

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-527509

(P2012-527509A)

(43) 公表日 平成24年11月8日(2012.11.8)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08F 290/06	(2006.01)	C08F 290/06	2H006
G02C 7/04	(2006.01)	G02C 7/04	4J011
C08F 2/38	(2006.01)	C08F 2/38	4J127
C08F 299/00	(2006.01)	C08F 299/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2012-511298 (P2012-511298)	(71) 出願人	504389991 ノバルティス アーゲー
(86) (22) 出願日	平成22年5月20日 (2010. 5. 20)		スイス国 バーゼル リヒトシュトラーセ 35
(85) 翻訳文提出日	平成23年11月21日 (2011. 11. 21)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/056990	(74) 代理人	100131808 弁理士 柳橋 泰雄
(87) 国際公開番号	W02010/133680	(74) 代理人	100119079 弁理士 伊藤 佐保子
(87) 国際公開日	平成22年11月25日 (2010. 11. 25)	(74) 代理人	100135873 弁理士 小澤 圭子
(31) 優先権主張番号	61/180, 449	(72) 発明者	ユスティンスカ, ユスティナ ノルウェー国、エン-7018 トロンハ イム、メロミラ 64
(32) 優先日	平成21年5月22日 (2009. 5. 22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学線架橋性シロキサン含有コポリマー

(57) 【要約】

本発明は、各々が末端エチレン性不飽和基を有するダングリリングポリシロキサン鎖を含み、かつポリシロキサン架橋剤、親水性ビニルモノマー、RAFT剤及びフリーラジカル開始剤を含む反応混合物のRAFT重合の一工程で得られる、化学線架橋性シロキサン含有プレポリマーのクラスを提供する。本発明はまた、本発明のプレポリマーから製造されるシリコンヒドロゲルコンタクトレンズ、及び費用対効果が高い方法で、かつ高い一貫性及び元のレンズ設計に対して高い正確性を有するコンタクトレンズを製造するための方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つの末端ビニル基を有するポリシロキサン架橋剤、親水性ビニルモノマー、RAFT剤及びフリーラジカル開始剤を含む反応混合物のRAFT重合生成物である、化学線架橋性プレポリマーであって、(1)2つの末端ビニル基の双方がRAFT重合を受けるポリシロキサン架橋剤から誘導される、ポリシロキサン架橋単位；(2)親水性ビニルモノマーから誘導される親水性単位；(3)1つの末端ビニル基を有するダングリングポリシロキサン鎖であって、2つの末端ビニル基のうち的一方がRAFT重合を受けるが、もう一方は未反応のままである、ポリシロキサン架橋剤から誘導される、ダングリングポリシロキサン鎖を含み、シリコーンヒドロゲル材料を形成するために1つ以上のビニルモノマーの非存在下で化学線により架橋されることができ、プレポリマー。

10

【請求項 2】

フリーラジカル開始剤が、ペルオキシド開始剤又はアゾ開始剤である、請求項1記載のプレポリマー。

【請求項 3】

RAFT剤が、4-シアノ-4-(ドデシル-スルファニルチオカルボニル)スルファニルペンタン酸、S-シアノメチル-S-ドデシルトリチオカルボナート、S-(2-シアノ-2-プロピル)-S-ドデシルトリチオカルボナート、3-ベンジルスルファニルチオカルボニルスルファニル-プロピオン酸、クミルジチオベンゾエート、2-シアノプロブ-2-イルジチオベンゾエート(すなわちシアノイソプロピルジチオベンゾエート)、4-チオベンゾイルスルファニル-4-シアノペンタン酸(TCA)、S,S'-ビス(, ' -ジメチル- " -酢酸)-トリチオカルボナート(BATC)及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1又は2記載のプレポリマー。

20

【請求項 4】

親水性ビニルモノマーが、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-アクリルアミドグリコール酸一水和物、3-アクリロイルアミノ-1-プロパノール、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]-アクリルアミド、N-メチル-3-メチレン-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、2-ヒドロキシエチルアクリラート、ヒドロキシプロピルアクリラート、ヒドロキシプロピルメタクリラート、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ラート塩酸塩、アミノプロピルメタクリラート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリラート、グリセロールメタクリラート、N-ビニル-2-ピロリドン、アリアルアルコール、ビニルピリジン、アクリル酸、200~1500の重量平均分子量を有するC₁-C₄-アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート、メタクリル酸、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイソプロピルアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、アリアルアルコール、N-ビニルカプロラクタム及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1、2又は3のいずれか一項記載のプレポリマー。

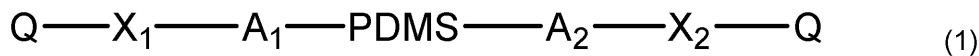
30

【請求項 5】

ポリシロキサン架橋剤が、式(1)：

40

【化18】

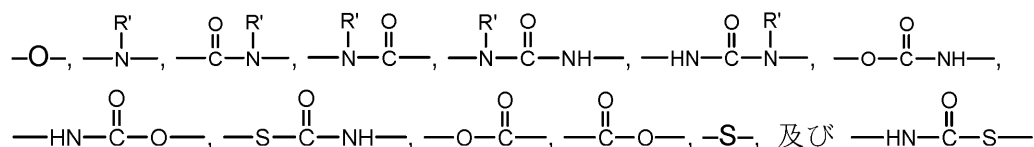


{式中、

A₁及びA₂は、互いに独立して、場合により1つ以上のヒドロキシル又はアミノ基を含む直鎖又は分岐鎖C₁-C₁₀アルキルジラジカルであり；

X₁及びX₂は、互いに独立して、直接結合、

【化 19】

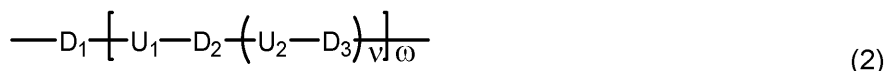


[式中、R' は、H又はC₁ - C₈アルキルである] からなる群から選択される結合であり、

P D M S は、式 (2) :

10

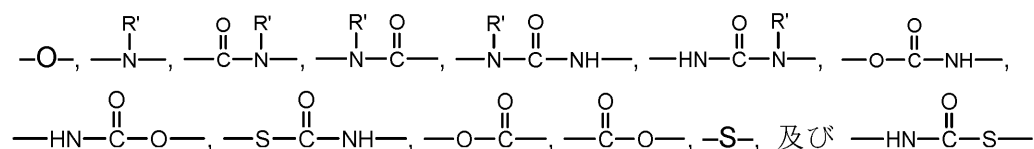
【化 20】



[式中、 α は、0又は1であり、 β は、0~5の整数であり、U₁及びU₂は、互いに独立して、-R'₁-X₃-E-X₄-R'₂- (式中、R'₁及びR'₂は、互いに独立して、直鎖又は分岐鎖C₁-C₁₀アルキレン2価基であり、X₄及びX₅は、互いに独立して、

20

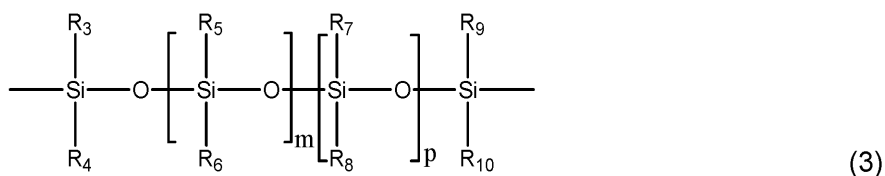
【化 21】



(式中、R' は、H又はC₁ - C₈アルキルである) からなる群から選択される結合であり、Eは、主鎖にエーテル、チオもしくはアミン結合を有してもよい、1~40個の炭素原子を有するアルキルジラジカル、シクロアルキルジラジカル、アルキルシクロアルキルジラジカル、アルキルアリールジラジカル又はアリールジラジカルである) の2価基を表し、D₁、D₂及びD₃は、互いに独立して、-(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂- (式中、tは、3~40の整数である)、-CF₂-(OCF₂)_a-(OCF₂CF₂)_b-OCF₂- (式中、a及びbは、互いに独立して、a+bが10~30の範囲の数であるという条件で0~10の整数である)、及び式(3) :

30

【化 22】



40

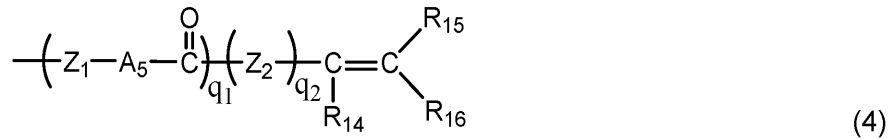
(式中、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、C₁ - C₈ - アルキル、C₁ - C₄アルキル - 又はC₁ - C₄ - アルコキシ - 置換フェニル、フルオロ(C₁ - C₁₈ - アルキル)、シアノ(C₁ - C₁₂ - アルキル)、-alk-(OCH₂CH₂)_n-OR₁₁ (式中、alkは、C₁ - C₆ - アルキレン2価基であり、R₁₁は、C₁ - C₆アルキルであり、そしてnは、1~10の整数である) であり、m及びpは、互いに独立して、2~698の整数であり、そして(m+p)は、5~700である) で示される2価セグメントからなる群から選択される(D₁、D₂及びD₃のうち少なくとも1つは、式(3)によって表されることを条件とする) 2価基であ

50

る]で示されるポリシロキサン 2 価基であり、そして、

Q は、式 (4) :

【化 2 3】



[式中、 Z_1 及び Z_2 は、互いに独立して、直鎖又は分岐鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキレン 2 価基、1 つ以上のヒドロキシル基を有する直鎖又は分岐鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキレン 2 価基、 $-(CH_2CH_2O)_d - CH_2CH_2 -$ (式中、 d は、1 ~ 10 の整数である) の基、非置換フェニレン 2 価基、 $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_1 - C_4$ アルコキシ置換フェニレン 2 価基、あるいは、 $C_7 - C_{12}$ アラルキレン 2 価基であり； A_5 は、

【化 2 4】

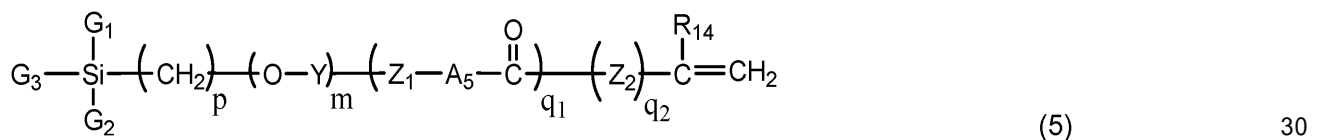


(式中、 R' は、H 又は $C_1 - C_8$ アルキルである) であり； q_1 及び q_2 は、互いに独立して、0 又は 1 の整数であり； R_{14} は、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル又はハロゲンであり； R_{15} 及び R_{16} は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、フェニル、カルボキシ又はハロゲンである]で示されるエチレン性不飽和基である}によって表される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のプレポリマー。

【請求項 6】

反応混合物が、式 (5) :

【化 2 5】

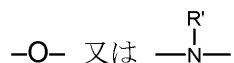


{ 式中、

R_{14} は、H 又は CH_3 であり；

Z_1 及び Z_2 は、互いに独立して、直鎖又は分岐鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキレン 2 価基、1 つ以上のヒドロキシル基を有する直鎖又は分岐鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキレン 2 価基、 $-(CH_2CH_2O)_d - CH_2CH_2 -$ [式中、 d は、1 ~ 10 の整数である] の基、非置換フェニレン 2 価基、 $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_1 - C_4$ アルコキシ置換フェニレン 2 価基、あるいは $C_7 - C_{12}$ アラルキレン 2 価基であり； A_5 は、

【化 2 6】



[式中、 R' は、H 又は $C_1 - C_8$ アルキルである] であり；

q_1 及び q_2 は、互いに独立して、0 又は 1 の整数であり；

Y は、 $C_1 - C_6$ アルキレン 2 価基、又は 1 つ以上のヒドロキシル基を含有する $C_1 - C_6$ アルキレン 2 価基であり；

m は、0 ~ 5 の整数であり、 p は、1 ~ 6 の整数であり、そして

G_1 、 G_2 及び G_3 は、互いに独立して、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、又は式 (6) :

10

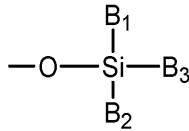
20

30

40

50

【化 27】



(6)

[式中、 B_1 、 B_2 及び B_3 は、互いに独立して、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、又はベンジルである] で示される基であるが、 G_1 、 G_2 及び G_3 のうちの少なくとも 2 つは、式 (6) で示される基であるという条件がある } で示されるシロキサン含有ビニルモノマーをさらに含むことができる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のプレポリマー。

【請求項 7】

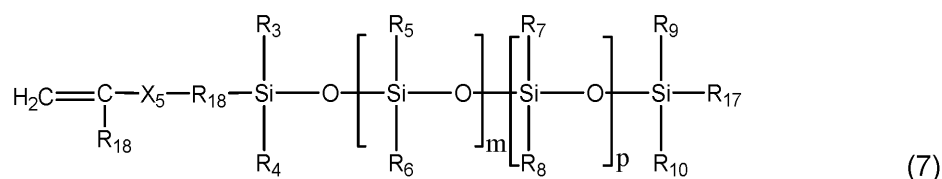
シロキサン含有ビニルモノマーが、N - [トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル] メタクリルアミド、N - [トリス (トリメチルシロキシ) - シリルプロピル] アクリルアミド、N - [トリス (ジメチルプロピルシロキシ) - シリルプロピル] アクリルアミド、N - [トリス (ジメチルプロピルシロキシ) シリルプロピル] メタクリルアミド、N - [トリス (ジメチルフェニルシロキシ) シリルプロピル] アクリルアミド、N - [トリス (ジメチルフェニルシロキシ) シリルプロピル] メタクリルアミド、N - [トリス (ジメチルエチルシロキシ) シリルプロピル] アクリルアミド、N - [トリス (ジメチルエチルシロキシ) シリルプロピル] メタクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (ピ
 ス (トリメチルシリルオキシ) メチルシリル) プロピルオキシ) プロピル) - 2 - メチル
 アクリルアミド ; N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (ピ
 ス (トリメチルシリルオキシ) メチルシリル) プロピルオキシ) プロピル) アクリルアミド ; N , N - ビス [2 - ヒ
 ドロキシ - 3 - (3 - (ピ
 ス (トリメチルシリルオキシ) メチルシリル) プロピルオキシ) プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド ; N , N - ビス [2 - ヒ
 ドロキシ - 3 - (3 - (ピ
 ス (トリメチルシリルオキシ) メチルシリル) プロピルオキシ) プロピル] アクリルア
 ミド ; N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (トリス (トリメチルシリルオキシ) シリル)
 プロピルオキシ) プロピル) - 2 - メチルアクリルアミド ; N - (2 - ヒドロキシ - 3 -
 (3 - (トリス (トリメチルシリルオキシ) シリル) プロピルオキシ) プロピル) アクリ
 ルアミド ; N , N - ビス [2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (トリス (トリメチルシリルオキ
 シ) シリル) プロピルオキシ) プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド ; N , N - ビス [2 - ヒ
 ドロキシ - 3 - (3 - (トリス (トリメチルシリルオキシ) シリル) プロピルオキシ) プロピル] アクリルア
 ミド ; N - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (t - ブチルジメチ
 ルシリル) プロピルオキシ) プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド ; N - [2 - ヒ
 ドロキシ - 3 - (3 - (t - ブチルジメチルシリル) プロピルオキシ) プロピル] アクリルア
 ミド ; N , N - ビス [2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (t - ブチルジメチルシリル) プロ
 ピルオキシ) プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド ; N , N - ビス [2 - ヒドロキシ - 3
 - (3 - (t - ブチルジメチルシリル) プロピルオキシ) プロピル] アクリルアミド ; 3
 - メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン、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ラート (TRIS)、(3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒ
 ドロキシプロピルオキシ) プロピルビス (トリメチルシロキシ) メチルシラン)、(3 - メ
 タクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) プロピルトリス (トリメチルシロキシ)
 シラン、3 - メタクリルオキシ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - プロピルオキシ) プ
 ロピルビス (トリメチルシロキシ) メチルシラン、N - 2 - メタクリルオキシエチル - O
 - (メチル - ビス - トリメチルシロキシ - 3 - プロピル) シリルカルバマート、3 - (ト
 リメチルシリル) プロピルビニルカルボナート、3 - (ビニルオキシカルボニルチオ) プ
 ロピル - トリス (トリメチル - シロキシ) シラン、3 - [トリス (トリメチルシロキシ)
 シリル] プロピルビニルカルバマート、3 - [トリス (トリメチルシロキシ) シリル] プ
 ロピルアシルカルバマート、3 - [トリス (トリメチルシロキシ) シリル] プロピルビ
 ニルカルボナート、t - ブチルジメチル - シロキシエチルビニルカルボナート ; トリメチル

シリルエチルビニルカルボナート及びトリメチルシリルメチルビニルカルボナート)ならびにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項6記載のプレポリマー。

【請求項8】

反応混合物が、式(7)：

【化28】



10

{式中、 X_5 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{19}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 又は $-\text{OCONR}_{19}-$ [ここで各 R_{19} は、独立してH又は C_1-C_7 アルキルである]を意味し； R_{18} は、2価 C_1-C_{25} アルキル又は C_6-C_{30} アリール基を意味し、これらは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{14}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 又は $-\text{OCONR}_{19}-$ によって中断されていてもよく、そしてヒドロキシ基、一級、二級もしくは三級アミン基、カルボキシ基又はカルボン酸を含んでもよい； R_{17} は、1価の C_1-C_{25} アルキル又は C_6-C_{30} アリール基であり、これらは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{19}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 又は $-\text{OCONR}_{19}-$ によって中断されていてもよく、そしてヒドロキシ基、一級、二級もしくは三級アミン基、カルボキシ基又はカルボン酸を含んでもよい； R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_4 アルキル-又は C_1-C_4 -アルコキシ-置換フェニル、フルオロ(C_1-C_{18} -アルキル)、シアノ(C_1-C_{12} -アルキル)、 $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OR}_{11}$ [ここで alk は、 C_1-C_6 -アルキレン2価基であり、 R_{11} は、 C_1-C_6 アルキルであり、そして n は、1~10の整数である]であり、 m 及び p は、互いに独立して、2~698の整数であり、そして $(m+p)$ は、5~700の整数である}で示されるモノエチレン性官能化ポリシロキサニルモノマー又はマクロマーをさらに含むことができる、請求項1~7のいずれか一項記載のプレポリマー。

20

【請求項9】

反応混合物が、重合性UV吸収剤を含む、請求項1~8のいずれか一項記載のプレポリマー。

30

【請求項10】

重合性UV吸収剤が、2-(2-ヒドロキシ-5-ビニルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-アクリルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メタクロイルアミドメチル-5-tertオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルアミドフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルアミドフェニル)-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピル-3'-t-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-アクリルオキシアルコキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシアルコキシベンゾフェノン、アリル-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフェノン及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項9記載のプレポリマー。

40

【請求項11】

ポリシロキサン架橋剤に対するRAFT剤のモル比が、約0.2未満、より好ましくは約0.005~約0.1である、請求項1~10のいずれか一項記載のプレポリマー。

【請求項12】

50

反応混合物が、(1)約5重量%～約60重量%の1つ以上の親水性ビニルモノマー；(2)約5重量%～約75重量%の1つ以上のポリシロキサン架橋剤；ならびに(3)0～約50重量%のシロキサン含有ビニルモノマー及び/又はモノエチレン性官能化ポリシロキサンビニルモノマーもしくはマクロマーを、構成成分(1)～(3)及び任意の追加的な重合性構成成分が合計100重量%となるという条件で含む、請求項1～11のいずれか一項記載のプレポリマー。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか一項の化学線架橋性プレポリマーを含むレンズ形成材料を硬化することによって得られるシリコーンヒドロゲル材料を含む、ソフトコンタクトレンズ。

10

【請求項14】

好ましくは少なくとも約40barrerの酸素透過性、約1.5MPa以下の弾性率、少なくとも約 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{分}$ のイオノフラックス拡散係数、D、及び約15%～約70%の含水量からなる群から選択される少なくとも1つの特性を有する、請求項13記載のソフトコンタクトレンズ。

【請求項15】

ソフトコンタクトレンズを生成するための方法であって、

ソフトコンタクトレンズを製造するための型を提供する工程であって、該型が、コンタクトレンズの前面を定める第1成型面を有する第1型半片、及び該コンタクトレンズの後面を定める第2成型面を有する第2型半片を有し、前記第1及び第2型半片は、キャビティが前記第1成型面と前記第2成型面との間に形成されるように互いを受けて構成されている、工程と；

20

レンズ形成材料をキャビティ内へ導入する工程であって、該レンズ形成材料は、請求項1～12のいずれか一項記載の化学線架橋性プレポリマーを含む、工程と；

コンタクトレンズを形成するためにキャビティ内の該レンズ形成材料を化学線により照射する工程と、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、あるクラスのシリコーン含有プレポリマー、及びそれを製造するための方法に関する。さらに、本発明は、このクラスのシリコーン含有プレポリマーから製造されるシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズに関する。

30

【0002】

背景

近年、ソフトシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズは、それらの高い酸素透過性及び快適さのため、ますます人気が高まっている。大抵の市販シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズは、使い捨てのプラスチック型、及びマクロマーの存在又は非存在下でのモノマーの混合物の使用を伴う従来の注型成形技術にしたがって生成される。しかしながら、プラスチック型の射出成形の間、型の寸法における変動が、生成プロセス(温度、圧力、材料特性)における変動の結果として生ずることがあり、また、結果として生じる型が、射出成形の後、不均一の収縮を受けることもあるので、使い捨てのプラスチック型には本質的に不可避の寸法変化がある。型におけるこれらの寸法変化は、生成されるべきコンタクトレンズのパラメータ(ピーク屈折率、直径、基本曲線、中心厚等)における変動、及び複雑なレンズ設計を複製する際の低い正確性につながることもある。

40

【0003】

従来の注型成形技術において遭遇するこのような不利益は、米国特許第5,508,317号、同第5,789,464号、同第5,849,810号及び同第6,800,225号(これらの内容全体は参照により組み入れられる)に例示されているように、いわゆるLightstream Technology(商標)(CIBA Vision)を使用することによって克服することができる。Lightstream Technology(商標)は、(1)概して、モノマー及び低分子

50

量の架橋剤を実質的に含まず、典型的には、エチレン性不飽和基を有する実質的に精製された1つ以上のプレポリマーの溶液であるレンズ形成組成物、(2)高精度で生成された再使用可能な型、及び(3)化学線(例えばUV)の空間的限定下での硬化を伴う。Lightstream Technology(商標)にしたがって生成されるレンズは、再使用可能で高精度の型の使用のため、高い一貫性及び元のレンズ設計に対する高い正確性を有することができる。加えて、高品質を有するコンタクトレンズが、短い硬化時間及び高い生成収率に起因して比較的低いコストで生成することができる。

【0004】

シリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造するためLightstream Technology(商標)を十分に利用するために、Lightstream Technology(商標)にしたがってシリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造するのに適する新規な化学線架橋プレポリマーの必要性が依然として存在する。

10

【0005】

発明の概要

一態様において、本発明は、化学線架橋性プレポリマーを提供する。本発明のプレポリマーは、2つの末端ビニル基を有するポリシロキサン架橋剤、親水性ビニルモノマー、RAFT剤及びラジカル開始剤を含む反応混合物のRAFT重合生成物であり、ここで前記プレポリマーは、(1)2つの末端ビニル基の双方がRAFT重合を受けて、ポリシロキサン架橋剤から誘導されるポリシロキサン架橋単位；(2)親水性ビニルモノマーから誘導される親水性単位；(3)1つの末端ビニル基を有するダングリングポリシロキサン鎖を含み、ここでダングリングポリシロキサン鎖は、2つの末端ビニル基のうち一方がRAFT重合を受けるが、もう一方は未反応のままである、ポリシロキサン架橋剤から誘導され、前記プレポリマーは、シリコンヒドロゲル材料を形成するために1つ以上のビニルモノマーの非存在下で、化学線により架橋されうる。

20

【0006】

別の態様において、本発明は、本発明の化学線架橋性プレポリマーを含むレンズ形成材料から製造されるソフトコンタクトレンズを提供する。

【0007】

さらなる態様において、本発明は、本発明の化学線架橋性プレポリマーからソフトコンタクトレンズを生成するための方法を提供する。

30

【0008】

本発明はまた、本発明の化学線架橋性プレポリマーを調製するための方法を提供する。

【0009】

発明の実施態様の詳細な説明

特に断りない限り、本明細書で使用する全ての技術用語及び科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されているのと同じ意味を有する。全般的に、本明細書において使用される命名法及び実験室手順は、周知であり、かつ当技術分野において一般に利用されるものである。例えば当技術分野及び様々な一般参考文献に提供されているものなどの従来方法が、これらの手順のために使用される。用語が単数で提供されている場合、本発明者は、その用語の複数も意図している。本明細書において使用される命名法及び後述する実験室手順は、周知かつ当技術分野において一般に利用されるものである。

40

【0010】

「コンタクトレンズ」は、装着者の目の上又は中に置かれうる構造体を指す。コンタクトレンズは、使用者の視力を矯正するか、改善するか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であるか又は後に開発される任意の適切な材料によるものでもよく、そしてソフトレンズ、ハードレンズ又はハイブリッドレンズでもよい。「シリコンヒドロゲルコンタクトレンズ」は、シリコンヒドロゲル材料を含むコンタクトレンズを示す。

【0011】

50

「ヒドロゲル」又は「ヒドロゲル材料」は、それが完全に水和したとき、少なくとも10重量パーセントの水を吸収することができるポリマー材料を示す。

【0012】

「シリコンヒドロゲル」は、少なくとも1つのシリコン含有モノマー、又は少なくとも1つのシリコン含有マクロマー、又は少なくとも1つの架橋性シリコン含有プレポリマーを含む、重合性組成物の共重合によって得られるシリコン含有ヒドロゲルを意味する。

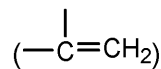
【0013】

「ビニルモノマー」は、本明細書で使用されるように、単独のエチレン性不飽和基を有し、かつ化学線又は熱により重合されうるモノマーを示す。

【0014】

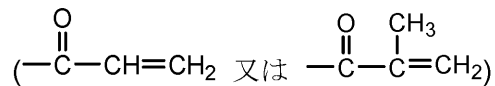
用語「オレフィン性不飽和基」又は「エチレン性不飽和基」は、 $>C=C<$ 基を含有する任意の基を包含するよう意図されている。例示的エチレン性不飽和基は、アリル、ビニル

【化1】



(メタ)アクリル

【化2】



スチレニルあるいは他のC=C含有基を非限定的に含む。

【0015】

用語「(メタ)アクリルアミド」は、メタクリルアミド及び/又はアクリルアミドを示す。

【0016】

用語「(メタ)アクリラート」は、メタクリラート及び/又はアクリラートを示す。

【0017】

本明細書で使用されるように、重合性組成物、プレポリマー又は材料の硬化、架橋又は重合に関連した「化学線により」は、硬化(例えば、架橋及び/もしくは重合)が、化学線照射、例えばUV照射、電離放射線(例えば線もしくはX線照射)、マイクロ波照射等などによって実施されるということを意味する。熱硬化又は化学線硬化法は、当業者に周知である。

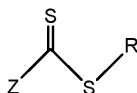
【0018】

当業者によって理解されるように、用語「RAFT」は、ラジカル付加-開裂移動(radical addition-fragmentation transfer)又は可逆的付加開裂連鎖移動(reversible addition fragmentation chain transfer)を示す。

【0019】

「RAFT剤」は、

【化3】



[式中、Rは、脱離基であり、そして当業者によって理解されるようなその従来の意味を有し；Zは、活性化基であり、そして当業者によって理解されるようなその従来の意味を有する]で示される化合物を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

本明細書において使用されるような用語「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。

【 0 0 2 1 】

「親水性ビニルモノマー」は、水溶性であるか又は少なくとも10重量パーセントの水を吸収することができるポリマーを形成するように重合されうるビニルモノマーを示す。

【 0 0 2 2 】

「疎水ビニルモノマー」は、本明細書で使用されるように、水に不溶性であり、かつ10重量パーセント未満の水を吸収することができるポリマーを形成するように重合されるビニルモノマーを指す。

【 0 0 2 3 】

「マクロマー」又は「ビニルマクロマー」は、重合及び/又は架橋され得、かつ1つ以上のエチレン性不飽和基を含む、中間及び高分子量化合物を示す。中間及び高分子量とは典型的には、700ダルトンを超える平均分子量を意味する。

【 0 0 2 4 】

「プレポリマー」は、3つ以上のエチレン性不飽和基を含有する出発ポリマーであって、その出発ポリマーよりもはるかに高い分子量を有する架橋ポリマーを得るために化学線により硬化（例えば架橋）されうる出発ポリマーを示す。

【 0 0 2 5 】

「シリコン含有プレポリマー」は、シリコンを含有し、かつ出発ポリマーよりもはるかに高い分子量を有する架橋ポリマーを得るために化学線により架橋されうるプレポリマーを示す。

【 0 0 2 6 】

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、本明細書で使用されるように、特に断りない限り、又は試験条件が別途示さない限り、重量平均分子量を指す。

【 0 0 2 7 】

「ポリマー」は、1つ以上のモノマーを重合させることによって形成される材料を意味する。

【 0 0 2 8 】

本明細書で使用されるように、用語「多数」は、3以上を示す。

【 0 0 2 9 】

「光重合開始剤」は、光の使用によって、ラジカル架橋/重合反応を開始する化学物質を示す。

【 0 0 3 0 】

「化学線の空間的限定」は、光線の形態にあるエネルギー放射が、例えばマスク又はスクリーンあるいはその組み合わせによって方向付けられ、空間的に制限された方法で、明確に定められた周囲境界線を有する領域上に衝突する、行為又はプロセスを示す。UV照射の空間的限定は、米国特許第6,800,225号（図1～図11）及び同第6,627,124号（図1～図9）、同第7,384,590号（図1～図6）及び同第7,387,759号（図1～図6）（これら全ての内容全体が参照により組み入れられる）の図面で概略的に例示されているように、放射線（例えばUV）透過性領域、放射線透過性領域を取り囲む放射線（例えばUV）不透過性領域、及び放射線不透過性領域と放射線透過性領域との間の境界線である投射輪郭部を有する、マスク又はスクリーンを使用することによって得られる。マスク又はスクリーンは、マスク又はスクリーンの投射輪郭部によって定められた断面外形を有する放射線のビーム（例えばUV線）を空間的に投射することが可能である。放射線（例えばUV線）の投射されたビームは、型の第1成型面から第2成型面までの投射されたビームの通路内に位置されたレンズ形成材料上に衝突する放射線（例えばUV線）を限定する。結果として生じるコンタクトレンズは、第1成型面によって定められた前面、第2成型面によって定められた反対の後面、及び投影されたUVビ

10

20

30

40

50

ームの断面外形（すなわち、放射線の空間的限定）によって定められたレンズ縁を含む。架橋のために使用される放射線は、放射線エネルギー、特にUV線、線、電子放射線又は熱放射線であり、この放射線エネルギーは、一方で良好な制限をそして他方ではエネルギーの効率的使用を達成するために、実質的に平行なビームの形態であることが好ましい。

【0031】

従来の注型成形プロセスにおいて、型の第1及び第2成型面は、結果としてコンタクトレンズの縁を定める円周接触線を形成するために、互いに押し付けられる。成型面の密接した接触は、成型面の光学的品質に損害を与えることがあるので、型を再利用することはできない。対照的に、Lightstream Technology（商標）では、結果として生じるコンタクトレンズの縁は、型の成型面の接触によってではなく、その代わりに放射線の空間的限定によって定められる。型の成型面の間にいかなる接触もなく、型は、高い再現性を伴って高品質コンタクトレンズを生成するように繰り返し使用することができる。

10

【0032】

レンズに関連した「可視性色付け」は、使用者がレンズ保管、殺菌又は洗浄容器内の清澄な溶液中にレンズを容易に位置することができるようなレンズの染色（又は着色）を意味する。染料及び/又は顔料が、レンズを可視性色付けする際に使用されうるということは当技術分野において周知である。

【0033】

「染料」は、レンズ形成流体材料に可溶性であり、かつ、色を与えるために使用される物質を意味する。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。

20

【0034】

「顔料」は、レンズ形成流体材料に懸濁され不溶性である粉末状物質（粒子）を意味する。

【0035】

「表面修飾」又は「表面処理」は、本明細書で使用されるように、物品が、その物品の形成の前又は後に、表面処理プロセス（又は表面修飾プロセス）で処理されていることを意味し、そのプロセスでは、（1）コーティングを、物品の表面に適用する、（2）化学種を、物品の表面上に吸着させる、（3）物品の表面上の化学基の化学的性質（例えば帯電）を変化させる、あるいは（4）物品の表面特性をその他の点で修飾する。例示的表面処理プロセスは、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、化学処理、物品の表面上への親水性ビニルモノマー又はマクロマーのグラフト化、米国特許第6,719,929号（この内容全体は参照により本明細書に組み入れられる）に開示されるモールドトランスファーコーティングプロセス、米国特許第6,367,929号及び同第6,822,016号（これらの内容全体は参照により本明細書に組み入れられる）に提案されているコンタクトレンズを製造するためのレンズ配合物への湿潤剤の組み込み、米国特許出願第60/811,949号（この内容全体が参照により本明細書に組み入れられる）に開示されている強化モールドトランスファーコーティング、ならびに1つ以上の親水性ポリマーの1つ以上の層の、コンタクトレンズの表面上への共有結合又は物理蒸着からなる親水性コーティングを含むが、これらに限定されない。

30

40

【0036】

シリコーンヒドロゲル材料又はソフトコンタクトレンズに関連した「後硬化表面処理（post-curing surface treatment）」は、型内でのヒドロゲル材料又はソフトコンタクトレンズの形成（硬化）後に実施される表面処理プロセスを意味する。

【0037】

シリコーンヒドロゲル材料又はコンタクトレンズに関連した「親水性表面」は、シリコーンヒドロゲル材料又はコンタクトレンズが、約90度以下、好ましくは約80度以下、より好ましくは約70度以下、より好ましくは約60度以下の平均水接触角を有することによって特徴付けられる表面親水性を有するというを意味する。

50

【 0 0 3 8 】

「平均接触角」は、少なくとも3つの個別の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、水接触角（ウィルヘルミープレート法で測定される前進角）を示す。

【 0 0 3 9 】

「抗菌剤」は、本明細書で使用されるように、この用語が当技術分野において知られているように、微生物の増殖を減少するか又は排除するかあるいは阻害することができる化学物質を示す。抗菌剤の好ましい例は、銀塩、銀錯体、銀ナノ粒子、銀含有ゼオライト等を非限定的に含む。

【 0 0 4 0 】

「銀ナノ粒子」は、本質的に銀金属からできており、かつ1 μm未満の大きさを有する粒子を示す。

10

【 0 0 4 1 】

「UV吸収体」は、200～400nmの領域のUV線を吸収するか又は遮断することができる紫外線吸収（「UV吸収」）部分を含む化合物を指す。

【 0 0 4 2 】

材料の固有の「酸素透過性（oxygen permeability）」、 Dk は、酸素が材料を通過する率である。本発明にしたがって、材料又はコンタクトレンズに関連した用語「酸素透過性（ Dk ）」は、米国特許第5,760,100号及びWintertonらによる論文（The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh Ed., Raven Press: New York 1988, pp273-280）（これら両方の内容全体が参照により本明細書に組み入れられる）に記載されているものに類似した技術にしたがって測定されている面積にわたって平均厚さを有するサンプル（フィルム又はレンズ）を用いて測定される見かけの酸素透過性を意味する。酸素透過性は従来、barrerの単位で表され、ここで「barrer」は、 $[(\text{cm}^3 \text{ 酸素}) (\text{mm}) / (\text{cm}^2) (\text{秒}) (\text{mmHg})] \times 10^{-10}$ として定義される。

20

【 0 0 4 3 】

レンズ又は材料の「酸素伝達率（oxygen transmissibility）」、 Dk/t は、酸素が、測定されている面積にわたる平均厚さ t [mmの単位]を有する特定のレンズ又は材料を通過する率である。酸素伝達率は従来、barrer/mmの単位で表され、ここで、「barrer/mm」は、 $[(\text{cm}^3 \text{ 酸素}) / (\text{cm}^2) (\text{秒}) (\text{mmHg})] \times 10^{-9}$ として定義される。

30

【 0 0 4 4 】

レンズを通る「イオン透過性」は、イオノフラックス拡散係数と相関する。イオノフラックス拡散係数、 D ([$\text{mm}^2 / \text{分}$]の単位)は、以下のようなフィックの法則を適用することによって決定される：

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

(式中、 n' = イオン輸送の率 [mol/分]； A = 露出されたレンズの面積 [mm^2]； dc = 濃度差 [mol/L]； dx = レンズの厚み [mm])。レンズのイオン透過性は、米国特許第5,760,100号（この内容全体が参照により本明細書に組み入れられる）に記載されている手順にしたがって測定される。以下の実施例で報告されるイオン透過性の値は、基準材料とするレンズ材料、Alsaconに対する、相対イオノフラックス拡散係数（ D/D_{ref} ）である。Alsaconは、 $0.314 \times 10^{-3} \text{mm}^2 / \text{分}$ のイオノフラックス拡散係数を有する。

40

【 0 0 4 5 】

一般に、本発明は、末端ビニル基を有するダングリングポリシロキサン鎖を有する化学線架橋性シリコン含有プレポリマーのクラスに関するものである。このようなプレポリマーを使用して、特にLightstream Technology（商標）（CIBA Vision）にしたがってシリコンヒドロゲルコンタクトレンズを調製することができる。

【 0 0 4 6 】

シリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造する際の本発明のプレポリマーの使用に関連して、幾つかの潜在的な特有の特徴がある。第一に、本発明のプレポリマーは、単純

50

なワンポット法にしたがって得られる。反応混合物のRAFT重合による結果として生じるプレポリマーは、エチレン性不飽和基を含み、これによりエチレン性不飽和基を導入するために、結果として生じるコポリマーをさらに化学修飾する必要がない。第二に、レンズ形成配合物（重合性組成物）は、実質的に精製されている（すなわち、プレポリマーを製造するための出発物質を実質的に除去すること）プレポリマーの溶液であることができる。レンズの硬化後、レンズ抽出は必要ない。第四に、本発明のプレポリマーは、秒の時間尺度で、化学線により硬化されうる。このように、本発明のプレポリマーは、比較的低コストで、かつ高い一貫性及び元のレンズ設計に対する高い忠実性でシリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造する際にLightstream Technology（商標）によって提供される利点を十分に利用することができる。

10

【0047】

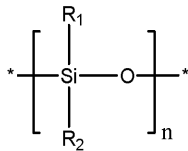
一態様において、本発明は、化学線架橋性プレポリマーを提供する。本発明のプレポリマーは、2つの末端ビニル基を有するポリシロキサン架橋剤、親水性ビニルモノマー、RAFT剤及びラジカル開始剤を含む反応混合物のRAFT重合生成物であり、ここで該プレポリマーは、(1)2つの該末端ビニル基の双方がRAFT重合を受ける、該ポリシロキサン架橋剤から誘導されるポリシロキサン架橋単位；(2)親水性ビニルモノマーから誘導される親水性単位；(3)1つの末端ビニル基を有するダングリングポリシロキサン鎖を含み、ここで該ダングリングポリシロキサン鎖は、2つの該末端ビニル基のうち一方がRAFT重合を受けるが、もう一方は未反応のままである、該ポリシロキサン架橋剤から誘導され、該プレポリマーは、シリコンヒドロゲル材料を形成するために、1つ以上のモノマーの非存在下で、化学線により架橋されることができ。

20

【0048】

「ポリシロキサン架橋剤」は、少なくとも2つのエチレン性不飽和基及び

【化4】



30

{式中、 R_1 及び R_2 は独立して、1価の $C_1 - C_{10}$ アルキル、1価の $C_1 - C_{10}$ アミノアルキル、1価の $C_1 - C_{10}$ ヒドロキシアルキル、 $C_1 - C_{10}$ エーテル、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_1 - C_{10}$ フルオロエーテル又は $C_6 - C_{18}$ アリアル基、トリメチルシロキシル、 $-alk-(OCH_2CH_2)_m-OR_3$ [式中、 alk は、 $C_1 - C_6$ アルキレン2価基であり、 R_3 は、水素又は $C_1 - C_6$ アルキルであり、そして m は1~10の整数である]であり； n は、2~800の整数である}の2価基を含有する化合物又はポリマーを示す。

【0049】

任意の適切なポリシロキサン架橋剤が、本発明で使用されうる。そのようなポリシロキサン架橋剤の例は、様々な分子量のジメチルアクリラート化又はジアクリラート化ポリジメチルシロキサン；ビニルカルボナート末端ポリジメチルシロキサン；ビニルカルバマート末端ポリジメチルシロキサン；様々な分子量のビニル末端ポリジメチルシロキサン；(メタ)アクリルアミド末端ポリジメチルシロキサン；(メタ)アクリラート末端ポリジメチルシロキサン；ビス-3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシプロピルポリジメチルシロキサン；N,N,N',N'-テトラキス(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)- , -ビス-3-アミノプロピル-ポリジメチルシロキサン；ポリシロキサニルアルキル(メタ)アクリルモノマー；米国特許第5,760,100号(この内容全体が参照により本明細書に組み入れられる)に記載されているMacromer A、Macromer B、Macromer C及びMacromer Dからなる群から選択されるシロキサン含有マクロマー；メタクリル酸グリシジルとアミノ官能性ポリジメチルシロキサンとの反応生成物

40

50

；ヒドロキシル官能化シロキサン含有ビニルモノマー又はマクロマー；米国特許第4, 136, 250号、同第4, 153, 641号、同第4, 182, 822号、同第4, 189, 546号、同第4, 343, 927号、同第4, 254, 248号、同第4, 355, 147号、同第4, 276, 402号、同第4, 327, 203号、同第4, 341, 889号、同第4, 486, 577号、同第4, 543, 398号、同第4, 605, 712号、同第4, 661, 575号、同第4, 684, 538号、同第4, 703, 097号、同第4, 833, 218号、同第4, 837, 289号、同第4, 954, 586号、同第4, 954, 587号、同第5, 010, 141号、同第5, 034, 461号、同第5, 070, 170号、同第5, 079, 319号、同第5039, 761号、同第5, 346, 946号、同第5, 358, 995号、同第5, 387, 632号、同第5, 416, 132号、同第5, 451, 617号、同第5, 486, 579号、同第5, 962, 548号、同第5, 981, 675号、同第6, 039, 913号、及び同第6, 762, 264号（これらの内容全体が参照によって組み入れられる）に開示されているポリシロキサン含有マクロマー；米国特許第4, 259, 467号、同第4, 260, 725号及び同第4, 261, 875号（これらの内容全体が参照により本明細書に組み入れられる）に開示されるポリシロキサン含有マクロマーである。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また、有用である。例えば、1つは、酸素透過性を高めるために、（メタ）アクリラートエンドキャップ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使用することもある。

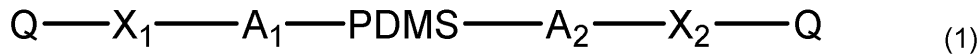
10

20

【0050】

好ましい実施態様において、反応混合物は、式（1）：

【化5】



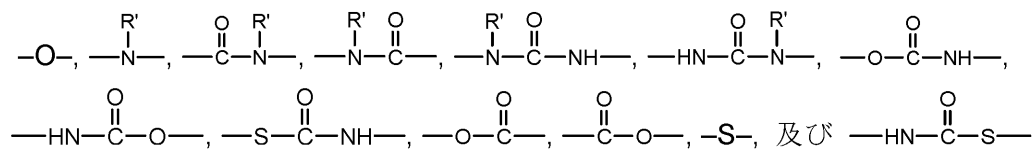
{ 式中、

A₁ 及び A₂ は、互いに独立して、場合により1つ以上のヒドロキシル又はアミノ基を含む直鎖又は分岐鎖 C₁ - C₁₀ アルキルジラジカルであり；

X₁ 及び X₂ は、互いに独立して、直接結合、

30

【化6】

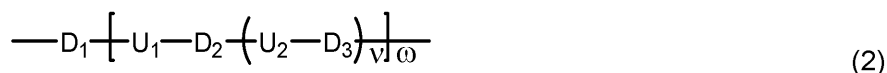


[式中、R' は、H又はC₁ - C₈ アルキルである] からなる群から選択される結合であり、

PDMSは、式（2）：

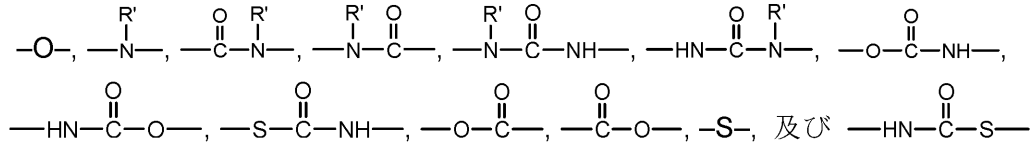
40

【化7】



[式中、 α は、0又は1であり、 β は、0～5の整数であり、U₁ 及びU₂ は、互いに独立して、-R'₁-X₃-E-X₄-R'₂-（式中、R'₁ 及びR'₂ は、互いに独立して、直鎖又は分岐鎖 C₁ - C₁₀ アルキレン2価基であり、X₄ 及びX₅ は、互いに独立して、

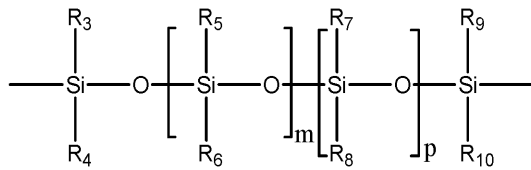
【化 8】



(式中、R' は、H又はC₁-C₈アルキルである)からなる群から選択される結合であり、Eは、主鎖にエーテル、チオもしくはアミン結合を有してもよい、1~40個の炭素原子を有するアルキルジラジカル、シクロアルキルジラジカル、アルキルシクロアルキルジラジカル、アルキルアリールジラジカルもしくはアリールジラジカルである)の2価基を表し、D₁、D₂及びD₃は、互いに独立して、-(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂- (式中、tは、3~40の整数である)、-CF₂-(OCF₂)_a-(OCF₂CF₂)_b-OCF₂- (式中、a及びbは、互いに独立して、a+bが10~30の範囲の数であるという条件で、0~10の整数である)、及び式(3)：

10

【化 9】



(3)

20

(式中、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、C₁-C₈-アルキル、C₁-C₄アルキル-又はC₁-C₄-アルコキシ置換フェニル、フルオロ(C₁-C₁₈-アルキル)、シアノ(C₁-C₁₂-アルキル)、-alk-(OCH₂CH₂)_n-OR₁₁ (式中、alkは、C₁-C₆-アルキレン2価基であり、R₁₁は、C₁-C₆アルキルであり、そしてnは、1~10の整数である)であり、m及びpは、互いに独立して、2~698の整数であり、そして(m+p)は、5~700である)で示される2価セグメントからなる群から(D₁、D₂及びD₃のうち少なくとも1つは、式(3)によって表されることを条件として)選択される2価基である]で示されるポリシロキサン2価基であり、そして、

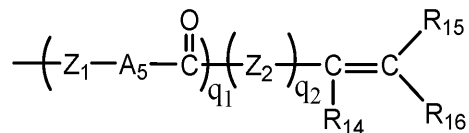
30

Qは、エチレン性不飽和基を含有する有機基である]で示されるポリシロキサン架橋剤を含む。

【0051】

好ましくは、Qは、式(4)：

【化10】

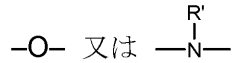


(4)

40

{式中、Z₁及びZ₂は、互いに独立して、直鎖又は分岐鎖C₁-C₁₂アルキレン2価基、1つ以上のヒドロキシル基を有する直鎖又は分岐鎖C₁-C₁₂アルキレン2価基、-(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂- [式中、dは、1~10の整数である]の基、非置換フェニレン2価基、C₁-C₄アルキル又はC₁-C₄アルコキシ置換フェニレン2価基、あるいはC₇-C₁₂アラルキレン(arakylene)2価基であり；A₅は、

【化 1 1】



〔式中、R'は、H又はC₁-C₈アルキルである〕であり；q₁及びq₂は、互いに独立して、0又は1の整数であり；R₁₄は、水素、C₁-C₄アルキル又はハロゲンであり；R₁₅及びR₁₆は、互いに独立して、水素、C₁-C₄アルキル、フェニル、カルボキシ又はハロゲンである〕で示されるエチレン性不飽和基である。

【0052】

式(1)で示されるポリシロキサン架橋剤は、例えば米国特許第4,136,250号、同第4,486,577号、同第4,605,712号、同第5,034,461号、同第5,416,132号及び同第5,760,100号(これらの内容全体は参照により本明細書に組み入れられる)に記載されている任意の既知の手順にしたがって調製される。

【0053】

本発明にしたがって、反応混合物中のポリシロキサン架橋剤の機能の1つは、エチレン性不飽和基を導入することである。先に列挙したポリシロキサン架橋剤以外の任意の架橋剤(すなわち、2つ以上のエチレン性不飽和基を有する)も、本発明で使用されうるといふことが理解される。

【0054】

ほとんどの親水性ビニルモノマーは、本発明で使用されう。適切な親水性ビニルモノマーは、親水性アミド型ビニルモノマー、ヒドロキシル置換低級アルキル(C₁~C₆) (メタ)アクリラート、ヒドロキシル置換低級アルキル(C₁~C₆)ビニルエーテル、N-ビニルピロール、N-ビニル-2-ピロリドン、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3~6つの炭素原子を有するオレフィン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」は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)(メタ)アクリラート、アリルアルコール、N-ビニルアルキルアミド、N-ビニル-N-アルキルアミド、ならびにこれらの混合物であるが、これは網羅的リストではない。

【0055】

好ましい親水性アミド型ビニルモノマーの例は、2-アクリルアミドグリコール酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸又はその塩、(3-アクリルアミドプロピル)-トリメチルアンモニウムクロリド、3-アクリロイルアミノ-1-プロパノール、N-(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-メタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド、N-(イソブトキシメチル)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アクリルアミド、N-メチル-3-メチレン-2-ピロリドン及びこれらの混合物を非限定的に含む。

【0056】

より好ましい親水性ビニルモノマーの中には、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)、N,N-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)、2-アクリルアミドグリコール酸一水和物、3-アクリロイルアミノ-1-プロパノール、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]-アクリルアミド、N-メチル-3-メチレン-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリラート(HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリラート(HEA)、ヒドロキシプロピルアクリラート、ヒドロキシプロピルメタクリラート(HPMA)、トリメチルアンモニウム2-ヒドロキシプロ

10

20

30

40

50

ピルメタクリラート塩酸塩、アミノプロピルメタクリラート塩酸塩、ジメチルアミノエチルメタクリラート (DMAEMA)、グリセロールメタクリラート (GMA)、N-ビニル-2-ピロリドン (NVP)、アリアルコール、ビニルピリジン、アクリル酸、200~1500の重量平均分子量を有するC₁-C₄アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート、メタクリル酸、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイソプロピルアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、アリアルコール、N-ビニルカプロラクタム及びこれらの混合物がある。

【0057】

任意のRAFT剤が、本発明で使用されうる。RAFT剤は、以下のクラスに分類される：ジチオベンゾエート系、トリチオカルボナート系、キサントート系及びジチオカルバマート系。好ましいRAFT剤の例は、4-シアノ-4(ドデシル-スルファニルチオカルボニル)スルファニルペンタン酸、S-シアノメチル-S-ドデシルトリチオカルボナート、S(2-シアノ-2-プロピル)-S-ドデシルトリチオカルボナート、3-ベンジルスルファニルチオカルボニルスルファニル-プロピオン酸、クミルジチオベンゾエート、2-シアノプロブ-2-イルジチオベンゾエート(すなわちシアノイソプロピルジチオベンゾエート)、4-チオベンゾイルスルファニル-4-シアノペンタン酸(TCA)、S,S'-ビス(, ' -ジメチル- " -酢酸) -トリチオカルボナート(BATC)、及びこれらの混合物を非限定的に含む。

10

【0058】

本発明によれば、フリーラジカル開始剤は、ペルオキシド開始剤又はアゾ開始剤である。当業者は、これら2つのクラスの開始剤をよく知っている。ペルオキシド開始剤は、任意の種類の有機過酸化物、例えばペルオキシエステル系(peroxyesters)、ペルオキシ(ジ)カルボナート系、ジアシルペルオキシド系、ジアルキルペルオキシド系、ペルオキシケタール系及びヒドロペルオキシド系などでありうる。ペルオキシド開始剤は、商業的供給源、例えばAkzo Nobel Polymer Chemicalsなどから入手可能である。好ましいアゾ開始剤(すなわち、>N=N<結合を含有する)の例は、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)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾ-ビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO-52)等を非限定的に含む。

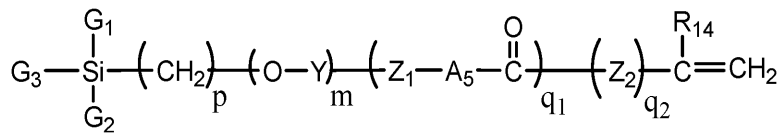
20

30

【0059】

本発明にしたがって、反応混合物は、シロキサン含有ビニルモノマー、好ましくは、式(5)：

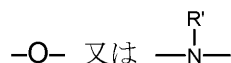
【化12】



{式中、R₁₄は、H又はCH₃であり；Z₁及びZ₂は、互いに独立して、直鎖又は分枝鎖C₁-C₁₂アルキレン2価基、1つ以上のヒドロキシル基を有する直鎖又は分枝鎖C₁-C₁₂アルキレン2価基、-(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂[式中、dは、1~10の整数である]で示される基、非置換フェニレン2価基、C₁-C₄アルキル又はC₁-C₄アルコキシ置換フェニレン2価基、あるいはC₇-C₁₂アラルキレン(arylalkylene)2価基であり；A₅は、

40

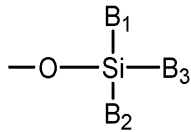
【化13】



50

[式中、R' は、H又はC₁ - C₈アルキルである] であり；q₁及びq₂は、互いに独立して0又は1の整数であり；Yは、C₁ - C₆アルキレン2価基、又は1つ以上のヒドロキシル基を含有するC₁ - C₆アルキレン2価基であり、mは、0～5の整数であり、pは、1～6の整数であり、そしてG₁、G₂及びG₃は、互いに独立して(G₁、G₂及びG₃のうち少なくとも2つは、式(6)で示される基であるという条件で)、C₁ - C₆アルキル、フェニル、ベンジル、又は式(6)：

【化14】



(6)

10

[式中、B₁、B₂及びB₃は、互いに独立して、C₁ - C₆アルキル、フェニル又はベンジルである] で示される基である } で示されるシロキサン含有ビニルモノマーをさらに含むことができる。

【0060】

式(5)で示されるシロキサン含有ビニルモノマーの例は、N - [トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル] (メタ)アクリルアミド、N - [トリス(ジメチルプロピルシロキシ)シリルプロピル] (メタ)アクリルアミド、N - [トリス(ジメチルフェニルシロキシ)シリルプロピル] (メタ)アクリルアミド、N - [トリス(ジメチルエチルシロキシ)シリルプロピル] (メタ)アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (ビス(トリメチルシリルオキシ) - メチルシリル)プロピルオキシ)プロピル) - 2 - メチルアクリルアミド；N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (ビス(トリメチルシリルオキシ) - メチルシリル)プロピルオキシ)プロピル)アクリルアミド；N, N - ビス[2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (ビス(トリメチルシリルオキシ) - メチルシリル)プロピルオキシ)プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド；N, N - ビス[2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (ビス(トリメチルシリルオキシ)メチルシリル)プロピルオキシ)プロピル]アクリルアミド；N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (トリス(トリメチルシリルオキシ)シリル)プロピルオキシ)プロピル) - 2 - メチルアクリルアミド；N - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (トリス(トリメチルシリルオキシ)シリル)プロピルオキシ)プロピル)アクリルアミド；N, N - ビス[2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (トリス(トリメチルシリルオキシ)シリル)プロピルオキシ)プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド；N, N - ビス[2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (トリス(トリメチルシリルオキシ)シリル)プロピルオキシ)プロピル]アクリルアミド；N - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (t - ブチルジメチルシリル)プロピルオキシ)プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド；N - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (t - ブチルジメチルシリル)プロピルオキシ)プロピル]アクリルアミド；N, N - ビス[2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (t - ブチルジメチルシリル)プロピルオキシ)プロピル] - 2 - メチルアクリルアミド；N, N - ビス[2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - (t - ブチルジメチルシリル)プロピルオキシ)プロピル]アクリルアミド；3 - メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン、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ラート(TRIS)、(3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)プロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン)、(3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)プロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、3 - メタクリルオキシ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - プロピルオキシ)プロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、N - 2 - メタクリルオキシエチル - O - (メチル - ビス - トリメチルシロキシ - 3 - プロピル)シリルカルバマート、3 - (トリメチルシリル)プロピルビニルカルボナート、3 - (ビニルオキシカルボニルチオ)プロピル - トリス(トリメチル - シロキシ)シラン、3 - [トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルビニルカルバマート、3 - [トリス(トリメチルシロキシ)

20

30

40

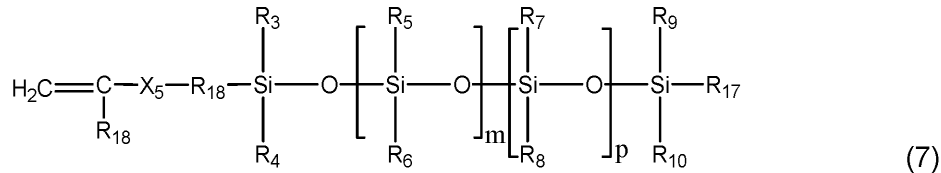
50

シリル]プロピルアシルカルボナート、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルビニルカルボナート、t-ブチルジメチル-シロキシエチルビニルカルボナート；トリメチルシリルエチルビニルカルボナート、及びトリメチルシリルメチルビニルカルボナート)を非限定的に含む。式(1)で示される最も好ましいシロキサン含有(メタ)アクリルアミドモノマーは、N-[トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル]アクリルアミド、TRIS、N-[2-ヒドロキシ-3-(3-(t-ブチルジメチルシリル)プロピルオキシ)プロピル]アクリルアミドである。

【0061】

本発明にしたがって、反応混合物は、式(7)：

【化15】



{式中、 X_5 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{19}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 又は $-\text{OCONR}_{19}-$ [ここで、各 R_{19} は、独立して、H又は C_1-C_7 アルキルである]を意味し； R_{18} は、2価 C_1-C_{25} アルキル又は C_6-C_{30} アリール基を意味し、これらは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{14}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 又は $-\text{OCONR}_{19}-$ によって中断されていてもよく、そしてヒドロキシ基、一級、二級もしくは三級アミン基、カルボキシ基又はカルボン酸を含んでもよい； R_{17} は、1価の C_1-C_{25} アルキル又は C_6-C_{30} アリール基であり、これらは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{19}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、又は $-\text{OCONR}_{19}-$ によって中断されていてもよく、そしてヒドロキシ基、一級、二級もしくは三級アミン基、カルボキシ基又はカルボン酸を含んでもよい； R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_4 アルキル-又は C_1-C_4 -アルコキシ置換フェニル、フルオロ(C_1-C_1 -アルキル)、シアノ(C_1-C_{12} -アルキル)、 $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OR}_{11}$ [ここで alk は、 C_1-C_6 -アルキレン2価基であり、 R_{11} は、 C_1-C_6 アルキルであり、そして n は、1~10の整数である]であり、 m 及び p は、互いに独立して、2~698の整数であり、そして $(m+p)$ は、5~700の整数である}で示されるモノエチレン性官能化ポリシロキサンビニルモノマー又はマクロマーをさらに含むことができる。このようなモノマー又はマクロマーの好ましい例は、様々な分子量のモノメタクリレート化又はモノアクリレート化ポリジメチルシロキサン(例えば、モノ-3-メタクリルオキシプロピル末端、モノ-ブチル末端ポリジメチルシロキサン、又はモノ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)プロピル末端、モノ-ブチル末端ポリジメチルシロキサン)である。代替的に、モノエチレン性官能化ポリシロキサンは、当業者にとって公知のカップリング反応において単官能化ポリシロキサンの末端官能基と共反応性である官能基を有するビニルモノマーによる単官能化ポリシロキサン(すなわち、1つの単一末端官能基、例えば $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、エポキシ基などを有する)のエチレン性官能化によって得ることができる。適切な単官能化ポリシロキサンは、例えば、Aldrich、ABC R GmbH & Co.、Fluorochem、又はGelest, Inc, Morrisville, PAから市販されている。

【0062】

本発明にしたがって、反応混合物は、架橋剤(すなわち、2つ以上のエチレン性不飽和基を含む化合物)、疎水性ビニルモノマー、2つ以上のエチレン性不飽和基を有する親水性プレポリマー、重合性UV吸収剤(すなわち、UV吸収部分及びエチレン性不飽和基を含む化合物)からなる群から選択される1つ以上のメンバーをさらに含むことができる。

【0063】

10

20

30

40

50

好ましい架橋剤の例は、テトラ（エチレングリコール）ジ - （メタ）アクリラート、トリ（エチレングリコール）ジ - （メタ）アクリラート、エチレングリコールジ - （メタ）アクリラート、ジ（エチレングリコール）ジ - （メタ）アクリラート、トリメチルプロパントリメタクリラート（trimethylpropane trimethacrylate）、ペンタエリトリールテトラメタクリラート、ビスフェノールAジメタクリラート、ビニルメタクリラート、エチレンジアミンジメチアクリルアミド、グリセロールジメタクリラート、トリアリルイソシアヌラート、トリアリルイソシアヌラート、トリアリルシアヌレート、アリルメタクリラート、二量体（例えば、1, 3 - ビス（メタクリルアミドプロピル） - 1, 1, 3, 3 - テトラキス（トリメチルシロキシ） - ジシロキサン、1, 3 - ビス（N - メタクリルアミドプロピル） - 1, 1, 3, 3 - テトラキス - （トリメチルシロキシ）ジシロキサン、1, 3 - ビス（メタクリルアミドブチル） - 1, 1, 3, 3 - テトラキス（トリメチルシロキシ） - ジシロキサン、1, 3 - ビス（アクリルアミドプロピル） - 1, 1, 3, 3 - テトラキス（トリメチルシロキシ）ジシロキサン、米国特許第4, 711, 943号（この内容全体は参照により本明細書に組み入れられる）に開示されている1, 3 - ビス（メタクリルオキシエチルウレイドプロピル） - 1, 1, 3, 3 - テトラキス（トリメチルシロキシ）ジシロキサン）及びこれらの組み合わせを非限定的に含む。好ましい架橋剤は、テトラ（エチレングリコール）ジアクリラート、トリ（エチレングリコール）ジアクリラート、エチレングリコールジアクリラート（ethyleneglycol diacrylate）、ジ（エチレングリコール）ジアクリラート、トリアリルイソシアヌラート又はトリアリルシアヌラートである。

【0064】

好ましい疎水性ビニルモノマーの例は、メチルアクリラート、エチルアクリラート、プロピルアクリラート、イソプロピルアクリラート、シクロヘキシルアクリラート、2 - エチルヘキシルアクリラート、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、プロピルメタクリラート、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルブチラート、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、ペルフルオロヘキシルエチル - チオ - カルボニル - アミノエチル - メタクリラート、イソボルニルメタクリラート、トリフルオロエチルメタクリラート、ヘキサフルオロ - イソプロピルメタクリラート、ヘキサフルオロブチルメタクリラートを含む。

【0065】

多数のアクリロイル又はメタクリロイル基を有する好ましい親水性プレポリマーの例は、ポリ（エチレングリコール）ジ - （メタ）アクリラート、ポリ（エチレングリコール）ジ - （メタ）アクリルアミド、米国特許第5, 583, 163号及び同第6, 303, 687号に記載されている水溶性架橋性ポリ（ビニルアルコール）プレポリマー；米国特許出願公開第2004/0082680号に記載されている水溶性ビニル基末端ポリウレタンプレポリマー；ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン又はポリビニルアミンの誘導体（これらは米国特許第5, 849, 841号に開示されている）；米国特許第6, 479, 587号及び米国特許出願公開第2005/0113549号に記載されている水溶性架橋性ポリ尿素プレポリマー；架橋性ポリアクリルアミド；ビニルラクタム、MMA及びコモノマーの架橋性統計コポリマー（これらは、欧州特許第655, 470号及び米国特許第5, 712, 356号に開示されている）；ビニルラクタム、酢酸ビニル及びビニルアルコールの架橋性コポリマー（これらは、欧州特許第712, 867号及び米国特許第5, 665, 840号に開示されている）；欧州特許第932, 635号及び米国特許第6, 492, 478号に開示されている架橋性側鎖を有するポリエーテル - ポリエステルコポリマー；欧州特許第958, 315号及び米国特許第6, 165, 408号に開示されている分枝鎖ポリアルキレングリコール - ウレタンプレポリマー；欧州特許第961, 941号及び米国特許第6, 221, 303号に開示されているポリアルキレングリコール - テトラ（メタ）アクリラートプレポリマー；ならびに、国際公開第2000/31150号及び米国特許第6, 472, 489号に開示されている架橋性ポリアリルアミ

ングルコノラクトンプレポリマーを含むが、これらに限定されない。

【0066】

好ましい重合性UV吸収剤の例は、2-(2-ヒドロキシ-5-ビニルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-アクリロイルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メタクリルアミドメチル-5-tertオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルアミドフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルアミドフェニル)-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピル-3'-t-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-アクリルオキシアルコキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシアルコキシベンゾフェノン、アリル-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフェノンを非限定的に含む。

10

【0067】

本発明のプレポリマーを製造するための反応混合物のRAFT重合は、当業者にとって公知であるような任意の方法で実施されうる。RAFT重合の温度は、好ましくは45~150、より好ましくは55~125である。

【0068】

好ましい実施態様において、ポリシロキサン架橋剤に対するRAFT剤のモル比は、約0.2未満、より好ましくは約0.005~約0.1である。

20

【0069】

好ましい実施態様において、RAFT重合のための反応混合物は、(1)約5重量%~約60重量%、好ましくは約10重量%~約50重量%、さらにより好ましくは約15重量%~約55重量%、さらにより好ましくは約20重量%~約45重量%の1つ以上の親水性ビニルモノマー；(2)約5重量%~約75重量%、好ましくは約10重量%~約70重量%、より好ましくは約15重量%~約65重量%のポリシロキサン架橋剤；ならびに(3)0~約50重量%、より好ましくは約5重量%~約45重量%、さらにより好ましくは約10重量%~約40重量%の(先に記載したとおりの)式(5)で示されるシロキサン含有ビニルモノマー、又は(先に記載したとおりの)式(7)で示されるモノエチレン性官能化ポリシロキサンビニルモノマーもしくはマクロマーを含む。前述の範囲の組合せは、列挙された構成成分及び任意の追加的な重合性構成成分(すなわち、1つ以上のエチレン性不飽和基を含むもの)が合計100重量%となるという条件で提示されている。

30

【0070】

反応混合物は、好ましくは、全ての望ましい構成成分を溶解する溶媒を含む。適切な溶媒の例は、水、テトラヒドロフラン、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールn-ブチルエーテル、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン等)、ジエチレングリコールn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテルジプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸i-プロピル、塩化メチレン、2-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、メントール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール及びエキソノルボ

40

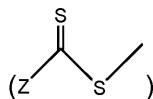
50

ルネオール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、3 - メチル - 2 - ブタノール、2 - ヘプタノール、2 - オクタノール、2 - ノナノール、2 - デカノール、3 - オクタノール、ノルボルネオール、tert - ブタノール、tert - アミル、アルコール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、1 - メチルシクロヘキサノール、2 - メチル - 2 - ヘキサノール、3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、1 - クロロ - 2 - メチル - 2 - プロパノール、2 - メチル - 2 - ヘプタノール、2 - メチル - 2 - オクタノール、2 - 2 - メチル - 2 - ノナノール、2 - メチル - 2 - デカノール、3 - メチル - 3 - ヘキサノール、3 - メチル - 3 - ヘプタノール、4 - メチル - 4 - ヘプタノール、3 - メチル - 3 - オクタノール、4 - メチル - 4 - オクタノール、3 - メチル - 3 - ノナノール、4 - メチル - 4 - ノナノール、3 - メチル - 3 - オクタノール、3 - エチル - 3 - ヘキサノール、3 - メチル - 3 - ヘプタノール、4 - エチル - 4 - ヘプタノール、4 - プロピル - 4 - ヘプタノール、4 - イソプロピル - 4 - ヘプタノール、2, 4 - ジメチル - 2 - ペンタノール、1 - メチルシクロペンタノール、1 - エチルシクロペンタノール、1 - エチルシクロペンタノール、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 - ブテン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 1 - シクロペンタノール、2 - フェニル - 2 - プロパノール、2 - メトキシ - 2 - メチル - 2 - プロパノール、2, 3, 4 - トリメチル - 3 - ペンタノール、3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、2 - フェニル - 2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - フェニル - 2 - プロパノール及び3 - エチル - 3 - ペンタノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - メチル - 2 - プロパノール、t - アミルアルコール、イソプロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルプロピオンアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルプロピオンアミド、N - メチルピロリジノンならびにこれらの混合物を非限定的に含む。

【0071】

本発明の結果として生じるプレポリマーは、活性RAFT基

【化16】



を含む。本発明のプレポリマー中のこれらの活性RAFT基は、シリコーンヒドロゲル材料を製造するためのプレポリマーの架橋の間にさらなる重合を受けることができるか、あるいは当業者にとって公知の方法、例えばアミノ分解、還元又は熱除去にしたがって除去される。例えば、プレポリマーからのジチオベンゾエート末端基の除去は、求核剤、例えばエチレンジアミンを使用すること（例えば、所与の温度、例えば40 で、所与の期間、溶媒中のエチレンジアミンと共にプレポリマー類を加熱すること）、それによってジチオベンゾエート末端基をチオール基（-SH）に変換することによって達成することができる。活性RAFT基が、結果として生じるプレポリマーから除去されることが好ましい。

【0072】

好ましくは、本発明の結果として生じるプレポリマーは、当業者にとって公知の方法で、例えば、アセトンなどの有機溶媒を用いた沈殿、濾過及び洗浄、適切な溶媒中での抽出、透析又は限外濾過によって実質的に精製され、限外濾過が特に好ましい。プレポリマーは、好ましくは、極めて純粋な形態、例えば、塩などの反応生成物及び例えば非ポリマー成分などの出発物質を含まないかあるいは少なくとも実質的に含まない濃縮溶液の形態に精製される。本発明にしたがうプロセスで使用されるプレポリマーのための好ましい精製プロセスである限外濾過は、当業者にとって公知の方法で実施される。限外濾過は、例えば2 ~ 10回繰り返し実施されることが可能である。代替的に、限外濾過は、選択された純度が達成されるまで連続して実施される。選択される純度は、原則として、望まれる純度と同程度高くすることができる。コンタクトレンズを製造する際にこのようなプレ

ポリマーを使用することによって、得られたレンズは、例えば非重合のマトリックス形成材料の費用のかかる複雑な抽出などのその後の精製を必要としない。

【0073】

別の態様において、本発明は、ソフトコンタクトレンズを提供する。本発明のソフトコンタクトレンズは、型内でレンズ形成材料を硬化することによって得られるシリコーンヒドロゲル材料を含み、ここで該レンズ形成材料は、2つの末端ビニル基を有するポリシロキサン架橋剤、親水性ビニルモノマー、RAFT剤及びラジカル開始剤を含む反応混合物のRAFT重合生成物である、化学線架橋性プレポリマーを含み、ここで該プレポリマーは、(1)2つの該末端ビニル基の双方がRAFT重合を受ける該ポリシロキサン架橋剤から誘導される、ポリシロキサン架橋単位；(2)親水性ビニルモノマーから誘導される親水性単位；(3)1つの末端ビニル基を有するダングリングポリシロキサン鎖であって、2つの該末端ビニル基のうち的一方がRAFT重合を受けるが、もう一方は未反応のままである、該ポリシロキサン架橋剤から誘導されるダングリングポリシロキサン鎖を含む。

10

【0074】

本発明にしたがって、レンズ形成材料は流体組成物であり、それは溶液であるか、又は約20～約85の温度で溶融体でありうる。好ましくは、レンズ形成材料は、水もしくは有機溶媒又は水と1つ以上の有機溶媒との混合物中の少なくとも1つの本発明のプレポリマー及び他の望ましい構成成分の溶液である。

【0075】

少なくとも1つのプレポリマーの溶液は、当業者にとって公知の任意の適切な溶媒にプレポリマー及び他の構成成分を溶解することによって調製されうる。適切な溶媒の例は、先に記載されている。

20

【0076】

先に記載した本発明のプレポリマーの好ましい実施態様を含む様々な実施態様の全てが、本発明の本態様において使用されうる

【0077】

レンズ形成材料は、1つ以上のビニルモノマー及び/又は1つ以上の架橋剤(すなわち、2つ以上のエチレン性不飽和基を有し、かつ700ダルトン未満の分子量を有する化合物)を場合により含むことができるが、好ましくは含まない。しかしながら、これらの構成成分の量は、最終的な眼用装置が、許容できないレベルの非重合モノマー及び/又は架橋剤を含有しないほど低くしなければならない。許容できないレベルの非重合モノマー及び/又は架橋剤の存在は、費用がかかり非効率的な追加工程を必要とする、それらを除去するための抽出を必要とするであろう。しかし、好ましくは、レンズ形成材料は、ビニルモノマー及び架橋剤(すなわち、好ましくは約2重量%以下、より好ましくは約1重量%以下、さらにより好ましくは約0.5重量%以下の、ビニルモノマー及び架橋剤の組合せ)を実質的に含まない。

30

【0078】

レンズ形成材料はまた、当業者にとって公知であるような、様々な構成成分、例えば重合開始剤(例えば光重合開始剤又は熱開始剤)、可視性色付け剤(例えば染料、顔料又はこれらの混合物)、UV遮断(吸収)剤、光増感剤、阻害剤、抗菌剤(例えば、好ましくは銀ナノ粒子)、生物活性剤、浸出性潤滑剤、充填材及びこれらの混合物などを含むことができるということが知られているというべきである。

40

【0079】

例えば重合技術分野においてそのような用途として周知の材料から選択される開始剤は、重合反応の割合を促進及び/又は増加させるために、レンズ形成材料中に含まれてよい。開始剤は、重合反応を開始することができる化学剤である。開始剤は、光重合開始剤又は熱開始剤でありうる。

【0080】

光重合開始剤は、光の使用によって、ラジカル重合及び/又は架橋を開始することがで

50

きる。適切な光重合開始剤は、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、ならびにDarocur及びIrgacurタイプ、好ましくはDarocur 1173（登録商標）及びDarocur 2959（登録商標）である。ベンゾイルホスフィン開始剤の例は、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（2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide）；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を含む。例えば、マクロマーに組み込まれるか又は特別なモノマーとして使用される反応性光重合開始剤もまた適切である。反応性光重合開始剤の例は、欧州特許第632 329号（この内容全体は参照により本明細書に組み入れられる）に開示されているものである。次に、重合は、化学線、例えば光、特に適切な波長のUV光によって引き起こされる。スペクトル必要条件は適宜に、適切な場合、適切な光増感剤の添加によって制御される。

10

【0081】

好ましい顔料の例は、例えばD & CブルーNo. 6、D & CグリーンNo. 6、D & CバイオレットNo. 2、カルバゾールバイオレット、特定の銅錯体、特定の酸化クロム、様々な酸化鉄、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、二酸化チタンなど、医療装置に許可され、かつFDAによって承認されている任意の着色剤を含む。本発明で使用される着色剤のリストについてはMarmiom DM Handbook of U.S. Colorantsを参照されたい。顔料のより好ましい実施態様（C. I. は、カラーインデックス番号である）は、青色については、フタロシアニンブルー（ピグメントブルー15：3、C. I. 74160）、コバルトブルー（ピグメントブルー36、C. I. 77343）、トナーシアンBG（Clariant）、パーマジェットブルーB2G（Clariant）；緑色については、フタロシアニングリーン（ピグメントグリーン7、C. I. 74260）及び三酸化ニクロム；黄色、赤色、褐色及び黒色については、様々な酸化鉄；PR122、PY154、青紫色については、カルバゾールバイオレット；黒色については、MonolithブラックC-K（CIBA Specialty Chemicals）を非限定的に含む。

20

【0082】

ポリマーマトリックス中に組み入れられる生物活性剤は、眼内の疾患を予防することができるか又は眼疾患の症状を軽減させることができる任意の化合物である。生物活性剤は、薬物、アミノ酸（例えばタウリン、グリシン等）、ポリペチド、タンパク質、核酸又はこれらの任意の組合せでありうる。本明細書において有用な薬物の例は、レバミピド、ケトチフェン、オラプチジン（olaptidine）、クロモグリコラート（cromoglycolate）、サイクロスポリン、ネドクロミル、レボカバステチン、ロドキサミド、ケトチフェン又はこれらの薬学的に許容しうる塩もしくはエステルを含むが、これらに限定されない。生物活性剤の他の例は、2-ピロリドン-5-カルボン酸（PCA）、ヒドロキシル酸（例えばグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、マンデル酸及びクエン酸、ならびにこれらの塩等）、リノール酸及びリノール酸、ならびにビタミン（例えばB5、A、B6等）を含む。

30

【0083】

浸出性潤滑剤の例は、ムチン様材料（例えばポリグリコール酸）及び非架橋性親水性ポリマー（すなわち、エチレン性不飽和基を有しない）を非限定的に含む。

40

【0084】

いかなるエチレン性不飽和基をも有しない任意の親水性ポリマー又はコポリマーは、浸出性潤滑剤として使用される。非架橋性親水性ポリマーの好ましい例は、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアミド、ポリイミド、ポリラクトン、ビニルラクタムのホモポリマー、1つ以上の親水性ビニルモノマーの存在下又は非存在下での少なくとも1つのビニルラクタムのコポリマー、アクリルアミドもしくはメタクリルアミドのホモポリマー、1つ以上の親水性ビニルモノマーとアクリルアミドもしくはメタクリルアミドのコポリマー、ポリエチレンオキシド（すなわちポリエチレングリコール（PEG））、ポリオキ

50

シエチレン誘導体、ポリ-N-N-ジメチルアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリ2エチルオキサゾリン、ヘパリン多糖類、多糖類ならびにこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。

【0085】

非架橋性親水性ポリマーの数平均分子量 M_n は、好ましくは5,000~500,000、より好ましくは10,000~300,000、さらにより好ましくは20,000~100,000である。

【0086】

コンタクトレンズを製造するためのレンズ型は、当業者にとって周知であり、そして例えば、注型成形又は回転成形において利用される。例えば、(注型成形用)型は一般的に、少なくとも2つの型セクション(もしくは部分)又は型半片、すなわち第1及び第2型半片を含む。第1型半片は、第1成型(又は光学)面を画定し、そして第2型半片は、第2成型(又は光学)面を画定する。第1及び第2型半片は、レンズ形成キャビティが、第1成型面と第2成型面との間に形成されるように、互いを受けて構成されている。型半片の成形面は、型のキャビティ形成面であり、かつレンズ形成材料と直接接触する。

10

【0087】

コンタクトレンズを注型成形するための型セクションを製造する方法は一般的に、当業者にとって周知である。本発明の方法は、型を形成するいかなる特定の方法にも限定されない。実際、型を形成するいかなる方法も、本発明において使用されうる。第1及び第2型半片は、様々な技術、例えば射出成形又は旋盤加工(lathing)などによって形成されうる。型半片を形成するための適切な方法の例は、Schadに付与された米国特許第4,444,711号;Boehm et al.に付与された同第4,460,534号;Morrillに付与された同第5,843,346号;及びBoneberger et al.に付与された同第5,894,002号(これらも参照により本明細書に組み入れられる)に開示されている。

20

【0088】

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は、眼用レンズを調製するための型を製造するために使用されうる。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、ポリスチレン、PMMMA、環状オレフィンコポリマー(例えば、Frankfurt, Germany及びSummit, New JerseyのTicona GmbHからのTopas(登録商標)COCグレード8007-S10(エチレンとノルボルネンの清澄な非晶質コポリマー)、Zeon Chemicals LP, Louisville, KYからのZeonex(登録商標)及びZeonor(登録商標)など)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、DuPont(Delrin)からのポリオキシメチレン、G.E. PlasticsからのUltem(登録商標)(ポリエーテルイミド)、PrimoSpire(登録商標)又は同様のものなどが、使用されうる。UV光透過を可能にする他の材料、例えば石英、ガラス、サファイヤ、CaF₂などが使用されうる。

30

【0089】

好ましい実施態様において、レンズ形成材料中の重合性構成成分が、本質的にプレポリマーからなる場合に、再使用可能な型が使用されうる。照射の空間的限定に適する再使用可能な型の例は、米国特許第6,800,225号、同第6,627,124号、同第7,384,590号及び同第7,387,759号(これらの内容全体は参照により組み入れられる)に開示されているものを非限定的に含む。この態様において、レンズ形成材料は、2つの型半片からなる型に注がれ、この2つの型半片は、互いに接触しておらず、それらの間に配置された環状構造の薄い間隙を有する。間隙は、型キャビティに連結されており、それにより過剰のレンズ形成材料が、間隙内に流れ込むことができる。一回のみ使用可能なポリプロピレン型の代わりに、再使用可能な石英、ガラス、サファイヤ又はCaF₂型を使用することが可能である。これは、レンズの生成に続いて、これらの型を、水又は適切な溶媒を使用して、未反応材料及び他の残留物を除去するために迅速かつ効果的に洗浄することができ、その後空気で乾燥することができるからである。再使用可能な型はまた、環状オレフィンコポリマー(例えば、Frankfurt, Germany及びSummit, New JerseyのTicona GmbHからのTopas(登録商標)COCグレード8007-S10(エチレン

40

50

とノルボルネンの清澄な非晶質コポリマー)、Zeon Chemicals LP, Louisville, KYからのZeonex(登録商標)及びZeonor(登録商標)など)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、DuPont(Delrin)からのポリオキシメチレン、G.E. PlasticsからのUltem(登録商標)(ポリエーテルイミド)、PrimoSpire(登録商標)から製造されうる。型半片の再使用可能であるため、極めて高い精度及び再現性の型を得るために、比較的高い経費が、これらの生産時に費やされうる。型半片は、生成されるべきレンズの領域、すなわちキャビティ又は実際の型面において互いに接触していないので、接触の結果としての損傷が排除される。これは、型の高い耐用年数を確実にし、それは特に、生成されるべきコンタクトレンズの高い再現性及びレンズ設計に対する高い正確性も保証する。

【0090】

本発明によれば、レンズ形成材料は、任意の公知の方法にしたがって型によって形成されるキャビティ内に導入(分配)されうる。

【0091】

レンズ形成材料は、型内に分配された後、コンタクトレンズを生成するために重合される。架橋は、例えば、化学線照射、例えばUV照射、電離放射(例えば又はX線照射)などによって、型内で開始されてよい。本発明のプレポリマーが、レンズ形成材料中の重合性成分である場合、レンズ形成材料を含む型は、プレポリマーを架橋するために化学線の空間的限定に曝露されうる。

【0092】

本発明による架橋は、非常に短い時間で、例えば5分以下(5分)、有利には3分以下(3分)、好ましくは2分以下(2分)、より好ましくは1分以下(1分)、最も好ましくは5~50秒間、実施されてよい。

【0093】

成型された物品を型から取り外すことができるように型を開放することは、それ自体公知の方法で行われてよい。

【0094】

成型されたコンタクトレンズは、さらなるプロセス、例えば有機溶媒(例えばレンズ形成材料を調製するための先に記載したもの)によるレンズ抽出、水和(水又は湿潤剤の水溶液で)、表面処理、湿潤剤(例えば先に記載した親水性ポリマー)及び/又は粘性促進剤(例えばメチルセルロース(MC)、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)又はそれらの混合物)を含有することができるパッケージ溶液と共にレンズパッケージに包装すること;殺菌(例えばオートクレーブ);等などにさらに付すことができる。

【0095】

本発明のコンタクトレンズは、好ましくは少なくとも約40 barrer、より好ましくは少なくとも約60 barrer、さらにより好ましくは少なくとも約80 barrerの酸素透過性を有する。本発明にしたがって、酸素透過性は、実施例に記載されている手順にしたがう見かけの(約100 μm の厚さを有するサンプルを試験するとき直接測定される)酸素透過性である。

【0096】

本発明のコンタクトレンズは、約2.0 MPa以下、好ましくは約1.5 MPa以下、より好ましくは約1.2以下、さらにより好ましくは約0.4 MPa~約1.0 MPaの弾性率を有する。

【0097】

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

【0098】

本発明のコンタクトレンズは、完全に水和された場合、好ましくは約15重量%~約5

10

20

30

40

50

5重量%、より好ましくは約20重量%～約38重量%の含水量をさらに有する。シリコンヒドロゲルコンタクトレンズの含水量は、米国特許第5,849,811号に開示されているようなバルク技術にしたがって測定することができる。

【0099】

さらなる態様において、本発明は、ソフトコンタクトレンズを生成するための方法を提供する。本方法は、ソフトコンタクトレンズを製造するための型を提供する工程であって、該型は、コンタクトレンズの前面を定める第1成型面を有する第1型半片、及びコンタクトレンズの後面を定める第2成型面を有する第2型半片を有し、前記第1及び第2型半片は、キャビティが前記第1成型面と前記第2成型面との間に形成されるように互いを受けて構成されている、工程と；レンズ形成材料をキャビティ内へ導入する工程であって、該レンズ形成材料は、2つの末端ビニル基を有するポリシロキサン架橋剤、親水性ビニルモノマー、RAFT剤及びラジカル開始剤を含む反応混合物のRAFT重合生成物である、化学線架橋性プレポリマーを含み、ここで該プレポリマーは、(1)2つの該末端ビニル基の双方がRAFT重合を受ける該ポリシロキサン架橋剤から誘導される、ポリシロキサン架橋単位；(2)親水性ビニルモノマーから誘導される親水性単位；(3)1つの末端ビニル基を有するダングリングポリシロキサン鎖であって、2つの該末端ビニル基のうち的一方がRAFT重合を受けるが、もう一方は未反応のままである、該ポリシロキサン架橋剤から誘導されるダングリングポリシロキサン鎖を含む、工程と；コンタクトレンズを形成するためにキャビティ内のレンズ形成材料を化学線により照射する工程とを含む。

10

【0100】

型、反応混合物及び照射の空間的限定の様々な実施態様の全て、ならびに先に記載した本発明のコンタクトレンズは、本発明の本態様において使用されうる。

20

【0101】

本発明はまた、本発明の化学線架橋性プレポリマーを調製するための方法を提供する。該方法は、2つの末端ビニル基を有するポリシロキサン架橋剤、親水性ビニルモノマー、RAFT剤及びラジカル開始剤を含む反応混合物(ポリシロキサン架橋剤に対するRAFT剤のモル比は、約0.2未満である)を得ること；ならびに(a)2つの該末端ビニル基の双方がRAFT重合を受ける該ポリシロキサン架橋剤から誘導される、ポリシロキサン架橋単位、(b)親水性ビニルモノマーから誘導される親水性単位、及び(c)1つの末端ビニル基を有するダングリングポリシロキサン鎖であって、2つの該末端ビニル基のうち的一方がRAFT重合を受けるが、もう一方は未反応のままである該ポリシロキサン鎖から誘導されるダングリングポリシロキサン鎖を含む、化学線架橋性プレポリマーを得るために、該混合物のRAFT重合を開始することを含む。

30

【0102】

先に記載した反応混合物の様々な実施態様の全ては、本発明の本態様において使用されうる。

【0103】

先の開示により、当業者は本発明を実施することができるであろう。読者が特定の実施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、以下の非限定的実施例の参照を提案する。しかしながら、以下の実施例は、本発明の範囲を限定するように読まれるべきではない。

40

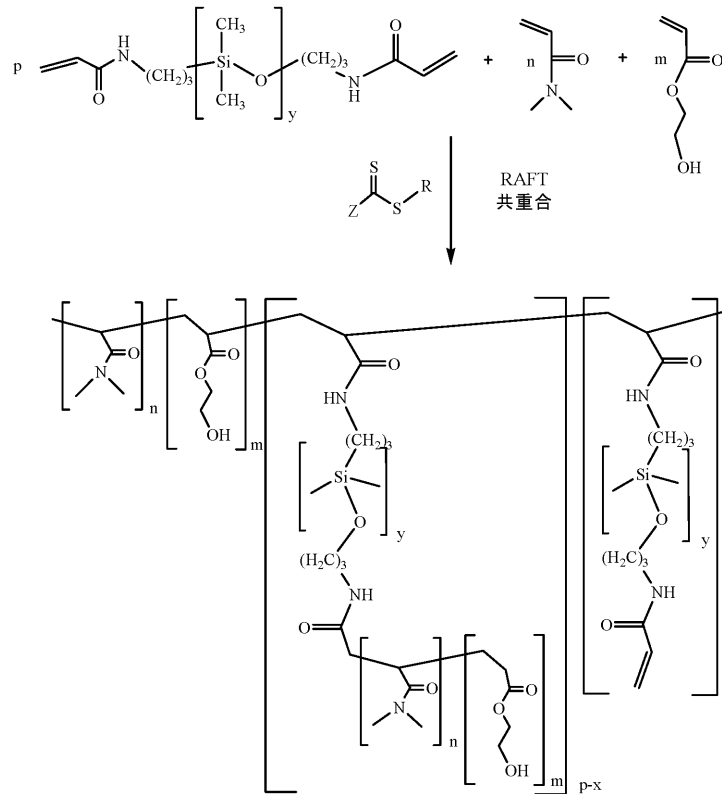
【0104】

実施例1

プレポリマーの調製のための全般的スキーム

以下のスキームは、本発明のプレポリマーをどのように調製するかを例示する。

【化 17】



10

20

【0105】

実施例 2

コポリマー合成：

ポリジメチルシロキサン - ジアクリルアミド (Shin-Etsuからの P D M S - D A m M W 1 1 . 5 K) (3 7 . 5 g 、 3 . 3 m m o l) 及び n - プロパノール (2 5 2 g 、 AppliChe m) を、マグネチックスターラー及び窒素入口を備えた 5 0 0 m L 容量の丸底フラスコに加えた。2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル (Flukaからの A I B N 、 再結晶) (0 . 0 2 6 g 、 0 . 1 6 m m o l) 及び 4 - チオベンゾイルスルファニル - 4 - シアノペンタン酸 (SyMO-Chemからの T C A) (0 . 0 6 5 g 、 0 . 2 3 m m o l) ならびに N , N - ジメチルアクリルアミド (Bimaxからの D M A) (1 2 . 5 g 、 1 2 6 m m o l) 及びヒドロキシエチルアクリレート (Aldrichからの H E A) (1 2 . 5 g 、 1 0 8 m m o l) を、窒素流下、反応フラスコに加えた。この混合物を、エタノール槽で冷却し、次に 5×10^{-2} mbar で 4 分間の脱気を 4 回行い、そして周囲温度まで温まるにまかせた。反応混合物を 6 8 °C で 1 8 時間加熱し、その時間の間、監視サンプルを反応フラスコから取り出した。次に反応溶媒を水に対して交換し、得られたコポリマーを膜分離 (diafiltration) によって精製し (メンブランカットオフ 1 0 K 、 Millipore) 、そして凍結乾燥させた (収率 7 3 %) 。

30

【0106】

モノマー変換は、ガスクロマトグラフィー (G C) によって決定した。分子量は、T H F 及びポリスチレン (P S S) 標準でゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) によって決定した。コポリマー組成は、核磁気分光法 (^1H N M R) によって決定した。分析結果は、表 1 に要約されている。

40

【0107】

レンズ製作：

コポリマー O S 1 0 を、n - プロパノールに 6 0 % 固形分で、光重合開始剤 Irgacure 2 9 5 9 (コポリマーに対して 2 . 5 %) と共に配合した。配合物は、フォトレオロジーによって特徴付け (表 1) 、そしてレンズを、1 8 秒間の U V 照射時間及び $4 \text{ mW} / \text{cm}^2$ U V 強度を適用して両面型内で製作した。

50

【0108】

実施例3

コポリマー合成：

P D M S - D A m MW 4 . 5 K (1 8 . 7 5 g、4 mmol、Shin-Etsu)、P D M S - D A m MW 3 3 K (1 8 . 7 5 g、0 . 5 5 mmol、Gelest) 及び n - プロパノール (2 5 2 . 5 g、AppliChem) を、マグネチックスターラー及び窒素入口を備えた 5 0 0 mL 容量の丸底フラスコに加えた。A I B N (0 . 0 2 6 g、0 . 1 6 mmol、Fluka、再結晶) 及び T C A (0 . 0 6 5 g、0 . 2 3 mmol、SyMO-Chem) ならびに D M A (1 2 . 5 g、1 2 6 mmol、Bimax) 及び H E A (1 2 . 5 g、1 0 8 mmol、Aldrich) を、窒素流中の反応混合物に加えた。その混合物を氷浴で冷却し、次に 8 mbar で 5 分間の脱気を 1 0 回行い、そして周囲温度まで温まるにまかせた。反応混合物を 6 8 °C で 1 8 時間加熱し、その時間の間、監視サンプルを反応フラスコから取り出した。反応溶媒を次に、水に対して交換し、得られたコポリマーを膜分離法 (diafiltration) によって精製し (メンブランカットオフ 1 0 K、Millipore)、そして凍結乾燥させた (収率 7 5 %)。

10

【0109】

モノマー変換は、ガスクロマトグラフィー (G C) によって決定した。分子量は、T H F 及びポリスチレン (P S S) 標準でゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) によって測定した。コポリマー組成は、核磁気分光法 (¹ H N M R) によって決定した。分析結果は、表 1 に要約されている。

20

【0110】

レンズ製作：

コポリマー D O E 7 を、n - プロパノールに 6 5 % 固形分で、光重合開始剤 Irgacure 29 59 (コポリマーに対して 2 . 5 %) と共に配合した。配合物は、フォトレオロジーによって特徴付け (表 1)、そしてレンズは、2 0 秒間の U V 照射時間及び 4 mW / cm² U V 強度を適用して両面型内で製作した。

【0111】

【表 1】

表 1

コポリマー	ラベル:	実施例 2	実施例 3
合成	反応温度 [°C]	68	68
	DMA/HEA/PDMS [wt%]	20/20/60	20/20/60
	PDMS-DAm MW	11.500	4.500/33.000
	期間 [時]	18	18
GC	DMA 変換 [%]	61	56
	HEA 変換 [%]	65	63
GPC(THF)	Mw (UV)	51,000	28,500
	Mn (UV)	17,800	7,800
	PDI (UV)	2.87	3.65
¹ H NMR	コポリマー-PDMS (C=C) [meq/g]	0.068	0.096
	PDMS(C=C)変換 [%]	44	51
	wt.% DMA	13	11
	wt.% HEA	14	14
	wt.% PDMS	74	75
配合	ラベル	NMU	JDE
	溶媒	1-プロパノール	1-プロパノール
	固形分 [%]	60	65
	開始剤 [%]	0.25	0.25
フォトレオロジー	硬化時間 [秒]	12	14
	UV 強度 [mW/cm ²]	4	4
	G' [kPa]	56	79
	粘性 [mPas]	6,200	4,592
レンズ	含水量 [%]	29	データなし
	抽出物 (MeOH) [%]	4.5	データなし
	抽出物 (i-PrOH) [%]	7.7	データなし

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/056990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F283/12 C08F290/06 B29D11/00 G02B1/04 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F B29D G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/008752 A2 (NOVARTIS AG [CH]; CHANG FRANK [US]; MEDINA ARTURO NORBERTO [US]) 17 January 2008 (2008-01-17) claims 8, 9, 12, 13-28; examples 1, 2, 4-10	1-15
X	WO 97/00274 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]; COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]; MEIJS GORDON FRANCI) 3 January 1997 (1997-01-03) page 14, line 1 - line 8; claims 1, 4-10; examples 1-13	1-15
A	WO 2008/116131 A2 (NOVARTIS AG [CH]; ZHOU JIAN S [US]; SMITH DAWN A [US]) 25 September 2008 (2008-09-25) cited in the application paragraphs [0073] - [0074]; claims 1-20	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 August 2010		Date of mailing of the international search report 26/08/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Madalinski, Maciej

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/056990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008008752 A2	17-01-2008	AT 470681 T	15-06-2010
		AU 2007272558 A1	17-01-2008
		CA 2655360 A1	17-01-2008
		CN 101490099 A	22-07-2009
		EP 2038310 A2	25-03-2009
		JP 2009543901 T	10-12-2009
		US 2008015315 A1	17-01-2008
		ZA 200810050 A	30-12-2009
WO 9700274 A1	03-01-1997	AT 203031 T	15-07-2001
		BR 9608911 A	02-03-1999
		CA 2222608 A1	03-01-1997
		DE 69613841 D1	16-08-2001
		DE 69613841 T2	04-04-2002
		EP 0832142 A1	01-04-1998
		JP 3892903 B2	14-03-2007
		JP 11507682 T	06-07-1999
		NO 975839 A	12-02-1998
		US 5981615 A	09-11-1999
		ZA 9605016 A	17-12-1996
WO 2008116131 A2	25-09-2008	AU 2008228760 A1	25-09-2008
		CA 2679322 A1	25-09-2008
		CN 101641206 A	03-02-2010
		EP 2129513 A2	09-12-2009
		KR 20100015770 A	12-02-2010
		US 2008231798 A1	25-09-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ザイフェルリンク、ベルンハルト

ドイツ国、63773 ゴールドバッハ、ドクトル・ヴォールファールト・シュトラッセ 6

Fターム(参考) 2H006 BB01 BB05 BB07 BC07

4J011 AA05 AC04 NA16 NA26 NB04 NB06 NC01

4J127 AA01 AA04 AA06 BB041 BB081 BB231 BC031 BC151 BE24Y BE241

BE44Y BE441 BE59Y BE591 BG10Y BG101 BG25Y BG251 BG38Y BG381

CA01 FA26