な例には、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランが含まれる。

10

【0092】

* (メタ) アクリレート :

本発明において使用される場合、アクリレート及びアクリルという用語は、同じ化学官能性について言われる。アクリレートという用語に関連して「(メタ)(meth)」として2つの丸弧内の「メタ」という語は、分子又は分子のファミリーに関連して、アクリレート官能基 $H_2C=CHC(O)-$ が、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-$ のようなエチレン官能基の 位にメチル基を有し得ることを特定する。

【0093】

20

(メタ) アクリレートは、一官能性、二官能性、三官能性、四官能性、五官能性、及びさらには六官能性であり得る。典型的には、官能性が高ければ高いほど、架橋密度はより大きい。(メタ) アクリレートは、アクリレートに比べてより遅い硬化を示す。

【0094】

2、3、4、又は6個の(メタ)アクリル官能基が、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 2, 4 - ブタンジオールトリメタクリレート、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ジ - トリメチロールプロパントテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリフェニロールメタントリアクリレート、トリスフェニールトリアクリレート、テトラフェニロールエタントリアクリレート、1, 2, 6 - ヘキサントリオールトリアクリレート、グリセロールトリアクリレート、ジグリセロールトリアクリレート、グリセロールエトキシレートトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールグリコールジアクリレートジペンタエリトリールヘキサアクリレート、ポリエステルヘキサアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、及び脂肪酸変性ポリエステルヘキサアクリレートからなる群から選択され、最も好ましくはジペンタエリトリールヘキサアクリレートである。

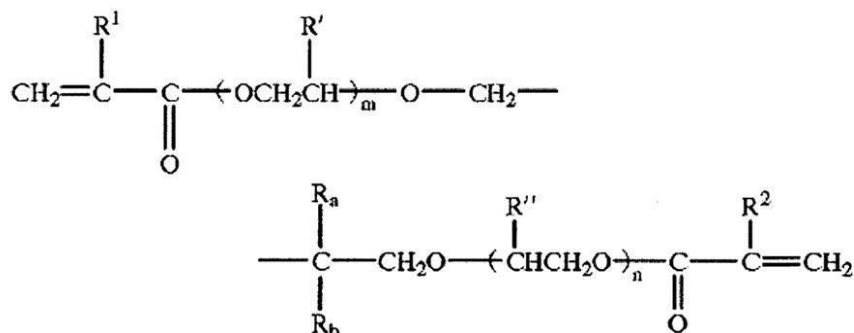
30

40

【0095】

この反応性基を含むモノマー及び/又はオリゴマーのうちで、本発明者らは、上記の式

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R' 及び R'' は、互いに独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_a 及び R_b は、同一であるか又は異なり、それぞれ、1～10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 m 及び n は、 $m+n$ が 2～20 (2と20を含む) の間に含まれる整数である)

に相当するモノマーを挙げることができる。

【0096】

モノマーのうちで、本発明による組成物中で特に推奨されるのは、2,2-ジ(C2～C10)アルキル-1,3-プロパンジオール2x-プロポキシレートジ(メタ)アクリレート及び2,2-ジ(C2～C10)アルキル-1,3-プロパンジオール2x-エトキシレートジ(メタ)アクリレート、例えば、2-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオール2x-プロポキシレートジメタクリレートなどのものである。上に述べられたとおりの(メタ)アクリルモノマー及びそれらの調製方法は、文書国際公開第95/11219号パンフレットに開示されている。この種のモノマーは、光重合技術又は光重合と熱重合技術の混合により重合させることができる。

20

【0097】

有利には、この(メタ)アクリルモノマーを含む組成物は、ラジカル経路により重合可能な他のモノマーを含み、1種以上の(メタ)アクリレート官能基及び/又は1種以上のアリル基を提示する他のモノマーを含み得る。これらのモノマーのうちで、ポリ(メチレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、アルコキシポリ(メチレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート[sic]、アルコキシポリ(エチレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート[sic]並びにポリ(エチレングリコール)-ポリ(プロピレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレートが挙げられてもよい。これらのモノマーは、とりわけ、文書米国特許第5,583,191号明細書に開示されている。

30

【0098】

(メタ)アクリレート官能基及びアリル基を含むモノマーのうちで、トリ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート[sic] (例えば、ポリ(エチレングリコール-600)ジメタクリレート、ポリ(プロピレングリコール)ジメタクリレート[sic] (例えば、ポリ(プロピレングリコール-400)ジメタクリレート)、ビスフェノールAアルコキシレートジメタクリレート[sic]、特にビスフェノールAエトキシレート及びプロポキシレートジメタクリレート[sic] (例えば、ビスフェノールA5-エトキシレートジメタクリレート、ビスフェノールA4,8-エトキシレートジメタクリレート及びビスフェノールA30-エトキシレートジメタクリレート)が挙げられてもよい。一官能性モノマーのうちで、芳香族モノ(メタ)アクリレートオリゴマー、並びに三官能性モノマーのうちで、トリ(2-ヒドロキシエチル)イソ-シアヌレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートアクリレート[sic] 及びトリメチロールプロパンプロポキシレートアクリレート[sic] も挙げられてもよい。

40

50

【 0 0 9 9 】

本発明による液体組成物で、このような(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーを含むものは、重合を開始させるための系も含む。重合開始系は、1種以上の熱又は光化学重合開始剤又は代わりに、好ましくは熱及び光化学重合開始剤の混合物を含み得る。

【 0 1 0 0 】

一般に、開始剤は、組成物中に存在するモノマーの全重量に対して0.01~5重量%の割合で使用される。上に示されるように、組成物は、より好ましくは、熱重合開始剤及び光開始剤を同時に含む。

【 0 1 0 1 】

*チオ(メタ)アクリレート:

この反応性基を含むモノマー及び/又はオリゴマーのうちで、本発明は、とりわけ、水素、炭素及び硫黄原子からなり且つ少なくとも2個の環内硫黄原子を有する5~8員のヘテロ環を有する、モノ(チオ)(メタ)アクリレート、又はモノ-及びジ(メタ)アクリレートタイプの官能性モノマーを使用し得る。好ましくは、ヘテロ環は、6又は7員、さらに良いのは6員である。また好ましくは、環内硫黄原子の数は、2又は3である。ヘテロ環は、任意選択により、置換若しくは非置換C5~C8芳香族又はポリシクラニック環、好ましくはC6~C7環と縮合され得る。官能性モノマーのヘテロ環が2個の環内硫黄原子を有する場合、これらの環内硫黄原子は、好ましくはヘテロ環の1~3位又は1~4位にある。本発明によれば、モノマーは、好ましくはチオ(メタ)アクリレートモノマーでもある。最後に、本発明によるモノマーは、好ましくは、150~400、好ましくは150~350の間、さらにより良くは200~300の間のモル質量を有する。このようなモノマーの例は、参照に組み込まれる米国特許第6307062号明細書に記載されている。

【 0 1 0 2 】

有利には、このような(メタ)アクリレートモノマーを含む液体組成物は、コモノマーを含んでもよい。

【 0 1 0 3 】

本発明による組成物のために(チオ)(メタ)アクリレートタイプのモノマーと使用され得るコモノマーのうちで、一官能性又は多官能性ビニル、アクリル及びメタクリルモノマーが挙げられてもよい。

【 0 1 0 4 】

本発明の組成物で有用であるビニルコモノマーのうちで、酢酸ビニル及び酪酸ビニルなどの、ビニルアルコール及びビニルエステルが挙げられてもよい。アクリル及びメタクリルコモノマーは、一官能性又は多官能性アルキル(メタ)アクリレートコモノマー、及びポリシクレニック又は芳香族モノ(メタ)アクリレートコモノマーであり得る。アルキル(メタ)アクリレートのうちで、スチレン、アルファ-アルキルスチレン(アルファ-メチルスチレンなど)、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート又は二官能性誘導体(ブタンジオールジメタクリレートなど)、又は三官能性誘導体(トリメチロールプロパントリメタクリレートなど)が挙げられてもよい。

【 0 1 0 5 】

ポリシクレニックモノ(メタ)アクリレートコモノマーのうちで、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート及びアダマンチル(メタ)アクリレートが挙げられてもよい。

【 0 1 0 6 】

やはり挙げられてもよいコモノマーは、芳香族モノ(メタ)アクリレート、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、フルオロフェニル(メタ)アクリレート、クロロフェニル(メタ)アクリレート、ブromoフェニル(メタ)アクリレート、トリブromoフェニル(メタ)アクリレート

、メトキシフェニル（メタ）アクリレート、シアノフェニル（メタ）アクリレート、ピフェニル（メタ）アクリレート、プロモベンジル（メタ）アクリレート、トリプロモベンジル（メタ）アクリレート、プロモベンジルトキシ（メタ）アクリレート、トリプロモベンジル（メタ）アクリレート、プロモベンジルトキシ（メタ）アクリレート、トリプロモベンジルトキシ（メタ）アクリレート及びフェノキシエチル（メタ）アクリレートである。

【0107】

以上で定義されるとおりの、単独又は少なくとも1種のコモノマーと組み合わせてチオ（メタ）アクリレートに基づく液体組成物に特に適している架橋プロセスは、光化学重合、又は光化学重合と熱縮合反応の組合せである。推奨される重合プロセスは、紫外線、好ましくはUV-A線による光化学重合である。したがって、組成物は、光開始剤及び/又は縮合触媒も含有する。好ましくは、光開始剤及び/又は熱触媒は、組成物の全重量に対して0.001～5重量%、さらにより好ましくは0.01～3.5重量%の割合で存在する。本発明による組成物に使用され得る光開始剤は、特に、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニル-1-エタノン及びアルキルベンゾインエーテルである。

【0108】

* ビニルエーテル：

モノマー及び/又はオリゴマーに対して反応性基として存在するビニルエーテル基も適する。この官能性を含むこのような化合物の例は、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテルである。

【0109】

* イソシアネート：

本発明によって適切な好ましいポリイソシアネート又はイソチオシアネートのモノマー及び/又はオリゴマーのうちで、トリレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、フェニレン、ジイソシアネート又はジイソチオシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、トリメチルベンジルトリイソシアネート又はトリイソチオシアネート、キシリレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、ベンジルトリイソ（チオ）シアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、ナフタレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、イソホロンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、ビス（イソシアネート又はジイソチオシアネートメチル）シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート又はジイソチオシアネート、及びジシクロヘキシルメタンジイソシアネート又はジイソチオシアネートが挙げられてもよい。

【0110】

* ポリチオール：

本発明に適した好ましいポリチオールモノマー及び/又はオリゴマーのうちで、脂肪族ポリチオール、例えば、ペンタエリトリールテトラキスメルカプトプロピオネート、1-(1'-メルカプトエチルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(2'-メルカプトプロピルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(3'-メルカプトプロピルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(4'-メルカプトブチルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(5'-メルカペンチルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1-(6'-メルカヘキシルチオ)-2,3-ジメルカプトプロパン、1,2-ビス-(4

10

20

30

40

50

' -メルカプトブチルチオ) - 3 -メルカプトプロパン、1, 2 -ビス - (5' -メルカプトベンチルチオ) - 3 -メルカプトプロパン、1, 2 -ビス - (6' -メルカプトヘキシルチオ) - 3 -メルカプトプロパン、1, 2, 3 -トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3 -トリス(3' -メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2, 3 -トリス(2' -メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3 -トリス(4' -メルカプトブチルチオ)プロパン、1, 2, 3 -トリス(6' -メルカプトヘキシルチオ)プロパン、メタンジチオール、1, 2 -エスンジチオール、1, 1 -プロパンジチオール、1, 2 -プロパンジチオール、1, 3 -プロパンジチオール、2, 2 -プロパンジチオール、1, 6 -ヘキサチオール - 1, 2, 3 -プロパントリチオール、及び1, 2 -ビス(2' -メルカプトエチルチオ) - 3 -メルカプトプロパンが挙げられてもよい。

10

【0111】

光開始剤：

光開始剤は、単独若しくは2種以上の化合物の混合物で、又は共開始剤のような2種以上の組合せとして使用されてもよい。光開始剤の選択は、第1に液体重合組成物に使用されるモノマー及び/又はオリゴマーの反応性基の性質、及びまた重合の速度論に基づく。その場合、カチオン性硬化性組成物は、フリーラジカル硬化性組成物よりも遅く硬化する。本発明の様々な実施形態によって使用される方法に関して、当業者はこのような開始剤の選択に容易に適応する。より特には、光開始剤の選択は、液体組成物の粘度を増加させるために使用される反応の性質によって管理されてもよい。

【0112】

20

*フリーラジカル光開始剤

本発明に適したフリーラジカル開始剤の例は、限定することなく、以下に列挙される：ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、キサントン、アシルホスフィンオキシドタイプ、例えば、2, 4, 6 -トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6 -トリメチルベンゾイルエトキシジフェニルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド(BAPO)、ベンゾイン及びベンゾインアルキルエーテル(ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなど)。

【0113】

フリーラジカル光開始剤は、例えば、ハロアルキル化芳香族ケトン、例えば、クロロメチルベンゾフェノン；一部のベンゾインエーテル、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾン、ベンジル、二硫化ベンジル；ジアルコキシアセトフェノン、例えば、ジエトキシアセトフェノン及び、 -ジメトキシ - フェニルアセトフェノン、ベンジリデンアセトフェノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン；ヒドロキシケトン、例えば、(1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン)(CIBAからのIrgacure(登録商標)2959)、2, 2 - ジ - sec - ブトキシアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシ - 2 - フェニル - アセトフェノン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン(CIBAからのIrgacure(登録商標)184)及び2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン(CIBAにより販売されるDarocur(登録商標)1173など)；アルファアミノケトン、別にアルファ - アミノアセトフェノンと呼ばれる、特にベンゾイル部分を有するもの、例えば、2 - メチル1 - [4 - フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン(CIBAからのIrgacure(登録商標)907)、(2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン(CIBAからのIrgacure(登録商標)369)；モノアシル及びビスアシルホスフィンオキシド及びスルフィド、例えば、フェニルビス(2, 4, 6 -トリメチルベンゾイル) - ホスフィンオキシド(CIBAにより販売されるIrgacure(登録商標)819)；トリアシルホスフィンオキシド；並びにそれらの混合物からも選択され得る。

30

40

【0114】

50

光開始剤のうちで、特に 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニル - ホスフィンオキシド、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン [s i c] 及びアルキルベンゾイルエテルが挙げられてもよい。

【 0 1 1 5 】

* カチオン性光開始剤：

カチオン性光開始剤は、とりわけ、UV 又は可視光などの活性化光に曝露後に非プロトン性酸又はブレンステッド酸を形成することができる化合物を含む。好適なカチオン性光開始剤の例は、何ら限定することなく、以下に列挙される：アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールセレニウム塩。

10

【 0 1 1 6 】

* 熱開始剤：

本発明で使用され得る熱重合開始剤のうちで、有機過酸化物、無機過酸化物、又はアゾ開始剤が挙げられてもよい。有機過酸化物には、限定されることなく、ペルオキシカーボネート、ペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジペルオキシケタール、ケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキシルペルオキシジカーボネート及びイソプロピルペルオキシジカーボネートが含まれ得る。無機過酸化物熱開始剤には、限定されないが、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、及び過硫酸ナトリウムが含まれ得る。

【 0 1 1 7 】

20

共開始剤：

本明細書で使用される場合、共開始剤は、光を吸収しないが、それにも関わらず、反応性種の生成に関与する化学系の一部の分子に相当する。硬化性ラジカルを生成させるために、第 2 の分子（アミンなど）を必要とするベンゾフェノンのような一部のフリーラジカル開始剤と組み合わせ、共開始剤は特に適切である。その場合、UV 線下で、ベンゾフェノンは、水素引き抜きにより第三級アミンと反応して、（メタ）アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーの重合を開始させることが周知であるアルファ - アミノラジカルを生成する。

【 0 1 1 8 】

共開始剤の例は、以下に列挙される、CN - 381、CN 6383、CN - 384、及び CN - 386 の商品名の下で Sartomer 社から市販されている反応性アミン共開始剤を含み、ここで、これらの共開始剤は、モノアクリルアミン、ジアクリルアミン、又はそれらの混合物である。他の共開始剤には、トリエチルアミン、N - メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル - 4 - シメチルアミノベンゾエート、エチル - 2 - ジメチルアミノベンゾエート、n - ブトキシエチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート - p - ジメチルアミノベンズアルデヒド、N, N - ジメチル - p - トルイジン、及びオクチル - p - （ジメチルアミノ）ベンゾエートが含まれる。

30

【 0 1 1 9 】

本発明によれば、有利なモノマー及び/又はオリゴマーは、エポキシ及びアクリルから選択されるこのように提示された反応性基である。

40

【 0 1 2 0 】

溶媒：

本発明によれば、モノマー及び/又はオリゴマーを含む液体組成物に適した溶媒は、有機溶媒、優先的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリコール、及びグリコールモノエーテルのような極性溶媒である。この溶媒は、単度又は組み合わせて使用され得る。

【 0 1 2 1 】

熱可塑性ポリマーのようなポリマーを含む液体組成物に適した溶媒も、有機溶媒、優先的にはトルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、メチルイソブチルケトン、アニソール、乳酸エチル又は酢酸エチルのような溶媒である。

50

【0122】

本発明の他の目的は、三次元眼用レンズ、より特には眼用レンズを製造する方法を提供することである。

【0123】

「眼用レンズ」は、本発明によれば、すなわち、その機能が眼を保護し及び／又は視力を矯正することである眼鏡に取り付けるのに適したレンズと定義され；このレンズは、無限焦点、一焦点、三焦点、及び累進多焦点レンズから選択される。その場合、眼用レンズは、矯正するためであっても、矯正するためでなくてもよい。眼用レンズが取り付けられる眼鏡は、1つは右眼用、1つは左眼用である、2つの区別的な眼用レンズを含む従来のフレーム、又は1つの眼用レンズが右眼及び左眼に同時に面しているマスク、バイザー、ヘルメット若しくはゴーグルのいずれかであり得る。本発明の方法により製造される眼用レンズは、円として従来のジオメトリーで製作されてもよいが、又は意図されたフレームに適合しているように製作されてもよい。本発明は、三次元眼用レンズを、前記眼用レンズがそれに専用であるフレームのジオメトリーに応じて直接製造するという大きな利点を提示する。

10

【0124】

本発明の方法によって製造された眼用レンズは、任意選択により後処理ステップ後のさらなるステップで、少なくとも機能性コーティング及び／又は機能性膜を付加することによってさらに機能化され得る。機能性は、眼用レンズの1つの面又は眼用レンズの2つの面、及びそれぞれの面に付加されてもよく、機能性は同一であっても、異なってもよい。機能性のうちで、一例として、何ら限定することなく、耐衝撃性、耐磨耗性、防汚性、静電防止性、反射防止性、曇り止め性、防雨性、自己回復性、極性形成性、着色性、光発色性、及び吸収フィルタ又は反射フィルタを通して得ることができる選択的波長フィルタから選択される機能が挙げられてもよい。このような選択的波長フィルタは、特に、例えば、紫外線、青色光線、又は赤外線を露光することに、特に関与している。

20

【0125】

機能性は、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、真空蒸着、トランスファープロセス又は積層プロセスから選択される少なくとも1つのプロセスにより付加されてもよい。トランスファープロセスによって、機能性が最初に担体などの支持体上に堆積され、次いで、前記担体から前記眼用レンズに2つのエレメント間に堆積された接着層を介して移されることが理解される。積層は、以上に述べられたとおりの少なくとも1つの機能性を含む膜と、処理される眼用レンズの表面との間の永続的接触を得ることと定義され、前記永続的接触は、前記膜と前記レンズとの間の接触の確立、続いて、任意選択により、2つの実体間の接着及び密着を終了させるための重合ステップ又は加熱ステップによって得られる。この積層プロセスの最後で、集成された膜及びレンズは、1つの単一実体を形成する。通常は積層プロセスに、接着剤が膜と眼用レンズの界面に存在する。

30

【0126】

本発明の方法により製造された眼用レンズは、以下の特徴を提示すべきである：光散乱又はヘイズの非存在の、又は任意選択により、非常に低い光散乱若しくはヘイズを有する高い透明性、色収差を避けるための、30以上、好ましくは35以上のアップベ数、低い黄変指数及び時間経過による黄変の非存在、良好な衝撃強度（特にCEN及びFDA標準に従って）、様々な処理のための良好な適切性（耐衝撃性プライマー、反射防止又はハードコーティング成膜など）、特に着色のための良好な適切性、好ましくは65以上、さらにより良くは90超のガラス転移温度。ヘイズは、試験片を通過する際に前方散乱による入射ビームから外れる透過光の割合である。平均で2.5°を超えて外れる光束のみがヘイズであると見なされる。

40

【0127】

言い換えれば、ヘイズは、2.5°を超えて散乱される透過光の強度の尺度である。包装材料を通して見る場合に、乳白色の、くすんだ、かすんだ視野のように見える。低い値

50

は、低い「ヘイズ」の測定値である。ヘイズが増加するにつれて、物体を見ることができなくなるまでコントラストの消失が生じる。通常、眼用レンズは、1未満のヘイズレベルを提示し得る。

【実施例】

【0128】

以下の表1は、粘度増加、ボクセル相互拡散、及び後拡散の加工又は処理のステップのそれぞれの特定のプロセスが、透明眼用レンズを製造するために有利に組み合わせられる様々な方法を記載する。表1に記載される各方法は、本発明の具体的な実施形態に相当する。表1の読み取りの参照のために、様々なプロセスに以下の参照識別子を割り当てる：

- 1) ボクセル粘度の増加は、以下によって達成され得る：
 - 1 a) カチオン性架橋、
 - 1 b) フリーラジカル架橋、
 - 1 c) 縮合熱架橋、
 - 1 d) 蒸発、及び
 - 1 e) 温度の低下；
- 2) ボクセル相互拡散は、以下によって達成され得る：
 - 2 a) 自発性相互拡散、
 - 2 b) 放射線（熱、赤外、マイクロ波など）への曝露、
 - 2 c) 機械的攪拌、
 - 2 d) 可逆的化学反应（D i e l s - A l d e r、水素結合、キレート化など）による分子質量の減少、及び
 - 2 e) 溶媒への曝露；
- 3) 後処理は、以下によって達成され得る：
 - 3 a) カチオン性架橋、
 - 3 b) フリーラジカル架橋、
 - 3 c) 縮合熱架橋、
 - 3 d) アニールリング、
 - 3 e) 乾燥、及び
 - 3 f) 蒸発。

【0129】

表1により示される方法は、事実上例示的であり、限定的ではない。

【0130】

10

20

30

【表 1】

表1

実施例 番号	プロセス/ステップ		
	粘度増加	相互拡散	後処理
1	1aまたは1b	2a	3bまたは3a
2	1a	2b	3aまたは3c
3	1d	2b	-
4	1d	2a	3a
5	1d	2b	3b
6	1e	2aまたは2b	3a
7	1e	2aまたは2b	3b
8	1e	2aまたは2b	3a + 3b
9	1aまたは1b	2d	-
10	1b	2a	3b
11	1e	2a	3b
12	1aまたは1b	2a	3aまたは3b
13	1d	2aまたは2b	3a
14	1d	2aまたは2b	3b

【0131】

実施例 1 : UV 架橋による粘度の増加 / 自発性相互拡散 / UV 架橋による後処理

1 つの実施形態において、以下の方法は、三次元透明眼鏡用レンズを製造するために使用され、この方法の各ステップが請求項 2 によって番号付けされている、以下のステップ：

(1) - 少なくとも a) エポキシ脂肪族モノマー及び / 若しくはオリゴマー、又はエポキシシランモノマー及び / 若しくはオリゴマー； b) アクリルモノマー及び / 又はオリゴマー；並びに c) カチオン性光開始剤の混合物を含む、液体組成物 (A) の第 1 のボクセルを状態 1 a で構成するステップであって、この組成物は好ましくは、多エポキシ官能性グリシジルエーテルと、二 - 、三 - 、及び四官能性アクリレートとの組合せとからなり、より好ましくはトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、及びカチオン性光開始剤としてトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、の混合物からなるステップと。

(3) - 前記ボクセルの粘度を、それを UV 線に曝露し、それにより、第 1 のボクセルのアクリル成分を未硬化のまま残しながら、エポキシ成分を架橋することによって、状態 2 a に増加させるステップであって；状態 2 a において、このボクセルは、部分的硬化状態 (硬化エポキシ反応性基、未硬化アクリル反応性基) にあるステップと；

(2) 第 1 のボクセルに隣接して、少なくとも a) エポキシ脂肪族モノマー及び / 若しくはオリゴマー、又はエポキシシランモノマー及び / 若しくはオリゴマー； b) アクリルモノマー及び / 又はオリゴマー；並びに c) フリーラジカル光開始剤、の混合物を含む、液体組成物 (B) の新たなボクセルを状態 1 b で構成するステップであって；すなわち、組成物 (B) は、組成物 (A) の同じモノマー及び / 又はオリゴマーを含むが、光開始剤の性質が組成物 (A) と異なり；フリーラジカル開始剤は、好ましくはフェニルビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - ホスフィンオキシド、より好ましくはフェニルビス

(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - ホスフィンオキシドと 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンとの混合物であるステップと ;

(4) - すなわち、第 1 のボクセルの (未硬化) アクリル成分を新たなボクセルのアクリル成分と相互拡散させることにより、第 1 のボクセル (状態 2 a の) 及び新たなボクセル (状態 1 b の) を相互拡散させて (相互拡散は自発性である) 、中間エレメントを得るステップと ;

(3 A) - 前記中間エレメントの粘度を、それを UV 線にかけ、第 1 のボクセルのアクリル成分及び新たなボクセルのアクリル成分を硬化させ、それにより、組成物 (A) 及び組成物 (B) の (既に相互拡散した) アクリル成分を架橋して、増加させ ; 第 2 のボクセルのエポキシ成分は未硬化のままであり、その結果、新たなボクセルはいまや状態 2 b にあり、すなわち、部分的に硬化しており、粘度は増加しており ; 第 1 のボクセルは、いまや状態 3 a にあり、すなわち、完全硬化しており ; 第 1 及び第 2 のボクセルは、いまや単一の単位に融合されており、硬化アクリル及び硬化エポキシと未硬化エポキシとの混合物を有するステップと ;

(5) - ステップ (2) からステップ (3 A) を繰り返し、液体組成物 (A) 及び液体組成物 (B) の交互のボクセルを堆積させ、組成物のエポキシ及びアクリル成分を交互に硬化させ、三次元透明眼用レンズを得るまで、逐次的により大きな融合したメンバーを形成するステップと ;

(6) - 任意選択により、しかし優先的に、光重合などの後処理を適用し、それにより、眼用レンズの重合を完了させるステップとを含む。

【 0 1 3 2 】

当業者により理解されるように、ボクセルの UV 線への交互曝露は、任意選択により、選択されるカチオン性及びフリーラジカル光開始剤の吸収スペクトルに依存して交互タイプの UV 線を必要とする。例えば、第 1 の強度及び周波数の UV 線は、エポキシ成分を硬化させるために使用され得るが、第 2 の強度及び周波数の UV 線は、アクリル成分を硬化させるために使用され得るか、又はカチオン性及びフリーラジカル光開始剤が重複する吸収スペクトルを有する場合、同じ強度及び周波数の UV 線が使用され得る。さらに、交互ボクセルは、選択された組成物 (交互の光開始剤タイプを有する) のボクセルと考えることができる。

【 0 1 3 3 】

この実施例では、液体組成物は両方とも、エポキシとアクリルとの混成である。当業者は、この 2 つの液体組成物が同じエポキシ及びアクリル成分 (開始剤タイプのみが異なる) を使用し得るか、又は異なるエポキシ及び / 若しくはアクリルが 2 つの液体組成物で使用され得ることを理解する。

【 0 1 3 4 】

ステレオリソグラフィ技術により製造された実施例 1 を例証し得る、図 3 A ~ 図 3 C を参照して、ボクセルは、組成物の連続層 n 、 $n + 1$ 、 $n + 2$ 、... である。各層は、付加製造装置、優先的にはステレオリソグラフィプロセスが可能である装置によって、液体として堆積される。層は、交互タイプの光開始剤 (カチオン性、フリーラジカル) を除いて、同様の、交互する液体組成物 (A) 及び液体組成物 (B) からなる。図 3 A において、層 n は、堆積され、UV 線に曝露され、部分硬化により層の粘度を増加させ、その結果、エポキシ成分は硬化 (架橋) されるが、アクリル成分は未硬化のままである。

【 0 1 3 5 】

図 3 B において、層 $n + 1$ は、液体状態で、層 n の上に堆積される。層 n 及び層 $n + 1$ の未硬化アクリル成分は、自発的に相互拡散する。層 n 及び層 $n + 1$ は、UV 線に曝露され、UV 線は、両方の層を貫通する。層 $n + 1$ の粘度は、部分硬化により増加し、その結果、アクリル成分は硬化 (架橋) されるが、エポキシ成分は未硬化のままである。層 n は、完全に硬化しており、エポキシ及びアクリル成分の両方とも、架橋している。

【 0 1 3 6 】

図3Cにおいて、層 $n+2$ は、液体状態で、層 $n+1$ の上に堆積される。層 $n+1$ 及び層 $n+2$ は、自発的に相互拡散し、未硬化エポキシ成分は混ざる。UV線への曝露により、エポキシ成分は硬化され、それにより、層 $n+2$ の粘度は増加され、層 $n+1$ は完全に硬化される。さらに、層 $n+...$ は、それが依然としてUV貫通範囲内であるため、UV線への曝露により、後加工を受ける。

【0137】

好ましい実施形態において、交互ボクセルの堆積は、交互ノズル又は他の堆積機械要素により行なわれる。したがって、第1の組成物は、第1のノズルにより堆積されるが、第2の組成物は、第2のノズルにより堆積される。

【0138】

このプロセスは、所望の眼用レンズが完了されるまで、追加の層により繰り返される。最終層は、さらなるUV線（又は他のプロセス）を受けて、それらの層を完全に硬化させてもよい。このような方法は、完成エレメントの良好な相互ボクセル結合及び均質性をもたらす。

【0139】

その上にボクセルが堆積される「表面」は、その目的のための基材又は前に堆積された層若しくはボクセルであり得る。

【0140】

本発明の特定の実施形態において、「表面」は、三次元眼用レンズの一部に相当する。この場合、それは、例えば、前記眼用レンズのバルクの少なくとも一部が、付加製造技術又は従来の眼用技術、例えば、射出成形、反応射出成形又は注型成形、のいずれかを使用して前に製造されていることを意味する。その場合、本発明の方法は、このバルクの周囲又は少なくとも一側面で使用されて、エンベロープを構成してもよく、眼用レンズは、バルク及びエンベロープの結果である。有利には、バルクは、前処理にかけて、その表面を活性化して、本発明による付加製造技術により製造されたエンベロープとの接着及び密着を保証してもよい。

【0141】

実施例2：UV架橋による粘度の増加/熱処理による相互拡散/UV架橋による後処理

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1. 少なくともa) エポキシシラン又はエポキシシランのプレポリマー、優先的には3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン；及びb) カチオン性光開始剤、優先的にはトリアリールフルホニウム金属塩、より好ましくはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、の混合物を含む、液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；

2. 第1のボクセルの粘度を、それをUV線に曝露させ、それにより：a) エポキシ基を部分的に架橋させ、及びb) メトキシシラン基を、カチオン性光開始剤の光分解中に生成した酸で加水分解させることによって、増加させて、状態1bに液体組成物を得るステップと；

3. ステップ1及びステップ2を、状態1aで、液体組成物(A)の新たなボクセルによって繰り返し、追加のボクセルは、少なくとも1つの前に構成されたボクセルに隣接しており；それらのステップは、所望の数のボクセルが堆積されてしまうまで繰り返され；例えば、繰り返しは、直ぐ隣接するボクセルの構成後、又は中間エレメントに相当してもよい全体の層の構成後に止めることができるステップと；

4. 加熱を誘導して、隣接ボクセル間の相互拡散を起こさせ、縮合硬化を始めさせ；熱架橋は、縮合から生じる大部分の水を除去するのに十分進行しているステップと；

5. 得られた融合ボクセルを仕上げ硬化、例えば、UV線に曝露して、眼用レンズの関連する機械的一体性及び均質性を確保するステップとを含む。

【0142】

ボクセルの構成は、ポリマー噴射又はステレオリソグラフィのような、付加製造装置により行なわれる。ボクセルは、層よりも小さい離散単位、又は層であり得る。ステップ1～ステップ3のプロセスは、眼用レンズの層又は眼用レンズそれ自体などの、融合ボクセルの所望のジオメトリーが達成されるまで繰り返される。次いで、ステップ4は、融合ボクセルの所望のジオメトリーの上で行われる。このプロセスは、融合ボクセルの追加の所望のジオメトリー、例えば、第2の層を形成するように繰り返される。ステップ5は、限定することなく、融合ボクセルが所望の眼用レンズを規定するとすぐに行なうことができる。

【0143】

実施例3：蒸発による粘度の増加／加熱処理による相互拡散／後処理なし

10

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1．少なくとも熱可塑性ポリマー、優先的には適切な溶媒に溶解させたポリメチルメタクリレート、優先的にはアニソール又は乳酸エチル、より優先的には乳酸エチルの粘性流体を含む、液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；

2．溶媒の十分量を、優先的にはマイクロ波を使用して、蒸発させることによりフラッシュオフし、安定な第1のボクセルを、状態1aの粘度の5～20倍の粘度を有して、状態2aでもたらし、後のステップの間にそのジオメトリーを維持するステップと；

3．ステップ1に使用された同じ液体組成物(A)の新たなボクセルを第1のボクセルに隣接して構成するステップと；

20

4．新たなボクセルの溶媒を使用して第1のボクセルを部分的に溶解させることにより前記ボクセルを相互拡散させて、中間エレメント(n)を生成させるステップと；

5．新たなボクセル中の溶媒の十分量を、優先的にはマイクロ波を使用して、蒸発させることにより粘度を増加させるステップと；

6．ステップ3～ステップ5をX回繰り返して、中間エレメント(n+(X))を得、次いで、優先的には局所対流加熱又はIR(赤外)線により加熱することにより後処理して、ボクセル間の相互拡散を増進させるステップとを含む。

【0144】

このプロセスは、熱可塑性組成物からの溶媒蒸発、及びボクセル間の熱誘導拡散を伴う。例示的な組成物は、ポリスチレン及びトルイル；並びに酢酸エチルと一緒にポリメチルメタクリレートを含む。

30

【0145】

実施例4：蒸発による粘度の増加／自発性相互拡散／UV架橋による後処理

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1．少なくともa)エポキシモノマー及び／又はオリゴマー(例えば、Epalloy 7190、ビスフェノール-Aエポキシ樹脂、又はEpalloy 5001、シクロ脂肪族エポキシ樹脂、両方ともEmerald Performance Materialsから)、b)溶媒、優先的にはメタノール、及びc)カチオン性光開始剤(例えば、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート)、の混合物を含む、液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；

40

2．溶媒の十分量を蒸発によりフラッシュオフし、状態1aでの粘度の5倍～20倍の間の粘度を有して、状態2aで安定な第1のボクセルをもたらし、後のステップの間にそのジオメトリーを実質的に維持するステップと；

3．同じ液体組成物(A)の隣接する新たなボクセルを構成するステップと；

4．自発的に2つのボクセルを相互拡散させるステップと；

5．所望の量まで追加の新たなボクセルによってステップ1～ステップ3を繰り返すステップと；

6．複数の相互拡散ボクセルを、UV線などによって架橋させることにより後処理する

50

ステップであって、それにより、ボクセルを硬化させ、得られたエレメントの機械的特性を改善し；UV線は、エポキシ系組成物のためのカチオン性光開始剤を開始させるステップとを含む。

【0146】

実施例5：蒸発による粘度の増加／自発性相互拡散／UV架橋による後処理：

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1．少なくともa) (メタ) アクリレートモノマー及び／又はオリゴマー（例えば、CN9004、Sartomerからの脂肪族ウレタンアクリレート）、b) メタノールなどの溶媒、及びc) フェニルビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - ホスフィンオキシドと2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン) とのブレンドなどの光開始剤、フリーラジカル光開始剤を含む、液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；

10

2．溶媒の十分量を、優先的には赤外加熱で、蒸発させることにより粘度を増加させ、状態1aの粘度の5倍～20倍の間の粘度を有して、安定な第1のボクセルを状態2aでもたらし、後のステップの間にそのジオメトリーを実質的に維持するステップと；

3．同じ液体組成物(A)の隣接する新たなボクセルを構成するステップと；

4．これらの2つのボクセルを自発的に相互拡散させるステップと；

5．所望の量まで追加の新たなボクセルによってステップ1～ステップ3を繰り返すステップと；

20

6．UV線などで、複数の相互拡散ボクセルを架橋させることにより後処理するステップであって、それにより、ボクセルを硬化させ、得られたエレメントの機械的特性を改善し；UV線は、アクリレート系組成物のためのフリーラジカル光開始剤を開始させるステップとを含む。

【0147】

実施例6：温度を低下させることによる粘度の増加／自発性相互拡散／UV架橋による後処理：

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

30

1．少なくともa) エポキシモノマー及び／又はオリゴマー、並びに光開始剤の混合物を含む、液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップであって；第1のボクセルは、堆積において第1の温度であり、これは、前のステップの結果であり得；堆積の前又は堆積時に組成物を加熱するステップと；

2．堆積ボクセルを冷却するステップであって、それにより、ボクセルの粘度を増加させ、その結果、後のステップの間にそのジオメトリーを十分に維持するステップと；

3．所望の量まで追加の新たなボクセルによってステップ1～2を繰り返すステップと；

4．自発的に、又は熱拡散などにより誘発されてのいずれで、複数の堆積ボクセルを相互拡散させるステップと；

40

5．複数の相互拡散ボクセルを、UV線などで架橋させることにより後処理するステップであって、それにより、ボクセルを硬化させ、得られたエレメントの機械的特性を改善し；UV線は、エポキシ系組成物のためのカチオン性光開始剤を開始させるステップとを含む。

【0148】

実施例7：温度の低下による粘度の増加／自発性相互拡散／UV架橋による後処理

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1．少なくともa) アクリルモノマー及び／又はオリゴマー（CN962、Sarto

50

merからのウレタンアクリレート、など)、b)光開始剤、好ましくはフェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフェイオキシド及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンのブレンド、フリーラジカル光開始剤、の混合物を含む、重合可能な液体組成物の第1のボクセルを状態1aで構成するステップであって;第1のボクセルは、前のステップの結果であり得る、堆積時の第1の温度であり;組成物を堆積前又は堆積時に、付加製造における使用のために前に定義されたとおりの粘度まで加熱するステップと;

2.堆積ボクセルを冷却するステップであって、それにより、ボクセルの粘度を堆積時の粘度の5~20倍増加させ、その結果、後のステップの間にそのジオメトリーを十分に維持するステップと;

3.所望の量まで追加の新たなボクセルによってステップ1~ステップ2を繰り返すステップと;

4.複数の堆積ボクセルを、自発的に又は熱拡散などにより誘導されてのいずれかで、相互拡散させるステップと;

5.複数の相互拡散ボクセルを、UV線などで架橋させることにより後処理するステップであって、それにより、ボクセルを硬化させ、得られたエレメントの機械的特性を改善し;UV線は、アクリル系組成物のためのフリーラジカル光開始剤を開始させるステップを含む。

【0149】

実施例8:温度の低下による粘度の増加/自発性相互拡散/UV架橋による後処理

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ:

1.少なくともa)エポキシモノマー及び/又はオリゴマー(好ましくは、ビスフェノールAジエポキシ);b)アクリルモノマー及び/又はオリゴマー(好ましくは、脂肪族ウレタンアクリレート);c)カチオン性光開始剤(好ましくは、トリアリールスルホニウム塩);並びにd)フリーラジカル光開始剤(好ましくは、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン)とのブレンド、の混合物を含む液体組成物(A)の第1のボクセルを状態1aで構成するステップであって;第1のボクセルは、前のステップの結果であり得る、堆積時の第1の温度であり;組成物を堆積前又は堆積時に加熱するステップと;

2.堆積ボクセルを冷却するステップであって、それにより、ボクセルの粘度を堆積時の粘度の5~20倍に増加させ、その結果、後のステップの間にそのジオメトリーを十分に維持するステップと;

3.所望の量まで追加の新たなボクセルによってステップ1~ステップ2を繰り返すステップと;

4.複数の堆積ボクセルを、熱拡散などにより誘発されて、相互拡散させるステップと;

5.複数の相互拡散ボクセルを、UV線などで架橋することにより後処理するステップであって、それにより、ボクセルを硬化させ、得られたエレメントの機械的特性を改善し;UV線は、組成物のアクリル部分のためのフリーラジカル光開始剤と組成物のエポキシ部分のためのカチオン性光開始剤の両方ともを開始させるステップとを含む。

【0150】

実施例9:架橋による粘度の増加/可逆反応による分子質量の減少による相互拡散/UV架橋による後処理

<<手法2>>に対応する、本発明の別の実施形態において、粘度の増加は、可逆的結合切断を受け得る分子単位をそれらの骨格に有する反応性モノマー/オリゴマーの架橋により誘発され、ボクセル相互拡散のための移動性の増加は、モノマー/オリゴマー中に存

10

20

30

40

50

在する可逆的結合切断単位のために一定の刺激下で分子量の過渡的／可逆的減少により得られる。可逆的結合切断に使用される刺激は、化学反応の性質に依存して、熱源（赤外線、高温空気対流、熱伝導など）又は光源（例えば、UV光）であり得る。

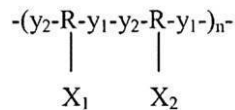
【0151】

好ましい実施形態において、架橋は、光重合により得られ、結合切断反応は、熱的に可逆的である。

【0152】

液体組成物のためのモノマー及び／又はオリゴマーは、式：

【化2】



10

（式中、

- X_1 / X_2 は、例えば、光照射（光重合）により、重合の反応後に架橋を引き起こす、重合可能な官能基を表し（典型的な官能基は、（メタ）アクリレート、エポキシド、ビニルなど）、

- R は、恐らくは酸素、硫黄、又は窒素などのヘテロ原子を有し、脂肪族又は芳香族の性質の、1個以上の炭素原子からできている有機基であり、

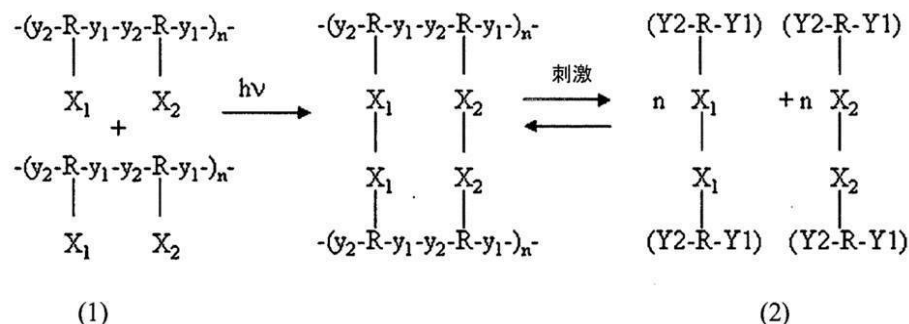
- y_1 及び y_2 は、ある特定の刺激下でそれらを Y1 及び Y2 に一時的に切断し得る可逆反応により一緒に連結された2個の有機基（ヘテロ原子を有して又は有さずに）であり、単位 - y_1 - y_2 - は、可逆的共有結合又は超分子結合からできていることができる）

のものであってもよい。

【0153】

この実施例の一般的な原理は、以上のスキーム1：

【化3】



30

（スキーム1：この種のモノマー及び／又はオリゴマーを含む液体組成物の粘度を増加させるステップは、（1）架橋により得られ、前記液体組成物を含むボクセル間で相互拡散させるステップは、（2）可逆的結合切断により得られる）

により表すことができる。

【0154】

可逆的結合切断分子単位の典型例は、Diels-Alder反応、限定されないが、水素結合などの超分子結合、イオノマー、金属-配位子系、及びπ-πスタックにより得られる。

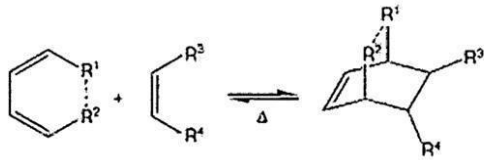
【0155】

共有結合について、一部の可逆的結合切断分子単位の例証は、以下に例証される。

- Diels-Alderによる環状付加／レトロDiels-Alder反応

40

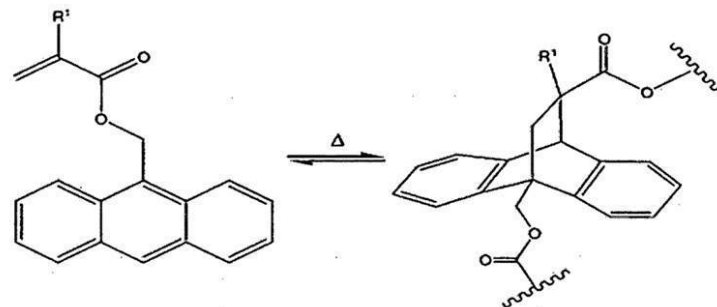
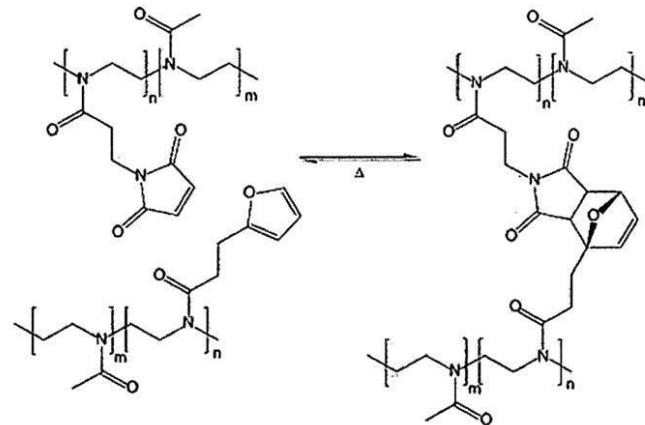
【化 4】



【 0 1 5 6 】

この可逆反応は、それぞれ、フラン - マレイミド及びアントラセンである、分子の 2 つのファミリーについて以下に例証される。

【化 5】



【 0 1 5 7 】

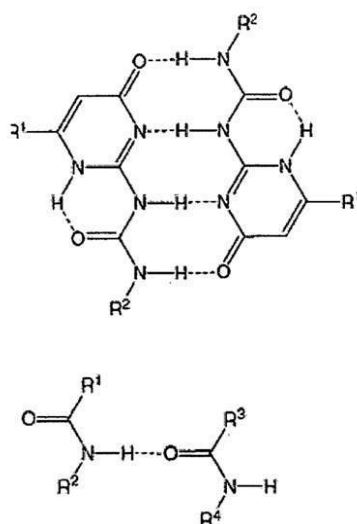
- 水素結合：水素結合は、例えば、それぞれ、2 つのウレイドピリミドン分子間、及びアクレートでグラフト化されたポリスチレン間の、分子の 2 つのファミリーについて例証される。

10

20

30

【化 6】



10

【 0 1 5 8 】

実施例 10：架橋による粘度の増加 / 自発性相互拡散 / UV 架橋による後処理

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

20

1．少なくとも a) アクリルモノマー及び / 又はオリゴマー、好ましくはジ -、トリ -、テトラ -、及びウレタンアクリレートの混合物、より好ましくは 1, 4 ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、及び CN - 975 ウレタンヘキサ官能性アクリレートの混合物、並びに b) 光開始剤、好ましくはフェニルビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - ホスフィンオキシドと 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンとの混合物、フリーラジカル光開始剤、の混合物を含む、液体組成物 (A) の第 1 のボクセルを状態 1 a で構成するステップと；

2．第 1 のボクセルを UV 線に曝露するステップであって、それにより：a) アクリル組成物を部分的に架橋させ、第 1 のボクセルの粘度を状態 2 a に増加させ；後のステップの間にそのジオメトリーを実質的に維持する十分な粘度を有するステップと；

30

3．前のボクセルに隣接して、同じ液体組成物 (A) の新たなボクセルを状態 1 a で構成するステップと；

4．第 1 のボクセル (状態 2 a の) を新たなボクセル (状態 1 a の) と、すなわち、第 1 のボクセルの (部分硬化) アクリル組成物の (未硬化) 部分を新たなボクセルのアクリルと相互拡散させることにより、相互拡散させるステップと；

5．第 1 のボクセル及び新たなボクセルを UV 線にかけ、第 1 のボクセルをさらなる程度に重合させ、新たなボクセルを部分架橋させるステップであって、それにより、第 1 のボクセル及び新たなボクセルの (既に拡散した) アクリル成分を架橋させ；第 2 のボクセルは状態 2 にあり、すなわち、部分硬化され、粘度は増加しており；第 1 のボクセルは、いまや状態 3 a にあり、完全重合により近く；第 1 のボクセル及び新たなボクセルは、いまや単一の重合された中間エレメント n に融合されているステップと；

40

6．所望の量まで追加のボクセルによってステップ 1 ~ ステップ 5 を繰り返すステップと；

7．任意選択により、光重合などの、1 つ以上の後処理を適用するステップであって、それにより、眼用レンズの重合を完了させるステップとを含む。

【 0 1 5 9 】

実施例 11：温度の低下による粘度の増加 / 自発性相互拡散 / 架橋による後処理

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され

50

、以下のステップ：

1．少なくとも a) 熱可塑性ポリマーを含む、低粘度熱可塑性組成物の液体組成物 (A) の第 1 のボクセルを状態 1 a で構成するステップであって；第 1 のボクセルは、前のステップの結果であり得る、堆積時の第 1 の温度であり；組成物を堆積前又は堆積時に加熱するステップと；

2．堆積ボクセルを状態 2 a に冷却するステップであって、それにより、ボクセルの粘度を増加させ、その結果、後のステップの間にそのジオメトリーを十分に維持するステップと；

3．少なくとも a) アクリルモノマー及び／又はオリゴマー、並びに b) 光開始剤からなる新たなボクセルを、第 1 のボクセルと隣接して、状態 1 b で構成するステップと；

4．第 1 のボクセル及び新たなボクセルを相互拡散させて（これは、熱可塑性の外表面中の未硬化アクリルモノマー及び／又はオリゴマーの自発性拡散である）、中間エレメントを生成させるステップと；

5．次いで、ステップ 1 を繰り返し、同じ熱可塑性組成物 (A) の新たなボクセルを第 2 のアクリルボクセルの上に堆積させるステップと；

6．前記ボクセルを UV 線による後処理にかけ、アクリルを硬化させ、これは、2 つの熱可塑性ボクセルの表面中に相互拡散され、第 1 及び第 3 のボクセルと一緒に結合するステップと；

7．所望の数のボクセルが堆積されるまで、ステップ 1 ～ステップ 5 を繰り返すステップであって；例えば、繰り返しは、すぐ隣接するボクセルの堆積後、又は層全体の堆積後に止めることができるステップと；

8．ボクセルを UV にかけるステップであって、硬化は熱可塑性の堆積の後のみで行なわれて、アクリルと熱可塑性組成物との相互拡散を確実にするステップと；

9．任意選択により、複数の拡散ボクセルを、UV 線などで照射するステップであって、それにより、ボクセルを硬化させ、得られるエレメントの機械的特性を改善し；UV 線は、熱可塑性と一緒に相互拡散されるアクリル組成物のフリーラジカル開始剤を開始させるステップと

を含む。

【0160】

実施例 12：交互 UV 架橋

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1．少なくとも a) エポキシ脂肪族モノマー及び／若しくはオリゴマー、又はエポキシシランモノマー及び／若しくはオリゴマー；b) アクリルモノマー及び／又はオリゴマー；c) カチオン性光開始剤；並びに d) フリーラジカル光開始剤、の混合物を含む、液体組成物 (A) の第 1 のボクセルを状態 1 a で構成するステップであって、組成物は、好ましくは多エポキシ官能性グリシジルエーテルと、二 - 、三 - 、及び四官能性アクリレートとからなり、より好ましくはトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、1, 4 ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリトリートリアクリレートの混合物と、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートカチオン性光開始剤及びフリーラジカル光開始剤（好ましくは、2 - ベンジル - 2 - N, N - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - ブタノン (DBMP) である）とからなるステップと；

2．カチオン性光開始剤を開始させる UV 線に第 1 のボクセルを曝露することにより、第 1 のボクセルの粘度を状態 2 a に増加させるステップであって、それにより、第 1 のボクセルのエポキシ成分を架橋するが、アクリル成分は未硬化のままとし；第 1 のボクセルは、部分硬化状態（硬化エポキシ、未硬化アクリル）であるステップと；

3．同じ液体組成物 (A) の新たなボクセルを、第 1 のボクセルと隣接して、状態 1 a で構成するステップと；

4．第 1 のボクセル（状態 2 a の）及び新たなボクセル（状態 1 a の）を、すなわち、

第1のボクセルの（未硬化）アクリル成分を第2のボクセルのアクリル成分と相互拡散させることにより、相互拡散させるステップであって；相互拡散は、自発性であってもよいステップと；

5．第1のボクセル及び新たなボクセルを、フリーラジカル光開始剤を開始させるUV線にかけ、そのようにして、第1のボクセルのアクリル成分及び新たなボクセルのアクリル成分を硬化させるステップであって、それにより、第1及び第2のボクセルの（既に相互拡散した）アクリル成分を架橋させ；第2のボクセルのエポキシ成分は、未硬化のままであり、その結果、新たなボクセルは、今や状態2aであり、すなわち、部分硬化しており、粘度が増加しており；第1のボクセルは、今や状態3aであり、すなわち、完全に硬化しており；第1のボクセル及び新たなボクセルは、硬化アクリル及び硬化エポキシと未硬化エポキシとの混合物を有して、今や単一の重合可能な単位に融合されるステップと；

10

6．ステップ1～ステップ5を繰り返し、同じ組成物のボクセルを堆積させ、組成物のエポキシ及びアクリル成分の硬化を交互させ、三次元眼用レンズを得るまで逐次的により大きな融合メンバーを形成するステップと；

7．任意選択により、且つ優先的に光重合などの、1つ以上の後処理を優先的に適用するステップであって、それにより、重合、及び眼用レンズの均一化を完了させるステップと

を含む。

【0161】

当業者によって理解されるように、ボクセルのUV線への交互曝露は、選択されるカチオン性及びフリーラジカル光開始剤の吸収スペクトルに依存してUV線の種類を交互させることを必要とする。例えば、第1の強度及び周波数のUV線は、エポキシ成分を硬化させるために使用されるが、第2の強度及び周波数を有するUV線は、アクリル成分を硬化させるために使用される。

20

【0162】

この実施例において、液体組成物は、アクリル成分の硬化を開始させるフリーラジカル開始剤及びエポキシ成分を開始させるカチオン性光開始剤を含有する、エポキシ及びアクリルの混成であり、その結果、フリーラジカル光開始剤は、1つの強度及び周波数のUV線を必要とし、カチオン性光開始剤は、異なる強度及び周波数のUV線を必要とする。

【0163】

30

実施例13：蒸発による粘度の増加／加熱処理による相互拡散／UV架橋による後処理 - エポキシで官能基化された熱可塑性

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1．少なくともa)懸垂基を有する少なくとも1つのエポキシ担持ペンダント基を有する熱可塑性ポリマー、好ましくはエポキシ／ポリメチルメタクリレート（エポキシ／PMMA）、より好ましくはエポキシ／PMMAを形成するためにポリメチルメタクリレート中に含浸された、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、b)溶媒（優先的にはジクロロメタン、アニソール、MIBK、又は乳酸エチル）、より好ましくはアニソール又は乳酸エチル、及びc)カチオン性光開始剤、好ましくはトリアリールスルホニウム金属塩、より好ましくはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、を含む熱可塑性組成物（A）の第1のボクセルを状態1aで構成するステップと；

40

2．蒸発により溶媒の十分量をフラッシュオフすることにより粘度を増加させ、安定な第1のボクセルを、状態1aの粘度の5倍～20倍の間の粘度を有して、状態2aでもたらし、後のステップの間にそのジオメトリーを実質的に維持するステップと；

3．所望の量まで追加のボクセルによってステップ1～ステップ2を繰り返すステップと；

4．熱拡散などにより誘発されて、複数の堆積ボクセルを相互拡散させるステップと；

5．複数の拡散ボクセルを、UV線などで架橋させることにより後処理するステップであって、それによりボクセルを硬化させ、得られる眼用レンズの機械的特性を改善し；U

50

V線は、エポキシ系組成物のカチオン性光開始剤を開始させるステップとを含む。

【0164】

実施例14：蒸発による粘度の増加／熱処理による相互拡散／UV架橋による後処理 - アクリルで官能基化された熱可塑性

別の実施例において、以下の方法は、三次元透明眼用レンズを製造するために使用され、以下のステップ：

1．少なくともa)少なくとも1個の(メタ)アクリレート担持ペンダント基を有する熱可塑性ポリマー、好ましくは(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレート((メタ)アクリレート/PMMA)、より好ましくは(メタ)アクリレート/PMMAを形成するためにポリメチルメタクリレート中に含浸されたジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、b)溶媒(優先的にはジクロロメタン、アニソール、MIBK、又は乳酸エチル)、より好ましくはアニソール又は乳酸エチル、及びc)フリーラジカル光開始剤、好ましくはフェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド、より好ましくはフェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンとの混合物を含む、低粘度熱可塑性組成物(A)の第1のボクセルを状態1で構成するステップと；

2．蒸発により溶媒の十分量をフラッシュオフすることにより粘度を増加させ、安定な第1のボクセルを、状態1aの粘度の5倍～20倍の間の粘度を有して、状態2aでもたらし、後のステップの間にそのジオメトリーを実質的に維持するステップと；

3．所望の量まで追加の新たなボクセルによってステップ1～ステップ2を繰り返すステップと；

4．複数の堆積ボクセルを、自発的に又は熱拡散などにより誘発されてのいずれかで相互拡散させるステップと；

5．複数の拡散ボクセルを、UV線などで架橋させることにより後処理するステップであって、それにより、ボクセルを硬化させ、得られる眼用レンズの機械的特性を改善し；UV線が、エポキシベース組成物のためのカチオン性光開始剤を開始させるステップとを含む。

【0165】

したがって、本発明は、述べられた目的及び利点並びにそれらの中に本来的であるものを達成するために十分適合している。

【0166】

上で開示された特定の実施例は、本発明が本明細書での教示の利益を有して当業者に明らかな、異なるが均等な方法で修正及び実施されてもよい、単に例証的なものである。したがって、上で開示された特定の例証的な実施例は、変更又は修正されてもよく、このような変化のすべては、本発明の範囲内と見なされる。

【0167】

開示された要素又はステップに従う様々な要素又はステップは、本発明から得ることができる効率及び利益を増加させるために、要素又は一連のステップの様々な組合せ又は下位組合せで、有利に組み合わせる、又は一緒に実施することができる。

【0168】

明示的に別に記載されない限り、上記実施形態の1つ以上が、他の実施形態の1つ以上と組み合わせられてもよいことが理解される。

【0169】

本明細書で例証的に開示された本発明は適切には、具体的に開示又は特許請求されていないいずれかの要素又はステップの非存在下で実施されてもよい。

【0170】

さらに、特許請求の範囲で記載される以外の、本明細書で示される構造、組成、設計、又はステップの詳細に対して何らの限定も意図されない。

【図 1】

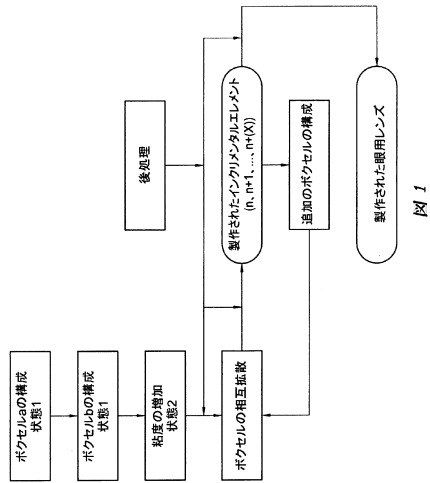


図 1

【図 2】

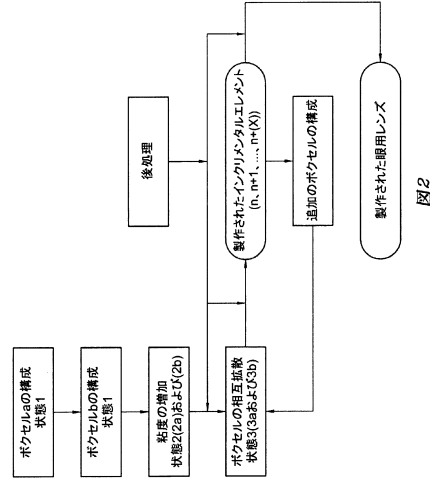
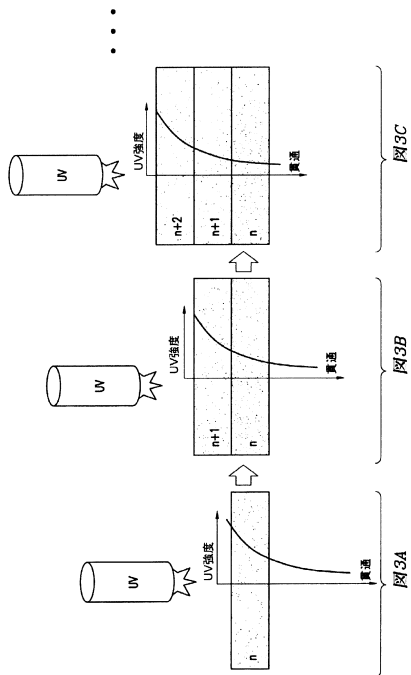


図 2

【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 ウェーバー, スティーブン
アメリカ合衆国 75006 テキサス州 カロルトン カーメル ドライブ 2701
- (72)発明者 ビトー, ジョン
アメリカ合衆国 75244 テキサス州 ダラス ラレン レーン 4332

審査官 関口 貴夫

- (56)参考文献 国際公開第2006/029268(WO, A2)
特表2011-507011(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| B29C | 64/00 - 64/40 |
| B33Y | 10/00 |
| G02B | 3/00 - 3/14 |