(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-506118
(P2025-506118A)
(43)公表日　令和7年3月7日(2025.3.7)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
Ｇ０２Ｃ	*7/04*	*(2006.01)*	Ｇ０２Ｃ	7/04	２Ｈ００６
Ｃ０８Ｇ	*73/02*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｇ	73/02	４Ｊ０４３
Ｃ０８Ｆ	*299/02*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ	299/02	４Ｊ１２７

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全26頁）

(21)出願番号　特願2024-546291(P2024-546291)
(86)(22)出願日　令和5年2月23日(2023.2.23)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月5日(2024.8.5)
(86)国際出願番号　PCT/EP2023/054523
(87)国際公開番号　WO2023/161325
(87)国際公開日　令和5年8月31日(2023.8.31)
(31)優先権主張番号　63/313,413
(32)優先日　令和4年2月24日(2022.2.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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
最終頁に続く

(71)出願人　522110555
ボシュ ＋ ロム アイルランド リミテッド
アイルランド国 ディー２４ ダブリン レイク ドライヴ ３０１３ シティウエスト ビジネス キャンパス
(74)代理人　110000855
弁理士法人浅村特許事務所
(72)発明者　シー、フェン － ヤン
アメリカ合衆国 １４６１２ ニューヨーク、ロチェスター、ラッタ ロード ４２７、アパートメント ９
(72)発明者　ヴァタンカハ ヴァルノスファデラーニ、モハマド
アメリカ合衆国 １４６２５ ニューヨーク、ロチェスター、クリーク ストリート
最終頁に続く

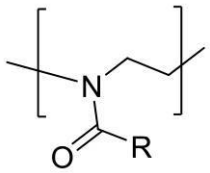
(54)【発明の名称】　眼科用デバイス

(57)【要約】
モノマー混合物の重合生成物である眼科用デバイスは、（ａ）１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤と、（ｂ）１つ以上のアルキル置換オキサゾリンと、を含む。
【選択図】なし

10

20

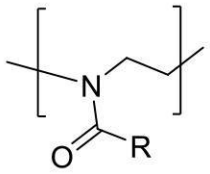
【特許請求の範囲】
【請求項１】
モノマー混合物の重合生成物である眼科用デバイスであって、前記モノマー混合物が、
（ａ）１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤と、
（ｂ）１つ以上のアルキル置換オキサゾリンと、を含む、眼科用デバイス。
【請求項２】
前記１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤が、１つ以上の重合性基を含む１つ以上のスルホネートカチオン性開始剤を含む、請求項１に記載の眼科用デバイス。
【請求項３】
１つ以上の重合性基を含む前記１つ以上のカチオン性開始剤が、１つ以上の重合性基を含む置換又は非置換アルキル及びアリール含有スルホネートカチオン性開始剤、並びに１つ以上の重合性基を含むフッ素化置換又は非置換アルキル及びアリール含有スルホネートカチオン性開始剤のうちの１つ以上を含む、請求項１に記載の眼科用デバイス。
【請求項４】
前記１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤が、各々１つ以上の重合性基を含む、トシレート、ノシレート、メシレート、及びトリフレートからなる群から選択される１つ以上のスルホネートカチオン性開始剤を含む、請求項１に記載の眼科用デバイス。
【請求項５】
前記１つ以上のカチオン性開始剤の前記１つ以上の重合性基が、（メタ）アクリレート末端基、ビニル末端基、及びアクリルアミド末端基のうちの１つ以上を含む、請求項１～４に記載の眼科用デバイス。
【請求項６】
前記１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤が、ヒドロキシル含有（メタ）アクリレートと、式Ｒ－ＳＯ$_2$－Ｘ（式中、Ｒは、炭化水素ラジカル又は部分であり、Ｘは、ハロゲンである）の化合物との反応生成物に由来する、請求項１に記載の眼科用デバイス。
【請求項７】
前記１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤が、２－（トシルオキシ）エチルメタクリレートである、請求項１に記載の眼科用デバイス。
【請求項８】
前記重合生成物が、以下の式
【化１】



（式中、Ｒは、１～１２個の炭素原子のアルキル基である）
によって表されるポリマー骨格においてポリ（２－アルキルオキサゾリン）繰り返し単位を含むブラシポリマーネットワークを含む、請求項１～７に記載の眼科用デバイス。
【請求項９】
前記ブラシポリマーネットワークが、前記ポリマー骨格において前記ポリ（２－アルキルオキサゾリン）の約３～約１５０個の繰り返し単位を含む、請求項８に記載の眼科用デバイス。
【請求項１０】
前記モノマー混合物が、
前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約３０重量％の前記１つ以

上のカチオン性開始剤と、
前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約１０重量％～約８０重量％の前記１つ以上のアルキル置換オキサゾリンと、を含む、請求項１～９に記載の眼科用デバイス。
【請求項１１】
前記モノマー混合物が、１つ以上の架橋剤を更に含む、請求項１～１０に記載の眼科用デバイス。
【請求項１２】
前記１つ以上の架橋剤が、約１００～約２０，０００の数平均分子量を有する、請求項１１に記載の眼科用デバイス。
【請求項１３】
前記１つ以上の架橋剤が、エチレン系不飽和重合性アルコキシル化ポリマーを含む、請求項１１に記載の眼科用デバイス。
【請求項１４】
１つ以上の前記エチレン系不飽和重合性アルコキシル化ポリマーが、１００～約１０００の数平均分子量を有する１つ以上の重合性ポリエチレングリコールを含む、請求項１３に記載の眼科用デバイス。
【請求項１５】
前記１つ以上の重合性ポリエチレングリコールが、ＰＥＧ－２００ジメタクリレート、ＰＥＧ－４００ジメタクリレート、ＰＥＧ－６００ジメタクリレート、ＰＥＧ－１０００ジメタクリレート、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１４に記載の眼科用デバイス。
【請求項１６】
前記１つ以上の架橋剤が、１つ以上の末端官能化ポロキサマーを含む、請求項１１に記載の眼科用デバイス。
【請求項１７】
前記１つ以上の末端官能化ポロキサマーが、１つ以上のポロキサマージ（メタ）アクリレートである、請求項１６に記載の眼科用デバイス。
【請求項１８】
前記モノマー混合物が、前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．５重量％～約３０重量％の前記１つ以上の架橋剤を含む、請求項１１～１７に記載の眼科用デバイス。
【請求項１９】
前記モノマー混合物が、１つ以上の親水性モノマーを更に含む、請求項１～１８に記載の眼科用デバイス。
【請求項２０】
前記モノマー混合物が、アクリルアミド及びビニルラクタムから選択される１つ以上の親水性モノマーを更に含む、請求項１～１８に記載の。
【請求項２１】
前記モノマー混合物が、前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約１０重量％～約８０重量％の１つ以上の親水性モノマーを含む、請求項１～２０に記載の眼科用デバイス。
【請求項２２】
前記モノマー混合物が、保護された（メタ）アクリル酸及び保護されたヒドロキシル含有（メタ）アクリレートからなる群から選択される１つ以上の保護された親水性モノマーを更に含む、請求項１～２１に記載の眼科用デバイス。
【請求項２３】
前記モノマー混合物が、前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約８０重量％の前記１つ以上の保護された親水性モノマーを含む、請求項２２に記載の眼科用デバイス。
【請求項２４】
前記モノマー混合物が、１つ以上の紫外線遮断剤を更に含む、請求項１～２３に記載の眼科用デバイス。

【請求項２５】
コンタクトレンズ、眼内レンズ、及び角膜インプラントのうちの１つ以上である、請求項１～２４に記載の眼科用デバイス。
【請求項２６】
眼科用デバイスを作製するための方法であって、
（ａ）（ｉ）１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤、及び（ｉｉ）１つ以上のアルキル置換オキサゾリンを含む、眼科用デバイス形成モノマー混合物を提供することと、
（ｂ）前記混合物を重合条件に供して、重合された眼科用デバイスを提供することと、
（ｃ）前記重合された眼科用デバイスを水和させることと、を含む、方法。
【請求項２７】
前記１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤が、１つ以上の重合性基を含む１つ以上の置換又は非置換のアルキル含有及びアリール含有スルホネートカチオン性開始剤、並びに１つ以上の重合性基を含むフッ素化置換又は非置換のアルキル含有及びアリール含有スルホネートカチオン性開始剤を含む、請求項２６に記載の方法。
【請求項２８】
前記１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤が、各々１つ以上の重合性基を含む、トシレート、ノシレート、メシレート、及びトリフレートからなる群から選択される１つ以上のスルホネートカチオン性開始剤を含む、請求項２６に記載の方法。
【請求項２９】
前記１つ以上のカチオン性開始剤の前記１つ以上の重合性基が、（メタ）アクリレート末端基、ビニル末端基、及びアクリルアミド末端基のうちの１つ以上を含む、請求項２６～２８に記載の方法。
【請求項３０】
前記１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤が、ヒドロキシル含有（メタ）アクリレートと、式Ｒ－ＳＯ$_2$－Ｘ（式中、Ｒは、炭化水素ラジカル又は部分であり、Ｘは、ハロゲンである）の化合物との反応生成物に由来する、請求項２６に記載の方法。
【請求項３１】
重合生成物が、式
【化２】



（式中、Ｒは、１～１２個の炭素原子のアルキル基である）
によって表されるポリマー骨格におけるポリ（２－アルキルオキサゾリン）繰り返し単位を含むブラシポリマーネットワークを含む、請求項２６～３０に記載の方法。
【請求項３２】
前記ブラシポリマーネットワークが、前記ポリマー骨格において前記ポリ（２－アルキルオキサゾリン）の約３～約１５０個の繰り返し単位を含む、請求項３１に記載の方法。
【請求項３３】
前記モノマー混合物が、
前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約３０重量％の前記１つ以上のカチオン性開始剤と、
前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約１０重量％～約８０重量％の前記１つ以上のアルキル置換オキサゾリンと、を含む、請求項２６～３２に記載の方法。
【請求項３４】

前記モノマー混合物が、１つ以上の架橋剤を更に含む、請求項２６～３３に記載の方法。
【請求項３５】
前記１つ以上の架橋剤が、約１００～約２０，０００の数平均分子量を有する、請求項３４に記載の方法。
【請求項３６】
前記１つ以上の架橋剤が、１００～約１０００の数平均分子量を有する１つ以上の重合性ポリエチレングリコールを含むエチレン系不飽和重合性アルコキシル化ポリマーを含む、請求項３４に記載の方法。
【請求項３７】
前記１つ以上の架橋剤が、１つ以上の末端官能化ポロキサマーを含む、請求項３４に記載の方法。
【請求項３８】
前記モノマー混合物が、前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．５重量％～約３０重量％の前記１つ以上の架橋剤を含む、請求項３４～３７に記載の方法。
【請求項３９】
前記モノマー混合物が、１つ以上の親水性モノマーを更に含む、請求項２６～３８に記載の方法。
【請求項４０】
前記モノマー混合物が、アクリルアミド及びビニルラクタムを含む１つ以上の親水性モノマーを更に含む、請求項２６～３８に記載の方法。
【請求項４１】
前記モノマー混合物が、前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約１０重量％～約８０重量％の１つ以上の親水性モノマーを含む、請求項２６～４０に記載の方法。
【請求項４２】
前記モノマー混合物が、保護された（メタ）アクリル酸及び保護されたヒドロキシル含有（メタ）アクリレートからなる群から選択される１つ以上の保護された親水性モノマーを更に含む、請求項２６～４１に記載の方法。
【請求項４３】
前記モノマー混合物が、前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約８０重量％の前記１つ以上の保護された親水性モノマーを含む、請求項４２に記載の方法。
【請求項４４】
前記モノマー混合物が、１つ以上の紫外線遮断剤を更に含む、請求項２６～４３に記載の方法。
【請求項４５】
前記眼科用デバイスが、コンタクトレンズ、眼内レンズ、及び角膜インプラントのうちの１つ以上である、請求項２６～４４に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
優先権の主張
本出願は、２０２２年２月２４日に出願された、「Ｏｐｈｔｈａｌｍｉｃ　Ｄｅｖｉｃｅ」と題された、米国仮特許出願第６３／３１３，４１３号の優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。
【背景技術】
【０００２】
コンタクトレンズなどの眼科用デバイスは、硬質気体透過性材料、軟質エラストマー材料、及び軟質ヒドロゲル材料を含む様々なポリマー材料で作製される。現在販売されているコンタクトレンズの多くは、ソフトヒドロゲル材料で作製されている。ヒドロゲルは、

水、典型的には１０～８０重量パーセントを吸収し、保持する架橋ポリマー系である。ヒドロゲルレンズは、レンズ形成モノマー混合物を重合することによって一般的に調製される。シリコーンヒドロゲルレンズの場合、シリコーン含有モノマーを親水性モノマーと共重合する。

【発明の概要】

【０００３】

例示的な実施形態によれば、モノマー混合物の重合生成物である眼科用デバイスは、

（ａ）１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤と、

（ｂ）１つ以上のアルキル置換オキサゾリンと、を含む。

【０００４】

別の例示的な実施形態によれば、眼科用デバイスを作製するための方法は、

（ａ）以下、

（ｉ）１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤、及び

（ｉｉ）１つ以上のアルキル置換オキサゾリン、

を含む眼科用デバイス形成モノマー混合物を提供することと、

（ｂ）眼科用デバイス形成モノマー混合物を重合条件に供して、重合された眼科用デバイスを提供することと、

（ｃ）重合された眼科用デバイスを水和させることと、を含む。

【発明を実施するための形態】

【０００５】

本明細書に記載される様々な例示的な実施形態は、眼科用デバイスを対象とする。眼科用デバイスの分野では、例えば、酸素透過性、濡れ性、材料強度、及び安定性などの様々な物理的及び化学的特性は、コンタクトレンズなどの使用可能な眼科用デバイスを提供するために慎重にバランスをとらなければならない要因のほんの一部にすぎない。例えば、角膜は、大気との接触からその酸素供給を受けるため、酸素透過性は、ある特定のコンタクトレンズ材料にとって重要な特徴である。濡れ性は、レンズが十分に濡れていない場合、潤滑されたままではないため、眼に快適に着用できないという点でも重要である。したがって、最適なコンタクトレンズは、少なくとも優れた酸素透過性及び優れた涙液濡れ性の両方を有するであろう。

【０００６】

当業者は、コンタクトレンズが眼と適合するように、それらの表面を修正する必要性を長い間認識してきた。レンズ表面の親水性の増加は、コンタクトレンズの濡れ性を改善することが知られている。これは、コンタクトレンズの着用快適性の向上と関連している。追加的に、レンズの表面は、レンズの堆積、特に、レンズ着用中の涙液から生じるタンパク質及び脂質の堆積のしやすさに影響を与える可能性がある。蓄積した堆積物は、眼の不快感、又は更には炎症を引き起こす可能性がある。長時間着用レンズ（すなわち、睡眠前にレンズを毎日取り外さずに使用されるレンズ）の場合、その表面が特に重要である。長時間着用レンズは、長時間にわたる高い基準の快適性及び生体適合性のために設計されなければならないからである。

【０００７】

本明細書に記載される眼科用デバイスは、有利には、増加した潤滑性、防汚特性、及び含水量を提供し、したがって、改善された快適性を提供する。本明細書に記載される眼科用デバイスは、体組織又は体液と直接接触することを意図する。本明細書で使用される場合、「眼用デバイス」という用語は、眼の中及び眼の上に存在するデバイスを指す。これらのレンズは、光学補正、創傷の治療、薬物送達、診断機能、又は外観の向上若しくは外観に対する効果、又はこれらの特性の組み合わせを提供することができる。有用な眼用デバイスとしては、ソフトコンタクトレンズ、例えば、ソフトなヒドロゲルソフトレンズ、ソフトな非ヒドロゲルソフトレンズなど、ハードコンタクトレンズ、例えば、ハードな気体透過性ハードレンズ材料など、眼内レンズ、オーバーレイレンズ（ｏｖｅｒｌａｙ　ｌｅｎｓｅ）、眼内挿入物、光学挿入物などの、眼用レンズが挙げられるが、これらに限定

されない。当業者によって理解されるように、レンズが壊れることなくそれ自体に折り返すことができる場合、レンズは「ソフト」であるとみなされる。

【０００８】

本明細書で使用する場合、「（メタ）」という用語は、任意選択のメチル置換基を表す。したがって、例えば、「（メタ）アクリレート」などの用語は、メタクリレート又はアクリレートのいずれかを表し、「（メタ）アクリルアミド」は、メタクリルアミド又はアクリルアミドのいずれかを表す。

【０００９】

例示的な実施形態では、本明細書に記載される眼科用デバイスは、少なくとも約２０重量パーセントの平衡含水量を有するであろう。別の例示的な実施形態では、本明細書に記載される眼科用デバイスは、少なくとも約３０重量パーセントの平衡含水量を有するであろう。別の例示的な実施形態では、本明細書に記載される眼科用デバイスは、約２０重量パーセント～約９０重量パーセントの平衡含水量を有するであろう。別の例示的な実施形態では、本明細書に記載される眼科用デバイスは、約５０重量パーセント～約９０重量パーセントの平衡含水量を有するであろう。

【００１０】

非限定的な例示的な実施形態では、本明細書に記載される眼科用デバイスは、（ａ）１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤と、（ｂ）１つ以上のアルキル置換オキサゾリンと、を含む、モノマー混合物の重合生成物である。

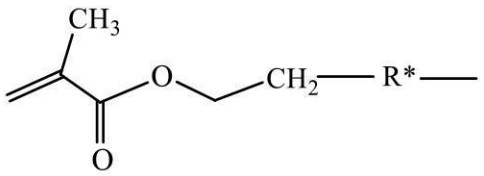
【００１１】

例示的な実施形態では、本明細書での使用のための１つ以上の重合性基を含むカチオン性開始剤としては、例えば、１つ以上の重合性基を含むスルホネートカチオン性開始剤が挙げられる。例えば、好適なスルホネートカチオン性開始剤としては、１つ以上の重合性基を含む置換又は非置換のアルキル含有及びアリール含有スルホネートカチオン性開始剤などの１つ以上の重合性基を含む置換又は非置換の炭化水素ラジカル含有スルホネートカチオン性開始剤、１つ以上の重合性基を含むフッ素化置換又は非置換のアルキル含有及びアリール含有スルホネートカチオン性開始剤などが挙げられる。このようなスルホネートカチオン性開始剤の代表的な例としては、各々が１つ以上の重合性基を含む、トシレート、ノシレート、メシレート、トリフレートなどが挙げられる。非限定的な例示的な実施形態では、好適な１つ以上の重合性基は、例として、（メタ）アクリレート末端基、ビニル末端基、アクリルアミド末端基などを含む。

【００１２】

例示的な実施形態では、重合性基は、メタクリレート含有反応性末端基である。好適なメタクリレート含有反応性末端基は、構造

【化１】



（式中、Ｒ＊は、連結基又は結合である）

によって表されるものであり得る。好適な連結基としては、例えば、Ｏなどのヘテロ原子、独立して、直鎖又は分岐鎖の、置換又は非置換Ｃ１～Ｃ６アルキル基、置換又は非置換Ｃ３～Ｃ１２シクロアルキル基、置換又は非置換Ｃ４～Ｃ１２シクロアルキル基、置換又は非置換Ｃ３～Ｃ１２シクロアルケニル基、置換又は非置換Ｃ６～Ｃ１２アリール基、置換又は非置換Ｃ７～Ｃ１２アリールアルキル基、及び置換又は非置換エーテル含有基などの任意の二価炭化水素ラジカル又は部分が挙げられる。

【００１３】

概して、１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤は、カチオン性開始剤

前駆体モノマーを、カチオン性開始剤前駆体と反応させるための第１の反応性官能基及び１つ以上の重合性基である第２の反応性官能基を有するモノマーと反応させることによって得ることができる。例えば、例示的な実施形態では、好適なカチオン性開始剤前駆体モノマーとしては、例えば、式Ｒ－ＳＯ$_2$－Ｘのモノマーが挙げられ、式中、Ｒは、独立して、直鎖又は分岐鎖の、置換又は非置換Ｃ$_1$～Ｃ$_6$アルキル基、置換又は非置換Ｃ$_3$～Ｃ$_{12}$シクロアルキル基、置換又は非置換Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$シクロアルキル基、置換又は非置換Ｃ$_6$～Ｃ$_{12}$アリール基、及び置換又は非置換Ｃ$_7$～Ｃ$_{12}$アリールアルキル基などの炭化水素ラジカル又は部分であり、Ｘは、塩素、フッ素、臭素などのようなハロゲンである。例示的な実施形態では、カチオン性開始剤前駆体と反応するための第１の反応性官能基、及び１つ以上の重合性基である第２の反応性官能基を有する好適なモノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシル含有（メタ）アクリレートが挙げられる。

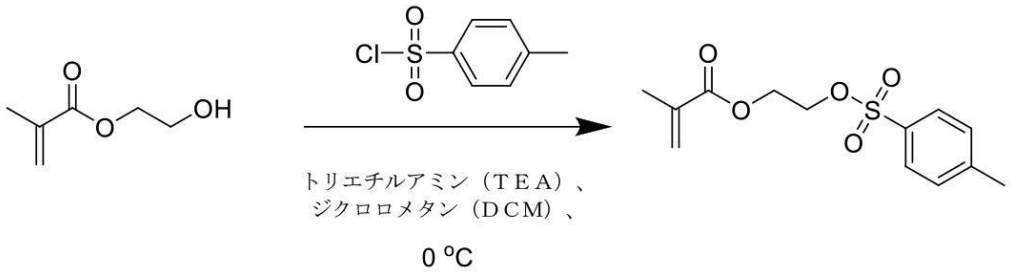
【００１４】

例示的な実施形態では、反応は、約－２０℃～約１００℃の範囲の温度で、約３０分～約１６時間の範囲の期間にわたって実施される。例示的な実施形態では、カチオン性開始剤前駆体モノマーは、混合物の総重量に基づいて、約０．５～約５０重量％の範囲の量で反応混合物に添加される。例示的な実施形態では、カチオン性開始剤前駆体モノマーと反応するための第１の反応性官能基及び１つ以上の重合性基である第２の反応性官能基を有するモノマーは、混合物の総重量に基づいて、約０．５～約８０重量％の範囲の量で反応混合物に添加される。

【００１５】

一実施形態では、１つ以上の重合性基を含むカチオン性開始剤を得るための代表的な合成スキームを以下に示す。

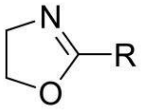
【化２】



【００１６】

例示的な実施形態では、１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤を、アルキル置換オキサゾリンと、アルキル置換オキサゾリンのカチオン性開環重合において反応させて、ポリマー骨格中のポリ（２－アルキルオキサゾリン）繰り返し単位を含むブラシポリマーネットワークを得る。本明細書での使用のための好適なアルキル置換オキサゾリンは、以下の式

【化３】



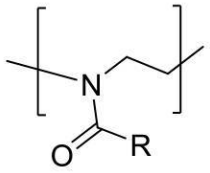
（式中、Ｒは、１～１２個の炭素原子のアルキル基である）

によって表される２－アルキル置換オキサゾリルである。非限定的な例示的な実施形態では、本明細書における使用のための２－アルキル置換オキサゾリンは、２－イソプロペニル－２－オキサゾリンである。

【００１７】

例示的な実施形態では、ポリ（２－アルキルオキサゾリン）繰り返し単位は、以下のように表される。

【化４】



（式中、Ｒは、１～１２個の炭素原子のアルキル基である）

例示的な実施形態では、ブラシポリマーネットワークは、ポリマー骨格においてポリ（２－アルキルオキサゾリン）の約３～約１５０個の繰り返し単位を含む。別の例示的な実施形態では、ブラシポリマーネットワークは、ポリマー骨格においてポリ（２－アルキルオキサゾリン）の約１０～約１００個の繰り返し単位を含む。ブラシポリマーネットワークは、異なる機構の組み合わせを通して形成することができる。例えば、１つの機構は、ポリマー鎖における組み込まれたカチオン性開始剤からのポリオキサゾリンのグラフティングを含む。別の例では、機構は、組み込まれていないカチオン性開始剤から形成されたポリオキサゾリンを通したグラフティングを含む。

【００１８】

概して、「ポリマーブラシ」は、ポリマー鎖を含有し、その一方の端部は、表面に直接的又は間接的に繋がれ、その別の端部は、ブラシの剛毛にある程度類似して、表面から自由に延在している。本明細書に記載されるブラシポリマーネットワークは、カチオン性開始剤の１つ以上の重合性基に結合し、眼科用デバイスの親水性表面を形成する、ポリ（２－アルキルオキサゾリン）繰り返し単位の１つ以上の繰り返し単位を有する。本明細書で使用される場合、「結合した」、「結合する」という用語、又は同様のインポートの用語は、静電気、イオン、錯体形成、水素結合、又は１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤とアルキル置換オキサゾリンとの間の他の相互作用などの様々な化学的相互作用を指す。

【００１９】

例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約３０重量％の１つ以上のカチオン性開始剤、及びモノマー混合物の総重量に基づいて、約１０重量％～約８０重量％の１つ以上のアルキル置換オキサゾリンを含有することができる。例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約１０重量％の１つ以上のカチオン性開始剤、及びモノマー混合物の総重量に基づいて、約２０重量％～約５０重量％の１つ以上のアルキル置換オキサゾリンを含有することができる。

【００２０】

非限定的な例示的な実施形態では、本明細書に記載されるモノマー混合物は、１つ以上の架橋剤を更に含有することができる。好適な架橋剤としては、例えば、固有粘度測定によって決定される、約１００～約２０，０００Ｄａの数平均分子量を有する、例えば、架橋剤が挙げられる。非限定的な例示的な実施形態では、好適な架橋剤としては、少なくとも２つのエチレン系不飽和反応性末端基を含有する架橋剤が挙げられる。１つの例示的な実施形態では、少なくとも２つのエチレン系不飽和反応性末端基を含有する好適な架橋剤としては、例えば、１つ以上のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート架橋剤などの１つ以上のアルカンポリオールジ（メタ）アクリレート含有架橋剤が挙げられる。１つ以上のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート架橋剤の代表的な例としては、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００２１】

１つの例示的な実施形態では、少なくとも２つのエチレン系不飽和反応性末端基を含有する好適な架橋剤は、１つ以上の末端官能化ポロキサマーを含む。例示的な実施形態では、１つ以上の末端官能化ポロキサマーは、１つ以上のポロキサマージ（メタ）アクリレー

トを含む。好適なポロキサマーの代表的な例は、末端官能化ポロキサマーブロックコポリマーである。ポロキサマーブロックコポリマーの１つの特定のクラスは、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（ＢＡＳＦ Ｗｙａｎｄｏｔｔｅ Ｃｏｒｐ．，Ｗｙａｎｄｏｔｔｅ，Ｍｉｃｈ．）という商標で入手可能なものである。ポロキサマーとしては、Ｐｌｕｒｏｎｉｃｓ及び逆Ｐｌｕｒｏｎｉｃｓが挙げられる。Ｐｌｕｒｏｎｉｃｓは、一般に式Ｉ

$$HO(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_aH \quad (I)$$

（式中、ａは、独立して、少なくとも１であり、ｂは、少なくとも１である）
で表されるポリ（エチレンオキシド）－ポリ（プロピレンオキシド）－ポリ（エチレンオキシド）ブロックで構成される一連のＡＢＡブロックコポリマーである。

【００２２】

逆Ｐｌｕｒｏｎｉｃｓは、それぞれ、一般に式ＩＩ

$$HO(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bH \quad (II)$$

（式中、ａは、少なくとも１であり、ｂは、独立して、少なくとも１である）
で表されるポリ（プロピレンオキシド）－ポリ（エチレンオキシド）－ポリ（プロピレンオキシド）ブロックで構成される一連のＢＡＢブロックコポリマーである。ポリ（エチレンオキシド）（ＰＥＯ）ブロックは、親水性であるのに対し、ポリ（プロピレンオキシド）（ＰＰＯ）ブロックは、疎水性の性質である。各一連のポロキサマーは、最終的に材料の親水性－親油性バランス（ＨＬＢ）を決定するＰＥＯとＰＰＯとの異なる比を有し、すなわち、異なるＨＬＢ値は、ａ及びｂの値が異なることに基づいており、ａは、分子中に存在する親水性ポリ（エチレンオキシド）単位（ＰＥＯ）の数を表し、ｂは、分子中に存在する疎水性ポリ（プロピレンオキシド）単位（ＰＰＯ）の数を表す。一実施形態では、ポロキサマーは、約５～約２４の範囲のＨＬＢを有するであろう。別の実施形態では、ポロキサマーは、約１～約５の範囲のＨＬＢを有するであろう。

【００２３】

ポロキサマー及び逆ポロキサマーは、少なくとも２つのエチレン系不飽和反応性末端基、例えば、ポロキサマージ（メタ）アクリレートを含有する架橋剤を提供するように末端官能化される末端ヒドロキシル基を有する。末端官能化されたポロキサマーの一例は、本明細書において考察されるように、これらの内容が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第２００３／００４４４６８号及び米国特許第９，３０９，３５７号に開示されるポロキサマージメタクリレート（例えば、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｆ１２７ジメタクリレート）である。他の例としては、その内容が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第６，５１７，９３３号に開示される、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのグリシジル末端コポリマーが挙げられる。

【００２４】

ポロキサマーは、分子の末端で所望の反応性を提供するように官能化される。官能性は、様々であり得、官能化されたＰＥＯ含有ブロックコポリマー及びＰＰＯ含有ブロックコポリマーの意図される使用に基づいて決定される。すなわち、ＰＥＯ含有ブロックコポリマー及びＰＰＯ含有ブロックコポリマーを反応させて、意図するデバイス形成モノマー混合物と相補的である末端官能性を提供する。本明細書で使用される場合、ブロックコポリマーという用語は、ポリマー骨格（複数可）内に２つ以上のブロックを有するポロキサマーを意味することが理解されるものとする。

【００２５】

別の実施形態では、好適な架橋剤としては、例えば、エチレン系不飽和重合性アルコキシル化ポリマーが挙げられる。例示的な実施形態では、エチレン系不飽和重合性アルコキシル化ポリマーは、例えば、約１０００まで、例えば、約２００～約１０００の数平均分子量を有する。好適なエチレン系不飽和重合性アルコキシル化ポリマーとしては、例として、例えば約１０００までの分子量を有する重合性ポリエチレングリコール、例えば、ＰＥＧ－２００、ＰＥＧ－４００、ＰＥＧ－６００、ＰＥＧ－１０００、及びこれらの混合物などのＣＴＦＡ名を有するものが挙げられる。代表的な例としては、ＰＥＧ－２００ジメタクリレート、ＰＥＧ－４００ジメタクリレート、ＰＥＧ－６００ジメタクリレート、

ＰＥＧ－１０００ジメタクリレートなど、及びこれらの混合物が挙げられる。

【００２６】

例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．５重量％～約５０重量％の１つ以上の架橋剤を含有することができる。例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．５重量％～約３０重量％の１つ以上の架橋剤を含有することができる。

【００２７】

非限定的な例示的な実施形態では、本明細書に記載されるモノマー混合物は、１つ以上の親水性モノマーを更に含有することができる。好適な親水性モノマーとしては、例えば、アミド、ビニルラクタム、ポリ（アルキレンオキシ）（メタ）アクリレート、親水性ビニルカーボネート、親水性ビニルカルバメート、親水性オキサゾロン、及び重合性基で官能化されたポリ（アルケングリコール）など、並びにこれらの混合物が挙げられる。アミドの代表的な例としては、アルキル基が１～６個の炭素原子を有するアルキルアクリルアミドが挙げられる。好適なアルキルアクリルアミドとしては、例えば、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、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルメタクリルアミドなど、並びにこれらの混合物が挙げられる。ビニルラクタムの代表的な例としては、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニル－２－ピペリドンなど、及びこれらの混合物などの環状ラクタムが挙げられる。官能化ポリ（アルケングリコール）の代表的な例としては、モノメタクリレート又はジメタクリレート末端キャップを含有する様々な鎖長のポリ（ジエチレングリコール）が挙げられる。一実施形態では、ポリ（アルケングリコール）ポリマーは、少なくとも２つのアルケングリコールモノマー単位を含有する。更なる例は、米国特許第５，０７０，２１５号に開示されている親水性ビニルカーボネートモノマー又はビニルカルバメートモノマー、及び米国特許第４，９１０，２７７号に開示されている親水性オキサゾロンモノマーである。他の好適な親水性モノマーは、当業者には明らかとなるであろう。前述の親水性モノマーの混合物は、本明細書のモノマー混合物中でも使用することができる。

【００２８】

当業者であれば容易に理解するように、ポリオキサゾリン繰り返し単位の成長は、カチオン（すなわち、オキサゾリニウムイオン）の形成、及びカチオンモノマーとオキサゾリンモノマーとの間の反応に少なくとも部分的に基づいている。したがって、リビングカチオンは、重合プロセスを通して必要である。カチオンは、通常、求核剤（例えば、－ＯＨ、－NH_2、－ＣＯＯＨ、水など）と反応することが知られている。したがって、前述の求核剤のうちの１つ以上を含有しない親水性モノマーを選択することが望ましい。よって、例示的な実施形態では、１つ以上の親水性モノマーは、それらの求核剤部分を有さない上記のアクリルアミド及び環状ラクタムのうちの１つ以上を含み、したがってカチオン性重合と同等であると考えられる。

【００２９】

例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約５重量％～約９０重量％の１つ以上の親水性モノマーを含有することができる。例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約１０重量％～約８０重量％の１つ以上の親水性モノマーを含有することができる。

【００３０】

非限定的な例示的な実施形態では、本明細書に記載されるモノマー混合物は、１つ以上の保護された親水性モノマーを更に含有することができる。本明細書に記載されるモノマー混合物中で使用されるために保護される必要がある好適な親水性モノマーとしては、不飽和カルボン酸、（メタ）アクリル置換アルコール、（メタ）アクリル置換アミノ化合物などが挙げられる。不飽和カルボン酸の代表的な例としては、メタクリル酸、アクリル酸など、及びこれらの混合物が挙げられる。（メタ）アクリル置換アルコールの代表的な例としては、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、

グリセリルメタクリレートなど、及びこれらの混合物が挙げられる。（メタ）アクリル置換アミノ化合物の代表的な例としては、（２－アミノ）エチルメタクリレートなどが挙げられる。

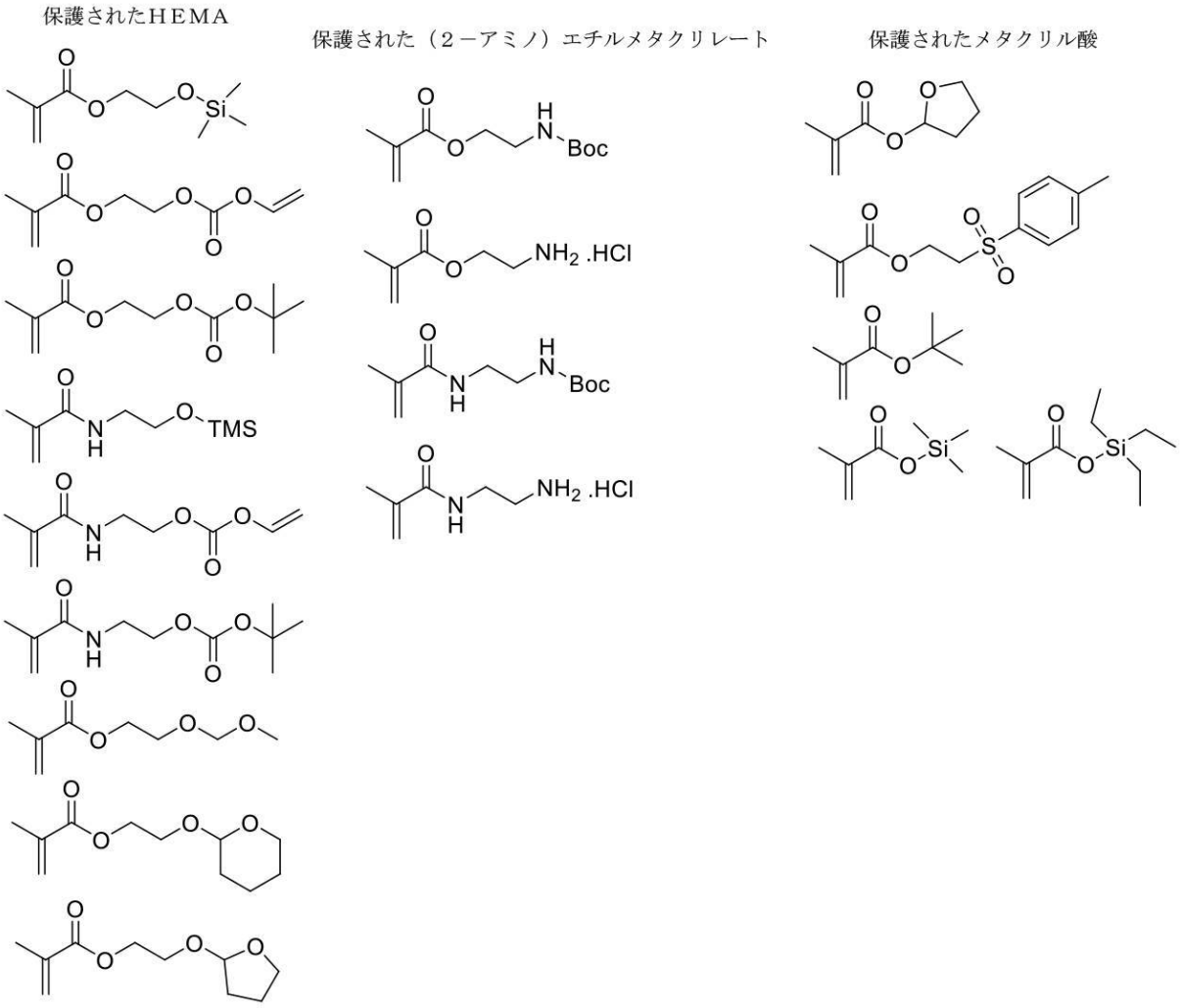
【００３１】

好適な保護基としては、例えば、ｔ－ブチルオキシカルボニル（ＢＯＣとしても知られる）、ビニルオキシカルボニル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、メトキシメチル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、ｔ－ブチル（カルボン酸親水性モノマーの場合）、及びトルエンスルホニル（カルボン酸親水性モノマーの場合）が挙げられる。

【００３２】

本明細書における使用のための保護された親水性モノマーの代表的な例を以下に示す。

【化５】

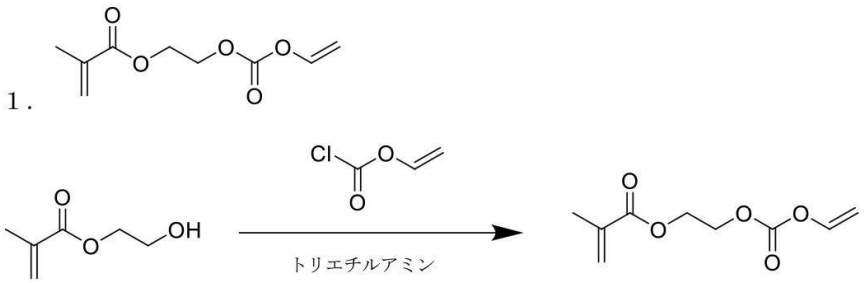


【００３３】

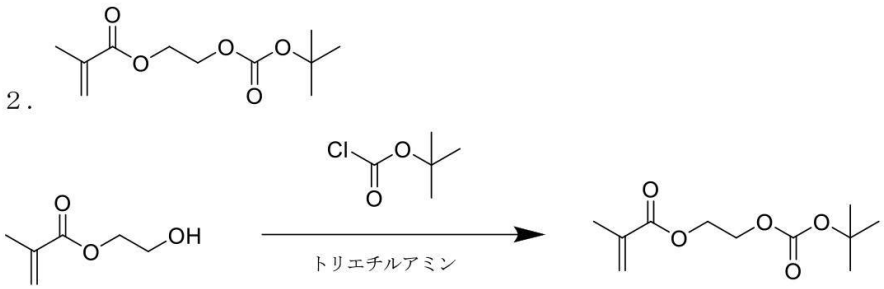
保護された親水性モノマーは、例えば、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ、ＢＯＣ　Ｓｃｉｅｎｃｅｓ、及びＴＣＩ　ＡＭＥＲＩＣＡなどの供給源から市販されているか、又は当業者の範囲内の方法によって調製することができる。前述の保護された親水性モノマーを作製するための様々な合成経路の代表的な例は、以下の通りである。

【化６－１】

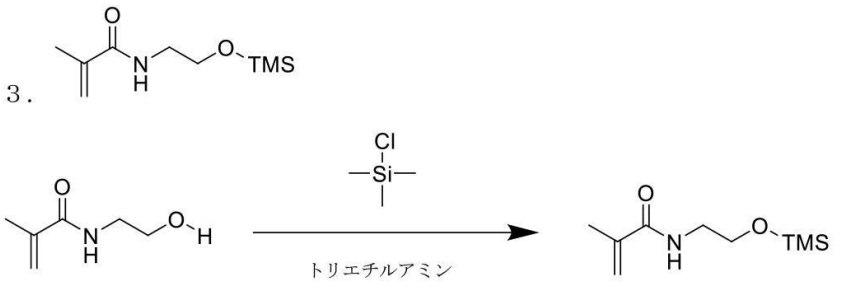
1.


Cl
O
OH
トリエチルアミン

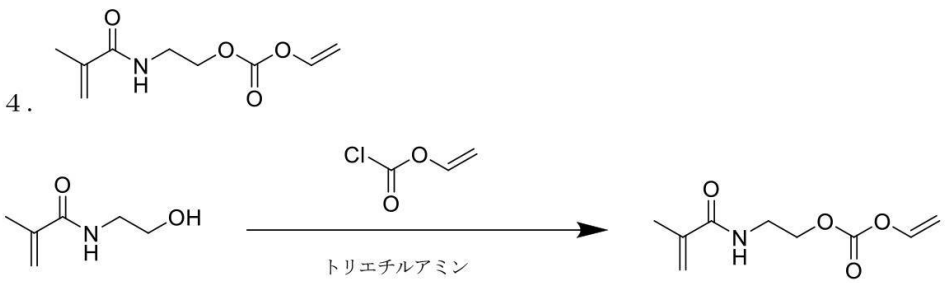
2.


Cl
O
OH
トリエチルアミン

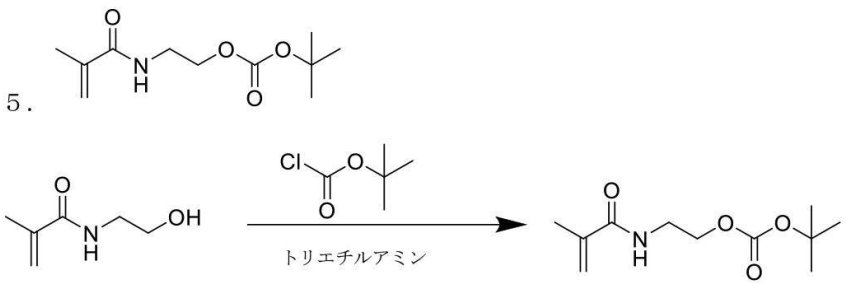
3.


Cl
Si
O
N
H
TMS
トリエチルアミン

4.

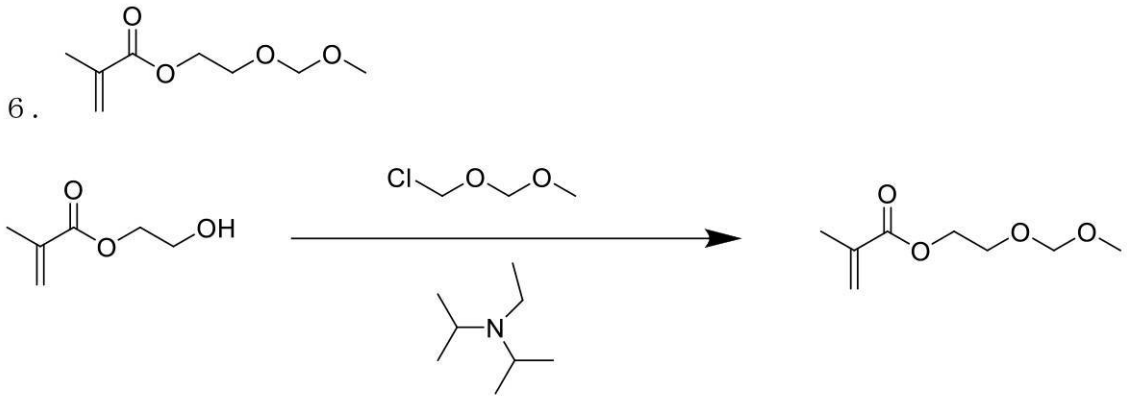

Cl
O
OH
N
H
トリエチルアミン

5.

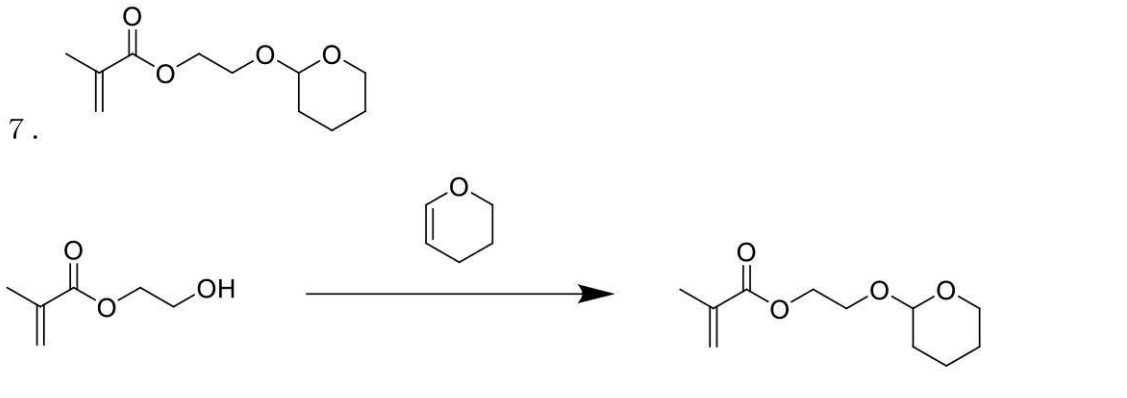

Cl
O
OH
N
H
トリエチルアミン

【化６－２】

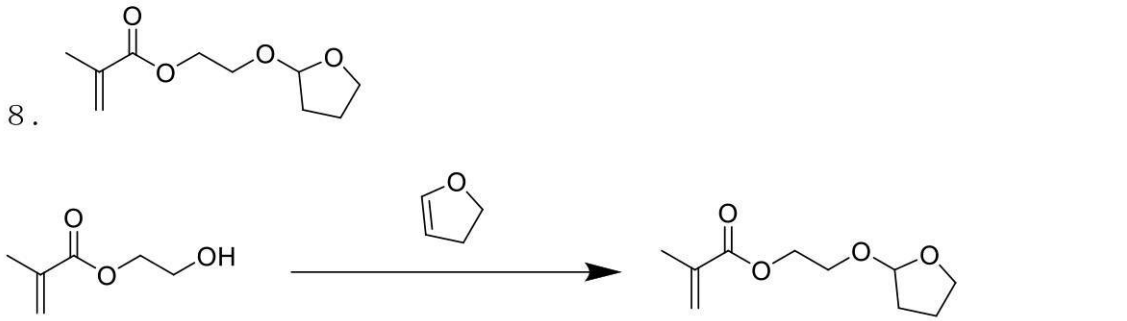
6.



7.



8.



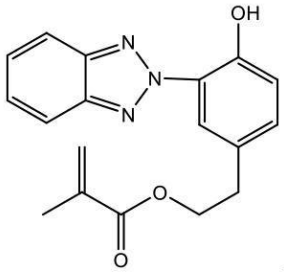
【００３４】

例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０重量％～約８０重量％の１つ以上の保護された親水性モノマーを含有することができる。例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０重量％～約６０重量％の１つ以上の保護された親水性モノマーを含有することができる。例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約８０重量％の１つ以上の保護された親水性モノマーを含有することができる。例示的な実施形態では、モノマー混合物は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約０．１重量％～約６０重量％の１つ以上の保護された親水性モノマーを含有することができる。

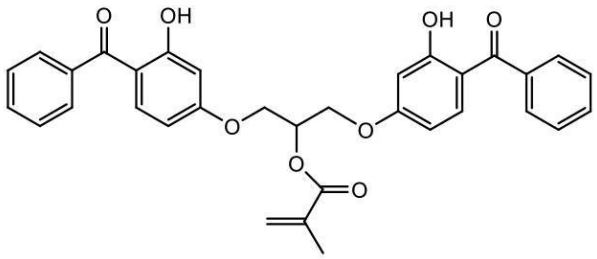
【００３５】

別の例示的な実施形態では、モノマー混合物は、１つ以上の紫外線（ＵＶ）遮断剤を更に含む。１つの例示的な実施形態では、好適なＵＶ遮断剤は、例えば、以下の式の１つ以上の化合物を含む。

【化７】

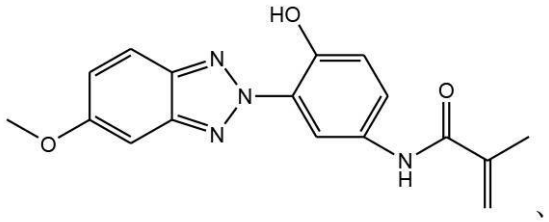


、

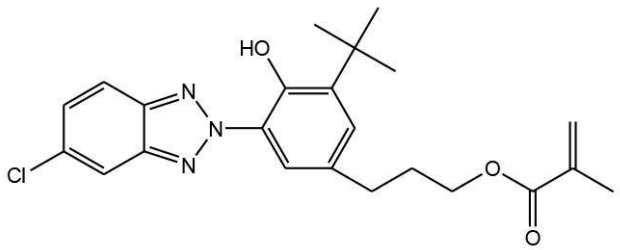


（２－プロペン酸，２－メチル，２－（４－ベンゾイル３－ヒドロキシフェノキシ）－１－［（４－ベンゾイル３－ヒドロキシフェノキシ）メチルエステル）、

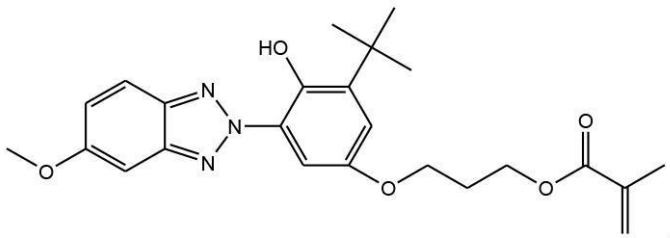
【化８】



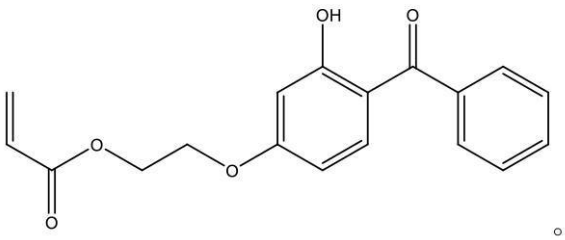
、



、



、及び



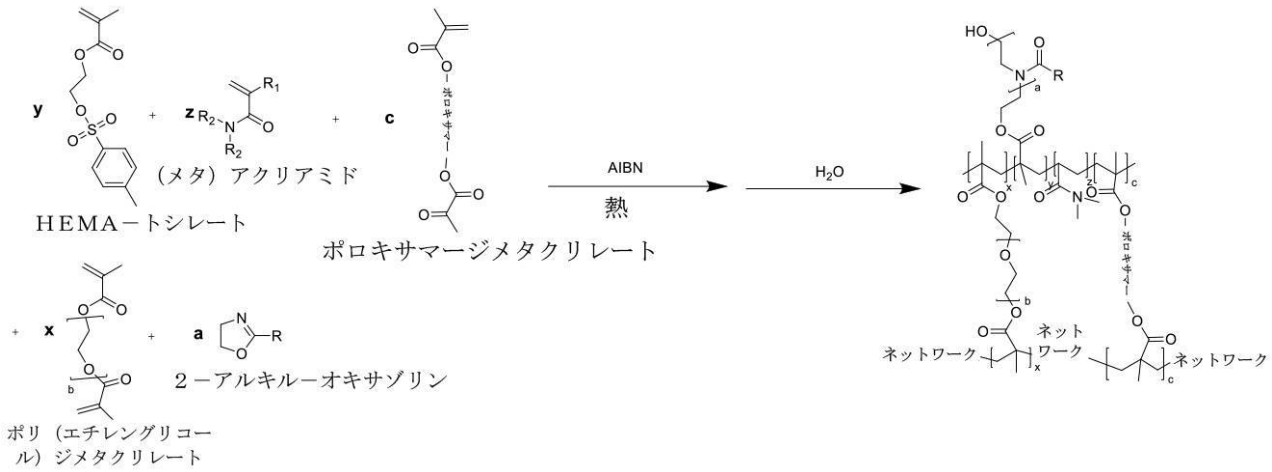
。

これらの化合物は、単に例示的であり、限定することを意図するものではない。任意の既知のＵＶ遮断剤又はその後に開発されたＵＶ遮断剤が、本明細書での使用のために企図さ

れる。
【００３６】
必ずしも必要ではないが、本明細書に記載されるモノマー混合物は、重合前に、好ましくは、約２０～約６０重量パーセントなどの、約８０重量パーセント未満の量で添加された１つ以上の強化剤を任意に有し得る。好適な強化剤の非限定的な例は、各々が参照により全体が本明細書に組み込まれる、米国特許第４，３２７，２０３号、同第４，３５５，１４７号、及び同第５，２７０，４１８号に記載されている。このような強化剤の具体例としては、限定することを意図するものではないが、シクロアルキルアクリレート及びメタクリレート、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシルメタクリレート及びイソプロピルシクロペンチルアクリレートが挙げられる。
【００３７】
重合されるモノマー混合物は、必要な際、本明細書に記載される例示的な実施形態の目的及び効果を損なわない限度内で、抗酸化剤、着色剤、紫外線吸収剤、潤滑剤、内部湿潤剤、強化剤などのような様々な添加剤、並びに当該技術分野で周知の他の構成要素を更に含有し得る。
【００３８】
本明細書に記載される眼科用デバイス、例えば、コンタクトレンズ又は眼内レンズは、前述のモノマー混合物を重合させて、その後、例えば、旋盤加工、射出成形、圧縮成形、切断などによって適切な形状に形成することができる生成物を形成することによって調製することができる。例えば、コンタクトレンズを製造する際、初期混合物をチューブ内で重合させて竿状物品を提供してもよく、その後、これらをボタンに切断する。次いで、ボタンをコンタクトレンズに旋盤加工してもよい。
【００３９】
重合は、１つ以上の重合性基を含む１つ以上のカチオン性開始剤と、アルキル置換オキサゾリンとのモノマー混合物を、必要に応じて、１つ以上の架橋剤及び／又は１つ以上の親水性モノマー及び／又は保護された親水性モノマーと一緒に、熱及び／又は紫外線、可視光、若しくは高エネルギー放射線などの放射線に曝露することによって促進され得る。重合開始剤は、重合ステップを促進するために混合物中に含まれてもよい。フリーラジカル熱重合開始剤の代表的な例としては、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、過酸化ステアロイル、過酸化ベンゾイル、三級ブチルペルオキシピバレート、ペルオキシジカーボネートなどのような有機過酸化物、及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリン酸）などのようなアゾ化合物が挙げられる。代表的なＵＶ開始剤は、当該技術分野で既知のものであり、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、Ｄａｒｏｃｕｒｅ（登録商標）１１７３、１１６４、２２７３、１１１６、２９５９、３３３１（ＥＭ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ）、並びにＩｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）６５１及び１８４（Ｃｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ）、２，２’アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（ＶＡＺＯ　６４）などを含む。一般に、反応開始剤は、全混合物の約０．０１～約５重量パーセントの濃度でモノマー混合物中に使用されることになる。
【００４０】
重合は、一般に、例えば、溶媒、例えば、水、又はメタノール、エタノール、若しくはプロパン－２－オールなどの１～４個の炭素原子を含むアルカノールを使用する溶媒又は分散液などの反応媒体中で行われる。代替的に、上記の溶媒のいずれかの混合物が使用されてもよい。
【００４１】
一般に、重合は、約１５分間～約７２時間、例えば、窒素又はアルゴンの不活性雰囲気下で行うことができる。所望される場合、得られた重合生成物は、真空下で、例えば、約５～約７２時間乾燥させるか、又は使用前に水溶液中に放置することができる。
【００４２】
例示的な実施形態では、本明細書に記載される重合生成物を得るためのデュエルフリー

ラジカル及びカチオン性重合プロセスを使用する例示的な合成スキームを以下に示す。

【化９】

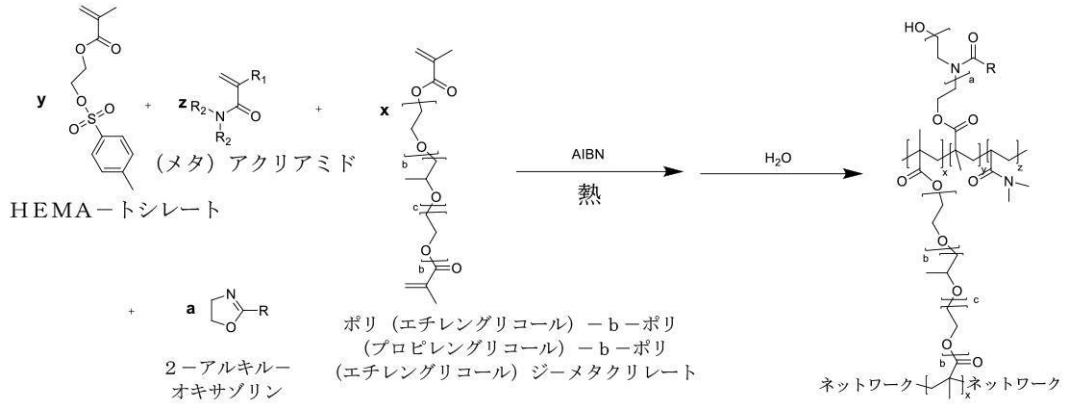


ここで、ａは、約１０～約１００であり、ｂは、１～約２５０であり、ｃは、０～約１００であり、ｘは、１～１００であり、ｙは、１～約１００であり、ｚは、０～約５００であり、R_1は、－Ｈ又は－CH_3であり、R_2は、C_1～C_6である。

【００４３】

別の例示的な実施形態では、本明細書に記載される重合生成物を得るためのデュエルフリーラジカル及びカチオン性重合プロセスを使用する例示的な合成スキームを以下に示す。

【化１０】



ここで、ａは、約１０～約１００であり、ｂは、約１～約２５０であり、ｃは、０～約１５０であり、ｘは、約１～約１００であり、ｙは、約１～約１００であり、ｚは、０～約５０であり、R_1は、－Ｈ又は－CH_3であり、R_2は、C_1～C_6である。

【００４４】

コンタクトレンズなどの眼科用デバイスは、例えば、スピンキャスト法及びスタティックキャスト法によって、混合物から、鋳型、例えば、ポリプロピレン鋳型に直接注入されてもよい。スピンキャスト法は、米国特許第３，４０８，４２９号及び同第３，６６０，５４５号に開示され、スタティックキャスト法は、米国特許第４，１１３，２２４号、同第４，１９７，２６６号及び同第５，２７１，８７５号に開示されている。スピンキャスト法は、重合される混合物を鋳型に充填することと、混合物をＵＶ光などの放射線源に曝露しながら、制御された方法で鋳型を回転させることと、を含む。スタティックキャスト法は、レンズの前側表面を形成するように成形された一方の鋳型部分とレンズの後側表面を形成するように成形された他方の鋳型部分とを有する２つの鋳型部分の間に混合物を充填することと、レンズを形成するために鋳型アセンブリ内に保持された状態で混合物を硬化させ、例えば、上で考察されたような混合物のフリーラジカル重合によってレンズを形

成することと、を含む。米国特許第５，２７１，８７５号は、後鋳型及び前鋳型によって画定される鋳型キャビティ内の完成したレンズの成形を可能にするスタティックキャスト法を記載している。追加の方法として、米国特許第４，５５５，７３２号は、レンズ前面及び比較的大きな厚さを有する成形物品を形成するために鋳型中でスピンキャストを施すことによって過剰なモノマー混合物を硬化させ、硬化したスピンキャスト物品の後部表面をその後、旋盤加工して、所望の厚さ及びレンズ後面を有するコンタクトレンズを提供するプロセスを開示している。

【００４５】

混合物の重合により、水和したときに、好ましくはヒドロゲルを形成するポリマーが得られる。ヒドロゲルレンズを製造するとき、混合物は、重合生成物が水和されて、ヒドロゲルを形成するときに最終的に水に置き換えられる、少なくとも１つの希釈剤を更に含んでもよい。一般に、ヒドロゲルの含水量は、約５重量パーセントよりも大きく、より一般的には、約１０～約８０重量パーセントである。使用される希釈剤の量は、約５０重量パーセント未満であるべきであり、ほとんどの場合、希釈剤含有量は、約３０重量パーセント未満である。しかしながら、特定のポリマー系では、実際の限界は、希釈剤中の様々なモノマーの溶解度によって決定されることになる。光学的に透明なコポリマーを生成するためには、コモノマーと希釈剤、又は希釈剤と最終コポリマーとの間に視覚的な不透明性をもたらす相分離が生じないことが重要である。

【００４６】

更に、使用され得る希釈剤の最大量は、希釈剤が最終ポリマーに引き起こす膨潤の量によって決定されるであろう。過度の膨潤は、希釈剤が水和時に水で置換されたときにコポリマーを崩壊するか、又は崩壊させる可能性がある。好適な希釈剤としては、エチレングリコール、グリセリン、液体ポリ（エチレングリコール）、アルコール、アルコール／水混合物、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックコポリマー、低分子量直鎖ポリ（２－ヒドロキシエチルメタクリレート）、乳酸のグリコールエステル、ホルムアミド、ケトン、ジアルキルスルホキシド、ブチルカルビトールなど、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４７】

必要に応じて縁部仕上げ動作の前に、レンズから残留希釈剤を除去することが望ましい場合があり、これは周囲圧力で、若しくはそれに近い圧力で、又は真空下での蒸発によって達成することができる。高温を使用して、希釈剤を蒸発させるのに必要な時間を短縮することができる。溶媒除去ステップのための時間、温度、及び圧力条件は、当業者によって容易に決定することができるように、希釈剤及び特定のモノマー成分の揮発性などの要因に応じて変化するであろう。所望される場合、ヒドロゲルレンズを製造するために使用される混合物は、ヒドロゲル材料を作製するための先行技術において既知の架橋剤及び湿潤剤を更に含んでもよい。

【００４８】

眼内レンズの場合、重合されるモノマー混合物は、得られるコポリマーの屈折率を増加させるためのモノマーを更に含んでもよい。このようなモノマーの例は、芳香族（メタ）アクリレート、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、２－フェニルエチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシエチルメタクリレート、及びベンジル（メタ）アクリレートである。

【００４９】

本明細書で得られるコンタクトレンズなどの眼科用デバイスに、任意選択の機械加工操作を施してもよい。例えば、他の任意選択の機械加工ステップは、レンズ縁部及び／又は表面のバフ加工又は研磨を含み得る。一般に、このような機械加工プロセスは、生成物が型部分から離型される前又は後に実施されてもよく、例えば、レンズは、真空ピンセットを用いてレンズを型から持ち上げることによって型から乾燥離型され、その後、レンズは、機械的ピンセットによって第２のセットの真空ピンセットに移され、表面又は縁部を滑らかにするために回転する表面に対して配置される。次いで、レンズの反対側を機械加工

するために、レンズを裏返してもよい。
【００５０】
次いで、レンズを、緩衝生理食塩水溶液を含有する個々のレンズパッケージに移送してもよい。生理食塩水は、レンズの移動前又は移動後のいずれかにパッケージに添加されてもよい。好適なパッケージデザイン及び材料は、当該技術分野において既知である。プラスチックパッケージは、フィルムで剥離可能に密封される。好適な密封フィルムは、当該技術分野において既知であり、箔、ポリマーフィルム、及びこれらの混合物を含む。次いで、滅菌生成物を確保するために、レンズを含有する密封されたパッケージを滅菌する。好適な滅菌手段及び条件は、当該技術分野において既知であり、例えば、オートクレーブを含む。
【００５１】
当業者は容易に理解するであろうように、他のステップを上述の成形及び包装プロセスに含めることができる。このような他のステップは、例えば、形成されたレンズをコーティングすること、形成中にレンズを表面処理すること（例えば、鋳型移送を介して）、レンズを検査すること、欠陥のあるレンズを廃棄すること、鋳型半部を洗浄すること、及び鋳型半部を再利用することなど、並びにこれらの組み合わせを含むことができる。
【００５２】
以下の実施例は、当業者が本発明を実施することを可能にするために提供されるものであり、単なる例示である。実施例は、特許請求の範囲で定義される本発明の範囲を限定するものとして読まれるべきではない。
【００５３】
実施例では、以下の略語が使用される。
【００５４】
ＤＭＡ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド。
【００５５】
ＨＥＭＡ：２－ヒドロキシエチルメタクリレート。
【００５６】
ＡＩＢＮ：２，２’－アゾビスイソブチロニトリル。
【００５７】
ジメタクリレート－ＰＥＧ：固有粘度測定によって決定される５５０Ｄａの数平均分子量を有する化合物。
【００５８】
ＳＡモノマー：ＵＶクラスＩ遮断剤として使用される２－［３－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－ヒドロキシフェニル］エチルメタクリレート。
【００５９】
以下に考察されるように、様々な重合生成物を形成し、以下のような標準的な試験手順によって特徴付けた。
【００６０】
含水量％：水和された６個のレンズ又はフィルムの２セットを濾紙の片上でブロット乾燥させて余分な水を除去し、試料を秤量する（湿式重量）。次いで、試料を、乾燥剤を入れた瓶の中に入れ、電子レンジで１０分間加熱する。次いで、試料を３０分間静置して室温に平衡化し、再秤量する（乾燥重量）。湿重量及び乾燥重量から水分率を計算する。
【００６１】
接触角：キャプティブ気泡接触角データを、Ｆｉｒｓｔ　Ｔｅｎ　Ａｎｇｓｔｒｏｍｓ　ＦＴＡ－１０００　ｐｒｏｐ　Ｓｈａｐｅ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ上で収集した。全ての試料を、試料表面から包装溶液の成分を除去するために、分析の前にＨＰＬＣグレードの水中ですすいだ。データ収集の前に、全ての実験に使用される水の表面張力を、ペンダントドロップ法を使用して測定した。水が使用に適していると判断されるためには、７０～７２ダイン／ｃｍの表面張力値が期待された。全てのレンズ試料を湾曲した試料ホルダー上に置き、ＨＰＬＣグレードの水で満たされた石英セル中に水没させた。前進及び後退す

るキャプティブバブル接触角を、各資料について収集した。前進接触角は、気泡がレンズ表面から後退している（水が表面にわたって前進している）ときに水中で測定される角度として定義される。試料／気泡界面上に焦点を合わせた高速デジタルカメラを使用して、全てのキャプティブ気泡データを収集した。接触角は、試料／気泡界面にわたって接触線移動の直前に、デジタルフレームで計算した。後退接触角は、気泡が試料表面にわたって膨潤している（水が表面から後退している）ときに水中で測定される角度として定義される。

【００６２】

フィルム試料をホウ酸緩衝生理食塩水中に浸漬した、Ｉｎｓｔｒｏｎ（モデル４５０２）機器を用いて、ＡＳＴＭ１７０８に従って、弾性率（ｇ／ｍｍ^2）を測定し、フィルム試料の適切なサイズは、ゲージ長２２ｍｍ及び幅４．７５ｍｍであり、試料は、Ｉｎｓｔｒｏｎ機器のクランプによる試料の把持に対応するためのドッグボーン形状を形成する端部を更に有し、厚さ１００±５０ミクロンであった。

【００６３】

ゲル画分：ゲル画分％＝精製乾燥レンズの重量／未精製乾燥レンズの重量＊１００％。ゲル画分％は、硬化プロセスにおけるモノマーの変換の大まかな数を示し、硬化の完了を追跡するために使用される。

【００６４】

実施例１

【００６５】

ＨＥＭＡ－トシレートの合成。

撹拌棒を備えた１００ｍＬフラスコを、ヒートガンを用いて真空下で乾燥させた。（ヒドロキシエチル）メタクリレート（４．０ｇ、３１ｍｍｏｌ、１当量）、トリエチルアミン（３．５ｇ、３４ｍｍｏｌ、１．１当量）、及び無水ジクロロメタン（２０ｍＬ）を、シリンジを用いてフラスコに注入した。フラスコを氷浴に配置して、０℃に冷却した。次に、４－トルエンスルホニルクロリド（６．２ｇ、３２．５ｍｍｏｌ、１．０５当量）を、シリンジを用いて溶液にゆっくりと注入した。注入後、溶液を室温まで温め、一晩撹拌した。溶液をロータリーエバポレーター中で濃縮し、次いで濃縮された粗製物を、溶出液（酢酸エチル／ヘキサン＝１／９～酢酸エチル／ヘキサン＝３／７）を用いてシリカゲルのフラッシュクロマトグラフィーで精製して、透明液体としてＨＥＭＡ－トシレートを得た（３．７ｇ、４２％）。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）δ　ｐｐｍ　１．７７－１．９３（ｍ，３Ｈ）２．３６－２．４９（ｍ，３Ｈ）４．１７－４．２６（ｍ，２Ｈ）４．２６－４．３７（ｍ，２Ｈ）５．４７－５．６２（ｍ，１Ｈ）５．９７－６．０９（ｍ，１Ｈ）７．２８－７．４０（ｍ，２Ｈ）７．７１－７．８７（ｍ，２Ｈ）．

【００６６】

実施例２～１０

表１に列挙した以下の構成成分を重量当たりの量で混合することによってモノマー混合物を作製した。

【表１】

表１

製剤	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９	実施例10
実施例１のHEMA-トシル	41	4	4	4	4	4	4	3	2
DMA	–	27	27	27	27	27	27	27	27
2-メチル-2-オキサゾリン	44	48	48	48	48	53	57	53	53
ジメタクリレート-PEG	0.13	1	2	3	4	4	4	4	4
ポロキサマー407DM	–	8	8	8	8	12	8	12	12
AIBN	1.96	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ジオキサン	12.85	12.5	12.5	10.5	9.5	0	0	0	0
合計	99.94	100.75	101.75	100.75	100.75	100.25	100.25	99.25	98.25
含水量%	–	–	–	–	79.1	79.2	79.5	80.0	80.9
ゲル画分%	–	–	–	85.7	89.4	79.2	79.5	79.6	83.0
CBCA	40	51	56	52	57	56	58	59	60
弾性率	–	–	37	46	71	62	79	57	60

【００６７】

得られたモノマー混合物を、モノマー混合物をポリプロピレン鋳型アセンブリに導入することによってコンタクトレンズに鋳造した。次いで、鋳型アセンブリ及びモノマー混合物を、N_2で、３時間２５℃でパージし、６３℃で２０分間加熱し、９３℃で３０分間加熱し、１１０℃で１時間加熱し、次いで１時間で５５℃に冷却して、コンタクトレンズを形成した。得られたコンタクトレンズを鋳型アセンブリから取り外し、脱イオン水で抽出し、オートクレーブされる前にホウ素化緩衝液中に配置した。

【００６８】

実施例１１～１７

表２に列挙した以下の構成成分を重量当たりの量で混合することによってモノマー混合物を作製した。

【表２】

表２

製剤	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
実施例１のHEMA-トシル	4	3	2	4	3	2	2
DMA	27	27	27	27	27	27	27
2-メチル-2-オキサゾリン	53	53	53	53	53	53	51
ジメタクリレート-PEG	4	4	4	4	4	4	4
ポロキサマー407DM	8	12	12	8	12	12	12
AIBN	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
SAモノマー	–	–	–	–	–	–	2
合計	96.25	99.25	98.25	96.25	99.25	98.25	98.25
含水量%	80.0	81.1	81.6	80.95	81.22	82.01	79.1
ゲル画分%	81.8	83.3	86.2	77.9	81.8	83.1	–
CBCA	–	–	–	58	58	58	61

【００６９】
得られたモノマー混合物を、モノマー混合物をポリプロピレン鋳型アセンブリに導入することによってコンタクトレンズに鋳造した。次いで、鋳型アセンブリ及びモノマー混合物を、混合物を６５℃で３０分間加熱し、１００℃で更に４．５時間加熱することによって硬化させて、コンタクトレンズを形成した。得られたコンタクトレンズを鋳型アセンブリから取り外し、脱イオン水で抽出し、オートクレーブされる前にホウ素化緩衝液中に配置した。
【００７０】
簡潔性のために、本明細書に開示される様々な特色が、単一の実施形態の文脈において記載されるが、別個に、又は任意の好適な部分的組み合わせで提供されてもよい。実施形態の全ての組み合わせは、各々及び全ての組み合わせが個別かつ明示的に開示されているかのように、本明細書に開示される例示的な実施形態によって具体的に包含されている。加えて、そのような可変要素を記載している実施形態に列挙される全ての部分的組み合わせはまた、本発明の製剤によって具体的に包含され、各々及び全ての部分的組み合わせが個別かつ明示的に本明細書に開示されたかのように、本明細書に開示される。
【００７１】
本明細書に開示される非限定的な例示的な実施形態に様々な修正を加えることができることが理解されるであろう。したがって、上記の説明は、限定的と解釈されるべきではなく、好ましい実施形態の例示としてのみ解釈されるべきである。例えば、上述され、非限定的な例示的な実施形態を動作させるための最良の態様として実施される機能は、例示目的のみのためである。他の構成及び方法が、本明細書の範囲及び趣旨から逸脱することなく当業者によって実施され得る。更に、当業者は、本明細書に追加される特徴及び利点の範囲及び趣旨内で他の修正を想定するであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/054523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. 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)
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 practicable, 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	GB 2 339 202 A (EASTMAN KODAK CO [US]) 19 January 2000 (2000-01-19)	1,10,26
A	claim 21; example 2 hybrid hyperbranched (p-chlorinemethyl styrene)b- (comb poly(ethylene glycol) ethyl ether monomethacrylate)n block copolymer; claim 25; example 5	9,31
A	US 2009/218705 A1 (PATTERSON LEAH K [US] ET AL) 3 September 2009 (2009-09-03) poly(2-ethyl oxazoline); comb-shaped; paragraph [0073]; claim 14	1-45

-/--

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[x] 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
22 May 2023	31/05/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Stabel, Andreas

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/054523

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EDMONDO M BENETTI ET AL: "Using Polymers to Impart Lubricity and Biopassivity to Surfaces: Are These Properties Linked?", HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA, HOBOKEN, USA, vol. 102, no. 5, 2 May 2019 (2019-05-02), page n/a, XP071271795, ISSN: 0018-019X, DOI: 10.1002/HLCA.201900071 the whole document -----	1-45

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/054523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2339202 A	19-01-2000	NONE	
US 2009218705 A1	03-09-2009	AR 070541 A1	14-04-2010
		AU 2009217654 A1	03-09-2009
		BR PI0908903 A2	22-08-2017
		CA 2716881 A1	03-09-2009
		CN 101959664 A	26-01-2011
		EP 2252443 A1	24-11-2010
		JP 2011513778 A	28-04-2011
		KR 20100136468 A	28-12-2010
		RU 2010139645 A	10-04-2012
		TW 201000288 A	01-01-2010
		US 2009218705 A1	03-09-2009
		WO 2009108349 A1	03-09-2009

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW
１６７８

(72)発明者　アワスティー、アロク クマル
アメリカ合衆国 １４５３４ ニューヨーク、ピッツフォード、デランシー コート ３６

Ｆターム（参考）　2H006 BB03 BB05 BC07
4J043 PA01 PA11 PB02 PB11 PC066 QA08 RA08 SA36 SA42 SB01
UA331 XA06 XA36 ZA04 ZB21
4J127 AA06 BA01 BB021 BB032 BB101 BB112 BB221 BB222 BC021 BC022
BC131 BC132 BD111 BD222 BE342 BE34Y BE541 BE54Y BF182 BF18Y BF581
BF58Y BG142 BG14X DA16 DA24 FA26