

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4909463号
(P4909463)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.	F I
CO8F 230/02 (2006.01)	CO8F 230/02
A61K 6/083 (2006.01)	A61K 6/083 530
A61L 27/00 (2006.01)	A61L 27/00 D
CO8F 216/06 (2006.01)	CO8F 216/06
CO8F 218/08 (2006.01)	CO8F 218/08

請求項の数 17 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-605640 (P2000-605640)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月16日 (2000.3.16)
 (65) 公表番号 特表2002-539297 (P2002-539297A)
 (43) 公表日 平成14年11月19日 (2002.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/002537
 (87) 国際公開番号 W02000/055214
 (87) 国際公開日 平成12年9月21日 (2000.9.21)
 審査請求日 平成18年11月13日 (2006.11.13)
 (31) 優先権主張番号 9900935-9
 (32) 優先日 平成11年3月16日 (1999.3.16)
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)

(73) 特許権者 501149673
 エイ・エム・オー・フローニンゲン・ペー
 ・ペー
 オランダ国、エヌ・エルー9700・アー
 ・イクス・フローニンゲン、ペー・オー・
 ボックス・901
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100105131
 弁理士 井上 満
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性高分子化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(A)_n(B)_m(C)_pを有する高分子親水性光架橋剤であって、
 (i) A、BおよびCは、高分子構造中の置換エチレン基の単位であり；
 (ii) A、BおよびCはランダムに分布しており、単位Cはアシルホスフィンオキシドまたはアロイルホスフィンオキシドである光活性基を担持しており；
 (iii) n = 0 - 98モル%、m = 0 - 98モル%、n + m = 50 - 98モル%およびp = 0.5 - 50モル%であり、光への露出により架橋ネットワークを生じる事が出来

Aは -CH₂-C(R¹R²)-、Bは -CH₂-C(R¹R³)-、Cは -CH₂-C(R¹R⁴)-であり、

R¹は、水素またはメチルであり；

R²およびR³は、-CON(Me)₂、-CO₂CH₂CH₂OH、-OCOCH₃、-OCOCH₂CH₂Ph、-OHまたはラクタム基であるが、R²およびR³が-OHでない限り、R²およびR³は同じではなく；

R⁴は、-O-C(O)-NH-R¹¹C(O)P(O)R⁹R¹⁰(式中、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、同一でも異なってもよく、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル、トリメトキシフェニル、メチロールフェニル、ジメチロールフェニル、トリメチロールフェニルまたはスチリル基からなるアリール基から選択される)であり、

該光活性基が305nmより長い波長の光に露出されたとき、ラジカルが発生して、高分子光架橋剤に保持され、架橋ネットワーク構造を提供する、前記光架橋剤。

【請求項2】

R²およびR³の少なくとも1つが、ヒドロキシルである請求項1に記載の光架橋剤。

【請求項3】

Aが、N-ビニルピロリドン単位であり、Bが、ビニルアルコール単位である請求項1に記載の光架橋剤。

【請求項4】

Aが、N-ビニルピロリドン単位であり、Bが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたは2-フェニルエチルメタクリレート単位である、請求項1に記載の光架橋剤。

10

【請求項5】

AまたはBが、N,N-ジメチルアクリルアミド単位である、請求項1に記載の光架橋剤。

【請求項6】

ビニル、アクリルおよびメタクリル基の中から選択される架橋のための官能基を有する請求項1に記載の光架橋剤。

【請求項7】

AおよびBがN-ビニルピロリドンおよびビニルアルコールの共重合体から形成され、Cが4-イソシアネートベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシドまたは4-イソシアネート3,5-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドから形成される、請求項1に記載の光架橋剤。

20

【請求項8】

請求項1~7のいずれか1項に記載の高分子親水性光架橋剤、および(i)ビニル基、アクリル基、メタクリル基またはそれらの組合せを含む架橋のための官能基を有する親水性重合体、もしくは(ii)少なくとも1種の共重合性ビニル、アクリル、またはメタクリルモノマーを含む水性組成物。

【請求項9】

請求項1~7のいずれか1項に記載の高分子親水性光架橋剤、および2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含む水性組成物。

【請求項10】

親水性高分子(A)_n(B)_m(C)_p

30

[ここで、

(i) A、BおよびCは、高分子構造中の置換エチレン基の単位である；

(ii) A、BおよびCはランダムに分布しており、そして少なくとも単位Cは、ヒドロキシル基を担持する；

(iii) n = 0 - 98モル%、m = 0 - 98モル%、n + m = 50 - 98モル%およびp = 0.5 - 50モル%である]

から光架橋剤を製造する方法であって、前記高分子を、構造 - C(O) = N - R¹¹ - C(O)P(O)R⁹R¹⁰ (式中、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル、トリメトキシフェニル、メチロールフェニル、ジメチロールフェニル、トリメチロールフェニルまたはスチリルラジカルを含む同じかまたは異なるアリール基の中から選択される)を有するイソシアネート置換光活性剤と反応させることを含む、前記方法。

40

【請求項11】

組成物に305nmを超える波長の光を照射することを含む、請求項1~7のいずれか1項に記載の光架橋剤を含む水性組成物から、高分子架橋ネットワークを形成する方法。

【請求項12】

前記組成物が、少なくとも1種の共重合性ビニル、アクリルまたはメタクリルモノマーをさらに含む請求項11に記載の方法。

【請求項13】

50

前記組成物が、官能性ビニル、アクリルまたはメタクリル基を有する親水性重合体をさらに含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

眼科用レンズが前記組成物から製造される請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

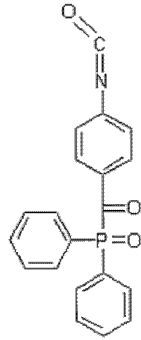
【請求項 1 5】

少なくとも 1 . 3 9 の屈折率を示す請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光架橋剤を含む眼科用レンズ用の組成物。

【請求項 1 6】

式：

【化 1】



10

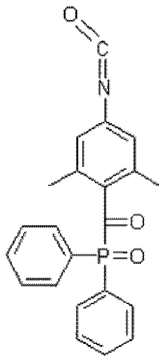
20

を有する光活性剤。

【請求項 1 7】

式：

【化 2】



30

を有する光活性剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

40

本発明は、水性環境で作用し、そして可視光によって活性化され得る、光開始工程および架橋工程の組合せを提供する光架橋剤に関する。

【0002】

(発明の背景)

樹脂配合物のUV硬化は、被覆、接着、そしてさらに最近では塗料の固化工程として産業界で広く使用される。このような配合物は、光開始剤と一緒に、ビニル、通常アクリレート、モノマーおよび架橋剤の組合せを備えることが出来る。配合物の他の可能な構成成分としては、架橋剤およびビヒクルが挙げられる。一般に、光硬化性配合物の利点は、モノマーが、それら自身のビヒクルとして作用し、そして溶媒の使用が不要になることであり、そしてそれは、環境的利点を示す。

50

【 0 0 0 3 】

光硬化の技術における進歩、UV光、エポキシド基本の配合物についての陽イオン開始剤、水素コーティング、および多くの新規モノマーのような改善は、多くの重要な製造部門を貫くこれらの生産プロセスを可能にした。光重合は、プリント回路および超小型電子工学についての、ホトリソグラフィ、磁気記録媒体、ガラス繊維積層体および医療機器のための、特に歯科および眼科用途のための光樹脂化で現在使用されている。

【 0 0 0 4 】

欧州特許番号第0800657号には、共重合性モノマーおよび架橋剤と一緒に生じるネットワーク中に光開始剤ラジカルを保有する眼科用レンズのような重合生成物を形成する能力のあるマクロマー構造に連結した光開始剤が記述されている。これは、このような強力に有害なラジカルが、注意深く制御されなければならない医療用途で有益である。しかし、このシステムは、可視範囲にある光によって活性化される光開始剤に向けられないので、眼球被膜で直接的に重合される生成物を生成するために使用できない。

10

【 0 0 0 5 】

光重合の医療用途については、UVよりむしろ可視光を使用して、樹脂配合物の硬化を生じさせることが通常である。可視、通常青色光の使用は、患者および歯科医または外科医を有害な照射にさらすことを避ける。ますます、このアプローチの利点は、工業的の実施について認識されつつあり、そしてそれは、熟練者も、有害なUVに対する露出が長期化されることから保護する必要がある。

【 0 0 0 6 】

配合物が架橋される前述の型の用途に使用される、全てではない場合でも、ほとんど全ての配合物の特徴である。コーティングまたは前述の工業製品の人工物を構築する重合体基本の架橋は、それらに重大な利点を付与する。架橋重合体は、等価の線状重合体より優れた環境（例えば、温度および湿度）耐性、溶媒耐性、および立体および機械的安定性を示す。これは、特に、今のところ、等価の線状重合体が、光重合によって生成される場合であり、それは、アタクチックな非結晶性構造を示す。

20

【 0 0 0 7 】

架橋は、樹脂、コーティングまたはゲル化システムについての配合物中に、アクリレート、または2種またはそれ以上の架橋性アクリレートまたはビニル官能基を有することによって特徴付けられる類似の架橋剤を含むことによって光重合製品に導入される。ある種の配合物では、この架橋種は、低分子量の重合体である。架橋剤は、配合物のモノマーと共重合して、ネットワーク構造を生じる。

30

【 0 0 0 8 】

架橋用の官能基、またはビニル、アクリルおよびメタクリルモノマーを提供した多数の異なる重合体システムについての親水性光架橋剤として水溶液中で作用し、そしてそれにより架橋ネットワーク中に光活性ラジカルを保有する高分子化合物を提供することが、本発明の目的である。

【 0 0 0 9 】

305 nmより長い波長で活性化される能力のある安定な親水性光架橋剤を提供することが、本発明の別の目的である。

40

【 0 0 1 0 】

水性溶液中で、特に架橋用の官能基を示しつつ、それらが製造された親水性重合体または水溶性高分子の粒子で作用する許容性を示す光架橋剤を提供することが、本発明のさらに別の目的である。

【 0 0 1 1 】

光開始剤残渣を最小限の特に光開始剤成分のビニル修飾まで減少させ、そしてそれにより組成物のドリフト、ドライズ(D r a i z e)および他の環境有害物を減少させる増強された光活性(モノマーの、水溶液中の重合体への100%変換)を示す光架橋剤を提供することが、本発明のさらに別の目的である。

【 0 0 1 2 】

50

下に表されるとおり本発明は、別の明確な利点を検討しつつ、どのように明記された目的に適合されるかを説明する。

【0013】

(本発明の説明)

本発明は、

(i) A、BおよびCは、高分子構造中の置換エチレン基の単位である；

(ii) A、BおよびCは、任意に分布され、そして単位Cは、光活性基を担持する；

(iii) $n = 0 - 98$ モル%、 $m = 0 - 98$ モル%、 $n + m = 50 - 98$ モル%および $p = 0.5 - 50$ モル%)である、一般式 $(A)_n (B)_m (C)_p$ を有する、高分子親水性光架橋剤に関係する。単位Cの光活性基は、 305nm より上の決定波長の光にされ 10
される場合、高分子光架橋剤で維持されるラジカルが発生され、そして反応して、架橋ネットワーク構造を形成する。好ましくは、最終構造は、固形加工物である。

【0014】

光架橋剤は、さらに好ましくは、架橋のための官能基を備える。このような基は、任意的に、ビニル、アクリルまたはメタクリル基であり、重合体の骨格上でのそれらの特性および導入は、当業者に十分に知られており、「架橋のための官能基」と称される。

【0015】

本発明の1つの態様によって、適切な量での光架橋剤の水性組成物は、十分な照射により、最終固形製品に直接架橋されうる。別の態様では、固形人工物に架橋するための水性組成物は、適切な量の光架橋剤、および架橋のための官能基を担持する親水性重合体を備える 20
。それにより、このようなシステムでの光架橋剤は、架橋剤および光開始剤の従来の組合せを交換する。適切な官能基を有する利用可能な親水性高分子は、所望の人工物を架橋する目的のために当業者に容易に供される。例えば、眼内レンズとして許容しうる十分に高い反射指数を示す重合体を使用することが考えられる。さらなる適切な実施例として、国際特許出願番号PCT/EP99/04715による親水性重合体の水溶性の前成形官能基粒子の水性組成物である。本発明のさらに別の態様では、光架橋剤は、組成物中に使用でき、好ましくは、水性組成物は、さらに、少なくとも1種の共重合ビニル、アクリルまたはメタクリルモノマーを備える。このようなモノマーおよびその組合せは、当業界で十分に知られており、さらなる詳細はここでは記述されない。しかし、光架橋剤は、この 30
ようなシステム中の従来の架橋剤およびそれらの光開始剤との組合せを交換させると解釈されるべきである。

【0016】

光架橋剤中の光活性基は、架橋のために必要なラジカルを、可視光の露出から発生させるために、酸化ホスフィンを備えることが非常に好ましい。より好ましくは、光活性基は、アシルまたはアロイルホスフィンオキシドである。

【0017】

好ましい態様により、光活性基は、フェニレン基を含む連結基によって光架橋剤の単位Cのエチレン基に連結される。任意的に、このようなフェニレン基は、いっそう安定性を 40
得るために置換される。光活性基は、構造 $-O-C(O)-NH-$ 、すなわち、ウレタン架橋を示す基を含む連結基の手段により上記エチレン基に連結もされうる。好ましくは、このような連結基は、 $-O-C(O)-NH-Ph-$ (式中、Phは、任意的に置換したフェニレン基を示す)の構造を示す。

【0018】

本発明の1つの実施形態により、光架橋剤は、

R^1 は、水素またはメチルである；

R^2 は、 $-CON(Me)_2$ 、 $-CO_2CH_2CH_2OH$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-OCOCH_2CH_2Ph$ 、 $-OH$ またはラクタム基である；

R^3 は、Bが $-CH_2-C(R^1R^3)-$ であるが、ただし R^2 および R^3 が $-OH$ でない限り R^2 および R^3 が、同じでない場合、 $-CON(Me)_2$ 、 $-CO_2CH_2CH_2OH$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-OCOCH_2CH_2Ph$ 、 $-OH$ またはラクタム基である；お 50

よび

R^4 は、 $-R^5C(O)P(O)R^6R^7$ または $-R^5P(O)R^6OC(O)R^7$ (式中、 R^5 、 R^6 および R^7 は、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル、トリメトキシフェニル、メチロルフェニル、ジメチロルフェニル、トリメチロルフェニルまたはスチリルラジカルを含めた同じかまたは異なるアリアル基の中から選択される) であるか、または

R^4 は、 $-R^8C(O)P(O)R^9R^{10}$ (式中、 R^9 および R^{10} は、上の R^5 、 R^6 および R^7 と同じであるが、しかし R^8 は、基 $-O-C(O)-NH-R^{11}$ (式中、 R^{11} は、 R^9 および R^{10} と同じである) である) である、 $A = -CH_2-C(R^1R^2)-$ 、 $B = -CH_2-C(R^1R^3)-$ 、 $C = -CH_2-C(R^1R^4)-$ による高分子光架橋剤の置換エチレン単位 A、B、C を備える。

10

【0019】

上の一般式で、 $-OH$ は、水酸基を示し、 Me は、メチル基であり、そして Ph は、フェニル基である。ラクタム基は、一般に、その内少なくとも1つが窒素である4から7個の原子の複素環構造である。適切なこのようなラクタム基は、上記エチレン性骨格上の単位 A または B の1つとして N-ビニルピロリドン構造を提供する。明記した置換基の他に、架橋のための官能基は、従来の方法によって高分子に付加されうるとも解釈されるべきである。

【0020】

1つの有益な実施形態では、上によって光架橋剤、 R^2 および R^3 は、水溶性分子を形成するために選択される。

20

【0021】

一般式 $(A)_n(B)_m(C)_p$ における適切な単位 A および B は、それに限定されないが、N-ビニルピロリドン(NVP)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-N-ジメチルアクリルアミドおよび酢酸ビニルの中から選択される。引用される酢酸ビニルは、好ましくは、ビニルアルコールに都合よく加水分解される。光開始基としてこのような単位(またはモノマー)および4-ビニルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド(VBPO)に基づいた多くの特異的光架橋剤についての説明の例示の部分で下の表1にもまた引用される。したがって、VBPO単位は、上の上記一般式中の単位Cを構築する。本発明によるある種の特に適切な水溶性の青色光活性化光架橋剤は、NVPを、酢酸ビニル単位と共に、N,N-ジメチルアクリルアミド単位単独、または2-ヒドロキシエチルエタクリレート単位と一緒に備え、全ては、VBPO単位と合せられる。これらの光架橋剤は、水溶液中で高い変換率(モノマーから重合体へ)および適切に高い安定性を示す。この型の光架橋剤は、従来のラジカル重合によって製造されうる。

30

【0022】

代替の態様によって、上記一般式ラジカル R^4 の単位Cは、 $-O-C(O)-NH-R^8-C(O)P(O)R^9R^{10}$ (式中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、上のとおりである) である。ラジカル R^4 は、この前後関係で、好ましくは、式 $O=C=N-R^8-C(O)P(O)R^9R^{10}$ を示すイソシアネート置換光活性化化合物を、高分子の骨格 $(A)_n(B)_m(C)_p$ (式中、単位Cは、上のとおり、単位AおよびBとして選択された) 上の水酸基と反応させることによって導入された。典型的に、このような骨格は、従来の加水分解ステップを受けた酢酸ビニルのモノマーまたは共重合体から誘導されるビニルアルコール単位を備える。このような高分子の骨格の例は、NVPと酢酸ビニルまたはポリ(酢酸ビニル)の共重合体である。

40

【0023】

本発明は、さらに、固形人工物を形成するために十分な時間、約305nmの波長を越える光を照射することによって、上による光架橋剤を含む水性組成物から、高分子架橋ネットワークを形成する方法に関する。先に明記されるとおり、このような組成物は、さらに、1種または数種の共重合性ビニル、アクリルまたはメタクリルモノマー(類)、または官能性ビニル、アクリルまたはメタクリル基を備えた親水性重合体、またはそのようなモ

50

ノマーおよびポリマーの組合せを包含しうる。

【0024】

本発明は、特に親水性組成物によって付与される生物適合性が、有益である眼科用レンズを製造するために特に有用である。本発明の光架橋剤の特に適切な用途は、欠陥のある自然のレンズを手術で取除いた後に、眼球被膜に直接的に作製される眼内レンズの製造においてそれらを使用することである。その後、光架橋剤は、眼に従来の装置で注入されるのに適切な粘度および流動特徴を示す眼科学上許容しうる組成物の一部である。

【0025】

本発明の光架橋剤は、光開始および架橋方法の組合せを提供する。重合体または高分子構造に光活性基を付着させることによって、この組合せの機能を有効にすることは、本発明の重要な特性である。適切な波長の光に露出された場合、光活性基は、光誘導した分断を受け、そして重合体または高分子構造に保有されるラジカルを発生する。その後、これらの保有されるラジカルは、開始、終結、またはある種の他の場合には、光材料の照射硬化の目的であるゲル形成工程に参与する。発明の光架橋剤の使用は、別個の光開始剤および架橋剤の組合せと比較した場合、化学および環境の両方の固有の利点を付与する。化合物の含有量で、光架橋剤の使用は、従来の光硬化性システムを光硬化させることによって生成されるものよりいっそう均質であるネットワークを生成する機会を付与する。それらが硬化するときに関与する後者のシステムであるモノマーの組合せは、モノマーおよび架橋剤の反応性比により構造を示す。例えば、しばしば、コーディングが、高い比率の生成で製造される場合に、架橋剤は、その反応性が高いので選択される。配合物の成分の再活性化での差異は、重合の過程の間の平均単位組成物の変化である、組成物のドリフトを生じ、そしてこれは、反応性架橋剤との関係で、硬化工程で後半に形成するネットワークの区分が、前半に形成される区分より低い架橋密度を示すことを暗に示す。架橋ネットワークの均質性を改善することは、技術的需要が、工業製品の増大を課すときにより大きな注目を受ける主題である。例えば、均質なネットワークは、異種のネットワークより高い破壊靱性と、より優れた光学特性を示す。それらの形成の間に起こる収縮は、いっそう均質であり、それにより注型する上でよりいっそうの精密さに対処する。光開始剤および架橋剤の組合せと比較した場合、ネットワーク形成剤として光架橋剤を使用する利益は、それらが生成するラジカル種が、それらが付着される重合鎖を介して架橋剤として作用するため生じる。さらにこのようなラジカルは、固化相を通して発生され、それらの濃度は、光開始種のクワンタム効力および光の強度によって制御され、そしてそれは、その濃度に加えて固化の間調節されうる。この相違点は、いっそう制御され、そして均一の構造を示すネットワークの形成を生じる。

【0026】

コンタクトレンズまたは歯科用充填材のような医療用製品のネットワークでの光開始剤残渣を保有することは、所望の生理学上の結果を示す。それらの重合体または高分子の特性のため、別の光架橋剤は、皮膚および肺の刺激を引起すことが知られる多くの従来の架橋剤より環境的にいっそう許容できる。

【0027】

本発明の含有量内で、光架橋剤を、完全に、または部分的にのいずれかで、従来の光開始剤および従来の架橋剤の組合せに置換することが可能である。代わりに、発明の光架橋剤は、架橋のためのシステムを配合する上で習熟者によって理解されるとおり、従来の光開始剤または従来の架橋剤と組合せて使用することができる。

【0028】

この技術の習熟者は、可視光に応答性のある光活性システムについてのここで記述されるとおり発明の光架橋剤が、UV光に反応するシステムに同等に使用しうることも予測し、したがって、本発明は、非常に一般的に使用可能なものである。

【0029】

(本発明の詳細な例示の説明)

実施例 1

10

20

30

40

50

光架橋剤重合体製造

【0030】

【表1】

表1

光架橋剤	VBPO (モル%)	モノマー1 (モル%)	モノマー2 (モル%)
P31-1	3.5	HEMA(5)	NVP(91.5)
P32-1	3.5	VAc(10)	NVP(86.5)
P40-3	4	DMA(96)	なし
P40-4	4	PEMA(96)	なし
P41-1	6	DMA(94)	なし

10

【0031】

以下の実施例では、それぞれ、P32-1(3)、P40-3およびP41-1(比較)およびP40-4の製造が記述されている。さらに、DMAおよび4-ビニル-2,6-ジメチルベンゾイルホスフィン・オキシドの光架橋剤を示す実施例が加えられる(実施例1Eおよび1F)。

20

【0032】

実施例1A

N-ビニルピロリドンおよび酢酸ビニルを使用する光架橋剤コポリマー

8gモノマー規模で、この製品は、86.5部N-ビニルピロリドン(VP):10部酢酸ビニル(VAc):3.5部ビニルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(VBPO)のモル比でモノマーを使用した。

【0033】

メトキシジフェニルホスフィン(0.520g)を、中隔で封印された一つの首を有し、アルミニウム箔で被覆して光を除去した乾燥した100mlの二首フラスコに秤量した。トルエン(3ml)および磁性攪拌棒を加え、そしてフラスコに、乾燥窒素を流した。栓を簡便に除き、そして4-ビニルベンゾイルクロリド(0.409g)を添加し、再度、フラスコに、乾燥窒素を流し、その後、磁性攪拌しながら、65℃で浴に置いた。

30

【0034】

15分後、他のモノマー:VP(6.620g)およびVAc(0.595g)を、先に製造した8mlトルエン中のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(0.080g)の溶液で希釈し、そして混合物を、フラスコに注入し、そしてさらに4mlトルエンで洗浄した。重合混合物を、8時間、磁性攪拌しながら、65℃で加熱し、それにより透明な光沢のある黄色溶液を得て、それを、柔らかい光でジエチルエーテルに析出させた。上清を除去し、光沢のあるスラジ様の析出物を、30mlメタノールに採取し、粗析出物としてエーテルに析出させた。上清を捨て、重合体製品を、35℃で、真空下で、一定重量まで乾燥させた。収量は、5.751g(72%)の砕けやすい光沢のある黄色の重合体であった。要素の分析は、6.9%w/wVBPO単位(0.209ミリモル/g)に対応する0.65%P、および84.5%w/wVP単位に対応する10.70%Nを、したがって、115ダルトンの平均単位質量を示した。SECは、Mn32,000、Mw103,000を示した。これは、鎖当たり約7の光活性単位と共に、約280単位の数平均鎖長を暗示する。

40

【0035】

実施例1B

50

N - ジメチルアクリルアミド (I) を使用する光架橋剤コポリマー

この実施例で、4 - ビニルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (V B P O) (4 モル%) を、6 g 規模で、N , N - ジメチルアクリルアミド (D M A) (9 6 モル%) と共重合させた。

【 0 0 3 6 】

メトキシジフェニルホスフィン (0 . 4 8 1 g) を、乾燥 2 4 × 1 5 0 m m クイックフィット管で秤量し、2 . 5 m l 乾燥トルエンを添加した。その後、その管を、アルミ箔で覆って、光を除いた。4 - ビニルベンゾイルクロリド (0 . 3 6 8 g) および磁性攪拌棒を加え、管中隔を封印し、N₂を流し、そして65 で攪拌しながら、浴に載せた。15分後、トルエン (5 m l) 中のDMA (5 . 2 6 g) およびAIBN (0 . 0 6 0 g) の溶液を、シリンジによって注入し、さらに3 . 6 m l トルエンで洗浄した。混合物を、6時間、65 で攪拌し、それにより粘性のオレンジ黄色溶液を得て、それを、メタノールで希釈し、ジエチルエーテルに析出させた。生成物を、メタノールからエーテルに再析出させ、そして室温で真空乾燥させた。2 . 5 6 g (4 3 %) の砕けやすい光沢のある黄色の重合体を得て、分析0 . 8 2 % Pは、8 . 8 % w w V B P O 単位 (0 . 2 6 5 ミリモル / g) に対応した。ポリ (エチレングリコール) 標準を用いたGPCは、Mn 2 5 , 0 0 0 ; Mw 1 0 0 , 0 0 0 を示した。

10

【 0 0 3 7 】

実施例 1 C

N - ジメチルアクリルアミド (I I) を使用する光架橋剤コポリマー

実施例 2 B を、1 2 g 規模で、しかしモノマー比 6 モル% V B P O (2 . 1 2 g) 、 9 4 モル% D M A (9 . 8 9 g) で、0 . 1 2 0 g A I B N 、 2 2 . 3 m l トルエンで、重合時間を 8 時間に拡張し、6 5 で繰返した。収量は、7 . 1 7 g (6 0 %) の黄色重合体であり、分析 1 . 4 9 % P は、1 6 . 0 % w w V B P O (0 . 4 8 1 ミリモル / g) に対応した。GPCは、Mn 1 2 , 0 0 0 ; Mw 8 8 , 0 0 0 を示した。

20

【 0 0 3 8 】

実施例 1 D

2 - フェニルエチルメタクリレートを使用する光架橋剤コポリマー

この実施例で、4 - ビニルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (V B P O) (4 モル%) を、6 g 規模で、2 - フェニルエチルメタクリレート (P E M A) (9 6 モル%) と共重合させた。

30

【 0 0 3 9 】

メトキシジフェニルホスフィン (0 . 2 7 1 g) を、乾燥 2 4 × 1 5 0 m m クイックフィット管で秤量し、2 . 5 m l 乾燥トルエンを添加した。その後、その管を、アルミ箔で覆って、光を除いた。4 - ビニルベンゾイルクロリド (0 . 2 0 4 g) および磁性攪拌棒を加え、そして管中隔を封印し、N₂を流し、6 5 で攪拌しながら、浴に載せた。15分後、トルエン (5 m l) 中のPEMA (5 . 6 0 g) およびAIBN (0 . 0 6 0 g) の溶液を、シリンジによって注入し、そしてさらに3 . 6 m l トルエンで洗浄した。混合物を、6時間、6 5 で攪拌し、それにより相当に砕けやすい粘性の光沢のある黄色溶液を得て、それを、クロロホルムで希釈し、そしてメタノールに析出させた。生成物を、クロロホルム (溶液を澄ませるために添加されたTHF共に) から再析出させ、そして室温で真空乾燥させた。収量は、4 . 6 7 g (7 8 %) の砕けやすい光沢のある黄色の重合体であり、分析0 . 4 8 % P は、5 . 2 % w w V B P O 単位 (0 . 1 5 5 5 ミリモル / g) に対応した。ポリスチレン標準を用いたTHF中のGPCは、Mn 4 9 , 3 0 0 ; Mw 1 0 8 , 5 0 0 を示した。

40

【 0 0 4 0 】

実施例 1 E

この実施例で、4 - ビニル - 2 , 6 - ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (V D M B P O) (4 モル%) を、1 2 g 規模で、N , N - ジメチルアクリルアミド (D M A) (9 6 モル%) と共重合させた。

50

【0041】

メトキシジフェニルホスフィン(0.979 g)を、乾燥フラスコで秤量し、そして5 ml乾燥トルエンを添加した。フラスコを、アルミ箔で覆って、光を除いた。4-ビニル-2,6-ジメチルベンゾイルクロリド(0.885 g)および磁性攪拌棒を加え、そしてフラスコ中隔を封印し、N₂を流し、そして65 で攪拌しながら、浴に載せた。15分後、トルエン(9.3 ml)中のDMA(10.426 g)およびAIBN(0.121 g)の溶液を、シリンジによって注入し、そしてさらに8 mlトルエンで洗浄した。混合物を、8時間、65 で攪拌し、それにより粘性の光沢のある黄色溶液を得て、それを、20 mlエタノールで希釈し、そしてジエチルエーテルに析出させた。生成物を、エタノールからヘキサンに再析出させ、そして室温で真空乾燥させた。収量、8.53 g(71%)の碎けやすい光沢のある黄色の重合体であり、分析0.58% Pは、6.75% ww(1.95モル%)VDMBPO単位(0.187 meq/g)に対応した。

10

【0042】

その重合体は、水溶性であり、そして優れた加水分解安定性を示した；1年の過程をかけて試験して、生成物は、光活性で測定可能な減少を示さなかった。GPCは、Mn6,000；Mw26,000を示した。

【0043】

実施例1F

実施例1Eを、VDMBPO(5モル)およびDMA(95モル%)を使用して繰り返した。収量は、43%の光沢のある黄色重合体であり、分析0.86% Pは、10.0% ww(2.97モル%)VDMBPO単位(0.278 meq/g)に対応する。GPCは、Mn7,000；Mw32,500を示した。

20

【0044】

実施例1G

実施例1Fを、VDMBPO(5モル%)およびDMA(95モル%)を使用して繰り返した。収量は、55%の光沢のある黄色重合体であり、分析0.73% Pは、8.5% ww(2.49モル%)VDMBPO単位(0.236 meq/g)に対応する。GPCは、Mn5,600；Mw24,000を示した。

【0045】

実施例1H

1,3,5-トリメチルベンゾイル-スチリルフェニルホスフィンオキシド(TMBSPO)(4モル%)を、12 g規模で、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)(96モル%)と共重合させた。

30

【0046】

最初のメトキシスチリルフェニルホスフィン(0.800 g)を、乾燥フラスコに秤量し、そして5 ml乾燥トルエンを添加した。フラスコを、アルミ箔で覆って、光を除いた。1,3,5-トリメチルベンゾイルクロリド(1.061 g)および磁性攪拌棒を加え、そしてフラスコ中隔を封印し、N₂を流し、そして65 で攪拌しながら、浴に載せた。15分後、順次、15 mLのトルエン中のDMA(10.241 g)の溶液および5.0 mLのトルエン中のAIBN(0.120 g)の溶液を、シリンジによって注入した。混合液を、8時間、65 で攪拌し、粘性の光沢のある黄色溶液を得て、それを、20 mlエタノールで希釈し、そしてジエチルエーテルに析出させた。生成物を、エタノールからジエチルエーテルに再析出させ、そして室温で真空乾燥させた。収量は、55%の光沢のある黄色の重合体であり、分析0.87% Pは、10.4% ww(2.40モル%)TMBSPO単位(0.227 meq/g)に対応した。GPCは、Mn9,000；Mw35,000を示した。

40

【0047】

実験を、TMBSPO(2.5モル%)およびDMA(97.5モル%)を使用して繰り返した。収量は、79%の光沢のある黄色重合体であり、分析0.43% Pは、5.1% ww(1.19モル%)TMBSPO単位(0.112 meq/g)に対応した。GPC

50

は、 $M_n 15,000$; $M_w 94,000$ を示した。

【0048】

最後に、実験を、 $TMBSP0$ (4モル%) および $PEMA$ (96モル%) を使用して繰り返した。収量は、68%の砕けやすい光沢のある黄色重合体であり、分析0.56% Pは、5.4% w/w $TMBSP0$ 単位 (0.149ミリモル/g) に対応した。GPCは、 $M_n 19,000$; $M_w 165,000$ を示した。

【0049】

実施例1I

この実施例は、ウレタン結合を含む基によって、エチレン骨格に連結した光活性剤を有する光架橋剤の製造を例示する。

10

【0050】

1 ポリ(N-ビニルピロリドン-ビニルアセテート)60:40の加水分解
この製造については、ポリ(NVP-コ-VAc)60:40(ポリサイエンシズ・インク。(Polysciences Inc.))、 $M_w 100,000$; 40g、0.16モルアセテート基)を、メタノール(200ml)中の窒素下で溶解させ、そして40まで加熱した。この溶液に、蒸留水(8.0ml)中のNaOH(6.4g、0.16モル)を添加した。反応の一夜後、溶液を、室温に冷却し、そして塩酸(33%水溶液)で中和した。重合体溶液を、析出塩から分離し、そして2日間、頻りに交換した蒸留水で透析(スペクトラポー6透析管、MWC0:1000)した。透析後、その重合体溶液を、回転エバポレーターで濃縮し、そしてメタノール(150ml)で希釈した。1リットルのジエチルエーテルに析出させた。析出ポリ(NVP-コ-VAc)60:40を粉碎し、そして一定重量が達成されるまで、1週間、40で、油圧ポンプに連結した真空オープンSICAPENT(メルク)上で乾燥させた。

20

【0051】

2 4-イソシアナートベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(IBPO)の合成
この反応を、不活性窒素雰囲気下で、柔らかい光の中で行った。オープンで乾燥させた三つ首フラスコに、メトキシジフェニルホスフィンオキシド(0.177g、 6.65×10^{-4} モル)を添加し、続いて乾燥テトラヒドロフラン(THF、10ml)を添加した。フラスコを、アルミ箔で覆って、外部の光から反応を保護した。温度を、65に上昇させた。ここで、4-イソシアナートベンゾイルクロリド(アルドリッチ; 0.116g、 6.98×10^{-4} モル、1.05eq.)を、乾燥THF(10ml)に添加した。1時間の反応時間の後、溶媒を蒸散させ、そして生成物を、光沢のある黄色固形物として回収した。収量: 0.192g、83%。DMSO-d6での 1H -NMRを用いた分析は、芳香族領域のスペクトル中で開始剤(PI)についての典型的なパターンを示した一方で、出発製品についての吸収は、実質的には消滅した。この生成物は、次のステップでさらなる精製なしに直接的に使用した。

30

【0052】

3 4-イソシアナート-3,5-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドの合成

実施例2での反応を、4-イソシアナートベンゾイルクロリドの代わりに4-イソシアナート-3,5-ジメチルベンゾイルクロリドで繰り返した。

40

4 IBPOを用いたポリ(NVP-コ-VAc)60:40の修飾による光架橋剤の合成
この反応は、不活性窒素雰囲気下で柔らかい光の中で行った。オープンで乾燥させた三つ首フラスコに、2gのポリ(NVP-コ-VAc)60:40を添加し、そして40で、50mlのジメチルアセトアミド(DMAA)に溶解させた。ここで、10mlのDMAAを、先に製造したIBPOと共に、反応フラスコに添加し、そして生じた明るい黄色溶液を、ポリ(NVP-コ-VAc)60:40溶液に添加した。一夜の反応時間の後、ジエチルエーテル(350ml)に析出させた。明るい黄色の粘着性の重合体を、再度30mlのメタノールに溶解させ、そして300mlのジエチルエーテルに再析出させた。重合体を、ブフナー漏斗で収集し、そして35で、真空オープン中で一夜乾燥させた。明る

50

い黄色のゴム状重合体を回収した。収量：1.824 g (91%)。DMSO-d₆での¹H-NMRで、IBDPPOが、共重合体と反応し、そしてこの含量は、2.7モル%として概算されることが分かった。重合性架橋剤と一緒に水に溶解される実験で、青色光の照射の後、架橋したウォーターズウエラブル(waterswellable)弾性材料を生成した。

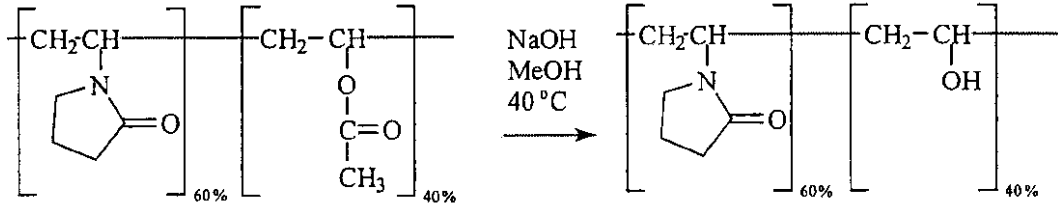
【0053】

5 IDMBPOを用いたポリ(NVP-コ-VA)60:40の修飾による光架橋剤の合成

実施例4での反応を、IBPOの代わりにIDMBPOで繰返した。同様の収量および結果が達成されえた。

【0054】

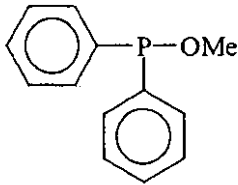
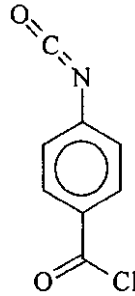
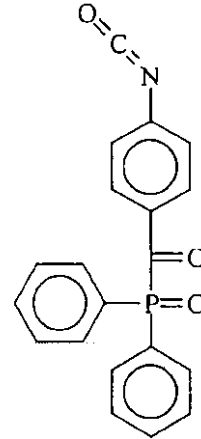
【化1】



ポリ(NVP-コ-VAc) 60/40

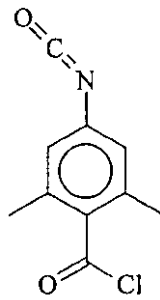
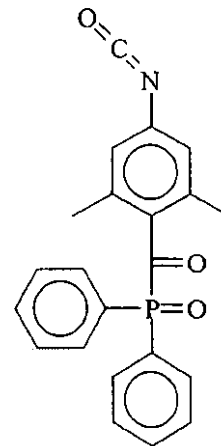
ポリ(NVP-コ-VA) 60/40

10

メトキシジフェニル
ホスフィンオキシド4-イソシアナート
ベンゾイルクロリド

IBPO

20

4-イソシアナート
-3, 5-ジメチル
ベンゾイルクロリド

IDMBPO

30

40

【0055】

実施例 2

以下の実施例は、市販で入手可能な光開始剤での光重合と比べて、発明の光架橋剤を含めた光重合に該当する。

【0056】

実施例 2 A

技術の現状である光開始剤イルガキュア 1800 (例えば、チバ-ガイギー、10.0 mg) を、柔らかい光の中で、2-ヒドロキシエチルメタクリレートジアクリレート (HEMA、眼科学グレード、例えばポリサイエンシズ、970 mg) および 1,6-ジヒドロ

50

キシヘキサジアクリレート（HDDA、例えば20.0mg）に溶解させ、そして10.0mgサンプルを、開放DSCアルミニウムサンプルパンにピペット採取した。薄いガラス製のカバースリップで覆ったサンプルパンを、TA装置差異熱量計（DPC）のヘッドのサンプル位置に載せた。ヘッドの温度を、37℃で、N₂下で安定化させ（または、ある種の場合には、23℃）、そしてサンプルを、8-9mWcm⁻²の強度で、青色光に照射した）。

【0057】

重合発熱の領域を、従来のコンピューター解析によって測定し、そしてモノマーのJg⁻¹を計算した。Jg⁻¹から、モノマーの重合体への変換率を、モノマーの重合の潜熱H_pについての文献の値を使用して計算した。所見は、表2に収集される。

10

【0058】

DPC試験のために使用されたものと同じ組成物を使用して、ポリHEMAのディスク（2mm厚×16mm直径）を、PTFE注型セルに注型した。モノマーおよび光開始剤の約500mgの混合物を、セルに導入し、それを、ガラススライドに封じ、そして3分間、青色光の歯科用ゴムから、または商標登録された光発生装置（エフォス・ノバキュア）からのいずれかから、青色光で照射した。

【0059】

実施例2B

実施例2Aで記述される方法を、技術の現状で、イルガキュア1800の代わりに、光開始剤ルシリンTPO（例えば、BASF、10.0mg）を使用して繰返した。

20

【0060】

実施例2C

実施例2Aで記述される方法を、HDDAでなくHEMA（900.0mg）、およびイルガキュア1800の代わりに、本発明による光架橋剤（P31-1、表1参照。組成物について、100.0mg）を使用して繰返した。

【0061】

実施例2D

実施例2Cで記述される方法を、本発明による光架橋剤（P32-1、表1参照。組成物について、100.0mg）を使用して繰返した。

【0062】

実施例2E

実施例2Cで記述される方法を、本発明による光架橋剤（P40-3、表1参照。組成物について、100.0mg）を使用して繰返した。

30

【0063】

実施例2F

実施例2Cで記述される方法を、本発明による光架橋剤（P41-1、表1参照。組成物について、100.0mg）を使用して繰返した。

【0064】

実施例2G

実施例2Aで記述される方法を、イルガキュア1800の代わりに、本発明による光架橋剤（P32-1、表1参照。100.0mg）、HEMA（600.0mg）、水（300mg）を使用し、そしてHDDAはなしで繰返した。

40

【0065】

実施例2H

実施例2Gのように、P32-1の代わりにP40-3（50.0mg）、およびHEMA（500.0mg）、水（450.0mg）を使用した。

【0066】

実施例2I

実施例2Hのように、P40-3の代わりにP41-1（50.0mg）を使用した。

【0067】

50

実施例 2 J

実施例 2 A に記述される方法を、HEMA の代わりに 2 - フェニルエチルアクリレート (P E A、990.0 mg、例えば、ポリマー・アンド・ダジャック・ラボラトリーズ (P o l y m e r & D a j a c L a b o r a t o r i e s)) を使用し、そして H D D A なしで繰返した。

【0068】

実施例 2 K

実施例 2 A に記述される方法を、イルガキュア 1800 の代わりに光架橋剤 (P 4 0 - 4、表 1 参照。組成物について、100.0 mg) および P E A (900 mg) を使用して、しかし H D D A または H E M A なしに繰返した。

10

【0069】

実施例 2 A および 2 b での表 2 の重合体、実施例 2 c から 2 E までの市販の光開始剤および光架橋剤に対するモノマーの変換率 (%) は、光架橋剤が、十分な光開始剤として働くことを示し、特に、光活性種、アクリルホスフィンオキシド (表 1 参照) の濃度によって示すことに匹敵する。さらに、これらの所見が、実施例 2 G から 2 I と比較される場合、その比較は、最近設計された光架橋剤 (実施例 2 H および 2 I) が、水中の溶液中で 100 % 変換を示すことを示す。

【0070】

2 - フェニルエチルアクリレートモノマーについては、2 - フェニルエチルメタクリレートに基づいた光架橋剤 P 4 0 - 4 は、重合の熱から判断した場合 (実験的に測定した H_p に基づいて) に、重合性ゲルへのモノマーの 100 % 変換を示す光開始剤として (実施例 2 J および 2 K を比較して) 非常に十分でもある。

20

【0071】

【表 2】

表2 低分子量の光開始剤および光架橋剤を用いて、HEMA、水中のHEMA、およびPEAの青色光の光重合の完全性の比較

実施例 番号	配合 ^a (重量%)[m.eq 光活性成分 ^b /100g]	重合の熱 (Jg ⁻¹)	重合時間	変換率 (%)
2A	HEMA(97)HDDA(2)I1800(1)[0.51]	351	3.5	80
2B	HEMA(97)HDDA(2)TPO(1)[2.9]	357	1.5	82
2C	HEMA(90)P31-1(10)[2.0]	308	6	70
2D	HEMA(90)P32-1(10)[2.3]	309	3	71
2E	HEMA(90)P40-3(10)[2.7]	307	2	70
2F	HEMA(90)P41-1(10)[4.8]	361	1.5	82
2G	HEMA(60)H ₂ O(30)P32-1(10)[2.3]	>275	>7	>63
2H	HEMA(50)H ₂ O(45)P40-3(5)[1.4]	452	7	100 (およそ)
2I	HEMA(50)H ₂ O(45)P41-1(5)[2.4]	454	6	100 (およそ)
2J	PEA(99)I1800(1)[0.51]	455	2.5	100 (およそ)
2K	PEA(90)P40-4(10)[1.6]	456	3.5	100 (およそ)

^a 表1のように光架橋剤、およびモノマー HEMA:市販の光開始剤 I1800、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド(25%)+1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン(75%) (イルガキュア 1800、例えばチバ-ガイギー)

TPO、1,3,5-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド(ルソリン TPO、例えば BASF):モノマー PEA、2-フェニルエチルアクリレート:架橋剤 HDDA、ヘキサ-1,6-ジオール・ジアクリレート^b アクリルホスフィンオキサイド^cの m.eq/100g の配合。

【 0 0 7 2 】

実施例 3

ゲル化試験についての実施例 :

実施例 3 A および 3 B

実施例 2 J および 2 K で上に記述される配合物、および実施例 2 A に記述される注型方法を使用して、ディスクを作成した。

【 0 0 7 3 】

実施例 3 C

イルガキュア 2959 (例えば、チバ-ガイギー、10.0 mg) を、柔らかな照射の中で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA、眼科用グレード、例えばポリサイエンズ、550.0 mg) および水 (440.0 mg) 中に溶解させた。重合体の試験ディスク (2 mm 厚 × 16 mm 直径) を、PTFE 注型セルに注型した。モノマーおよび光開始剤の約 800 mg の混合物を、セルに導入し、それを、ガラス製スライドで閉じ、

そして3分間、商標登録した光発生装置（エフォス・ノバキュア）で照射した。

【0074】

実施例3D

イルガキュア2959（30.0mg）、HEMA（540.0mg）および水（430.0mg）を用いて実施例3Cのとおり。

【0075】

実施例3E

イルガキュア2959の代わりにP40-3（100.0mg）、HEMA（500.0mg）および水（400.0mg）を用いて実施例3Cのとおり。

【0076】

実施例3F

イルガキュア2959の代わりにP41-1（70.0mg）、HEMA（510.0mg）および水（420.0mg）を用いて実施例3Cのとおり。

【0077】

実施例3G

イルガキュア1800の代わりにP40-4（50.0mg）、PEA（900.0mg）および追加の架橋剤、CE7-2（2-フェニルエチルメタクリレート/2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルメタクリレート共重合体[0.9:0.1モル比]、50.0mg）を用いて実施例4Cのとおり。

【0078】

実施例3H

P40-4の代わりにイルガキュア1800（21.0mg）、PEA（940.0mg）および架橋剤、CE7-2（2-フェニルエチルメタクリレート/2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルメタクリレート共重合体[0.9:0.1モル比]、60.0mg）を用いて実施例3Gのとおり。

【0079】

実施例3I

PEA（750.0mg）および光架橋剤P40-4（250.0mg）を用いて実施例3Bのとおり。

【0080】

表3で、様々な配合のゲル化を調べるために行われた試験を収集する。組成物が、ゲル化される場合、それは、溶媒中に溶解しないが、その架橋密度に関する範囲まで膨張する。非架橋（ゾル）重合体は溶解する。

【0081】

低分子量の従来の光開始剤で光重合したモノマーの実施例番号4A、4Cおよび4Dは、適切な溶媒、ポリHEMAについては水、ポリPEAについてはアセトンで容易に溶解した。実施例番号4Bは、中間体作用を示し、そしてある種の残渣ゲルを放出するアセトン中で溶解した。光架橋剤の部分を25%まで（3.9m.eqのアクリルホスフィンオキシド、実施例4I）まで増加させること、または別個の架橋剤CE7-2（実施例4G、下を参照）を添加することは、アセトン不溶性ゲルを生じた。

【0082】

2-フェニルエチルメタクリレート/2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロピルメタクリレート[0.9:0.1モル比]の共重合体である、混和性のCE7-2、不飽和化されるポリPEMAおよびPEAを、実施例4Gおよび4Hで光架橋剤P40-4に対する補足架橋剤として使用した。そのCE7-2は、照射によりイルガキュア1800と組合せてゲル化生成物をも生じる実施例番号4Hで例示される光重合PEAについての有効な架橋剤である。照射による生成物は、PEA/PEMA共重合体についての特性に類似して、高い反射指数（RI>1.54）の透明なゲル化エラストマーである。

【0083】

HEMA/水組成物のための従来の光開始剤に代わる光架橋剤を使用した実施例3Eおよ

10

20

30

40

50

び3Fは、ゲル化され、そして実施例4Dおよび4Eと異なり水に溶解しなかった。

【0084】

【表3】

表3 光架橋剤の効果を示す光重合材料についてのゲル化試験

実施例番号	配合(重量%) ¹	溶媒の効果	コメント
3A	PEA(99)I1800(1)	アセトンに溶解する	架橋しない
3B	PEA(90)P40-4(10)	アセトンで溶解および膨張する	わずかに架橋した
3C	HEMA(55)H ₂ O(44)I2959 ² (1)	水に溶解する	架橋しない
3D	HEMA(54)H ₂ O(43)I2959(3)	水に溶解する	架橋しない
3E	HEMA(50)H ₂ O(40)P40-3(10)	水で膨張する	架橋ゲル
3F	HEMA(51)H ₂ O(42)P41-1(7)	水で膨張する	架橋ゲル
3G	PEA(90)CE7-2(5)P40-4(5)	アセトンで膨張する	架橋ゲル
3H	PEA(94)CE7-2(6)I1800(2.1)	アセトンで膨張する	架橋ゲル
3I	PEA(75)P40-4(25)	アセトンで膨張する	架橋ゲル

¹ 表1および2参照、そして材料コードの説明用のテキスト

² I2959、2-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシトキシ-2-プロピオン(UV硬化)

【0085】

水で膨張したハイドロゲル(4Eおよび4F)の架橋した構造は、圧力弛緩試験によって確認された。

【0086】

実施例4

実施例2Aで記述される方法は、以下の配合を使用して繰返された。

配合(重量%)

4A 水(80)/実施例1Fによる光架橋剤(20)

4B 水(80)/実施例1Hによる光架橋剤(20)

4C HEMA(45)/水(35)/実施例1Cによる光架橋剤(20)

4D HEMA(45)/水(35)/実施例1Fによる光架橋剤(20)

4E HEMA(45)/水(35)/実施例1Hによる光架橋剤(20)

4F HEMA(45)/H₂O(35)

【0087】

青色光を用いた配合物の照射から生じた凝集性で透明なゲル、およびそれらの相対的な架橋特性は、2つの方法で特徴づけられる。第一の方法は、レオメトリックスのRDA-11を用いてネットワークの圧力弛緩を測定することであり、そして使用された第二の方法は、水中のゲルのスマイリング(smiling)を測定することであった。

【0088】

圧力弛緩試験方法

RDA-11を、25mmの平行プレートの間で湿された16mmゲル化サンプルと共に設置し、35℃に加熱し、そして30%の株を、塗布した。試験の間、その装置は、35%を維持するために必要な瞬時の圧力を測定し、そしてログtに対する瞬時のせん断モジュール(G_i)をプロットする。表3で、i=10および100の間の配合例4Aから4FまでについてのモジュラスG_iを、水中での膨張の前後の両方に、(G(10)-G(

10

20

30

40

50

100) / G(10)) × 100として比較した。結果は、光架橋したゲルが、凝集性ネットワーク構造を保有することを確認する。

【0089】

【表4】

表3 35℃で測定した光架橋した配合例4Aから4Fまでの平均圧力弛緩

平均圧力弛緩	4A	4B	4C	4D	4E	4F
膨張前-ディスク1	結果なし		4.9	3.4	結果なし	測定不能
膨張前-ディスク2	9.3		15.5	10.9	29.4	
膨張後-ディスク1			21.4	17.4		
膨張後-ディスク2	19.1		19.0	13.0	12.4	測定不能

10

【0090】

膨張試験方法

配合例4Aから4Fまでから得られるサンプルディスクを秤量し、24時間、20℃で水に浸漬し、乾燥させ、そして再秤量した。表4は、含有率に基づいて、各配合例によって吸収された水を比較する。

20

【0091】

【表5】

表4 光架橋されたゲルにより25℃で吸収された水分含有率

吸収された水 (重量%)	4A	4B	4C	4D	4E	4F
ディスク1			222	191		測定不能
ディスク2	130	219	230	172	255	測定不能

30

【0092】

青色光を用いた照射により、架橋剤なしで製造された配合例(4F)は、ゲルでなく、そして任意の測定に適切なディスクで形成されたものはないことが観察された。満足なディスクは、他の配合例そして圧力弛緩結果から製造され、そして水吸収の結果は、順序：非常に架橋した4A > 4C < 4E 高度が低く架橋されたに一致していた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

<i>C 0 8 F 218/10</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 218/10
<i>C 0 8 F 220/28</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 220/28
<i>C 0 8 F 220/56</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 220/56
<i>C 0 8 F 226/06</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 226/06
<i>G 0 2 B 1/04</i>	<i>(2006.01)</i>	G 0 2 B 1/04
<i>G 0 2 C 7/04</i>	<i>(2006.01)</i>	G 0 2 C 7/04

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100117053

弁理士 相馬 貴昌

(72)発明者 ホツド, ケネス・エイ

イギリス国、レクサム・エル・エル・12・0・ピービー、カーレスティン、ラケリー・レイン、ラケリー・ホール・ミューズ・5

(72)発明者 デイリンガム, キース・アルフレッド

オランダ国、エヌ・エル - 9 7 1 7 ・ヘー・ヘー・フローニンゲン、フェルレングド・フラハトストラート

(72)発明者 デ・フロート, ジャクリーネ

オランダ国、エヌ・エル - 9 3 5 1 ・エス・エル・レーク、スロトブルフ・8

(72)発明者 ハイトイエマ, ヘンリツク

オランダ国、エヌ・エル - 9 3 2 1 ・アー・テー・ペイズ、ボルスター・2 5

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開平10 - 279834 (JP, A)

特開平08 - 283351 (JP, A)

特表平11 - 503767 (JP, A)

特開平10 - 330317 (JP, A)

L.ANGIOLINI, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 1994年 1月 3日, V51 N1, P133-143

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 24/00 - 34/04

C08F 124/00 - 134/04

C08F 224/00 - 234/04

C08L 37/00 - 45/02