

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5068765号
(P5068765)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012. 11. 7)

(24) 登録日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 2 C 7/04 (2006. 01)

G 0 2 C 7/04

C 0 8 F 2/40 (2006. 01)

C 0 8 F 2/40

C 0 8 F 290/06 (2006. 01)

C 0 8 F 290/06

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2008-544861 (P2008-544861)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月12日 (2006. 12. 12)
 (65) 公表番号 特表2009-519477 (P2009-519477A)
 (43) 公表日 平成21年5月14日 (2009. 5. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/011958
 (87) 国際公開番号 W02007/068453
 (87) 国際公開日 平成19年6月21日 (2007. 6. 21)
 審査請求日 平成21年10月1日 (2009. 10. 1)
 (31) 優先権主張番号 60/750, 195
 (32) 優先日 平成17年12月14日 (2005. 12. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 504389991
 ノバルティス アーゲー
 スイス国 バーゼル リヒトシュトラッセ
 35
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸
 (72) 発明者 フェラン, ジョン・クリストファー
 アメリカ合衆国、ジョージア 30097
 、ダルス、ウィンザー・チェイス・トラ
 イアル 245

最終頁に続く

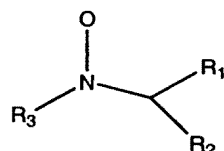
(54) 【発明の名称】 シリコンヒドロゲルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンヒドロゲルコンタクトレンズの製造方法であって、工程：
 エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー、親水性ビニルモノマー、0.1
～1%重量%の遊離ラジカル開始剤、及びオルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物
 であって、オルガノニトロキシドが、式：

【化 1】



(1)

(式中、 R_1 及び R_2 は、独立に、H、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 は、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 と R_2 又は R_1 と R_2 は、一緒に結合して、別の飽和又は芳香環と縮合していてもよい環状構造を形成していてもよく； R_1 、 R_2 、又は R_3 のそれぞれは、ヒドロキシ基、スルホネート基、スルフェート基、カルボキシレート基、アミノ基、アンモニウム基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、ポリル基、ホスフィノ基、チオ基、セレノ基、及びこれらの組合せよりなる群の少なくとも1種のメンバーで置換されていてもよい)の化合物又は2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ

キシ(TEMPO)若しくは4-ヒドロキシ-1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(4-ヒドロキシTEMPO)であり、重合性流体組成物中の遊離ラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比が0.3~1.1であるように選択した重合性流体組成物を得る工程；

1個以上の管に重合性流体組成物を充填する工程；

管内で重合性流体組成物を高温で硬化して、クラック及びボイドを含まないロッドの形でポリマーを形成する工程；

管をポリマーからはがす工程；そして

ポリマーを旋盤加工して、酸素透過度が少なくとも40barrer、モジュラスが1.5MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも15重量%であるコンタクトレンズを製造する工程

を含む、シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズの製造方法。

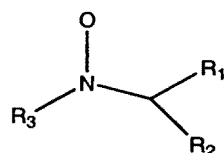
【請求項2】

高温が60 以上である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

シリコーンヒドロゲル眼用デバイスであって、(a)エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー少なくとも1種、(b)親水性ビニルモノマー少なくとも1種、(c)0.1~1重量%のラジカル開始剤、及び(d)オルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比が0.3~1.1であって、重合性流体組成物が高温で硬化して、酸素透過度が少なくとも40barrer、モジュラスが1.5MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも15重量%であるシリコーンヒドロゲル材料を得ることができるように選択し、オルガノニトロキシドが、式：

【化2】



(1)

(式中、 R_1 及び R_2 は、独立に、H、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 は、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 と R_2 又は R_1 と R_2 は、一緒に結合して、別の飽和又は芳香環と縮合していてもよい環状構造を形成していてもよく； R_1 、 R_2 、又は R_3 のそれぞれは、ヒドロキシ基、スルホネート基、スルフェート基、カルボキシレート基、アミノ基、アンモニウム基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、ボリル基、ホスフィノ基、チオ基、セレノ基、及びこれらの組合せよりなる群の少なくとも1種のメンバーで置換されていてもよい)の化合物又は2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシ(TEMPO)若しくは4-ヒドロキシ-1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(4-ヒドロキシTEMPO)である重合性流体組成物を、高温で共重合することにより得られ、25 以上の主要ガラス転移温度を有するシリコーンヒドロゲル材料を含む、シリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項4】

重合性流体組成物が、さらに、抗菌剤、ケイ素含有ビニルモノマー、ブレンド用ビニルモノマー、架橋剤、紫外線吸収剤、可視性ティント剤よりなる群から選択される1種以上のメンバーを含む、請求項3記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項5】

重合性流体組成物が、ブレンド用ビニルモノマー又はTgを高めるビニルモノマーを含む無溶剤の液体であって、ブレンド用ビニルモノマーが、芳香族ビニルモノマー、シクロアルキル含有ビニルモノマー、又はこれらの混合物であり、Tgを高めるビニルモノマーが、アクリル酸、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルメタクリレート、メタクリロニトリル、アクリロニ

トリル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアクリレート、 N -イソプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジン、及び4-ビニルピリジンよりなる群から選択される、請求項3又は4記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項6】

ブレンド用ビニルモノマーが、スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン(TMS)、 t -ブチルスチレン(TBS)、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、ベンジルメタクリレート、ジビニルベンゼン、又は2-ビニルナフタレンである芳香族ビニルモノマーである、請求項5記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項7】

ブレンド用ビニルモノマーが、3個までの $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換されていてもよい、シクロペンチル、シクロヘキシル、又はシクロヘプチルを含有するビニルモノマーである、請求項5記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項8】

重合性流体組成物が、 N,N -ジメチルアクリルアミド(DMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート(HPMA)、トリメチルアンモニウム2-ヒドロキシプロピルメタクリレートヒドロクロリド、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、グリセロールメタクリレート(GMA)、 N -ビニル-2-ピロリドン(NVP)、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、 N -(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)-アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、又はこれらの混合物である親水性ビニルモノマーを含む、請求項5記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項9】

高温が60以上である、請求項3記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項10】

重合性流体組成物が、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー0~46重量%；シロキサン含有ビニルモノマー10~30重量%；親水性ビニルモノマー15~50重量%；ブレンド用ビニルモノマー5~20重量%；ラジカル開始剤0.2~1.0重量%；及び重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比が0.3~1.1であるのに十分な量のオルガノニトロキシドを含み、ブレンド用ビニルモノマーが、芳香族ビニルモノマー、シクロアルキルメタクリレート、シクロアルキルアクリレート、又はこれらの混合物である、無溶剤の重合性組成物である、請求項3記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項11】

重合性流体組成物が、さらに、銀ナノ粒子を、結果として生じるシリコーンヒドロゲル材料に、生きている微生物(例えば、*Pseudomonas aeruginosa* GSU #3、又は*Staphylococcus aureus* ATCC #6538)の少なくとも5倍の減少(80%阻害)を有するという特徴がある抗菌作用を付与するのに十分な量で含む、請求項3記載のシリコーンヒドロゲル眼用デバイス。

【請求項12】

コンタクトレンズの注型方法であって、工程：

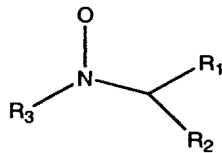
重合性成分1種以上、0.3~1重量%のラジカル開始剤、及びオルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性成分が、ビニルモノマー、エチレン性不飽和基1個以上を有するマクロマー、エチレン性不飽和基を有するプレポリマー、及びこれらの混合物よりなる群から選択され、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比が0.3~1.1であるように選択した重合性流体組成物を得る工程；

重合性流体組成物をコンタクトレンズ製造用型に入れる工程；

型内で重合性流体組成物を重合してコンタクトレンズを形成する工程

を含み、オルガノニトロキシドが、式：

【化 4】



(1)

(式中、 R_1 及び R_2 は、独立に、H、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 は、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 と R_2 又は R_1 と R_2 は、一緒に結合して、別の飽和又は芳香環と縮合していてもよい環状構造を形成していてもよく； R_1 、 R_2 、又は R_3 のそれぞれは、ヒドロキシ基、スルホネート基、スルフェート基、カルボキシレート基、アミノ基、アンモニウム基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、ボリル基、ホスフィノ基、チオ基、セレノ基、及びこれらの組合せよりなる群の少なくとも1種のメンバーで置換されていてもよい)の化合物又は2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシ(TEMPO)若しくは4-ヒドロキシ-1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(4-ヒドロキシTEMPO)であり、重合性流体組成物が、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー少なくとも1種、又はシリコン含有ビニルモノマー、又はそれらの両方及び、親水性ビニルモノマーの少なくとも1種を含み、コンタクトレンズの酸素透過度が少なくとも40 barrer、モジュラスが1.5 MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも15重量%である、コンタクトレンズの注型方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンヒドロゲル材料を製造する方法に関する。特に、本発明は、比較的高い酸素透過度、比較的高いイオン透過率、及び低いモジュラスを有するシリコンヒドロゲル材料を、ばらつきなく生産するための方法及び配合物、並びに本発明の配合物から製造されたコンタクトレンズ又は本発明のシリコンヒドロゲル材料で作られたコンタクトレンズに関する。

【0002】

発明の背景

近年、ソフトシリコンヒドロゲルコンタクトレンズ、例えば、Focus NIGHT & DAY (商標)及び020PTIX (商標) (CIBA VISION)、及びPureVision (商標) (Bausch & Lomb)は、それらの高い酸素透過度によって得られる角膜の健康上の利点及び快適さから、ますます人気が高まっている。現在のところ入手できるシリコンヒドロゲルコンタクトレンズは、典型的には、使い捨ての型、並びに少なくとも1種の親水性モノマー、少なくとも1種のシリコン含有モノマー又はマクロマー、及び溶剤を含む重合性混合物を包含する、フルモールド法により生産されている。しかし、オーダーメイド(MTO)又は特注のシリコンヒドロゲルコンタクトレンズは、市販されていない。

【0003】

MTO又は特注のコンタクトレンズは、患者への処方に適合することができ、かつ/又は患者により望まれるベース・カーブを持つことができる。しかし、MTO又は特注のコンタクトレンズに関連して、少なくとも2つの問題がある。第一に、シリコンヒドロゲル材料は、一般に柔らかくかつ粘着性である。それは低温でしか旋盤加工することができず、低温旋盤加工は比較的高い運転費がかかる。本発明の譲受人に譲渡された同時係属中の米国特許出願第11/148,104号に、室温で旋盤加工することができるシリコンヒドロゲル材料の製造方法が開示されている。

【0004】

第二の問題は、望ましい物理的及び機械的特性[例えば、酸素透過度、イオン透過率、

弾性率（モジュラス）、伸び強度など」を有する室温で旋盤加工することができるシリコーンヒドロゲル材料をばらつきなく生産することの難しさである。典型的には、ポリマールロッドをまず製造し、次に旋盤加工してMTO又は特注のコンタクトレンズを製造する。ポリマールロッドは、長いガラス管内で、レンズ形成材料を、よく制御された条件（例えば温度）下、ゆっくり重合することにより得られる。このタイプの方法には、バルク重合に固有の欠点が多い。第一に、重合は高い発熱を伴い、反応速度の温度依存が高い。重合プロセス中に攪拌又は溶剤の存在がないので、重合における熱の放散、したがって均一な温度の維持は問題である。モノマーの転化が増えるにつれて、重合管内の温度の制御は、粘度の増加によってさらに複雑になる。これらの影響は、非制御重合（暴走反応）及び重合管内で大きな温度勾配を導く可能性がある。非制御重合の間に生成したポリマーは、不均質な組成、ポリマー鎖中のモノマー及び／若しくはマクロマーのシーケンスのばらつき、並びに／又は物理的欠陥、例えばクラック及びボイドを有するおそれがあり、低い収量及び高い製造コストを招く。このようなわけで、管内でのレンズ形成材料の重合は、一般に、極めてゆっくり、比較的低温、例えば、45で行う。わずかな温度の上昇、例えば約10度の上昇は、不均質な材料、並びに欠陥、例えばクラック及びボイドの形成をもたらす、これによりMTOコンタクトレンズを製造するのに適切なポリマールロッドの収量が劇的に減少する。さらに、ポリマー鎖中のモノマー及び／又はマクロマーのシーケンス又は組成のばらつきは、特性、例えば酸素透過度（Dk）、イオン透過率（IP）及び機械的強度の改変をもたらすおそれがある。

10

【0005】

20

したがって、所望の特性を有するシリコーンヒドロゲル材料をばらつきなく製造する方法が必要とされている。

【0006】

発明の概要

本発明は、一つの態様では、シリコーンヒドロゲル材料を直接に旋盤加工することによるシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズの製造方法を提供する。本発明の方法は、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー、ラジカル開始剤、及びオルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物が高温で硬化して、良好な品質を有するシリコーンヒドロゲル材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を得る工程；

30

1個以上の管に重合性流体組成物を充填する工程；

管内で重合性流体組成物を高温で硬化して、クラック及びボイドを含まないロッドの形でポリマーを形成する工程；

管をポリマーからはがす工程；そして

ポリマーを旋盤加工して、酸素透過度が少なくとも40barre、モジュラスが1.5MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも15重量%であるコンタクトレンズを製造する工程

を含む。

【0007】

40

本発明は、別の態様では、（a）エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー少なくとも1種、（b）ラジカル開始剤、及び（c）オルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物が高温で硬化して、品質が良好、酸素透過度が少なくとも40barre、モジュラスが1.5MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも15重量%であるシリコーンヒドロゲル材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を、高温で共重合することにより得られるシリコーンヒドロゲル材料を提供する。

【0008】

本発明は、別の態様では、（a）エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマ

50

一少なくとも１種、（ｂ）ラジカル開始剤、及び（ｃ）オルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物が高温で硬化して、クラック及びボイドを含まず、そして酸素透過度が少なくとも４０barrer、モジュラスが１．５MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも１５重量％であるコポリマー材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を高温で共重合することにより得られるコポリマー材料を有する眼用デバイス、及びシリコンヒドロゲル材料を提供する。

【０００９】

本発明は、さらに別の態様では、コンタクトレンズの注型方法を提供する。本発明の方法は、重合性成分１種以上、ラジカル開始剤、及びオルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性成分は、ビニルモノマー、エチレン性不飽和基１個以上を有するマクロマー、エチレン性不飽和基を有するプレポリマー、及びこれらの混合物よりなる群から選択され、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物が高温で硬化して、良好な品質及び重合収縮が低減されたポリマー材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を得て；重合性流体組成物をコンタクトレンズ製造用型に入れ；次いで型内で重合性流体組成物を重合してコンタクトレンズを形成することを含む。

【００１０】

発明の態様の詳細な説明

ここで、詳細に本発明の実施態様に言及する。本発明の範囲又は趣旨から逸脱することなく、本発明において種々の変更及び改変がなされうることが当業者には明らかである。例えば、一つの実施態様の一部として説明又は記載されている特徴を、別の実施態様に用いて、さらに別の実施態様を得ることができる。したがって、本発明はこのような変更及び改変を、一般に、添付請求項の範囲及びそれらの均等物に含むものである。本発明の他の目的、特徴及び態様は、次の詳細な説明に開示されているか、又はそれから明らかである。本議論は例示の実施態様だけの記載であり、本発明のより広い態様を限定するものではないことは当業者によって理解される。

【００１１】

特に定義されない限り、本明細書で用いる全ての技術用語及び科学用語は、この発明が属する技術分野における当業者によって一般に理解されるのと同じ意味を有する。一般に、本明細書で用いる命名法及び実験方法は、当技術分野において周知であり、一般に使用されている。例えば当技術分野において及び種々の一般的な参考文献で提供された従来の方法が、これらの方法で用いられる。用語が単数で与えられている場合、本発明者らはその用語の複数形も想定している。本明細書で用いる命名法及び後述する実験方法は、当技術分野において周知であり、一般的に使用されているものである。

【００１２】

本明細書で用いる「眼用デバイス」は、コンタクトレンズ（ハード又はソフト）、眼内レンズ、角膜アンレー、眼の上若しくは眼の回り又は眼の付近で用いられる他の眼用デバイス（例えば、ステント、緑内障シャントなど）を指す。

【００１３】

「コンタクトレンズ」は、装着者の眼の上又は眼内に置くことができる構造物を指す。コンタクトレンズは、使用者の視力を矯正、改善、又は変えることができるが、そうである必要はない。コンタクトレンズは、当技術分野において公知の又は後に開発される任意の適切な材料から作ることができ、ソフトレンズでも、ハードレンズでも、又はハイブリッドレンズでもよい。典型的には、コンタクトレンズは、前面及び反対側の後面と、前面と後面がテーパー状になる円周のエッジを有する。

【００１４】

本明細書で用いる、コンタクトレンズの「フロント面又は前面」は、装着中、眼から離れた方を向くレンズの面を指す。典型的には、実質的に凸状である前面は、レンズのフロント・カーブと呼んでもよい。

【 0 0 1 5 】

本明細書で用いる、コンタクトレンズの「リア面又は後面」は、装着中、眼に面するレンズの表面を指す。典型的には、実質的に凹状であるリア面は、レンズのベース・カーブと呼んでもよい。

【 0 0 1 6 】

本明細書で用いる「眼の環境」は、視力矯正、薬物送達、外傷治療、眼の色の変更、又は他の眼の用途に用いるコンタクトレンズと密接に接触することになる眼の流体（例えば、涙液）及び眼の組織（例えば角膜）を指す。

【 0 0 1 7 】

「ヒドロゲル」は、完全に水和した場合、少なくとも 10 重量%の水を吸収することができるポリマー材料を指す。一般に、ヒドロゲル材料は、少なくとも 1 種の親水性モノマーを、さらなるモノマー及び/又はマクロマーの存在下又は非存在下で、重合又は共重合することによって得られる。

10

【 0 0 1 8 】

「シリコーンヒドロゲル」は、少なくとも 1 種のシリコーン含有ビニルモノマー又は少なくとも 1 種のシリコーン含有マクロマーを含む重合性組成物の共重合によって得られるヒドロゲルを指す。

【 0 0 1 9 】

本明細書で用いる「親水性」は、脂質とよりも水と容易に会合する材料又はその部分を表す。

20

【 0 0 2 0 】

重合性組成物若しくは材料を硬化又は重合することに関して、本明細書で用いる「化学線」は、硬化（例えば架橋及び/又は重合）を、化学線照射、例えば UV 照射、電離放射線（例えば 線又は X 線照射）、マイクロ波照射などにより行うことを意味する。熱硬化又は化学線硬化法は、当業者に周知である。

【 0 0 2 1 】

「プレポリマー」は、化学線又は熱的にあるいは化学的に硬化（例えば、架橋及び/又は重合）して、分子量が出発ポリマーよりもはるかに大きい架橋及び/又は重合ポリマーを得ることができる出発ポリマーを指す。「架橋性プレポリマー」は、化学線照射すると架橋して出発ポリマーよりも分子量がはるかに大きい架橋したポリマーを得ることができる出発ポリマーを指す。

30

【 0 0 2 2 】

「モノマー」は、重合することができる低分子量化合物を意味する。低分子量は、通常、700 ダルトン未満の平均分子量を意味する。

【 0 0 2 3 】

本明細書で用いる「ビニルモノマー」は、エチレン性不飽和基を有し、かつ化学線又は熱的に重合することができる低分子量化合物を指す。低分子量は、通常、700 ダルトン未満の平均分子量を意味する。

【 0 0 2 4 】

用語「オレフィン性不飽和基」は、本明細書で広義に使用し、少なくとも 1 個の $C=C$ 基を含有する任意の基を包含するものである。エチレン性不飽和基の例には、アクリロイル、メタクリロイル、アリル、ビニル、スチレニル、又は他の $C=C$ 含有基が含まれるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 2 5 】

本明細書で用いる「親水性ビニルモノマー」は、水溶性であるか、少なくとも 10 重量%の水を吸収することができるホモポリマーを形成することができるビニルモノマーを指す。

【 0 0 2 6 】

本明細書で用いる「疎水性ビニルモノマー」は、水に不溶性であり、10 重量%未満の水しか吸収できないホモポリマーを形成することができるビニルモノマーを指す。

50

【 0 0 2 7 】

「マクロマー」は、さらに重合／架橋反応を受けることができる官能基を含有する中～高分子量化合物又はポリマーを指す。典型的には、中及び高分子量は、平均分子量が700ダルトンより高いことを意味する。マクロマーは、エチレン性不飽和基を含有し、かつ化学線で又は熱的に重合することができるのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

本明細書で用いるポリマー材料（モノマー又はマクロマー材料を含む）の「分子量」は、他に特記しない限り、又は他に試験条件を示さない限り、数平均分子量を指す。

【 0 0 2 9 】

「ポリマー」は、1種以上のモノマー、マクロマー及び／又はオリゴマーを重合／架橋することによって形成される材料を意味する。

10

【 0 0 3 0 】

「光開始剤」は、光の使用によりラジカル架橋及び／又は重合反応を開始する化学物質を指す。適切な光開始剤には、ベンゾインメチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイ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、Darocure（登録商標）タイプ、及びIrgacure（登録商標）タイプが挙げられるが、これらに限定されず、Darocure（登録商標）1173、及びIrgacure（登録商標）2959が好ましい。

【 0 0 3 1 】

「熱開始剤」は、熱エネルギーの使用によりラジカル架橋／重合反応を開始する化学物質を指す。適切な熱開始剤の例には、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルペンタンニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロパンニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブタンニトリル）、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルなどが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、熱開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）である。

20

【 0 0 3 2 】

レンズに関する「可視性ティント」は、使用者が、レンズ貯蔵、消毒又は洗浄容器内の透明溶液の中でレンズを容易に見つけることができるようにするための、レンズの染色（又は着色）を意味する。染料及び／又は顔料をレンズの可視性ティントに使用できることは当技術分野において周知である。

30

【 0 0 3 3 】

「染料」は、溶剤に可溶で、色を付与するために使用する物質を意味する。染料は、典型的には半透明であり、光を吸収するが散乱させない。任意の適切な生体適合性の染料を、本発明に使用できる。

【 0 0 3 4 】

「顔料」は、それが不溶性である液体に懸濁する粉末物質を意味する。顔料は、蛍光顔料、リン光顔料、真珠箔顔料、又は従来顔料とすることができる。任意の適切な顔料を使用できるが、本発明では顔料が耐熱性、無毒、及び水溶液に不溶性であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

本明細書で用いる用語「流体」は、材料が液体のように流れることができることを示す。

40

【 0 0 3 6 】

本明細書で用いる「表面改質」は、物品が表面処理プロセス（又は表面改質プロセス）で処理されていることを意味し、ここで、蒸気若しくは液体と接触させることによって、及び／又はエネルギー源を適用させることによって、（1）コーティングを物品の表面に適用する、（2）化学種を物品の表面に吸着させる、（3）物品の表面の化学基の化学的性質（例えば、静電荷）を変化させる、又は（4）物品の表面特性を他の方法で改質させる。表面処理プロセスの例には、エネルギー（例えば、プラズマ、静電荷、照射、又は他のエネルギー源）による表面処理、化学的処理、親水性モノマー又はマクロマーの物品表

50

面へのグラフト、及び高分子電解質の1層ずつの(LbL)堆積が含まれるが、これらに限定されない。表面処理プロセスの好ましいクラスは、イオン化ガスを物品の表面に適用するプラズマプロセス、及びLbLコーティングプロセスである。

【0037】

プラズマガス及び処理条件は、米国特許第4,312,575号及び第4,632,844号並びに米国特許出願第2002/0025389号にさらに十分に記載されている。プラズマガスは、好ましくは、低級アルカンと窒素、酸素又は不活性ガスとの混合物である。

【0038】

本明細書で用いる「LbLコーティング」は、物品、好ましくは医療用デバイスに共有結合しておらず、かつ物品上にポリイオン材料(若しくは荷電した材料)及び/又は非荷電材料の1層ずつの(「LbL」)堆積によって得られるコーティングを指す。LbLコーティングは、1種以上の層、好ましくは1種以上の二重層から成ることができる。

10

【0039】

用語「二重層」は、本明細書では広い意味で使用され、第一のポリイオン材料(又は荷電した材料)の一層、続いて、第一のポリイオン材料(又は荷電した材料)の電荷と反対の電荷を有する第二のポリイオン材料(又は荷電した材料)の一層を、特定の順序ではなく、交互に適用することにより医療用デバイス上に形成されるコーティング構造;あるいは、第一の荷電したポリマー材料の一層及び非荷電ポリマー材料又は第二の荷電したポリマー材料の一層を、特定の順序ではなく、交互に適用することにより医療用デバイス上に形成されるコーティング構造を包含するものである。第一及び第二のコーティング材料(上述した)の層は、二重層中で互いに絡み合っているともよいと理解するべきである。

20

【0040】

眼用デバイス上へのLbLコーティングの形成は、例えば、米国特許第6,451,871号、並びに米国特許出願公開第2001-0045676(A1)号、第2001-0048975(A1)号、及び第2004-0067365(A1)号に記載されているような多数の方法で行うことができる。一つのコーティングプロセスの態様には、ディップ-コーティング及びディップ-リンス工程が単独で含まれる。別のコーティングプロセスの態様には、スプレー-コーティング及びスプレー-リンス工程が単独で含まれる。しかし、スプレー-及びディップ-コーティング及びリンス工程の種々の組合せを含む多数の代替が、当業者により計画されうる。

30

【0041】

本明細書で用いる「抗菌剤」は、その用語が当技術分野において公知であるような、微生物の増殖を削減又は排除又は阻害することができる化学物質を指す。

【0042】

「抗菌金属」は、そのイオンが抗菌効果を有し、生体適合性である金属である。好ましい抗菌金属は、Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Sn、Cu、Sb、Bi、及びZnを含み、Agが最も好ましい。

【0043】

「抗菌金属含有ナノ粒子」は、寸法が1マイクロメートル未満であり、その1種以上の酸化状態で存在する少なくとも1種の抗菌金属を含有する粒子を指す。

40

【0044】

「抗菌金属ナノ粒子」は、本質的に抗菌金属製であり、寸法が1マイクロメートル未満である粒子を指す。抗菌金属ナノ粒子中の抗菌金属は、その1種以上の酸化状態で存在することができる。例えば、銀含有ナノ粒子は、その1種以上の酸化状態での銀、例えばAg⁰、Ag¹⁺、及びAg²⁺を含有することができる。

【0045】

「安定化抗菌金属ナノ粒子」は、その製造中に、安定剤によって安定化された抗菌金属ナノ粒子を指す。安定化抗菌金属ナノ粒子は、正若しくは負のいずれかに荷電していても、又は中性であってもよく、それは、ナノ粒子を製造する溶液に含まれ、結果として生じ

50

るナノ粒子を安定化することができる材料（又はいわゆる安定剤）に主に依存する。安定剤は、任意の適切な公知の材料とすることができる。安定剤の例には、正に荷電したポリイオン材料、負に荷電したポリイオン材料、ポリマー、界面活性剤、サリチル酸、アルコールなどが含まれるが、これらに限定されない。

【0046】

本明細書で用いるレンズの「酸素透過率」は、酸素が特定の眼用レンズを通過する速度である。酸素透過率 Dk/t は、従来から barrer/mm の単位で表され、 t は測定する範囲の材料の平均厚さ [単位 mm] であり、「barrer/mm」は：

$$[(\text{cm}^3 \text{酸素}) / (\text{cm}^2) (\text{sec}) (\text{mm}^2 \text{Hg})] \times 10^{-9}$$

と定義される。

10

【0047】

レンズ材料の固有の「酸素透過度」 Dk は、レンズの厚さに依存しない。固有の酸素透過度は、酸素が材料を通過する速度である。酸素透過度は、従来から barrer の単位で表され、「barrer」は、

$$[(\text{cm}^3 \text{酸素}) (\text{mm}) / (\text{cm}^2) (\text{sec}) (\text{mm}^2 \text{Hg})] \times 10^{-10}$$

と定義される。

【0048】

これらは当技術分野において通常用いる単位である。したがって、当技術分野での使用と一致させるために、単位「barrer」は、前記定義の意味を有する。例えば、 Dk （「酸素透過度 barrer」）が 90 barrer 及び厚さが 90 ミクロン（0.090 mm）のレンズは、100 barrer/mm の Dk/t （酸素透過率 barrer/mm）を有することになる。本発明によれば、材料又はコンタクトレンズについての高い酸素透過度は、厚さ 100 ミクロンのサンプル（フィルム又はレンズ）を用いて、実施例に記載した電気分析の方法にしたがって測定した見掛けの酸素透過度が少なくとも 40 barrer 以上であるという特徴がある。

20

【0049】

レンズを通る「イオン透過率」は、イオノフラックス拡散係数及びイオノトンイオン透過係数の両方に相関する。

【0050】

イオノフラックス拡散係数 D は、以下のように、フィックの法則 (Fick's law) を適用することにより決定される。

30

$$D = -n' / (A \times dc / dx)$$

（式中、 n' = イオン輸送の速度 [mol/min]

A = 露出されたレンズの面積 [mm²]

D = イオノフラックス拡散係数 [mm²/min]

dc = 濃度差 [mol/L]

dx = レンズの厚さ [mm]

【0051】

次に、イオノトンイオン透過係数 P は、次の式にしたがって決定される。

$$\ln(1 - 2C(t)/C(0)) = -2APt/Vd$$

（式中、

40

$C(t)$ = 受容セル中のナトリウムイオンの時間 t での濃度

$C(0)$ = 供与セル中のナトリウムイオンの初期濃度

A = 膜の面積、すなわち、セルに露出されたレンズ面積

V = セルコンパートメントの容積 (3.0 ml)

d = 露出された範囲でのレンズの平均厚さ

P = 透過係数)

【0052】

イオノフラックス拡散係数 D は、 $1.5 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 超が好ましく、 $2.6 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 超がより好ましく、 $6.4 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 超が最も好ましい。

【0053】

50

良好な涙の交換を確保し、最終的に良好な角膜の健康を確保するには、レンズの眼の上の動きが必要であることは公知である。イオン透過率は、眼の上の動きの予測指標の一つであり、それはイオンの透過性は、水の透過性に正比例すると考えられているからである。

【0054】

本明細書で用いる用語「重合性組成物中のオキシパーム成分」は、モノマー、オリゴマー、マクロマーなど、及びこれらの混合物であって、類似の又は似ていない重合性の材料と重合して、その結果、比較的高い酸素拡散速度を示すポリマーを形成することができるものを指す。

【0055】

用語「低減された弾性率」は、少なくとも1種の連鎖移動剤を用いて重合性流体組成物から製造したシリコーンヒドロゲル材料の弾性率が、対照重合性組成物から製造した対照シリコーンヒドロゲル材料の弾性率よりも低く、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%、より好ましくは少なくとも40%低いことを記載するものであり、ここで重合性流体組成物は、連鎖移動剤を、対照の重合性流体組成物に添加することにより製造される。

【0056】

室温（又は周囲温度）は 22 ± 6 と定義される。

【0057】

材料に関する用語「旋盤加工性」は、典型的なレンズ旋盤加工装置を用いて、光学的特性を有するコンタクトレンズに機械加工されるその可能性を指す。材料の旋盤加工性の一つの尺度は、その主要ガラス転移温度（ T_g ）（predominant glass transition temperature）である。室温（すなわち旋盤加工温度）未満の一つの T_g を有する単相ポリマー材料は、室温旋盤加工には柔らかすぎると考えられるのに対して、室温（すなわち旋盤加工温度）より高い、好ましくは室温より少なくとも3°高い T_g を有するものは、室温での旋盤加工に対して十分な硬度を有する。微視的に多相なポリマー材料は、一つの主要（見かけ上一つ） T_g 又は二つ以上の T_g を示しうる。微視的な多相ポリマー材料が、材料の支配的な相に関する T_g （主要ガラス転移温度）が室温以上である限り、それは室温でコンタクトレンズに旋盤加工することができる。「支配的な相」は、本明細書で、材料の全体的な（バルク又は作業）硬度を決定する多相材料中の相と定義される。

【0058】

用語「ロッド」は、レンズ形成材料から管中で注型したシリンダーであって、シリンダーの長さは、1cm以上であるものを指す。

【0059】

用語「ボタン」は、型内でレンズ形成材料から注型したか、又は直接にロッドを切り抜いた、短いシリンダー（長さ1cm以下）を指す。本発明によれば、ボタンの対向面の両方は平らでもカーブしていてもよい。例えば、ボタンの二つの対向面の一方は凹状の曲面（例えば半球形）であるのに対して、もう一方の面は凸状の曲面（例えば半球形）である。

【0060】

用語「ボンネット」は、型内でレンズ形成材料から注型したポリマーのボタンを指し、ボンネットの向かい合う二面の少なくとも一面が、コンタクトレンズの前面及び後面の一方に相当する光学的に仕上げられた面を有する。面又は面のゾーンに関する用語「光学的に仕上げられた」は、表面又はゾーンを、例えば研磨又は旋盤のようなさらなる加工を受ける必要がない、コンタクトレンズの表面又はコンタクトレンズの表面のゾーンを指す。レンズを擬似ボンネットから機械加工することもできる。擬似ボンネットは、コンタクトレンズを得るために、材料の両面を旋盤加工する必要のあるパーツである。このタイプのパーツは、材料の損失を最小限にしながら、レンズのフロント面及び背面の設計における柔軟性を可能にする。

【0061】

本明細書で用いる用語「重合収縮又は体積変化」は、重合性組成物の重合から得られた

10

20

30

40

50

ポリマー材料の体積が、重合性組成物の体積よりも小さいプロセスを記載するものである。ポリマー材料の重合収縮は、好ましくは、まず重合性組成物をガラス管（20mm×300mm）内で重合し、次に管の内径と結果として生じたロッドの直径の差を測定し、さらに重合収縮〔（管の内径－ロッドの直径）／管の内径〕を算出することにより決定する。本発明では、他の公知の重合収縮測定も使用できることが理解される。

【0062】

用語「低減された重合収縮」は、少なくとも1種のオルガノニトロキシドの存在下でラジカル開始剤を用いた重合性流体組成物から製造したポリマー材料の重合収縮が、対照重合性組成物から製造した対照ポリマー材料のそれよりも小さいことを記載するものであり、ここで重合性流体組成物は、連鎖移動剤を対照重合性流体組成物に添加することにより調製する。

10

【0063】

本発明は、広義には、望ましい物理的及び機械的特性を有する、シリコーンヒドロゲル材料、特にMTOコンタクトレンズ製造用シリコーンヒドロゲルロッドを確実に製造する方法に関する。本発明は、一つには、オルガノニトロキシドを重合性流体組成物（又はレンズ形成配合物若しくは組成物）に、オルガノニトロキシドを、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対して選択された重量百分率比を有する量で添加することにより、重合性流体組成物が管内で高温で硬化して、欠陥、例えばクラック及びボイドを実質的に含まず、ばらつきのない特性（例えば、酸素透過度、イオン透過率、含水率、弾性率、及び／又は伸び）を有するロッドを形成することができるとの知見に基づいている。オルガノニトロキシドはラジカル重合を媒介することができると考えられる。開始剤に対するオルガノニトロキシドの比を調節することにより、重合速度を制御して、高い品質（実質的に構造欠陥、例えばクラック及びボイドのない）のシリコーンヒドロゲルロッドを生成することができる。さらに、オルガノニトロキシド媒介重合は、ゲル化前のポリマー鎖中のモノマー及び／又はマクロマーのシーケンス、分子量、及び分散度の変動のより良好な制御を達成するために、並びに枝分れ及び架橋結合間の分子量より良好な制御のために用いることができる、と考えられる。結果として生じる材料は、より均質であり、より制御されたネットワークミクロ構造、ひいてはよりばらつきのない材料特性を有する。材料特性、例えば酸素透過度、イオン透過率、及びモジュラスは、角膜の健康及びコンタクトレンズ使用者の快適さにおいて重大な役割を果たす。これらの特性は、ある程度、重合条件及び重合の制御に依存する。このような方法を用いることにより、ばらつきのない望ましい特性、例えば、高い酸素透過度、十分な含水率、高いイオン透過率、低いモジュラスなどを有するシリコーンヒドロゲルロッドを製造することができる。

20

30

【0064】

本発明は、改良されたコンタクトレンズの注型方法にも関する。この発明で製造した材料は、硬化及び後硬化操作の後、ガラス管内に極めてぴったりフィットしたポリマーロッドにより示されるように、有意な収縮を被らないことを見出した。モノマーがポリマーに転化すると、一般に重合収縮があり、ポリマーは多くの場合、重合管から離れる（ロッド形態の場合）。重合中の収縮は、最終パーツ内の望ましくない内部応力、及び型表面の写しの不良を導く可能性がある。したがって、本明細書で述べた技術は、低歪材料、及び成形面の良好な写しを有するパーツを製造する手段を提供する。本発明で観察された低収縮は、高温硬化だからであると考えられる。高温硬化は、よりアモルファスでより低い効率で充填された構造をもたらす可能性がある。低い収縮及び材料の均質性は、コンタクトレンズのような高品質精密成形品の製造において、重要な要因である。

40

【0065】

本発明は、一つの態様では、シリコーンヒドロゲル材料を直接に旋盤加工することによるシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズの製造方法を提供する。本発明の方法は、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー、ラジカル開始剤、及びオルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物が高温で硬化して、良

50

好な品質を有するシリコーンヒドロゲル材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を得て；

1 個以上の管に重合性流体組成物を充填し；

管内で重合性流体組成物を高温で硬化して、クラック及びボイドを含まないロッドの形でポリマーを形成し；

管をポリマーからはがし；次いで

ポリマーを旋盤加工して、酸素透過度が少なくとも 40 barrer、モジュラスが 1.5 MPa 以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも 15 重量%であるコンタクトレンズを製造すること

を含む。

10

【0066】

本発明の方法にしたがって製造されたシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズは、酸素透過度が、好ましくは少なくとも約 50 barrer、より好ましくは 60 barrer、さらに好ましくは 70 barrer、そしてモジュラスが、好ましくは 1.2 MPa 未満、さらに好ましくは 1.0 MPa 未満であるという特徴がある。

【0067】

本発明によれば、重合性流体組成物は、60 未満の温度で、溶液、分散液、無溶剤の液体、又は溶融物とすることができる。

【0068】

重合性流体組成物が溶液である場合、それは、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー少なくとも 1 種及び他の望ましい成分全てを、当業者に公知の任意の適切な溶剤に溶解することにより製造することができる。適切な溶剤の例は、アルコール、例えば低級アルカノール、例えばエタノール又はメタノール、さらにカルボン酸アミド、例えばジメチルホルムアミド、極性非プロトン性溶剤、例えばジメチルスルホキシド又はメチルエチルケトン、ケトン、例えばアセトン又はシクロヘキサノン、炭化水素、例えばトルエン、エーテル、例えば THF、ジメトキシエタン、又はジオキサン、及びハロゲン化炭化水素、例えばトリクロロエタン、並びに適切な溶剤の混合物、例えば水とアルコールの混合物、例えば水/エタノール又は水/メタノール混合物である。

20

【0069】

あるいはまた、本発明の重合性流体組成物は、望ましい量のラジカル開始剤及びオルガノニトロキシドを任意のソフトコンタクトレンズ製造用配合物に加えることにより得ることができる。配合物の例には、lotrafilcon A、lotrafilcon B、etafilcon A、genfilcon A、lenefilcon A、polymacon、acquafilcon A、及び balafilcon の配合物が含まれるが、これらに限定されない。

30

【0070】

重合性流体組成物が無溶剤の液体である場合、それは、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー少なくとも 1 種及び他の望ましい成分全てを、ある量の 1 種以上のブレンド用ビニルモノマーに、溶解することにより製造することができる。溶剤を重合性組成物から除去することによって、得られたシリコーンヒドロゲル材料は、その粘着性及び/又は軟らかさを減らすために、溶剤をシリコーンヒドロゲル材料から除去する工程に付す必要が必ずしもなく、このようなわけでシリコーンヒドロゲル材料を室温で直接に旋盤加工してコンタクトレンズを製造することができる。さらに、無溶剤の重合性組成物を用いることにより、抽出性化学物質（すなわち、いわゆる抽出物）のレベルが比較的低いシリコーンヒドロゲル材料を得ることができることを見出した。したがって、無溶剤の重合性組成物から製造したシリコーンヒドロゲル材料を用いるコンタクトレンズの製造では、コストのかかる抽出工程が必要ないことがある。

40

【0071】

本発明によれば、「ブレンド用ビニルモノマー」は、本発明の重合性組成物の親水性及び疎水性成分の両方を溶解する溶剤として、並びに重合してシリコーンヒドロゲル材料を

50

形成する重合性の成分の一つとして機能しうるビニルモノマーを指す。好ましくは、ブレンド用ビニルモノマーは、重合性組成物中に約5～約30重量%の量で含まれる。

【0072】

本発明の重合性組成物の親水性及び疎水性成分の両方を溶解し溶液を形成しうる、任意の適切なビニルモノマーを、本発明で使用する。ブレンド用ビニルモノマーの好ましい例には、芳香族ビニルモノマー、シクロアルキル含有ビニルモノマーが含まれるが、これらに限定されない。それらの好ましいブレンド用モノマーは、それらの好ましいブレンド用モノマーを含有する重合性組成物を硬化することにより製造されるシリコーンヒドロゲル材料の主要ガラス転移温度を上げることができる。

【0073】

好ましい芳香族ビニルモノマーの例には、スチレン、2,4,6-トリメチルスチレン(TMS)、*t*-ブチルスチレン(TBS)、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、ベンジルメタクリレート、ジビニルベンゼン、及び2-ビニルナフタレンが含まれる。これらのモノマーのうち、スチレン含有モノマーが好ましい。スチレン含有モノマーは、本明細書で、フェニル基と直接に結合したビニル基を含有するモノマーであって、フェニル基は縮合環以外、例えば、上述したように1～3個のC₁～C₆アルキル基で置換されていてもよいモノマーと定義される。スチレンそれ自身[H₂C=C(H)-C₆H₅]が、特に好ましいスチレン含有モノマーである。

【0074】

シクロアルキル含有ビニルモノマーは、本明細書で、3個までのC₁～C₆アルキル基で置換されていてもよいシクロアルキルを含有するビニルモノマーであると定義される。好ましいシクロアルキル含有ビニルモノマーには、3個までのC₁～C₆アルキル基で置換されていてもよい、それぞれシクロペンチル又はシクロヘキシル又はシクロヘプチルを含むアクリレート及びメタクリレートが含まれるが、これらに限定されない。好ましいシクロアルキル含有ビニルモノマーの例には、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが含まれる。

【0075】

本発明によれば、1種以上のアクリル酸、C₁～C₁₀アルキルメタクリレート(例えば、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、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、C₁～C₁₀アルキルアクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジン、及び4-ビニルピリジン)を、ブレンド用ビニルモノマーとして用いることができる。それらを芳香族ビニルモノマー又はシクロアルキル含有ビニルモノマーと共に使用することもできる。これらのブレンド用ビニルモノマーそれぞれは、ガラス転移温度が30より高いホモポリマーを形成することができる。このようなわけで、これらのブレンド用モノマー1種以上を用いることにより、それらの好ましいブレンド用モノマーを含有する重合性組成物を硬化することにより製造されるシリコーンヒドロゲル材料の主要ガラス転移温度を上げることができる。

【0076】

本発明によれば、任意の適切な公知のエチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマーを使用してシリコーンヒドロゲル材料を製造することができる。特に好ましいシロキサン含有マクロマーは、米国特許第5,760,100号に記載されているマクロマーA、マクロマーB、マクロマーC、及びマクロマーDよりなる群から選択される。2個以上の重合性の基(ビニル基)を含有するマクロマーは、架橋剤としても働くことができる。ポリジメチルシロキサン及びポリアルキレンオキシドからなるジ及びトリブロックマクロマーも有用である。このようなマクロマーは、アクリレート、メタクリレート又はビニル基で、モノ又はジ官能化されていてもよい。例えばメタクリレートで末端封止されたポリエチレンオキシド-ブロック-ポリジメチルシロキサン-ブロック-ポリエチレンオキシドを用いて、酸素透過度を高めることができる。

【 0 0 7 7 】

ラジカル開始剤は、重合技術において、重合反応を促進、及び／又は重合反応速度を高めるための使用について周知の材料である。本発明によれば、ラジカル開始剤は、光開始剤、又は好ましくは熱開始剤とすることができる。

【 0 0 7 8 】

適切な光開始剤は、ベンゾインメチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイ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及びDarocur及びIrgacur型、好ましくはDarocur 1 1 7 3（登録商標）及びDarocur 2 9 5 9（登録商標）である。ベンゾイルホスフィン開始剤の例には、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；ビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル) - 4 - N - プロピルフェニルホスフィンオキシド；及びビス - (2, 6 - ジクロロベンゾイル) - 4 - N - ブチルフェニルホスフィンオキシドが含まれる。例えばマクロマーに組み込むことができるか、特別なモノマーとして用いることができる反応性光開始剤も適切である。反応性光開始剤の例は、欧州特許第6 3 2 3 2 9号に開示されているものである。さらに、重合は、化学線、例えば光、特に適切な波長のUV光によって、誘発することができる。適切ならば、適切な光増感剤を添加し、スペクトル要件は、それにしたがって制御することができる。

10

【 0 0 7 9 】

適切な熱開始剤の例には、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルペンタンニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロパンニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブタンニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルなどが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、熱開始剤は、2, 2' - アゾ - ビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)(VAZO - 52)である。

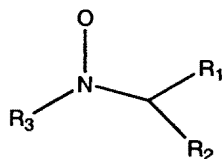
20

【 0 0 8 0 】

オルガノニトロキシドは、式：

【 0 0 8 1 】

【 化 5 】



(1)

30

【 0 0 8 2 】

(式中、 R_1 及び R_2 は、独立に、H、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル(arenyl)基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 は、アルキル基、シクロアルキル基、アレーニル基、複素環基、又はアリール基であり； R_3 と R_2 又は R_1 と R_2 は、一緒になって結合して、別の飽和又は芳香環と縮合していてもよい環状構造を形成していてもよく； R_1 、 R_2 、又は R_3 のそれぞれは、ヒドロキシル基、スルホネート基、スルフェート基、カルボキシレート基、アミノ基、アンモニウム基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、ボリル基、ホスフィノ基、チオ基、セレノ基、及びこれらの組合せよりなる群の少なくとも1種のメンバーで置換されていてよい)の化合物である。好ましいオルガノニトロキシドの例には、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノキシ(TEMPO)、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンN - オキシド(4 - オキソ - TEMPO)、4 - ヒドロキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン(4 - ヒドロキシ - TEMPO)が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 8 3 】

本発明によれば、重合性流体組成物は、ラジカル開始剤を0.05 ~ 3重量%、好ましくは0.1 ~ 2重量%、より好ましくは0.2 ~ 1.0重量%、さらに好ましくは0.25 ~ 0.7重量%含む。

【 0 0 8 4 】

50

本発明によれば、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比は、0.2～1.5、好ましくは0.3～1.1、さらに好ましくは0.4～0.9である。重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの適切な重量百分率比を用いて、高温で硬化することにより、ポリマーロッドを製造すると、良好な品質（すなわち、実質的な構造欠陥、例えばクラック及びボイドを伴わない）とすることができる。得られたポリマーロッドは、さらに、よりばらつきのない特性、例えば、酸素透過度、イオン透過率、含水率、モジュラス、伸び、又はこれらの混合を有することができる。特に、ポリマーロッドの酸素透過度及びイオン透過率を高めることができる。

【0085】

重合（硬化）は、重合性材料に応じて、放射線、例えばマイクロ波、熱、電子ビーム及び紫外線の適用が含まれる多数の周知方法によって開始することができる。重合開始の好ましい方法は、加熱（すなわち、熱硬化）によるものである。

【0086】

本明細書で用いる、用語「高温」は、55 以上、好ましくは60 以上、より好ましくは70 以上、さらに好ましくは80 以上の温度を指す。

【0087】

本明細書で用いる用語「高温で硬化」は、高温で、重合性流体組成物が固化する、すなわち、液体状態から固化した状態（ゲル）に変化するプロセスを記載するものである。この用語は、ゲル中の残留の重合性の成分が重合することによりゲルがさらに固化する後硬化プロセスを記載するものではない。

【0088】

本発明によれば、重合性流体組成物はシロキサン含有モノマーも含むことができる。任意の適切な公知のシロキサン含有モノマーを本発明に使用できる。シロキサン含有モノマーの例には、メタクリロキシアルキルシロキサン、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（TRIS）、3-メタクリロキシプロピルペンタメチルジシロキサン及びビス（メタクリロキシプロピル）-テトラメチルジシロキサンが含まれるが、これらに限定されない。好ましいシロキサン含有モノマーはTRISであり、これは3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランを指し、CAS No. 17096-07-0によって表される。用語「TRIS」には、3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランの二量体も含まれる。

【0089】

本発明によれば、重合性流体組成物は親水性モノマーも含むことができる。可塑剤として働くことのできる親水性モノマーのほぼ全てを本発明の流体組成物に使用できる。適切な親水性モノマーには、ヒドロキシル置換低級アルキル（ $C_1 \sim C_8$ ）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、（低級アリル）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、ヒドロキシル-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、ヒドロキシル-置換低級アルキルビニルエーテル、ビニル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-2-ピリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-ビニル-4,4'-ジアルキルオキサゾリン-5-オン、2-及び4-ビニルピリジン、合計3～5個の炭素原子を有するビニル性不飽和カルボン酸、アミノ（低級アルキル）-（ここで、用語「アミノ」には、第四級アンモニウムも含む）、モノ（低級アルキルアミノ）（低級アルキル）-及びジ（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があるが、これは網羅的なリストではない。

【0090】

好ましい親水性モノマーの中には、N,N-ジメチルアクリルアミド（DMA）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート（HPMA）、トリメチ

10

20

30

40

50

ルアンモニウム 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートヒドロクロリド、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、グリセロールメタクリレート、N - (1, 1 - ジメチル - 3 - オキソブチル) アクリルアミド、N - ビニル - 2 - ピロリドン (NVP)、アクリル酸、メタクリル酸、及び N, N - ジメチルアクリルアミド (DMA) がある。

【0091】

重合性流体組成物は、疎水性モノマーも含むことができる。重合性流体組成物中に特定の量の疎水性モノマーを配合することにより、結果として生じるポリマーの機械的特性 (例えば弾性率) を改良することができる。適切な疎水性ビニルモノマーの例は、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 - メタクリロキシプロピル - ペンタメチル - ジシロキサン及びビス (メタクリロキシプロピル) - テトラメチル - ジシロキサンを含む。酸素透過度を高め、弾性率を改良するように両方に作用することができる TRIS が、特に好ましい疎水性モノマーである。

【0092】

重合性流体組成物は、さらに、抗菌剤、好ましくは抗菌金属ナノ粒子、より好ましくは銀ナノ粒子を含むことができる。

【0093】

重合性流体組成物は、連鎖移動剤を含むことができる。任意の連鎖移動剤を用いることができる。好ましい連鎖移動剤の例には、メルカプタン (例えば、2 - メルカプトエタノール)、アルカン - チオール (例えば、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール)、アリールチオール (例えば、チオフェノール)、ジスルフィド (例えば、ジ - n - ブチルジスルフィド)、四臭化炭素、四塩化炭素、クロロホルム、アミン (例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジ及びトリ - ブチルアミン)、メタノール、エタノール、プロパノール、並びにイソプロパノール、酢酸、及びアセトンが挙げられるが、これらに限定されない。メルカプタンが連鎖移動剤であるのが好ましい。

【0094】

本発明によれば、重合性流体組成物は、さらに、種々の成分、例えば架橋剤、開始剤、紫外線吸収剤、充填剤、可視性ティント剤 (例えば、染料、顔料、又はこれらの混合物) などを含むことができる。

【0095】

架橋剤を用いて、構造結着性及び機械的強度を改良することができる。架橋剤の例には、アリル (メタ) アクリレート、低級アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリ低級アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート、低級アルキレンジ (メタ) アクリレート、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジ - 若しくはトリビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、メチレンビス (メタ) アクリルアミド、トリアリルフタレート又はジアリルフタレートが含まれるが、これらに限定されない。好ましい架橋剤は、エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) である。

【0096】

使用する架橋剤の量は、全ポリマーに対する重量含量で表され、好ましくは 0.05 ~

10

20

30

40

50

5 % の範囲、より好ましくは 0 . 1 ~ 2 % の範囲である。二官能マクロマー（例えば beta con）は、架橋剤及び D k を高めるための材料の両方として用いることができる。このような場合には、この材料を全配合物の 2 0 ~ 4 6 重量 % 含む。

【 0 0 9 7 】

本発明によれば、重合性流体組成物は、さらに、アクリル酸、 $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリレート（例えば、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、イソプロピルメタクリレート、*t* - ブチルメタクリレート）、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレート、*N* - イソプロピルアクリルアミド、2 - ビニルピリジン、及び 4 - ビニルピリジンよりなる群から選択される T g を高めるビニルモノマー 1 種以上有することができる。芳香族モノマー及びノ又はシクロアルキル含有ビニルモノマーを上述の T g を高めるビニルモノマー 1 種以上で置換できることが理解される。

10

【 0 0 9 8 】

好適な態様では、眼用デバイス製造に適切な重合性流体組成物は、(a) エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー 2 0 ~ 4 6 重量 %、(b) シロキサン含有モノマー 5 ~ 3 0 重量 %、(c) 親水性モノマー 1 0 ~ 3 5 重量 %、(d) ラジカル開始剤 0 . 2 % ~ 1 . 0 重量 %、及び (e) 重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比が 0 . 3 ~ 1 . 1 である量のオルガノニトロキシドを含む。より好ましくは、シロキサン含有モノマーは、T R I S である。

【 0 0 9 9 】

20

別の好適な態様では、本発明の無溶剤の重合性組成物は、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー 2 0 ~ 4 6 重量 %；シロキサン含有ビニルモノマー 1 0 ~ 3 0 重量 %；親水性ビニルモノマー 1 5 ~ 5 0 重量 %；ブレンド用ビニルモノマー 5 ~ 2 0 重量 %；ラジカル開始剤 0 . 2 ~ 1 . 0 重量 %；及び重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比が 0 . 3 ~ 1 . 1 である量のオルガノニトロキシドを含む。

【 0 1 0 0 】

別の好適な態様では、本発明の重合性組成物は、エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー 2 0 ~ 4 6 重量 %；シロキサン含有ビニルモノマー 1 0 ~ 3 0 重量 %；親水性ビニルモノマー 1 5 ~ 5 0 重量 %；芳香族ビニルモノマー、シクロアルキルメタクリレート又はシクロアルキルアクリレート 5 ~ 2 0 重量 %；ラジカル開始剤 0 . 2 ~ 1 . 0 重量 %；及び重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比が 0 . 3 ~ 1 . 1 である量のオルガノニトロキシドを含む。

30

【 0 1 0 1 】

別の好適な態様では、重合性流体組成物は、さらに、少なくとも 1 種の抗菌剤、好ましくは銀ナノ粒子を、結果として生じるシリコーンヒドロゲル材料に、生きている微生物（例えば、*Pseudomonas aeruginosa* GSU #3、又は *Staphylococcus aureus* ATCC #6538）の、少なくとも 5 倍の減少（ 8 0 % 阻害）、好ましくは少なくとも 1 - 1 0 g の減少（ 9 0 % 阻害）、より好ましくは少なくとも 2 - 1 0 g の減少（ 9 9 % 阻害）を有する、好ましくは長期抗菌作用（すなわち、長期間にわたって体液と直接に接触した後有効な抗菌作用）を有するという特徴がある抗菌作用を付与するのに十分な量で含む。抗菌作用は、米国特許出願第 1 0 / 8 9 1 , 4 0 7 号（2 0 0 4 年 7 月 1 4 日出願）の実施例に記載されている方法にしたがって測定することができる。

40

【 0 1 0 2 】

本明細書で用いる「長期抗菌作用」は、少なくとも 5、好ましくは少なくとも 1 0、より好ましくは少なくとも 2 0、さらに好ましくは少なくとも 3 0 回の連続したソーキング / リンスサイクルの後に、生きている微生物（例えば、*Pseudomonas aeruginosa* GSU #3、又は *Staphylococcus aureus* ATCC #6538）の、少なくとも 5 倍の減少（ 8 0 % 阻害）、好ましくは少なくとも 1 - 1 0 g の減少（ 9 0 % 阻害）、より好ましくは少なくとも 2 - 1 0 g の減少（ 9 9 % 阻害）を有するという特徴があり、各サイクルは、米国特許

50

出願第10/891,407号(2004年7月14日出願)の実施例に示されるように、1個のレンズをリン酸緩衝生理食塩水(PBS)中で約24~約72時間の期間、ソーキング/リンスすることを含む。

【0103】

本発明は、別の態様では、(a)エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー少なくとも1種、(b)ラジカル開始剤、及び(c)オルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物が高温で硬化して、品質が良好、酸素透過度が少なくとも40barrer、モジュラスが1.5MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも15重量%であるシリコーンヒドロゲル材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を、高温で共重合することにより得られるシリコーンヒドロゲル材料を提供する。

10

【0104】

上述した、任意のシリコーン又はシロキサン含有ビニルモノマー、シロキサン含有重合性のマクロマー、オルガノニトロキシド、親水性ビニルモノマー、ブレンド用ビニルモノマー、Tgを高めるビニルモノマー、芳香族ビニルモノマー、シクロアルキル含有ビニルモノマー、架橋剤、疎水性ビニルモノマー、ラジカル開始剤、紫外線吸収剤、充填剤、可視性ティント剤、抗菌剤、及び重合(硬化)技術を、本発明のこの態様で使用する。

【0105】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料の酸素透過度は、好ましくは少なくとも50barrer、より好ましくは少なくとも65barrer、さらに好ましくは少なくとも80barrerである。本発明によれば、酸素透過度は、実施例に記載した方法による見掛けの酸素透過度(厚さ約100ミクロンのサンプルを試験する時に直接に測定)である。

20

【0106】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料の弾性率は、1.5MPa以下、好ましくは1.2MPa以下、より好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.4~1.0MPaである。

【0107】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料のイオノフラックス拡散係数Dは、好ましくは少なくとも $1.5 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 、より好ましくは少なくとも $2.6 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 、さらに好ましくは少なくとも $6.4 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ である。

30

【0108】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料の完全に水和した場合の含水率は、好ましくは18~55重量%、より好ましくは20~38重量%である。シリコーンヒドロゲル材料又はレンズの含水率は、米国特許第5,849,811号に開示されているBulk Techniqueにしたがって測定することができる。

【0109】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料は、眼用デバイス、好ましくはコンタクトレンズ、より好ましくはMTO又は特注のコンタクトレンズの製造に用途を見出すことができる。

【0110】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料は、さらに、主要ガラス転移温度が25以上、好ましくは30以上、より好ましくは35以上、さらに好ましくは45以上であることができる。

40

【0111】

本発明のシリコーンヒドロゲル材料は、さらに、少なくとも1種の抗菌剤、好ましくは銀ナノ粒子を、シリコーンヒドロゲル材料に、生きている微生物(例えば、*Pseudomonas aeruginosa* GSU #3、又は*Staphylococcus aureus* ATCC #6538)の、少なくとも5倍の減少(80%阻害)、好ましくは少なくとも1-logの減少(90%阻害)、より好ましくは少なくとも2-logの減少(99%阻害)を有する、好ましくは長期抗菌作用(すなわち、長期間にわたって体液と直接に接触した後有効な抗菌作用)を有するという特徴がある抗菌作用を付与するのに十分な量で含むことができる。抗菌作用は、米国特

50

許出願第10/891,407号(2004年7月14日出願)の実施例に記載されている方法にしたがって測定することができる。

【0112】

本発明は、別の態様では、(a)エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマー少なくとも1種、(b)ラジカル開始剤、及び(c)オルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物が高温で硬化して、クラック及びボイドを含まず、そして酸素透過度が少なくとも40barrer、モジュラスが1.5MPa以下、そして完全に水和した場合の含水率が少なくとも15重量%であるコポリマー材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を、高温で共重合することにより得られるコポリマー材料を有する眼用デバイス、及びシリコーンヒドロゲル材料を提供する。

10

【0113】

本発明の重合性流体組成物及びシリコーンヒドロゲル材料の製造方法の上述の種々の実施態様及び好ましい実施態様は、本発明のこの態様に使用できる。

【0114】

本発明の眼用デバイスは、好ましくはコンタクトレンズである。

【0115】

本発明のコンタクトレンズの酸素透過度は、好ましくは少なくとも50barrer、より好ましくは少なくとも65barrer、さらに好ましくは少なくとも80barrerである。本発明によれば、酸素透過度は、実施例に記載した方法による見掛けの酸素透過度(厚さ約100ミクロンのサンプルを試験する時に直接に測定)である。

20

【0116】

本発明のコンタクトレンズの弾性率は、1.5MPa以下、好ましくは1.2MPa以下、より好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.4~1.0MPaである。

【0117】

本発明のコンタクトレンズは、さらに、イオノフラックス拡散係数Dが、好ましくは少なくとも $1.5 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 、より好ましくは少なくとも $2.6 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ 、さらに好ましくは少なくとも $6.4 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{min}$ である。

【0118】

本発明のコンタクトレンズは、さらに、完全に水和した場合の含水率が、好ましくは18~55重量%、より好ましくは20~38重量%である。シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズの含水率は、米国特許第5,849,811号に開示されているBulk Techniqueにしたがって測定することができる。

30

【0119】

本発明のコンタクトレンズは、さらに、少なくとも1種の抗菌剤、好ましくは銀ナノ粒子を、シリコーンヒドロゲル材料に、生きている微生物(例えば、*Pseudomonas aeruginosa* GSU #3、又は*Staphylococcus aureus* ATCC #6538)の、少なくとも5倍の減少(80%阻害)、好ましくは少なくとも1-logの減少(90%阻害)、より好ましくは少なくとも2-logの減少(99%阻害)を有するという、好ましくは長期抗菌作用(すなわち、長期間にわたって体液と直接に接触した後有効な抗菌作用)を有するという特徴がある抗菌作用を付与するのに十分な量で含む。抗菌作用は、米国特許出願第10/891,407号(2004年7月14日出願)の実施例に記載されている方法にしたがって測定することができる。

40

【0120】

本発明の眼用デバイスは、任意の適切な公知の方法：例えば両面成形法、注型法、旋盤加工、及びこれらの組合せにしたがって製造できる。

【0121】

本発明の眼用デバイスがコンタクトレンズ、特にMTO又は特注のコンタクトレンズである場合、シリコーンヒドロゲル材料のロッド、好ましくはボタン、より好ましくはボンネットを、室温で直接に旋盤加工して、眼用デバイスとすることができる。任意の適切な

50

公知の旋盤装置を本発明に使用できる。好ましくは、本発明ではコンピューター制御可能なく（又は数値制御）旋盤を用いる。より好ましくは、本発明では数値制御 45° ピエゾカッターのついた二軸旋盤又は Durazo 及び Morgan により米国特許第 6,122,999 号に開示されている旋盤装置を用いる。好ましい旋盤装置の例には、Precitech, Inc. 製の数値制御された旋盤、例えば、Variform ピエゾセラミック高速工具サーボアタッチメントを有する Optoform 超精密旋盤（モデル 30、40、50 及び 80）が含まれるが、これらに限定されない。当業者はロッド、ボタン、及びボンネットの製造方法を知っている。例えば、ロッドは、好ましくは、プラスチック又はガラス又は石英製の管の中で、本発明の重合性組成物を、熱硬化することにより製造することができる。結果として生じるロッドは、"Method for Lathing Silicone Hydrogel Lenses" と題された同時係属中の米国特許出願に記載されているように、場合により後硬化処理に付すことができる。製造に用いる管の直径はコンタクトレンズの直径よりも大きい。ロッドを、旋盤加工の前にさらにボタンに切断することができる。しかし、管直径が湿ったレンズ直径よりも小さいことが可能であることを留意する。親水性モノマーを含有するレンズ配合物の直径は、通常、乾燥状態と比べて水和した状態で大きい。

【0122】

注型又はスピンキャストポリマーボタン用の型の製造方法は、当業者に知られている。好ましくは、型を使用してそれぞれの面がカーブしている二つの対向面のボタンを注型することができる。例えば、ボタンの二つの対向面の一方は凹状の曲面（例えば半球形）であるのに対して、もう一方は凸状の曲面（例えば半球形）である。二つの対向する曲面を有する注型ボタンの利点は、シリコーンヒドロゲル材料の切り落としがほとんどなく、したがって無駄がほとんどないことである。ボタンの二つの曲面の曲率は同一でも異なってもよい。二つの曲面は球形であるのが好ましい。一つの平らな面と一つの曲面を有するボタンを製造することもできる。

【0123】

コンタクトレンズ（例えば、円環状又はトランスレーティング多焦点レンズ）に配向及び/又は並進特性が要求される場合、後面全部及び全てのコンタクトレンズに共通するターゲットの形状と、コンタクトレンズの前面の光学ゾーンの外側とを、ボンネット製造用型内で、重合性組成物を硬化することにより形成することができ、一方ボンネットの旋盤加工は、直接成形しながら、コンタクトレンズの前面の任意の所望の光学ゾーン形状を画定する仕上げカットに変えることができることが有利である。このようなわけで、特注又はオーダーメイドの（MTO）コンタクトレンズの製造に関する時間、コスト及び材料の無駄を最小限にすることができる。特注又はオーダーメイドの（MTO）コンタクトレンズは、どんな患者の処方にもちょうど合うように製造することができる。このような方法は、"Method for Lathing Silicone Hydrogel Lenses" と題された同時係属中の米国特許出願に詳細に記載されている。このようなボンネットを製造するための型として、光学的特性を持つ第一の成形面を有する第一の型半と、第二の成形面を有する第二の型半であって、第二の成形面が光学的特性を持つ実質的に環状周囲の成形ゾーンを有し、第一の成形面がコンタクトレンズの後面を画定し、周囲の成形ゾーンがコンタクトレンズの前面上の 1 種以上の非光学ゾーンを画定する型が挙げられる。このような型から製造したボンネットは、1 面がコンタクトレンズの後面に対応する光学的に仕上げられた面であり、もう 1 面がコンタクトレンズの中央光学ゾーン周囲にある 1 つ以上の実質的に環状の非光学ゾーンに対応する光学的に仕上げられたゾーンを有する面を有する。ボンネットの光学的に仕上げられた面に対向する側の光学的に仕上げられたゾーンにより囲まれた面の範囲だけが旋盤加工を必要とし、これによりコンタクトレンズが得られる。このようなレンズが 2 面旋盤加工により製造できることが理解される。

【0124】

好適な態様では、本発明の眼用デバイスは、表面改質プロセスを用いることにより得られる親水性表面を有する。親水性表面とは、眼用デバイスが完全に水和した場合、平均接触角が 85° 以下である表面を指す。好ましくは、親水性表面は、プラズマコーティング

10

20

30

40

50

又はLbLコーティングである。あるいはまた、親水性表面は、浸出性（非架橋性）親水性ポリマーを、ロッド又はボタン又はボンネット製造用の重合性流体組成物に組み込むことにより得ることができる。

【0125】

「平均接触角」は、少なくとも3個の個々のサンプル（例えば、コンタクトレンズ）の測定値を平均することによって得られる、材料の表面上の水の接触角を指す（Sessile Drop法により測定）。コンタクトレンズの平均接触角（Sessile Drop）は、VCA 2500 XE 接触角測定デバイス（AST, Inc., 所在 Boston, Massachusetts）を用いて測定することができる。この装置は、前進若しくは後退接触角又は静的（静止）接触角を測定することができる。測定は、完全に水和した材料で行うのが好ましい。

10

【0126】

接触角は、コンタクトレンズ又は物品（例えば、コンテナのキャビティ面）の表面の親水性の一般的な尺度である。特に、低い接触角（液滴が親水性、例えば水である場合）はより高い親水性表面に対応する。

【0127】

好適な実施態様では、抗菌眼用デバイスは、少なくとも10 ppm、好ましくは少なくとも25 ppm、より好ましくは少なくとも40 ppm、さらに好ましくは少なくとも60 ppmの、その中に分散された銀ナノ粒子を含む。

【0128】

本発明は、さらに別の態様では、コンタクトレンズの注型方法を提供する。本発明の方法は、重合性成分1種以上、ラジカル開始剤、及びオルガノニトロキシドを含む重合性流体組成物であって、重合性成分は、ビニルモノマー、エチレン性不飽和基1個以上を有するマクロマー、エチレン性不飽和基を有するプレポリマー、及びこれらの混合物よりなる群から選択され、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比を、重合性流体組成物を高温で硬化して良好な品質及び重合収縮が低減されたポリマー材料を得ることができるように選択した重合性流体組成物を得て；重合性流体組成物をコンタクトレンズ製造用型に入れ；次いで型中で重合性流体組成物を重合してポリマーコンタクトレンズを形成することを含む。

20

【0129】

好ましくは、この注型方法は、シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを製造するためのものである。本発明の重合性流体組成物及びシリコーンヒドロゲル材料の製造方法の上述の種々の実施態様及び好ましい実施態様は、本発明のこの態様に使用できる。

30

【0130】

コンタクトレンズを注型するための型セクションの形成方法は、一般に、当業者に周知である。本発明の方法は、型を形成するいずれか特定の方法に限定されない。実際、型を形成する任意の方法が本発明で使用できる。しかし、例示のために、コンタクトレンズ型を形成する一つの実施態様として次の議論が提供される。

【0131】

一般に、型は、少なくとも二つの型セクション（又は部分）又は型半、すなわち第一及び第二の型半を含む。第一の型半は第一の光学面を画定し、第二の型半は第二の光学面を画定する。第一及び第二の型半は、コンタクトレンズ形成キャビティが第一の光学面と第二の光学面との間に形成されるように、互いを受けるように構成される。第一及び第二の型半は、種々の方法、例えば射出成形によって形成することができる。これらの半セクションは、コンタクトレンズ形成キャビティをその間に形成するように、後で一緒に合せることができる。その後、コンタクトレンズは、種々の加工法、例えば紫外線硬化を用いて、コンタクトレンズ形成キャビティの中で形成することができる。

40

【0132】

型半を形成する適切な方法の例は、米国特許第4,444,711号（Schad）；第4,460,534号（Boehmら）；第5,843,346号（Morrill）；及び第5,894,002号（Bonebergerら）に開示されている。

50

【0133】

型を製造するための当技術分野において公知の実質的に全ての材料を、コンタクトレンズ製造用の型を製造するために用いることができる。例えば、ポリマー材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、T o p a s、及びP M M Aを用いることができる。U V光が透過する他の材料、例えば石英ガラスが使用できる。

【0134】

熱硬化又は化学線硬化法を用いて、重合性組成物を型内で硬化して、眼用レンズを形成することができる。このような硬化法は当業者に周知である。

【0135】

本発明によれば、重合性流体組成物中のラジカル開始剤に対するオルガノニトロキシドの重量百分率比は、重合収縮が好ましくは10%以下、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下、最も好ましくは3%以下となるように選択する。

10

【0136】

前述の開示は、当業者が本発明を実施できるようにする。読者が具体的な態様及びその利点をよりよく理解することができるように、以下の実施例を参照することを提案する。

【0137】

実施例1

特記しない限り、全ての化学物質は、入手したものをそのまま用いた。示差走査熱量測定(DSC)実験を、TA Instruments 2910 DSCを用いて、アルミニウムパン中、窒素雰囲気中で行った。機器はインジウムで校正した。シリコンヒドロゲル材料のロッドを作るために用いたガラス管は、使用の前にシラン化した。レンズは、イソプロパノール(イソプロピルアルコール)で少なくとも4時間抽出し、米国特許出願第2002/0025389号に記載された手順にしたがって、プラズマ処理に付して、プラズマコーティングを得た。抽出及びプラズマコーティング後のレンズで、又はプラズマコーティングを行わないレンズで酸素透過度及びイオン透過率測定を行った。プラズマコーティングされていないレンズを、引張試験及び含水率測定に用いた。酸素透過度は、ポーラーグラフィック法(polargraphic method)を用いて測定した。

20

【0138】

イオン透過率の測定：レンズのイオン透過率は、米国特許第5,760,100号に記載されている手順にしたがって測定した。次の実施例で報告されるイオン透過率の値は、対照材料としてのレンズ材料、A l s a c o nに関する相対イオノフラックス拡散係数(D/D_{ref})である。A l s a c o nのイオノフラックス拡散係数は、 $0.314 \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{分}$ である。

30

【0139】

実施例2

エチレン性不飽和基を有するシロキサン含有マクロマーの合成

パーフルオロポリエーテルFomblin(登録商標)ZDOL(Ausimont S.p.A, Milan製、平均分子量1030g/mol、末端基滴定によるヒドロキシル基1.96meq/g)51.5g(50mmol)を、ジブチルスズジラウレート50mgと共に、3つ口フラスコに入れた。フラスコ内容物を攪拌しながら約20mbarまで排気し、続いてアルゴンで減圧を解除した。この操作を2回繰り返した。続いて、アルゴン下で保管した蒸留したエチルシロキサン22.2g(0.1mol)をアルゴンの向流中に加えた。水浴で冷却することにより、フラスコ内の温度を30℃未満に維持した。室温で一晩攪拌した後、反応は完結した。イソシアネート滴定により、NCO含量1.40meq/g(理論値:1.35meq/g)を得た。

40

【0140】

、 - ヒドロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサンKF-6001(Shin-Etsu製、平均分子量2000g/mol、滴定によるヒドロキシル基1.00meq/g)202gを、フラスコに入れた。フラスコ内容物を約0.1mbarまで排気し、アルゴンで減圧を解除した。この操作を2回繰り返した。脱ガスしたシロキサンを、アルゴン下で保管した蒸留

50

したてのトルエン 20 ml に溶解し、ジブチルスズジラウレート (DBTDL) 100 mg を加えた。溶液を完全に均質化した後、イソホロンジイソシアネート (IPDI) と反応したパーフルオロポリエーテルの全てをアルゴン下で加えた。室温で一晩攪拌した後に、反応は完結した。溶剤を、高真空下、室温で除去した。マイクロ滴定は、ヒドロキシル基 0.36 meq/g (理論値 0.37 meq/g) を示した。

【0141】

2 - イソシアナトエチルメタクリレート (IEM) 13.78 g (88.9 mmol) を、アルゴン下、
、 - ヒドロキシプロピル末端ポリシロキサン - パーフルオロポリエーテル - ポリシロキサン 3 ブロックコポリマー (化学量論平均で 3 - ブロックコポリマー、しかし他のブロック長も存在する) 247 g に加えた。混合物を室温で 3 日間攪拌した。その結果、マイクロ滴定では、もはやイソシアナト基を全く示さなかった (検出限界 0.01 meq/g)。メタクリル基 0.34 meq/g が見出された (理論値 0.34 meq/g)。

【0142】

このようにして製造したマクロマーは、完全に無色透明であった。これは、空气中、室温で、数ヶ月間、遮光して、分子量に全く変化なく保管することができる。

【0143】

実施例 3

この実施例は、オルガノニトロキシド媒介重合を用いる高温ポリマーロッド製造の効果を具体的に示す。

【0144】

DMA (192.04 g)、実施例 2 で製造したマクロマー (225.36 g)、TRIS (120.36 g)、スチレン (60.29 g)、ラジカル開始剤 (AIBN) (1.5125 g)、及び 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノキシ (0.9980 g) (TEMPO) を混合して、室温で旋盤加工が可能なシリコンヒドロゲル材料を作るための表 1 に示す無溶剤配合物を製造した。上記で製造した配合物を窒素でパージし、次にシラン化ガラス試験管に注いだ (配合物約 75 ml)。各管を、ゴム隔膜でキャップし、次に脱ガスサイクルを以下のように行った。配合物で満たされた各管を数分間真空にし、次に圧力を窒素で均等にした。このような脱ガス圧力の均等操作を 3 回繰り返した。

【0145】

【表 1】

表 1

配合物番号	マクロマー*	TRIS	DMA	スチレン	AIBN	TEMPO
1	37.52	20.04	31.97	10.04	0.2518	0.1662

*実施例 2 で製造

【0146】

配合物 1 を、次の熱硬化スケジュールにしたがって熱的に硬化させた。(a) オイルバス中 50 で 21 時間 (ゲルではない) ; (b) 70 で 6 時間 (ゲルではない) ; (c) 80 で 48 時間 (ゲル)。ゲル化したロッドを室温に放冷し、次に強制空気炉中で後硬化させた。後硬化は、以下のように行った : 50 で 6 時間、次に 75 で 6 時間、最後に 105 で 30 時間。後硬化操作中に温度が上昇したので、1 時間のランプ時間を用いた。オープン、105 の最後の硬化温度から 6 時間かけて冷却するようにプログラムした。得られたロッド中に、実質的なクラック及びボイドは観察されなかった。

【0147】

硬化したロッドから切断したポリマーを、DSC 分析により、走査速度 20 / 分で、ガラス転移温度 (Tg) について試験した。乾燥ポリマーの Tg は、第 1 走査で 53 ~ 58、第 2 走査で 52 ~ 61 であった。

【0148】

レンズ製造

ボタンの作製方法：重合したシリコーンヒドロゲルロッドをガラス管から取り出した。ポリマーロッドをガラス管から離した後、その重合工程のための表面のロッド変形を全て除き、同じロッド直径を何度も確実に得るため、ロッドを心なし研削盤とその研削油を用いて研削した。

【0149】

ボタントリミングプロセス：ボタントリミング旋盤を用いて、研削されたポリマーロッドをボタンに転換した。各シリコーンヒドロゲルロッドをボタントリミング旋盤コレットメカニズムに入れ、スピンドルを3000回転毎分で回転させながら、4個の形成カーバイド工具でボタン形状を形成した。次に、シリコーンヒドロゲルボタンを、アルミニウムバッグに詰めて、予備水和も回避した。ボタントリミングプロセスは、相対湿度(Rh) 10
約35%まで、好ましくは約20%で約72°F(22)の環境条件で行った。

【0150】

ミニファイルの作製：レンズ設計を達成するための形状をミニファイルと呼ばれるファイルに記載した。ミニファイル(.MNI)は、複雑な形状を比較的小さなファイルで記載できるようにし、ジョブファイル(.JFL)と比べたとき、これらのファイルを加工する時間を比較的短くする、製造すべきプロフィールの形状の記載である。シリコーンヒドロゲル用のミニファイルは、Mini File Engineソフトウェアパッケージを用いて作製した。ミニファイルは、妥当な数のゾーンに任意の面を書き、各順番に対して独特である。

【0151】

レンズ旋盤加工：ポリマーボタン及びミニファイルを作製したら、OPTOFORM旋盤(Optof 20
form 40、Optof 50、及びOptof 80のいずれか1つ、Variform又はVarimax第3軸アタッチメント付又はなしで)とその軸外円錐ジェネレーターとを用いて、凹状又は凸状のレンズ旋盤加工を行った。旋盤加工工程は、Rh20%±2%、温度72±2°Fの環境で行った。旋盤中、天然又は合成のうねり制御ダイヤモンド工具を用いた。レンズ旋盤の機械加工速度は、2500~10,000RPMであり、供給速度は10~30mm/minであった。旋盤加工中、破片を吹き飛ばし、きれいな切り口のために、露点約-60°F(約-51)の圧縮空気を用いた。仕上げたパーツをコンプライアンスのために検査した。

【0152】

プラズマコーティングされていない滅菌したレンズを、モジュラス及び酸素透過度について試験した。引張試験に対して、歪速度12mm/min、ゲージの長さ6.5mm、ストリップ(幅2.90mm、厚さ0.096mm)を用いた。引張試験の間、全てのサンプルを生理食塩水の浴に浸漬した。レンズを試験の前にオートクレーブで処理した。レンズの酸素透過度を、Nicolsonらにより開示された方法(米国特許第5,760,100号)にしたがって測定した。複数のレンズを試験し、平均の酸素透過度及びイオン透過率を試験に用いた。コンタクトレンズのモジュラスは、約0.91MPaであった。レンズの平均酸素透過度は、約66barrerであった。平均イオン透過率、レンズ材料(Alsacon)に関する相対イオノフラックス拡散係数(D/D_{ref})は、約1.8であった。

【0153】

実施例4

この実施例は、ポリマーロッド品質が、ニトロキシド媒介共重合におけるAIBNに対するTEMPOの比に依存することを具体的に示す。 40

【0154】

配合物番号2：DMA(319.05g)、実施例2で製造したマクロマー(380.51g)、TRIS(200.15g)、スチレン(100.01g)、ラジカル開始剤(AIBN)(2.5030g)、及び2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシ(TEMPO)(0.5198g)を混合して、室温で旋盤加工が可能なシリコーンヒドロゲル材料を作るための表2に示す無溶剤配合物を製造した。

配合物3：DMA(316.45g)、実施例2で製造したマクロマー(380.28g)、TRIS(200.13g)、スチレン(100.10g)、ラジカル開始剤(AIBN)(2.4995g)、及び2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシ(TEMPO 50

)(1.0936g)を混合して、室温で旋盤加工が可能なシリコーンヒドロゲル材料を作るための表2に示す無溶剤配合物を製造した。上記で製造した配合物を窒素でパージし、次にシラン化ガラス試験管に注いだ(配合物約75ml)。各管を、ゴム隔膜でキャップし、次に脱ガスサイクルを以下のように行った。配合物で満たされた各管を数分間真空にし、次に圧力を窒素で均等にした。このような脱ガス圧力均等操作を3回繰り返した。

【0155】

【表2】

表2

配合物番号	マクロマー*	TRIS	DMA	スチレン	AIBN	TEMPO
2	37.95	19.96	31.82	9.97	0.25	0.052
3	38.01	20.00	31.63	10.00	0.25	0.109

*実施例2で製造

【0156】

ガラス管を洗浄し、乾燥し、次にシラン化剤の98%イソプロパノール溶液2重量%で以下のようにコーティングした。管をシラン化剤で満たし、空にし、逆さにし、棚に置き、次に125℃に加熱したオーブンに24時間入れた。用いたシラン化剤は、GEシリコーン(Waterford, NY)から市販されているSR80Mメチルシロキサン製品である。

【0157】

上述の処理の後、ある量の配合物を管に加えた。窒素中で硬化させるために、硬化浴に入れる前に3回、サンプルを脱ガスし次に窒素で加圧した(隔膜が膨らむまで)。空気中での硬化を伴う場合には、サンプルを硬化浴に入れる前に、サンプルを脱ガスし、次に空気を管にブリードすることにより圧力を均等にした(3サイクル)。

【0158】

サンプルをオイルバス中、80℃で22時間硬化し、次に強制空気炉中、105℃で24時間後硬化した。

【0159】

ポリマーロッド品質は、AIBNに対するTEMPOの比に依存することが分かった。AIBNに対するTEMPOの比が低い(約0.21)配合物2から得たロッドは、クラックの程度により判断した品質が不良である。しかし、AIBNに対するTEMPOの比が高い(約0.44)配合物3から生成したポリマーロッドは、良好な品質(ほんの少しのクラック)を有する。

【0160】

硬化したロッドから切断したポリマーを、DSC分析により、走査速度20℃/分で、ガラス転移温度(Tg)について試験した。乾燥ポリマーのTgは、第2走査で約70℃であった。

【0161】

実施例5

この実施例は、AIBN無しでのTEMPOの効果、並びにシリコーンヒドロゲル配合物中のAIBN及びTEMPOの比が1:1を有することの効果を示す。

【0162】

配合物番号4: DMA(93.15g)、実施例2で製造したマクロマー(113.01g)、TRIS(60.20g)、スチレン(30.18g)、及びTEMPO(0.4560g)を混合して、室温で旋盤加工が可能なシリコーンヒドロゲル材料を作るための表7に示す無溶剤配合物を製造した。

配合物番号5: DMA(93.51g)、実施例2で製造したマクロマー(113.28g)、TRIS(60.06g)、スチレン(30.21g)、AIBN(0.4560g)、及びTEMPO(0.4560g)を混合して、室温で旋盤加工が可能なシリコーンヒドロゲル材料を作るための表7に示す無溶剤配合物を製造した。上記で製造した配合物を

窒素でパージし、次にシラン化ガラス試験管に注いだ（配合物約 7.5 ml）。各管を、ゴム隔膜でキャップし、次に脱ガスサイクルを以下のように行った。配合物で満たされた各管を数分間真空にし、次に圧力を窒素で均等にした。このような脱ガス圧力均等操作を 3 回繰り返した。

【 0 1 6 3 】

【表 3】

表3

配合物番号	マクロマー*	TRIS	DMA	スチレン	AIBN	TEMPO
4	38.05	20.27	31.36	10.16	0	0.153
5	38.02	20.16	31.38	10.14	0.154	0.153

*実施例2で製造

【 0 1 6 4 】

上記で製造した配合物を、次のスケジュールにしたがって熱硬化し後硬化させた。（a）オイルバス中、30℃で24時間；（b）オイルバス中、45℃で17時間；（c）オイルバス中、55℃で24時間；（d）オイルバス中、65℃で7時間；（e）オイルバス中、75℃で17時間；（f）オイルバス中、85℃で18時間；（f）オイルバス中、95℃で2時間；（g）予熱した強制空気炉中110℃で1時間；（h）強制空気炉中125℃で4時間。サンプルを、強制空気炉中、以下のさらなる加熱：50℃で6時間、75℃で6時間、105℃で30時間に付した。硬化炉において60分のランプレート（ramp rate）を用いて各硬化温度に到達させた。後硬化の最後で6時間の冷却ランプを用いて、サンプルを125℃から30℃に冷却した。

【 0 1 6 5 】

実施例 6

この実施例は、4 - ヒドロキシ - TEMPOの使用を具体的に示す。

【 0 1 6 6 】

配合物 6：DMA（66.25g）、実施例 2 で製造したマクロマー（76.50g）、TRIS（36.10g）、スチレン（21.07g）、ラジカル開始剤（AIBN）（0.5145g）、及び 4 - ヒドロキシ - TEMPO（0.3027g）を混合して、室温で旋盤加工が可能なシリコンヒドロゲル材料を作るための表 4 に示す無溶剤配合物を製造した。上記で製造した配合物を窒素でパージし、次にシラン化ガラス試験管に注いだ（配合物約 7.5 ml）。各管を、ゴム隔膜でキャップし、次に脱ガスサイクルを以下のように行った。配合物で満たされた各管を数分間真空にし、次に圧力を窒素で均等にした。このような脱ガス圧力均等操作を 3 回繰り返した。管を強制空気炉に入れ、90℃で24時間加熱した。ポリマーロッドはこの時間内でゲル化したが、大規模なクラックを示した。

【 0 1 6 7 】

【表 4】

表4

配合物番号	マクロマー*	TRIS	DMA	スチレン	AIBN	4-ヒドロキシー TEMPO
6	33.00	17.98	33.00	10.16	0.2563	0.1508

【 0 1 6 8 】

実施例 7

配合物 7：DMA（126.16g）、実施例 2 で製造したマクロマー（152.15g）、TRIS（80.43g）、スチレン（40.52g）、ラジカル開始剤（AIBN）（0.1.092g）、及び 4 - ヒドロキシ - TEMPO（0.4159g）を混合して、室温で旋盤加工が可能なシリコンヒドロゲル材料を作るための表 4 に示す無溶剤配合物を

製造した。上記で製造した配合物を窒素でパージし、次に脱ガスした。配合物をシラン化ガラス試験管に注いだ（管当り配合物約 6.6 g）。この実験で用いた管は、20 mm × 300 mm であった。各管を、ゴム隔膜でキャップし、次に脱ガスサイクルを以下のように行った。配合物で満たされた各管を数分間真空にし、次に圧力を窒素で均等にした。このような脱ガス圧力均等操作を 3 回繰り返した。管を強制空気炉に入れ、80℃ で 24 時間（ポリマーは 16 時間内でゲル化した）；105℃ で 24 時間；125℃ で 24 時間加熱した。サンプルを 105℃ から 30℃ に 6 時間かけて放冷した。一部のポリマーロッドがいくらかのクラックを示したが、1/2 より多くのロッドポリマーが使用できると判断された。硬化の最後で、ポリマーロッドがガラス管にぴったりフィットしていることにより示されるように、重合中に生じる収縮が最小限であることが認められる。

10

【0169】

【表 5】

表5

配合物番号	マクロマー*	TRIS	DMA	スチレン	AIBN	4-ヒドロキシ-TEMPO
7	37.96	20.07	31.48	10.11	0.2725	0.1038

【0170】

20

AIBN 無しに、約 0.15% の TEMPO を含有する配合物 4 は、125℃ で加熱した後でもゲル化しなかった。TEMPO 対 AIBN の比が約 1:1 の配合物 5 は、約 85℃ で加熱した後、部分的にゲル化し、そして固体ポリマーに転化した。しかし、得られたポリマーは柔らかく、それはおそらく、非転化モノマーのレベルが高いため、そして配合物中に含まれるラジカル開始剤の量が不十分なためである。

【0171】

特定の用語、デバイス、及び方法を用いて本発明の種々の実施態様を記載したが、このような記載は例示のためだけにすぎない。用いた用語は、限定の用語ではなく説明の用語である。請求項に記載する本発明の趣旨又は範囲から逸脱することなく、当業者によって変更及び改変がなされることが理解されよう。さらに、種々の態様の局面は、全体的又は部分的に置き換えることができることが理解されるべきである。したがって、添付の請求項の趣旨及び範囲は、本明細書に含まれる好ましいバージョンの記載に限定されるべきではない。

30

フロントページの続き

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 1 2 1 8 2 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 2 5 8 4 3 (W O , A 1)
特表 2 0 0 7 - 5 3 1 9 0 5 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 2 6 1 8 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02C 7/04

C08F 2/40

C08F 290/06