

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5690932号
(P5690932)

(45) 発行日 平成27年3月25日 (2015. 3. 25)

(24) 登録日 平成27年2月6日 (2015. 2. 6)

(51) Int. Cl.	F I
G02C 7/04 (2006.01)	G02C 7/04
A61F 2/16 (2006.01)	A61F 2/16
B29C 33/40 (2006.01)	B29C 33/40
C08F 8/12 (2006.01)	C08F 8/12

請求項の数 13 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2013-521212 (P2013-521212)	(73) 特許権者	508316416
(86) (22) 出願日	平成23年6月13日 (2011. 6. 13)		クーパーヴィジョン インターナショナル
(65) 公表番号	特表2013-539545 (P2013-539545A)		ハウルディング カンパニー リミテッ
(43) 公表日	平成25年10月24日 (2013. 10. 24)		ド パートナーシップ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2011/051099		バルバドス セント マイケル ワイルデ
(87) 国際公開番号	W02012/013944		ィー ビジネス パーク エッジヒル ハ
(87) 国際公開日	平成24年2月2日 (2012. 2. 2)		ウス スイート #2
審査請求日	平成25年7月24日 (2013. 7. 24)	(74) 代理人	100092093
(31) 優先権主張番号	61/369, 116		弁理士 辻居 幸一
(32) 優先日	平成22年7月30日 (2010. 7. 30)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高度に無定形なビニルアルコールポリマーから作られた眼用デバイス成型用型、その中で成型された眼用デバイス、および関連する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

眼用デバイスの製造方法であって、以下の工程：

(a) 35%未満の平均結晶化度レベルを有する、少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを提供する工程；

(b) 該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーを使用して、第一の型部材および第二の型部材のうちの少なくとも一つを形成する工程であって、該第一の型部材は、眼用デバイスの前面を成型するように形作られた成型面を含み、かつ該第二の型部材は、眼用デバイスの後部面を成型するように形作られた成型面を含み、該第一の型部材および該第二の型部材は、型アセンブリーとして結合された際に、これらの間に眼用デバイスの形状を持つキャビティを形成するように形作られる工程；

(c) 該第一の型部材または該第二の型部材内に、少なくとも1種の親水性モノマーを含む重合性組成物を配置する工程；

(d) 前記第一の型部材と該第二の型部材とを接触させることにより前記型アセンブリーを組み立てて、該型部材間に、眼用デバイスの形状を持つキャビティを形成する工程であって、該型アセンブリーの該眼用デバイスの形状を持つキャビティ内に前記重合性組成物が含まれている工程；および

(e) 該型アセンブリー内の該重合性組成物を硬化して、該型アセンブリーの該眼用デバイスの形状を持つキャビティ内でキャスト成型された重合反応生成物を形成する工程であって、該重合反応生成物は、ポリマー製の眼用デバイス本体を含む工程、

10

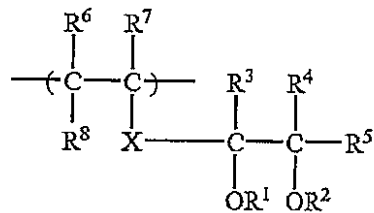
20

を含み、前記ビニルアルコールポリマーが、アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーであることを特徴とする眼用デバイスの製造方法。

【請求項 2】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーが、ビニルアルコールの単位、および以下の構造(1)によって表される構造を有するアセト酢酸エステル基を持つ単位を含む、請求項 1 記載の方法：

【化 1】



10

(1)

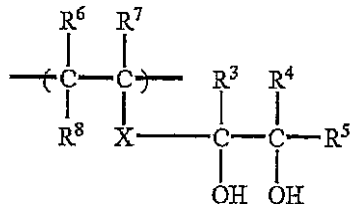
ここで、該構造(1)の R^1 および R^2 各々は、夫々独立に水素原子、またはアセトアセチル基であり、また R^1 および R^2 の少なくとも一つはアセトアセチル基であり、該構造(1)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、かつXは、単結合または結合鎖である。

【請求項 3】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーが、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を有するビニルアルコールの単位を含む、請求項 1 または 2 記載の方法：

20

【化 2】



(2)

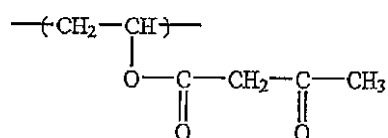
30

ここで、該構造(2)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、かつ該構造(2)のXは、単結合または結合鎖である。

【請求項 4】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーが、以下の構造(3)で表される構造を有する単位を含む、請求項 1 ～ 3 の何れか1項に記載の方法：

【化 3】



40

(3)

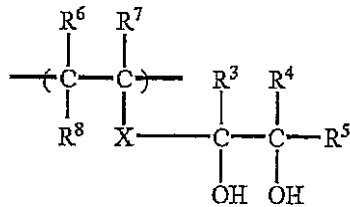
【請求項 5】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーが、部分的にアセタール化されているビニルアルコール単位を含む、請求項 1 ～ 4 の何れか1項に記載の方法。

【請求項 6】

前記部分的にアセタール化されているアセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーが、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を有するビニルアルコール単位を含む、請求項 5 記載の方法：

【化 4】



(2)

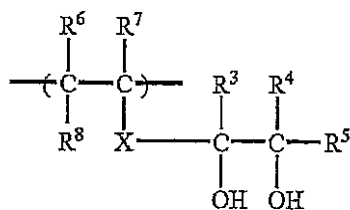
ここで、該構造(2)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、かつ該構造(2)のXは、単結合または結合鎖である。

10

【請求項 7】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーが、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を有するビニルアルコール単位を含む、請求項 1～6 の何れか1項に記載の方法：

【化 5】



20

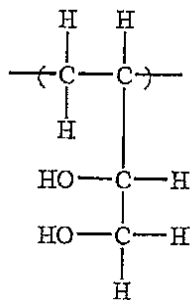
(2)

ここで、該構造(2)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、かつ該構造(2)のXは、単結合または結合鎖である。

【請求項 8】

前記1,2-ジオール構造を有するビニルアルコール単位が、以下の構造(4)で表される1,2-ジオール構造を有するビニルアルコール単位を含む、請求項 7 記載の方法：

【化 6】



30

(4)

【請求項 9】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーが、水溶性である、請求項 1～8 の何れか1項に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記第一の型部材または前記第二の型部材のうちの一方に前記重合性組成物を配置する工程が、少なくとも1種のシリコンモノマー、シリコンマクロマー、シリコンプレポリマーまたはこれらの組合せと、少なくとも1種の親水性モノマーとを含む重合性組成物を、該第一の型部材に配置する工程を含み、かつ前記眼用レンズ本体が、シリコンヒドロゲルコンタクトレンズ本体を含む、請求項 1～9 の何れか1項に記載の方法。

【請求項 11】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーを使用して前記第一の型部材および前記第二の型部材のうちの少なくとも一方を形成する工程が、該第一の型部材および該第二の型部材のうちの少なくとも一方を射出成型する工程を含む、請求項 1～11

50

0 の何れか1項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーを射出成型して前記第一の型部材および前記第二の型部材のうちの少なくとも一方を形成する工程が、 $180^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ なる範囲の溶融温度、 $180^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ なる範囲のバレル温度、 $30^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ なる範囲のスロート温度、 $30^{\circ}\text{C} \sim 95^{\circ}\text{C}$ なる範囲の型温度、 $1\text{秒} \sim 5\text{秒}$ なる範囲の滞留時間、 $50\text{mm/秒} \sim 250\text{mm/秒}$ なる範囲の射出速度、 $100\text{mm/秒} \sim 300\text{mm/秒}$ なる範囲の可塑化速度、 $5 \sim 18\text{MPa}$ ($50 \sim 180\text{bar}$)なる範囲の射出成型圧力、 $1 \sim 20\text{MPa}$ ($10 \sim 200\text{bar}$)なる範囲の保持圧力、 $0.5 \sim 2.5\text{MPa}$ ($5 \sim 25\text{bar}$)なる範囲の背圧、およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、プロセス設定を使用することを含む、請求項 1 1 記載の方法。

10

【請求項 1 3】

眼用デバイス本体をキャスト成型するための型部材であって、

成型面および非-成型領域を含む型部材を含み、該型部材の少なくとも該成型面が、35%未満の平均結晶化度レベルを有する少なくとも1種の高度に無定形なアセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーを含む、前記型部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含む眼用デバイス用型、高度に無定形なビニルアルコールポリマーから作成した型を用いてキャスト成型された、眼球インサートおよびコンタクトレンズを含む眼用デバイス、およびこれらに関連する方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

眼球インサートおよびコンタクトレンズ等の眼用デバイスを製造するためのキャスト成型法においては、反応混合物または重合性組成物が、通常、デバイス-形成用成型面を備えた第一の型部材およびデバイス-形成用成型面を備えた第二の型部材、あるいは夫々雌型および雄型部材によって画成される、デバイス-形状を持つキャビティ内で硬化される。該型部材は、典型的に型形状を持つキャビティ内で熱可塑性ポリマーを射出成型することにより製造される。眼用デバイス用型を作成するのに使用し得る熱可塑性ポリマーの例は、非-極性熱可塑性ポリマー、例えばポリプロピレン、ポリスチレン、およびポリエチレン；および極性熱可塑性ポリマー、例えばエチレン-ビニルアルコールコポリマーおよびポリ(ビニルアルコール)ホモポリマーを含む。眼用デバイスをキャスト成型する場合、該重合性組成物を該第一の型部材内に配置した後に、該第一および第二型部材と一緒にし、あるいは一緒に結合して、これらの間に眼用デバイスの形状を持つキャビティを備えた型アセンブリーを形成する。次いで、該型アセンブリーを、硬化処理に掛けて、該重合性組成物を重合して、該型アセンブリーの該デバイスの形状を持つキャビティ内で、目的とするポリマー製の眼用デバイスを形成する。

30

【0 0 0 3】

シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを含むコンタクトレンズは、エチレン-ビニルアルコール(EVOH)コポリマー、例えば日本国大阪の日本合成社(Nippon Gohsei Ltd.)から入手できるソアライト(SOARLITETM) S製の型内でキャスト成型されている。EVOH製型内でのシリコーンヒドロゲルレンズの成型は、眼に(ophthalmically)許容される湿潤性の表面を持つレンズを与えることが分かっている。以前は、プラズマ処理等の表面処理を施し、あるいはシリコーンヒドロゲル眼用デバイスに、ポリマー型湿潤剤の相互貫入状態にある網状構造を含めて、水和された際に、該デバイスの表面を、眼に許容される湿潤性のものとする必要があった。しかしながら、EVOHは、本質的に水に不溶性の高価な材料である。更に、EVOHコポリマーは、典型的に約40%またはそれ以上の高レベルの結晶化度を有している(即ち、該EVOHコポリマーは、典型的に60%またはそれ以上のアモルファス物質で構成されている)。これら物質におけるこの高いレベルの結晶含有率は、該物質を不透明

40

50

なものとし、このことは、成型材料において問題となる恐れがある。また、硬化に引続きEVOH製型部材から、該ポリマー製眼用デバイス本体を取出すことは困難である可能性があり、これはデバイスの収率及び生産コストに負の影響を与える恐れがある。

【0004】

同様に、コンタクトレンズ用型を含む眼用デバイス用型を製造するために、変性状態にあるポリ(ビニルアルコール)ホモポリマー(PVOH)を含む、PVOHを使用することが提案されている。幾つかの場合において、幾つかの形態のPVOHの結晶化度レベルは、例えば約48%またはそれ以上と高い(また、結果として、アモルファス含有率が低い)可能性がある。しかし、多くの形状のPVOHの使用は、眼用デバイスレンズ用型として使用するために理想的なものではないことが分かっている。例えば、未変性のPVOHの伝統的な溶融加工温度および熱分解温度は、殆ど同一であるので、これらの材料を使用して、眼用デバイス用型を射出成型することは極めて困難である。

10

【0005】

幾つかのPVOHの変性型を、眼用デバイス用型として使用することが提案されているが、これら変性型のPVOHは、依然として未変性のPVOHの持つ望ましからぬ特性の幾つか、例えば該材料を介する光の透過率を減じてしまう、高い結晶含有率を維持している。様々な形態のPVOHを使用して、眼用デバイスを成型するというこの展望は、魅力的ではあるが、これらの望ましからぬ諸特性は、変性または未変性のPVOHを、眼球インサートおよびコンタクトレンズを含む眼用デバイスの工業的製造において使用することを困難にしている。

20

【0006】

上記の観点から、シリコーンヒドロゲル眼用デバイスを包含する眼用デバイスをキャスト成型するための、新規な型の材料を含む眼用デバイス用型；これら新規な型の材料を含む型を用いてキャスト成型された、新規な眼用デバイス；これら新規な型の材料を含む型を用いてキャスト成型された、包装眼用デバイス；およびより安価で、より加工に都合のよい可能性のある、これら新規な型の材料を使用した、関連する製造方法に対する需要が存在することを認識することができる。特に、コンタクトレンズを成型するのに適した型を製造するために使用し得る、高度にアモルファスな材料に対する需要が存在する。

【0007】

本明細書において引用される、特許、公開特許出願、科学的または商業的刊行物等を包含する全ての刊行物は、その内容全体を、参考としてここに組入れる。

30

【発明の概要】

【0008】

本開示は、眼用デバイスの製造方法を目的とする。該方法は、35%未満の平均結晶化度レベルを持つ、少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを準備する工程；および該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーを使用して、第一の型部材および第二の型部材の少なくとも一つを作成する工程を含み、ここで該第一の型部材は、眼用デバイスの前面を成型するように形作られた成型面を含み、かつ該第二の型部材は、眼用デバイスの後部面を成型するように形作られた成型面を含み、該第一の型部材および該第二の型部材は、型アセンブリーとして結合された際に、これらの間に眼用デバイスの形状を持つキャビティを形成するように形作られている。

40

【0009】

本開示による方法は、更に前記第一の型部材または前記第二の型部材内に、少なくとも1種の親水性モノマーを含む重合性組成物を配置する工程；および該第一の型部材および該第二の型部材を、これらの間に前記眼用デバイスの形状にあるキャビティを形成するように接触させることにより、前記型アセンブリーを組立てる工程をも含み、ここで該重合性組成物は、該型アセンブリーの該眼用デバイス形状を持つキャビティ内に収容されている。

【0010】

本開示による方法は、更に前記型アセンブリー内の前記重合性組成物を硬化して、該型アセンブリーの前記眼用デバイス形状を持つキャビティ内に、キャスト成型された、重合

50

反応生成物を形成する工程をも含み、ここで、該重合反応生成物は、ポリマー製の眼用デバイス本体を含む。

【0011】

本開示に従う方法の一例において、前記眼用デバイスは、眼球表面の前部と接触するように形付けられた眼球インサートを含むことができ、前記第一の型部材は、眼球インサートの前面を成型するように形付けられた成型面を含むことができ、前記第二の型部材は、眼球インサートの後部面を成型するように形付けられた成型面を含むことができ、該第一の型部材および第二の型部材は、型アセンブリーとして結合された際に、これらの間に眼球インサートの形状を持つキャビティを形成するように形付けることができ、また該重合反応生成物は、ポリマー製の眼球インサート本体を含むことができる。

10

【0012】

本開示に従う方法のもう一つの例において、前記眼用デバイスは、コンタクトレンズを含むことができ、前記第一の型部材は、コンタクトレンズの前面を成型するように形付けられた凹型の成型面を含むことができ、前記第二の型部材は、コンタクトレンズの後部面を成型するように形付けられた凸型の成型面を含むことができ、該第一の型部材および第二の型部材は、型アセンブリーとして結合された場合に、これらの間にコンタクトレンズの形状を持つキャビティを形成するように形作ることができる。

【0013】

一例において、前記少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコールホモポリマーを含み、あるいはこれからなるものであり得る。もう一つの例において、該少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコールコポリマーを含み、あるいはこれからなるものであり得る。

20

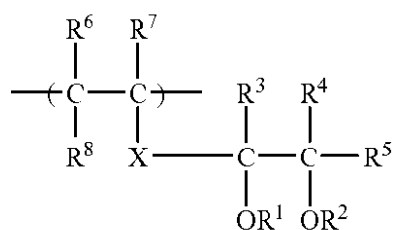
【0014】

前記少なくとも1種のビニルアルコールコポリマーは、アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーを含み、あるいはこれからなるものであり得る。一例において、該アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーは、ビニルアルコールの単位と、以下の構造(1)によって表される構造を持つ、アセト酢酸エチル基を持つ単位とを含むことができる：

【0015】

30

【化1】



(1)

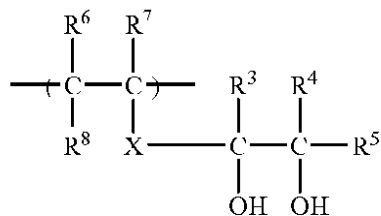
【0016】

40

ここで、前記構造(1)のR1およびR2各々は、夫々独立に水素原子またはアセトアセチル基であり、またR1およびR2の少なくとも一つはアセトアセチル基であり、また該構造(1)のR3、R4、R5、R6、R7、およびR8の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、またXは、単結合または結合鎖である。もう一つの例において、前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーは、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を持つ、ビニルアルコールの単位を含むことができる：

【0017】

【化 2】



(2)

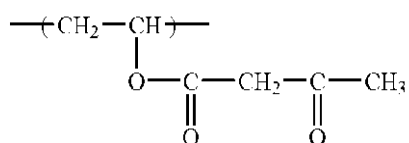
【0018】

10

ここで、前記構造(2)のR3、R4、R5、R6、R7、およびR8の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、また該構造(2)のXは、単結合または結合鎖である。更に別の例において、前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーは、以下の構造(3)によって表される構造を持つ単位を含むことができる：

【0019】

【化 3】



20

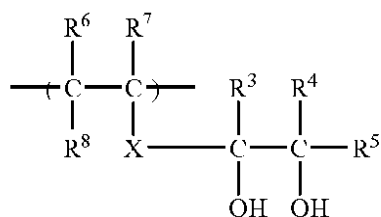
(3)

【0020】

前記少なくとも1種のビニルアルコールコポリマーは、部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマーを含み、あるいはこれからなるものであり得る。一例において、該部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマーは、以下の構造(2)で表される1, 2-ジオール構造を持つ、ビニルアルコール単位を含むことができる：

【0021】

【化 4】



30

(2)

【0022】

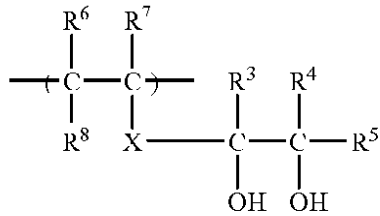
ここで、前記構造(2)のR3、R4、R5、R6、R7、およびR8の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、また該構造(2)のXは、単結合または結合鎖である。

40

前記少なくとも1種のビニルアルコールコポリマーは、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を持つ、ビニルアルコール単位を含み、またはこれからなるものであり得る：

【0023】

【化 5】



(2)

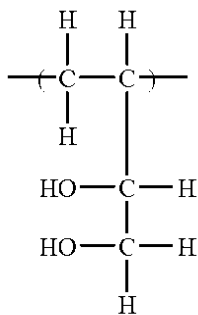
【0024】

10

ここで、前記構造(2)のR3、R4、R5、R6、R7、およびR8の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、また該構造(2)のXは、単結合または結合鎖である。もう一つの例において、前記少なくとも1種のビニルアルコールコポリマーは、以下の構造(4)で表される1,2-ジオール構造を持つ、ビニルアルコール単位を含み、またはこれからなるものであり得る：

【0025】

【化 6】



20

(4)

【0026】

もう一つの例において、前記少なくとも1種のビニルアルコールポリマーは、約140℃～約190℃なる範囲の融点を持つことができる。

30

もう一つの例において、前記少なくとも1種のビニルアルコールポリマーは、約60℃～約85℃なる範囲のガラス転移温度を持つことができる。

もう一つの例において、前記少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、水溶性であり得る。

更に別の例において、前記少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ニチゴG-ポリマー(NICHIGO G-POLYMER™)(日本国大阪の、日本合成(Nippon Gohsei))を含み、あるいはこれからなるものであり得る。

本開示の一方法において、前記第一の型部材または前記第二の型部材の一方に、前記重合性組成物を配置する前記工程は、少なくとも1種のシリコンモノマー、シリコンマクロマー、シリコンプレポリマーまたはこれらの組合せ、および少なくとも1種の親水性モノマーを含む重合性組成物を、該第一の型部材に配置する工程を含むことができ、また前記眼用レンズ本体は、シリコンヒドロゲルコンタクトレンズ本体を含む。

40

【0027】

本開示の方法において、前記少なくとも1種のビニルアルコールポリマーを使用して、前記第一の型部材および前記第二の型部材の少なくとも一方を成型する工程は、該第一の型部材および該第二の型部材の少なくとも一方を射出成型することを含む。該ビニルアルコールポリマーを射出成型する工程は、以下に列挙するものからなる群から選択されるプロセス設定を用いて、該第一の型部材および該第二の型部材の少なくとも一方を成型することを含む：約180℃～約250℃なる範囲の溶融温度、約180℃～約250℃なる範囲のバレル

50

温度、約30℃～約70℃なる範囲のスロート温度、約30℃～約95℃なる範囲の型温度、約1秒～約5秒なる範囲の滞留時間、約50mm/秒～約250mm/秒なる範囲の射出速度、約100mm/秒～約300mm/秒なる範囲の可塑化速度、約5～約18MPa(約50～約180bar)なる範囲の射出成型圧力、約1～約20MPa(約10～約200bar)なる範囲の保持圧力、約0.5～約2.5MPa(約5～約25bar)なる範囲の背圧、およびこれらの任意の組合せ。

【0028】

前記方法は、更に前記ポリマー製眼用デバイス本体を、前記少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含む、前記眼用デバイス用型アセンブリーの少なくとも一つから解放する工程を含むことができる。該少なくとも一つの型部材から該デバイス本体を解放する該工程は、湿式成型品取出し段階、湿式レンズ取出し段階、または湿式成型品取出しおよび湿式レンズ取出しの両段階を含むことができる。一例において、該湿式成型品取出し段階、該湿式レンズ取出し段階、または該湿式成型品取出しおよび湿式レンズ取出しの両段階は、少なくとも部分的に溶解している、該少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含む該型部材を与える。

10

【0029】

また、本開示は、重合性組成物の反応生成物を含む、キャスト成型されたシリコーンヒドロゲル重合レンズ本体を含む、シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ本体の提供をも目的としており、ここで該重合性組成物は、少なくとも1種のシリコーンモノマーと少なくとも1種の親水性モノマーとを含み、該レンズ本体は、第一の型部材および第二の型部材を含む型アセンブリー内でキャスト成型されたものであり、該第一の型部材および該第二の型部材の少なくとも一方は、35%未満の平均結晶化度レベルを持つ、少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含み、あるいは該ビニルアルコールポリマーからなっている。一例において、該少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコールコポリマーを含み、あるいは該ビニルアルコールポリマーからなるものであり得る。もう一つの例において、該少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコールコポリマーを含み、あるいは該ビニルアルコールコポリマーからなるものであり得る。更に別の例において、該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーは、アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマー、または部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマー、または1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含むビニルアルコールコポリマー、またはこれらの任意の組合せを含み、またはこれからなるものであり得る。

20

30

【0030】

また、本開示は、眼用デバイス本体をキャスト成型するための型部材の提供をも目的としており、ここで該型部材は、成型面および非-成型領域を含み、該型部材の少なくとも該成型面は、35%未満の平均結晶化度レベルを持つ、少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含み、またはこれからなるものである。一例において、該少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコールホモポリマーを含み、またはこれからなるものであり得る。もう一つの例において、該少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコールコポリマーを含み、またはこれからなるものであり得る。更に別の例において、該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーは、アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマー、または部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマー、または1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含むビニルアルコールコポリマー、またはこれらの任意の組合せを含み、またはこれからなるものであり得る。

40

【0031】

ここに記載された任意のおよび全ての特徴およびかかる特徴の任意の組合せは、本件特許出願の範囲内に含まれるものであるが、任意のこのような組合せを含むこれら特徴は、相互に背反するものでないことを条件とする。更に、任意の特徴または複数の特徴の組合せは、本開示の任意の実例から具体的に除外することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0032】

【図1】図1は、眼用デバイスの製造方法に係る各段階を例示する、フローチャートである。

【図2】図2は、図1に示された製造方法の幾つかの入力および出力を例示する、フローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0033】

少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作られた、眼球インサート成型用型およびコンタクトレンズ成型用型を含む眼用デバイス型は、ポリマー製の眼用デバイス本体、例えばポリマー製眼球インサートデバイス本体およびポリマー製コンタクトレンズ本体をキャスト成型するために使用できることを見出した。

10

【0034】

ここで使用する、ビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコール官能基を持つ少なくとも一つの単位を含むポリマーである。該ビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコールホモポリマーまたはビニルアルコールコポリマーであり得る。ビニルアルコールホモポリマーは、ビニルアルコール官能基を持つ繰返し単位のみを含むポリマー、即ちポリ(ビニルアルコール)(PVOH)、または変性された形状にあるPVOH、例えばPVOHを射出成型可能なものとする、融点等のPVOHの特性を変更する可塑剤等の成分と物理的に結合(即ち、反応または共重合されたものではない)されたPVOHの一形態にあるものである。ビニルアルコールポリマーは、ビニルアルコール官能基を持つ少なくとも1種の単位およびビニルアルコール以外の官能基を持つ単位を含むポリマーであり、従ってこれはビニルアルコールホモポリマーとは区別される。

20

【0035】

前記用語「高度に無定形なビニルアルコールポリマー」とは、多数のアモルファス領域を含み、結果として少ない結晶性領域を含む、即ち原子的な長さのスケールで三次元的に秩序立てられた少ない領域を含むビニルアルコールポリマーを意味する。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、高度に無定形なビニルアルコールホモポリマー、または高度に無定形なビニルアルコールコポリマーであり得る。これらポリマーにおいて、結晶性領域は、該ポリマーの分子内折り畳み、隣接ポリマー鎖の重なり合い、またはこれら両者に起因するものであり得る。これらポリマーは、結晶性領域およびアモルファス領域両者を含むことができる。結晶化度は、通常、ある与えられたポリマーの結晶含有率を記載するのに使用され、結晶化度0は、完全に非晶質(アモルファス)のポリマーを示し、また結晶化度1は、完全に結晶質のポリマーを示す。結晶含有率は、また百分率で表すこともでき、平均結晶化度レベル0%は、完全に非晶質(アモルファス)のポリマーを示し、また平均結晶化度レベル100%は、完全に結晶質のポリマーを示す。結晶化度または結晶化レベルは、示差走査熱量法(DSC)を用いて決定することができる。例えば、結晶化度または結晶化レベルは、0℃～250℃なる範囲で、10℃/分なる加熱速度にて、該ポリマーのサンプルを加熱することにより、DSC法を利用して決定することができ、また同様に実施された、最初の冷却および加熱サイクルに基いて、該結晶化度または結晶化レベルを測定することができる。ここにおいて使用する、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、約0%～約35%なる範囲の平均結晶化レベルを持つビニルアルコールポリマーであると考えられ、例えば35%に等しいかまたはそれ以下、または30%に等しいかまたはそれ以下、または25%に等しいかまたはそれ以下、または20%に等しいかまたはそれ以下、または15%に等しいかまたはそれ以下、または10%に等しいかまたはそれ以下、または約5%～約35%なる範囲、または約10%～約35%なる範囲、または約15%～約30%なる範囲、または約17%～約25%なる範囲の平均結晶化レベルを持つビニルアルコールポリマーを包含する。

30

40

【0036】

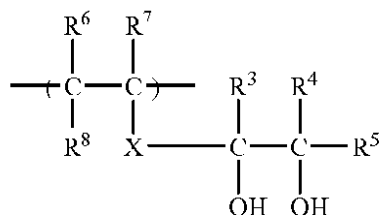
前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含むことができる。

50

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーの、前記1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位は、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含み、またはこれからなるものであり得る：

【0037】

【化7】



10

(2)

【0038】

ここで、前記構造(2)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 の各々は、夫々独立に、水素原子、または有機基であり、また該構造(2)のXは単結合または結合鎖である。

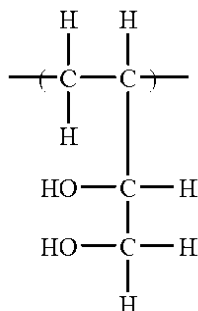
分子構造を基にすると、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマー1分子中に存在する、前記構造(2)を持つビニルアルコール単位の全含有率は、約0.1%～約30%なる範囲の値であり得る。もう一つの例においては、前記構造(2)を持つビニルアルコール単位が、該ポリマー1分子中に存在する全単位数の、約0.3%～約20%なる範囲、または約0.5%～25%なる範囲、または約3%～約16%なる範囲、または約0.5%～約15%なる範囲、または約0.1%～約10%なる範囲、または約0.1%～約1.5%なる範囲、または約0.4%～約1.2%なる範囲を占めることができる。

20

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーの、1,2-ジオール構造を持つ前記ビニルアルコール単位は、以下の構造(4)で表される1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含み、またはこれからなるものであり得る：

【0039】

【化8】



30

(4)

【0040】

分子構造を基にすると、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマー1分子中に存在する、前記構造(4)を持つビニルアルコール単位の全含有率は、約0.1%～約30%なる範囲内の値であり得る。もう一つの例においては、前記構造(4)を持つビニルアルコール単位が、該ポリマー1分子中に存在する全単位数の、約0.3%～約20%なる範囲、または約0.5%～約25%なる範囲、または約3%～約16%なる範囲、または約0.5%～約15%なる範囲、または約0.1%～約10%なる範囲、または約0.1%～約1.5%なる範囲、または約0.4%～約1.2%なる範囲を占めることができる。

40

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ジアセチルオキシ基を持つ単位を含むことができる。例えば、該高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、3,4-ジアセチルオキシ-1-ブテンの単位を含むことができる。

50

【0041】

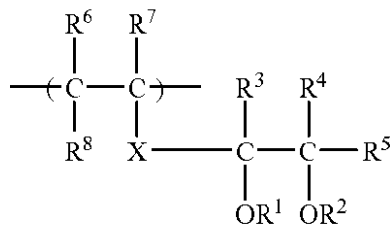
前記高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、完全にまたは部分的に鹼化することができる(即ち、該コポリマー中に存在する全てのまたは少なくとも一つのエステル基を、例えば加熱することにより、アルカリと反応させると、遊離アルコール基が生成される)。換言すれば、該ビニルアルコールコポリマー中に存在するエステル基、例えばアセト酢酸エステル基の全てを、鹼化によってヒドロキシル基で置換し、あるいは該エステル基の一部のみを、鹼化によってヒドロキシル基で置換することができる。該高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、少なくとも50モル%、または少なくとも60モル%、または少なくとも70モル%、または少なくとも80モル%、または少なくとも90モル%まで鹼化することができる。

10

一例において、前記高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーを含み、または該コポリマーからなるものであり得る。該アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーは、ビニルアルコールの単位および以下の構造(1)で表される構造を持つ、アセト酢酸エステル基を持つ単位を含むことができる：

【0042】

【化9】



20

(1)

【0043】

ここで、前記構造(1)の R^1 および R^2 の各々は、夫々独立に水素原子、またはアセトアセチル基であり、また R^1 および R^2 の少なくとも一つはアセトアセチル基であり、また該構造(1)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 の各々は、夫々独立に水素原子、または有機基であり、また該構造(1)のXは、単結合または結合鎖である。該構造(1)の有機基は、アルキル

30

【0044】

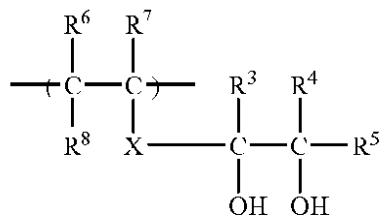
分子構造を基にして、前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマー中に存在する前記構造(1)のアセト酢酸エステル基を持つ単位の全含有率は、約0.1%~約30%なる範囲の値であり得る。換言すれば、該コポリマーの各分子において、該分子中に存在する異なる型の基を持つ単位の全数が100%である場合、該構造(1)の単位は、該分子中に存在する全単位数の約0.1%~約30%なる範囲を占めることができる。例えば、該コポリマー分子が、全体で200個の様々な型の単位で構成されている場合には、該構造(1)の単位は、これら単位の約0.2~約60個を占めることができる。もう一つの例において、該構造(1)の単位は、該コポリマー分子中に存在する全単位数の、約0.3%~約20%なる範囲、または約0.5%~約25%なる範囲、または約3%~約16%なる範囲、または約0.5%~約15%なる範囲、または約0.1%~約10%なる範囲、または約0.1%~約1.5%なる範囲、または約0.4%~約1.2%なる範囲を構成することができる。

40

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーの前記ビニルアルコール単位は、1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含むことができ、またはこれからなるものであり得る。該1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位は、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含むことができ、またはこれからなるものであり得る：

【0045】

【化 1 0】



(2)

【0 0 4 6】

10

ここで、前記構造(2)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 各々は、夫々独立に、水素原子、または有機基であり、また該構造(2)の X は単結合または結合鎖である。

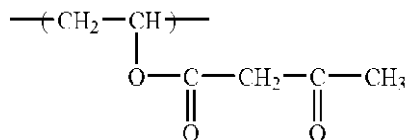
分子構造を基にすると、前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマー1分子中に存在する、前記構造(2)を持つビニルアルコール単位の全含有率は、約0.1%～約30%なる範囲の値であり得る。もう一つの例において、該構造(2)を持つビニルアルコール単位は、該コポリマー1分子中に存在する全単位数の、約0.3%～約20%なる範囲、または約0.5%～約25%なる範囲、または約3%～約16%なる範囲、または約0.5%～約15%なる範囲、または約0.1%～約10%なる範囲、または約0.1%～約1.5%なる範囲、または約0.4%～約1.2%なる範囲を占めることができる。

前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマーは、以下の構造(3)で表される構造を持つ単位を含むことができる：

20

【0 0 4 7】

【化 1 1】



(3)

【0 0 4 8】

30

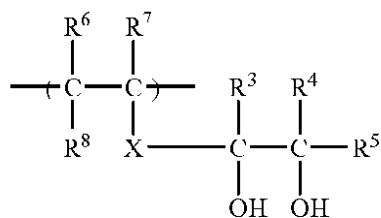
分子構造を基にすると、前記アセト酢酸エステル基-含有ビニルアルコールコポリマー1分子中に存在する、前記構造(3)を持つ単位の全含有率は、約0.1%～約30%なる範囲の値であり得る。もう一つの例において、該構造(3)を持つ単位は、該コポリマー1分子中に存在する全単位数の、約0.3%～約20%なる範囲、または約0.5%～約25%なる範囲、または約3%～約16%なる範囲、または約0.5%～約15%なる範囲、または約0.1%～約10%なる範囲、または約0.1%～約1.5%なる範囲、または約0.4%～約1.2%なる範囲を占めることができる。

もう一つの例において、前記高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、部分的にアセタール化されている(即ち、該コポリマー中に存在する、少なくとも一つの炭素原子と二重結合状態にある酸素原子が、例えば酸触媒反応により反応して、アセタールまたはケタール基を生成する)ビニルアルコールコポリマーを含むことができ、またはこれからなるものであり得る。該部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマーは、1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位を含むことができる。該1,2-ジオール構造を持つビニルアルコール単位は、以下の構造(2)で表される1,2-ジオール構造を持つことができる：

40

【0 0 4 9】

【化 1 2】



(2)

【0050】

10

ここで、前記構造(2)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 各々は、夫々独立に、水素原子または有機基を表し、また該構造(2)の X は単結合または結合鎖である。

分子構造を基にすると、前記部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマー1分子中に存在する、前記構造(2)を持つビニルアルコール単位の全含有率は、約0.1%～約30%なる範囲の値であり得る。もう一つの例において、該構造(2)を持つビニルアルコール単位は、該コポリマー1分子中に存在する全単位数の、約0.3%～約20%なる範囲、または約0.5%～約25%なる範囲、または約3%～約16%なる範囲、または約0.5%～約15%なる範囲、または約0.1%～約10%なる範囲、または約0.1%～約1.5%なる範囲、または約0.4%～約1.2%なる範囲を占めることができる。

前記部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマーを、完全にまたは部分的に鹼化することができる。該部分的にアセタール化されているビニルアルコールコポリマーは、少なくとも50モル%まで、または少なくとも60モル%まで、または少なくとも70モル%まで、または少なくとも80モル%まで、または少なくとも90モル%まで、鹼化することができる。

20

【0051】

一例において、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、室温(例えば、約20-25℃)にて、水または水性溶液に対して明らかに可溶性のビニルアルコールポリマーであり得る。例えば、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、当業者には公知の標準的な振とうフラスコ法を用いて測定した如き、その50gまたはそれ以上が、20℃にて、1Lの脱イオン水中に明らかに十分に可溶性であるようなポリマーであり得る(即ち、該ポリマーは、水に対して少なくとも5%(w/w)なるレベルで可溶性である)。もう一つの例において、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、その100gまたはそれ以上が、20℃にて、1Lの脱イオン水中に明らかに可溶性であるようなポリマーであり得る。もう一つの例において、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、その150gまたはそれ以上が、20℃にて、1Lの脱イオン水中に明らかに可溶性であるようなポリマーであり得る。更に別の例において、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、その200gまたはそれ以上が、20℃にて、1Lの脱イオン水中に明らかに可溶性であるようなポリマーであり得る。

30

【0052】

乾燥フィルムに成型した場合に、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、低レベルの酸素透過率を持つことができる。例えば、該ポリマーから作成した乾燥フィルムを介する酸素透過率は、20℃にて乾燥サンプルについて測定した値として、2.0cc 20 μm^2 /日/0.13MPa(atm)未満、または1.5cc 20 μm^2 /日/0.13MPa(atm)未満、1.0cc 20 μm^2 /日/0.13MPa(atm)未満、または0.5cc 20 μm^2 /日/0.13MPa(atm)未満、または0.2cc 20 μm^2 /日/0.13MPa(atm)未満であり得る。もう一つの例においては、該酸素透過率は、0.005cc 20 μm^2 /日未満、または0.004cc 20 μm^2 /日未満、または0.003cc 20 μm^2 /日未満であり得る。低い酸素透過率を持つ高度に無定形なビニルアルコールポリマーを使用して、眼用デバイスをキャスト成型するのに使用する型を製造する場合、該型部材の低い酸素透過率のために、雰囲気中の酸素の存在が硬化工程を乱すことなしに、該眼用デバイスを酸素-含有雰囲気中で硬化することが可能となる可能性がある。従って、一例において、本開示に係る製法は、低い酸素透過率を持つ該高度に無定形なビニルアルコールポリマー

40

50

で作成した型部材を用いる方法であり得、また酸素-含有または酸素に富む雰囲気の下で該重合性組成物を硬化して、ポリマー製の該眼用デバイスを製造する工程を含むことができるが、低酸素含有率のまたは本質的に酸素を含まない雰囲気、例えば窒素ガスまたは不活性ガスに富む雰囲気の下で、該重合性組成物を硬化することも可能である。

【0053】

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは生分解性のものであり得る。例えば、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、約600mLのサンプル、約300mLの標準テスト溶液、および約25℃なる温度を用いて、テスト法ISO 14851を利用して測定した値として、約30日という静置期間後に、少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%なる生分解性レベルを持つことができる。

10

本開示の前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、可視光に対して比較的高い透明性を持つものであり得る。前記固体、乾燥ポリマーの透明度を、濁り度(%)として測定した場合、該コポリマーの濁り度(%)は、30%未満、または27%未満、または24%未満、または22%未満、または20%未満、または18%未満であり得る。

【0054】

本開示に係る前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、比較的低レベルのUV光透過率を持つことができる。該ポリマーで作成した型部材を介する該UV光透過率は、15%未満(即ち、85%を越える該UV光が、透過しない)であり得る。該型部材を介する該UV光透過率は、10%未満、または5%未満、または3%未満であり得る。低UV光透過率を持つ該ポリマーで製造した型部材を、UV光の使用を含む硬化工程において使用した場合、そのデバイス-形成キャビティ内に透過するUV光のレベルは、高いものである必要があり、従って高レベルの入射UV光を、該型部材の外側に適用する必要がある恐れがある。例えば、500μWを越える、または750μWを越える、または1,000μWを越える、または1,200μWを越える、または1,500μWを越えるレベルのUV光を、該硬化工程中に該型部材の外側に適用することができる。多くのUV光発光性電球が、高レベルで動作させた場合に最良の機能を果たすことが知られているので、このように高い入射光レベルを与えることは、該UV発光電球がより効率的に動作し、電球寿命が延長される可能性がある。

20

【0055】

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、熱可塑性ビニルアルコールポリマー、即ち加熱および凍結した場合に液体または可鍛性となり、十分に冷却した場合にガラス状態となり、また繰返し再-溶融し、また再-成型することのできるビニルアルコールポリマーであり得る。

30

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、押出し性ビニルアルコールポリマー、即ち所定の形状を持つ物体を作成するために、ダイを介して該ポリマーを押しまたは引抜くことにより加工することのできるビニルアルコールポリマーであり得る。

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、射出成型に適したビニルアルコールポリマー、即ち該ポリマーを加熱して流体状態とし、これを型に注入することにより加工して、所定形状を持つ物体を作成することのできるビニルアルコールポリマーであり得る。該射出成型に適したビニルアルコールポリマーは、その分解温度以下の融点を持つことができる。例えば、該融点は、該ポリマーの分解温度を、約20℃を越えて、約40℃を越えて、約60℃を越えて、約80℃を越えて、または約100℃を越えて低い値であり得る。一例において、該ビニルアルコールポリマーの分解温度は、約300℃であり得る。

40

【0056】

一例において、前記ビニルアルコールポリマーの融点は、約140℃～約190℃なる範囲、約155℃～約180℃なる範囲、約160℃～約172℃なる範囲、約150℃～約230℃なる範囲の値であり得る。もう一つの例において、該ビニルアルコールポリマーのガラス転移温度は、約60℃～約85℃なる範囲、約65℃～約80℃なる範囲、または約70℃～約76℃なる範囲の値であり得る。

【0057】

一特定の例において、本開示に係る前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、

50

日本国大阪の、日本合成(Nippon Gohsei)社により製造されているニチゴG-ポリマー(NICHIGO G-POLYMERTM)であり得る。

【0058】

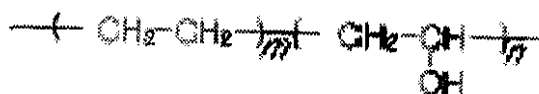
前記高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、高いビニルアルコール含有率を有する、または低いビニルアルコール含有率を有する、ビニルアルコールコポリマーを含むことができる。即ち、夫々、該ビニルアルコールコポリマー中に存在する大部分の単位は、ある型のビニルアルコール単位であり得、または該ビニルアルコールコポリマー中に存在する大部分の単位は、ある型のビニルアルコール単位であり得る。該高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、約95%に等しいかまたはそれ以上、約90%に等しいかまたはそれ以上、約85%に等しいかまたはそれ以上、約80%に等しいかまたはそれ以上、約75%に等しいかまたはそれ以上、約70%に等しいかまたはそれ以上、約65%に等しいかまたはそれ以上、約60%に等しいかまたはそれ以上、約55%に等しいかまたはそれ以上、約50%に等しいかまたはそれ以上、約45%に等しいかまたはそれ以上、約40%に等しいかまたはそれ以上、約35%に等しいかまたはそれ以上、約30%に等しいかまたはそれ以上、約25%に等しいかまたはそれ以上、約20%に等しいかまたはそれ以上、約15%に等しいかまたはそれ以上、約10%に等しいかまたはそれ以上、約5%に等しいかまたはそれ以上、または約5%に等しいかまたはそれ以下のビニルアルコール単位の含有率を持つビニルアルコールコポリマーであり得る。該ポリマー鎖におけるビニルアルコール単位の百分率は、質量%基準またはモル%基準で表すことができる。

【0059】

前記高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、エチレン-ビニルアルコールコポリマー以外のビニルアルコールコポリマーであり得る(即ち、該高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、エチレン単位を含まないものである)。該高度に無定形なビニルアルコールコポリマーは、本質的にエチレン単位を含まないビニルアルコールコポリマーであり得る。該ビニルアルコールコポリマーは、以下の構造(5)によって表される構造を持つエチレン-ビニルアルコール単位を含まないビニルアルコールコポリマーであり得る：

【0060】

【化13】



(5)

【0061】

ここで、前記構造(5)のmおよびnは、夫々独立に、1またはそれ以上の整数である。

ここに記載の前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作られた眼用デバイス用型が、眼用レンズ本体をキャスト成型するために使用し得ることを見出した。眼用デバイスは、部分的にまたは完全に1種またはそれ以上の高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作られた型から、「湿式」成型品取出し法、レンズ取出し法またはこれら両者の成型品取出しかつレンズ取出し法を利用して、即ち該デバイス本体および該型アセンブリーまたは型部材または成型面に対して液体を適用することを含む方法を利用して、型からの取出し、レンズ取出しまたは型から取出しかつレンズ取出し処理に掛けることができる。眼用デバイスは、また「乾式」成型品取出し法、レンズ取出し法またはこれら両者の成型品取出しかつレンズ取出し法を利用して、即ち該デバイス本体および該型アセンブリーまたは型部材または成型面に対して液体を適用することを含まない方法を利用して、型からの取出し、レンズ取出しまたは型から取出しかつレンズ取出し処理に掛けることもできる。低アモルファス含有率を持つPVOHで作られた型とは異なり、高度に無定形なビニルアルコールポリマー性の型は、射出成型によって製造することができ、または圧縮成型、連続

圧縮成型、熱成型法等により製造することもできる。更に、シリコーンヒドロゲル眼用デバイスを成型するための、少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成したこれら型の使用は、デバイス表面に表面処理を施すことなく、しかも前記重合性組成物における、該デバイス本体内にポリマー系湿潤剤の相互貫入網状構造(IPN)を形成する成分の存在なしに、眼に許容される表面を持つデバイスを与えることを可能とする。

【0062】

ここに記載された、1種またはそれ以上の前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、眼用デバイスをキャスト成型するための、少なくとも1種の成型面、または型部材、または型アセンブリーを製造するのに使用することができる。例えば、型部材の成型面は、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを射出成型することにより、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを機械加工することにより、あるいは該ビニルアルコールポリマーを射出成型し、かつ機械加工することによって製造することができる。該機械加工によれば、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを旋盤加工、または削摩加工、あるいは旋盤加工かつ削摩加工して、成型面の全てまたは一部を形成することができる。

10

ここに記載した、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成された、前記少なくとも一つの成型面、または型部材、または型アセンブリーは、眼用デバイスの前面を成型するように形作られた成型面を含む第一の型部材であり得る。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成された、該少なくとも一つの型部材は、眼用デバイスの後面を成型するように形作られた成型面を含む第二の型部材であり得る。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成された、該少なくとも一つの型部材は、眼用デバイスの前面を成型するように形作られた成型面を含む第一の型部材および眼用デバイスの後面を成型するように形作られた成型面を含む第二の型部材両者であり得る。該第一の型部材および該第二の型部材は、これら第一および第二型部材を型アセンブリーとして結合した場合に、これらの間に眼用デバイスの形状を持つキャビティを形成するような形状で作成することができる。

20

【0063】

ここで使用するような、眼用デバイスは、眼球インサートを含むことができる。眼球インサートは、着用中、結膜または眼球表面の前部、または点またはこれらの任意の組合せと接触した状態で配置される、ポリマー製のデバイスである。着用中、眼球インサートと接触状態にある該眼球表面の前部は、角膜、または強膜、またはこれら両者を含むことができる。一例において、該眼球インサートは、点状のプラグを含むことができる。眼球インサートは、透明なデバイスであり得、またはそのようなデバイスでなくてもよく、また視力矯正をもたらす光学ゾーンを含んでいても、また含まなくてもよい。場合により、該眼球インサートは、薬物-放出デバイス、診断デバイス、またはこれら両者を含むことができる。該眼球インサートが薬物-放出デバイスを含む場合において、該薬物-放出デバイスは、所定期間、例えば2時間、または12時間、または24時間、または1週間、または1ヵ月、または1ヵ月を越える期間に渡り、該薬物の制御放出性を与えるように、形作ることができる。

30

【0064】

ここに記載した、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成した前記少なくとも一つの成型面、型部材、または型アセンブリーは、眼球インサートの前面を成型するように形付けられた成型面を含む、第一の型部材であり得る。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成した該少なくとも一つの型部材は、眼球インサートの後面を成型するように形付けられた成型面を含む、第二の型部材であり得る。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成した該少なくとも一つの型部材は、眼球インサートの前面を成型するように形付けられた成型面を含む、第一の型部材および眼球インサートの後面を成型するように形付けられた成型面を含む、第二の型部材の両者であり得る。該第一の型部材および該第二の型部材は、これら第一および第二型部材を型アセンブリーとして結合した場合に、これらの間に眼球インサートの形状を持つキャビティを形成するような

40

50

形状で作成することができる。

【0065】

ここで使用するような、コンタクトレンズは、動物またはヒトの目の角膜上に配置または排列するように形付けられたポリマー製のデバイスとして理解される。一般に、コンタクトレンズは、凸型の前面および凹型の後部面を含み、該後部面は、着用中角膜と接触する可能性がある。コンタクトレンズは、化粧学的レンズ、または視力矯正レンズまたは化粧学的かつ視力矯正レンズであり得る。視力矯正レンズは、透明な視力矯正性の光学的ゾーンを含む。該視力矯正性の光学的ゾーンは、同様に透明であってもよく、または目の色彩または外観を隠蔽、強調または変更するための領域を含んでいてもよい、視力矯正性ではない周辺領域によって包囲することができる。化粧学的レンズは、目の色彩または外観を隠蔽、強調または変更するためのレンズであり、また透明であってもそうでなくてもよく、更に視力矯正性光学ゾーンを含んでいても、含まなくてもよい。

10

【0066】

ここに記載した、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成した、前記少なくとも一つの成型面、または型部材、または型アセンブリーは、コンタクトレンズの前面を成型するように形付けられた成型面を含む、第一の型部材であり得る。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成した該少なくとも一つの型部材は、コンタクトレンズの後部面を成型するように形付けられた成型面を含む、第二の型部材であり得る。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーで作成した該少なくとも一つの型部材は、コンタクトレンズの前面を成型するように形付けられた成型面を含む、第一の型部材およびコンタクトレンズの後部面を成型するように形付けられた成型面を含む、第二の型部材両者であり得る。該第一の型部材および該第二の型部材は、これら第一および第二型部材を型アセンブリーとして結合した場合に、これらの間にコンタクトレンズの形状を持つキャビティを形成するような形状で作成することができる。

20

【0067】

シリコンヒドロゲルコンタクトレンズ本体を含む、コンタクトレンズ本体をキャスト成型する方法は、典型的に1対の型部材(即ち、第一の型部材および第二の型部材)を製造することにより開始される。これらの型部材は、熱可塑性ポリマーの成型材料を、成型すべき形状のキャビティ内で射出成型することにより、該ポリマー製の成型材料を旋盤処理して、完全な型部材を製造することにより、あるいは射出成型と旋盤処理との組合せ、例えば射出成型して、該型部材の基本的な形状を作成し、次いで該型部材のレンズ形成領域の全てまたは一部を旋盤処理することにより製造することができる。例えば、該デバイス-形成用成型面の第一の部分は、射出成型されたレンズ-形成用成型面を含むことができ、また該デバイス-形成用成型面の第二の部分は、機械加工処理されたデバイス-形成用成型面を含むことができる。一つのこのような例において、該レンズ-成型用成型面の該第一の部分は、周辺領域、即ちコンタクトレンズの端部を成型する、該レンズ-成型用成型面の一部を含むことができ、また該レンズ-成型用成型面の第二の部分は、コンタクトレンズの光学的ゾーンを成型する、該レンズ-成型用成型面の一部を含むことができる。

30

【0068】

典型的には、光学的ゾーンを持つ眼用デバイスをキャスト成型する場合、2つの型部材を結合して型アセンブリーを形成する。該2つの型部材は、これらの間にデバイスの形状を持つキャビティを画成するために、一緒に組み立てできる様なサイズとされまた構造とされる。一例において、コンタクトレンズを成型するために、該2つの型部材の各々は、レンズの前面を成型するのに使用するための、光学的性能を持つ凹型のレンズ形成用成型面、またはレンズの後部面を成型するのに使用するための、凸型の光学的性能を持つレンズ形成用成型面の何れかを含むことができる。本開示の目的にとって、凹型の成型面を持つ該型部材は、第一の型部材または雌型部材と呼ばれ、また凸型の成型面を持つ該型部材は、第二の型部材または雄型部材と呼ばれる。該第一および第二の型部材は、これらが相互に結合されて、型アセンブリーを形成する際に、これらの間にレンズ形状を持つキャビティを形成するような構造をもたせることができる。上記とは別の型部材の構成、例えば

40

50

3個以上の型部材または上記のものとは異なる形状または構造を持つ型部材を含む型アセンブリーを、ここに記載した該高度に無定形なビニルアルコールポリマーと共に使用することができる。更に、該型部材は、2以上のレンズ形成領域を含む構成のものとする 것도可能である。例えば、一個の型部材を、前部レンズ表面並びに後部レンズ表面を成型するように、即ち雌または雄型部材の何れかとして作用するように形作られた領域を含むような形状として製造することができる。

【0069】

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、ポリマー製の眼用デバイス本体を成型するための、少なくとも一つの成型面、または型部材、または型アセンブリー(即ち、少なくとも一つの型)を製造するのに使用できる。該少なくとも一つの型は、当業者には公知の、従来の射出成型手順により製造できる。例えば、所定量の該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを加熱して、溶融熱可塑性ポリマーを生成し得る。該溶融熱可塑性ポリマーを、眼用デバイス用型の形状を持つ型キャビティに計量分配することができる。一例において、該型キャビティは、1または2種の光学的性能を持つコンタクトレンズ形成用成型面を含むことができる。該型の該光学的特性を持つレンズ形成用成型面を作成するのに使用する該成型面は、プレートまたは他のハウジング内に収納された、1またはそれ以上の取外し可能なインサートの部品として与えることができ、または該成型キャビティの一部として機械加工することができる。

【0070】

一例において、本開示に係る前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーを射出成型するのに使用されるプロセス設定は、以下に列挙するものを含むことができる：

約160℃～約250℃なる範囲の溶融温度；

約160℃～約250℃なる範囲のバレル温度；

約30℃～約70℃なる範囲のスロート温度；

約30℃～約95℃なる範囲の型温度；

約1秒～約5秒なる範囲の滞留時間；

約50mm/秒～約250mm/秒なる範囲の射出速度；

約100mm/秒～約300mm/秒なる範囲の可塑化速度；

約5～約18MPa(約50～約180bar)なる範囲の射出成型圧力；

約1～約20MPa(約10～約200bar)なる範囲の保持圧力；

約0.5～約2.5MPa(約5～約25bar)なる範囲の背圧。

【0071】

例えば、これらのプロセス設定の少なくとも2つを使用して、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーを射出成型することができる。もう一つの例においては、これらプロセス設定の3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、9つ、10、または全てを使用して、該ビニルアルコールポリマーを射出成型することができる。一例において、該溶融温度は、約160℃～約220℃なる範囲の値であり得、また該バレル温度は、約160℃～約220℃なる範囲の値であり得る。もう一つの例において、該溶融温度は、約180℃～約250℃なる範囲の値であり得、また該バレル温度は、約180℃～約250℃なる範囲の値であり得る。

【0072】

前記少なくとも一つの型部材は、射出成型と機械加工、例えば旋盤処理または削摩との組合せによって製造することができ、ここでは、該型の基本的な形状を射出成型により作成し、かつ該デバイス-形成用成型面の全てまたは一部を、該型の一部を除去することにより、例えば該型の一部、例えば眼用デバイスの光学的ゾーンを成型するのに使用する該型の領域全てまたは一部を、機械加工により除去することにより製造する。換言すれば、本開示によれば、該少なくとも一つの型部材の該デバイス-形成用成型面は、1種またはそれ以上の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを射出成型することにより完全に形成することができ、少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーの一部を機械加工することにより完全に製造することができ、あるいは少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを射出成型して、型部材を製造し、そのデバイス-形成用

成型面の一領域を、引続き機械加工して、該高度に無定形なビニルアルコールポリマー製型部材の最終的なデバイス-形成用成型面を作成することができる。かくして、一例において、上記少なくとも一つの第一の型部材および第二の型部材の射出成型は、該第一および第二型部材の少なくとも一方の非-成型部分を、射出成型法により製造する工程、および該第一および第二型部材の少なくとも一方のデバイス-形成用成型面を、該型部材の該非-成型部分の、機械加工または旋盤加工または削摩加工またはこれらの組合せにより加工することによって製造する工程を含むことができる。

【0073】

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、型部材の少なくともデバイス-形成用成型面を作成するために使用でき、ここで該型部材の前記非-成型領域(即ち、デバイス本体の表面を作成するのに使用されることのない、該型の領域)の少なくとも幾分かは、該高度に無定形なビニルアルコールポリマー以外の材料で作成される。一例において、該型部材の非-成型部分は、水または水性溶液に対して本質的に不溶性の材料、例えば金属またはポリマー材料、例えばポリプロピレンで作ることができる。一例において、該非-成型部分は、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含むデバイス-形成用成型面に対するフレームまたは支持体を含むことができる。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、該デバイス-形成用成型面全体を製造するために使用することができ、あるいは該デバイス-形成用成型面の一部、例えば多層デバイス-形成用成型面の一層を作成するのに使用でき、ここで該高度に無定形なビニルアルコールポリマー層は、キャスト成型の際に、前記重合性組成物と直接接触する、該多層デバイス-形成用成型面の一部または層である。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含む該デバイス-形成用成型面の該一部または層は、射出成型法またはフィルム流延法等の様々な方法を利用して製造することができる。

【0074】

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーから前記型部材を製造するのに使用した方法とは無関係に、該型部材は、表面の一方に印刷された意匠、図柄を持つ化粧学的コンタクトレンズを成型するのに使用することができる。これら化粧学的コンタクトレンズは、視力-矯正ゾーンを有していてもよく、または持たなくてもよい。該型部材に該重合性組成物を配置するのに先立って、任意の種類の意匠、図柄を、該レンズを成型するのに使用すべき該型部材の1つまたはそれ以上の該レンズ-形成用表面の1またはそれ以上の上に配置することができる。該型部材上に印刷された該意匠は、目の外観を隠蔽し、該目の外観を変更し、例えば該目の色彩上の外観を変更し、あるいは該目の外観を強調し、例えば周辺リングにより強調するように、形作ることができる。

【0075】

前記意匠、図柄は、凹型表面または凸型表面を含む、前記型部材の任意のレンズ-形成表面上に印刷することができる。該意匠、図柄は、任意の印刷法、例えばインク-ジェット印刷法、クラッチ版法等を用いて、該型部材の該レンズ-形成表面上に印刷することができる。

【0076】

前記型部材上に印刷されたインクまたは顔料は、水性インクまたは顔料ビヒクルであり得、あるいは有機溶媒系インクまたは顔料ビヒクルであり得る。

【0077】

一例において、前記意匠、図柄が印刷されている、前記型部材を製造するための、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーの使用により、プラズマ処理等の表面処理は、該意匠を該成型面上に再現性良く印刷するために、該成型面に適用する必要はないが、場合によっては表面処理を施すことも可能である。一例において、該型部材の該成型面に適用された該インクまたは顔料ビヒクルは、該成型面に適用された場合に、数珠玉状になることはない。前記重合性組成物が、該印刷成型面と接触状態で配置され、またその後硬化され、型から取出され、かつレンズが取出された場合、該印刷物は、該ポリマーレンズ本体内に一体化され、該型からの取出およびレンズの取出し後には、該レンズと共に残され

る。

【0078】

射出成型により、前記成型面または型部材を製造する場合、前記型キャビティ内の前記溶融熱可塑性ポリマーを、次に冷却し、該成型面から取出し、引続きポリマー製デバイス本体を製造するのに使用する所定体積の重合性組成物を受取るステーションに移すことができる。

【0079】

前記成型面または前記型部材を製造し、またこれを冷却した後、所定量の重合性組成物を、前記型部材の一つに配置し、その後該型部材を結合して、前記型アセンブリーを形成する。典型的に、この作業は、予め定められた量の該重合性組成物を、該型部材の一つに配置することにより、例えば該重合性組成物を、第一の型部材の凹型成型面に配置することにより達成される。次いで、該型アセンブリーが組み立てられるが、この組立ては、もう一つの型部材と、該重合性組成物を含む該第一の型部材とを相互に接触した状態にすることにより、例えば第二の型部材の凸型成型面と、該第一の型部材とを、これら第一および第二型部材間に、デバイスの形状を持つキャビティが形成されるように配置することにより達成され、ここで、該デバイスの形状を持つキャビティが該重合性組成物を含む。使用する場合には、次に、該硬化工程中に、該型部材を適当な整合状態に維持するために、接続が、あらゆる手段によって、該第一および第二型部材間に形成される。

【0080】

2またはそれ以上の型部材を、型アセンブリーとして結合する場合、該型部材を型アセンブリーに組み立てる工程は、更に該型部材間に接続部を形成し、あるいは該型部材を相互に固定する工程を含むことができる。該型部材は、永続的に相互に貼付することができ、あるいは一時的に相互に貼付することができる。該第一の型部材および該第二の型部材は、該レンズ形状のキャビティ内で製造された該ポリマー製眼用デバイス本体に実質的な損傷を与えることなしに、一緒に組み立てられた後に、容易に分離し得る構造のものとするることができる。

【0081】

一例において、前記型部材は、その要素の形状に基いて、機械的接続部を形成するように形作ることが可能である。例えば、該型部材は、その一方または両者に圧力が印加される場合には、絞締めを形成するように形作ることが可能である。もう一つの例において、該型部材を、両者共にネジ切りし、結果として該型部材同士の連結用ネジを嵌合させて、接続を形成することができる。機械的接続の他の例は、該型部材間の穴と突出部を含むことができ、あるいは他の型締め構造を含むことができる。

【0082】

もう一つの例において、前記型部材は、これらの間に配置された接着性物質を用いて、相互に貼付することができる。該接着性物質は、熱可塑性物質を含み、あるいはこれらなるものであり得る。該熱可塑性物質は、相互に貼付すべき該型部材の少なくとも一つを作成するのに使用したものと同一の熱可塑性材料を含み、あるいはこれらなるものであり得る。例えば、該熱可塑性型部材の一方または両者の非-成型部分は、これらの型部材を互いに貼付するために変形または溶融することができる。

【0083】

一例において、前記型部材の一方または両者の非-成型部分は、該型部材の一方または両者の一部を溶融して、これら型部材を相互に接着すべくこれらの間に溶着部を形成するために、加熱することができる。該型部材間に形成された該溶着部は、該型部材間の単一の非-成型位置に配置された単一の溶着部、例えば前記デバイス形状のキャビティを包囲する周辺領域内の単一のスポットとしての単一の溶着部を含むことができる。該型部材間に形成された該溶着部は、各々該型部材間に位置する単一の非-成型位置に配置されている複数の溶着部、例えば各々周辺領域に単一のスポットとして形成された、2または3または4または5またはそれ以上の個々の溶着部を含むことができ、ここで、該複数の溶着部は、該デバイス形状にあるキャビティの周辺部の回りに配置されている。該複数の溶着部は

、該デバイス形状にあるキャビティの周辺部の回りに、相互に等間隔で配置でき、あるいは非対称的なパターンで配置することができる。該型部材間に形成された該溶着部は、前記レンズ形成キャビティの全周辺部の回りに配置された単一の溶着部を含むことができる。このような例において、該溶融熱可塑性物質の厚みは該溶着部の異なる位置間で変えることができるが、単一の連続する溶着部は、該型部材間に形成された該デバイス形状にあるキャビティの周囲を完全に取り巻く領域において、該型部材間に存在する。

【0084】

もう一つの例においては、前記型部材の一方または両方を溶解し得る溶媒の一部を、該型部材の一方または両方の非-成型部分を溶解し、該型部材の一方の表面を、他方の型部材の表面に融合するために、該型部材の一方または両方に適用することができる。該溶解された型部材が再度固化するにつれて、該溶融した材料は、該型部材を相互に貼付するように作用し得る。該型部材の1またはそれ以上が、水溶性ポリマーで作られている場合、該溶媒は、水または水性溶液を含むか、これからなるものであり得る。適用すべき該溶媒の量は、該溶媒の、例えば数マイクロリットル程度の極少量であり得る。該溶媒は、例えば接合すべき表面上に滴下することができ、接合すべき表面上に噴霧することができ、接合すべき表面上に押印することができる。例えば、一緒に配置して上記型アセンブリーを形成する前に、該型部材の一つまたは全てを、該溶媒で湿らせた刻印により接触させることができる。該刻印は、接合すべき該表面の形状と一致するような形状とすることができる。例えば、該刻印は、リング-型であって、結果として、これが、該型部材の前記デバイス-形状にある領域を包囲する該型部材の一つの非-成型領域と接触した場合に、他方の型部材に接合すべき該型部材の該非-成型領域のみを、湿潤させることができる。該溶媒が、依然として湿潤状態を維持している間に、該型部材を、接触状態に置き、また一緒に融合し得る。場合により、該型アセンブリーに圧力を印加して、該型部材を相互に貼付する工程を助けることができる。この圧力は、該型部材が相互に完全に融合するまで、所定の期間に渡り適用することができる。場合により、熱または空気を適用して、これら型部材の融合および該溶媒の蒸発を助けて、該融合部が形成される時間および該融合物質が再度固化する時間を短縮し、結果として該型部材を相互に貼付して、前記型アセンブリーを形成することができる。

【0085】

溶媒を使用して、型部材の一部を溶解し、また該型部材間に溶着部を形成している例において、前記融合物質は、該型部材間の単一の非-成型位置、例えば前記デバイスの形状を持つキャビティを包囲する周辺領域における単一のスポットとして配置することができる。該融合物質は、該型部材間の複数の非-成型位置、例えば周辺領域における2または3または4または5またはそれ以上の個々のスポットとして配置することができ、ここで該複数の位置は、該デバイスの形状を持つキャビティの周辺部の回りに配置されている。該複数の位置は、該デバイスの形状を持つキャビティの周辺部の回りに相互に等間隔で配置し、あるいは非対称形のパターンで配置することができる。該型部材間に形成された該融合物質の領域は、該デバイスの形状を持つキャビティの周辺部全体の回りに位置する単一の連続した領域であり得る。このような例においては、該融合熱可塑性物質の厚みは、該接着領域の異なる部分間で変えることができるが、融合材料の単一の連続する領域は、該型部材間に存在することができ、また該型部材間に形成された該デバイス形状にあるキャビティの周囲を完全に取巻くことができる。

【0086】

もう一つの例では、接着性物質、例えば糊、コンタクトセメントまたは封止剤を使用して、前記型部材間に結合を形成することができる。更に別の例において、該型部材は、付随的な要素、例えばクリップ、クランプまたはブラケットを用いて結合することができる。該型部材間に使用する接続の型とは無関係に、該接続は、該硬化工程中に該型部材を整合状態に維持するためのものであり、また前記型からの取出し工程の前に、あるいは該成型品の取出し工程の一部として、取外すことができる。

【0087】

前記型アセンブリーの前記成型面および型部材の少なくとも一つが、水溶性材料、例えば水溶性で高度に無定形なビニルアルコールポリマーから作られている場合、該型アセンブリーの該型部材は、これらが相互に分離し得ないように接続できるが、該型アセンブリーの該型部材の少なくとも一つの、少なくとも部分的な溶解以外の手段によっては、分離することができない。換言すれば、該型アセンブリーは、一旦形成した後には、非-開放性の型アセンブリーであり、ここで該ポリマー製のデバイス本体は、該型アセンブリーを構成する該型部材の全てまたは一部を溶解することにより分離される。

【0088】

次いで、前記デバイスの形状を持つキャビティ内に前記重合性組成物を含む、前記型アセンブリーを硬化する。該デバイスの形状を持つキャビティ内の該重合性組成物の硬化は、該デバイスの形状を持つキャビティの形状を持つ重合反応生成物、即ちポリマー製デバイス本体を生成する。典型的に、硬化は、一形態の電磁輻射を、該重合性組成物を含む該型アセンブリーに適用することを含み、これにより該型アセンブリーの該デバイスの形状を持つキャビティ内の該重合性組成物の重合が起る。該一形態の電磁輻射は、熱輻射、マイクロ波輻射、可視光、紫外(UV)光等を含むことができる。2またはそれ以上の型の電磁輻射の任意の組合せ並びに1またはそれ以上の型の電磁輻射の2またはそれ以上のレベルの組合せを利用して、該型アセンブリーを硬化することができる。この硬化法は、通常該重合性組成物において使用される型の開始剤と適合するものであり、即ちUV開始剤を含む重合性組成物は、通常UV光を用いて硬化され、また熱開始剤を含む重合性組成物は、通常熱輻射を利用して、また通常該熱開始剤の開始温度以上の温度において硬化される。使用する硬化法とは無関係に、該硬化工程中の温度は、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーの融点以下の温度、または該高度に無定形なビニルアルコールポリマーのガラス転移点以下の温度に維持することができる。該硬化法は、典型的には、成型品の型からの取出しおよびレンズ製品の取出し後に、前記ポリマー製デバイス本体が、該デバイスの形状を持つキャビティの形状を維持するのに十分な程度に、該重合性組成物が重合されるまで、該型アセンブリーを硬化する工程を含む。故に、該硬化工程は、該重合性組成物の重合成分全ての完全な反応をもたらさなくてもよい。

【0089】

一例において、マイクロ波輻射は、ここに記載したような少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーから製造した型アセンブリー内の前記重合性組成物を硬化するのに使用し得る。該高度に無定形なビニルアルコールポリマーから製造した型内の該重合性組成物を硬化するためのマイクロ波輻射の使用は、UV光または熱輻射(即ち、加熱されたオープン)の使用と比較して、該組成物の硬化に要する時間の量を減じることを可能とする。例えば、マイクロ波輻射を用いて、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーから製造した型内の該重合性組成物を硬化するに要する時間は、30分に等しいかそれ以下、または20分に等しいかそれ以下、または15分に等しいかそれ以下、または10分に等しいかそれ以下であり得る。もう一つの例において、該重合性組成物は、熱開始剤、例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN, バゾ(VAZOTM)-64)を含むことができ、また該重合性組成物は、マイクロ波輻射を用いて硬化することができる。もう一つの例において、該重合性組成物は、AIBN等の熱開始剤を含む、コンフィルコン(Confilcon) A重合性組成物を含むことができ、また該重合性組成物は、マイクロ波輻射を用いて硬化することができる。更に別の例において、該重合性組成物は、マイクロ波輻射を用いて硬化ことができ、また該ポリマー製デバイス本体は、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーから製造した型部材から、湿式成型品取出し、あるいは湿式レンズ取出しを行い、あるいはその両者を行うことを可能とする。該湿式成型品取出し、あるいは湿式レンズ取出し、またはその両者は、少なくとも部分的に溶解している、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーから製造した型部材を与えることを可能とする。特定の一例において、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーから製造した型を使用し、マイクロ波輻射を用いて硬化し、かつ湿式成型品取出し、あるいは湿式レンズ取出しを含む製造方法による、ポリマー製デバイス本体の収率は、同一の工程を使用するが、ポリプロピレンまたはEVOH等の

他の材料から製造した型を使用して作成した、同様なポリマー製デバイス本体の収率よりも高い値であり得る。

【0090】

少なくとも一つの前記デバイス形成用成型面(成型面、型部材または型アセンブリーの)は、ここに記載した前記ビニルアルコールコポリマーを含むまたはこれからなる材料で作成されているので、前記重合性組成物を硬化して、前記ポリマー製デバイス本体を製造する工程中に、該重合性組成物は、該ビニルアルコールコポリマーと直接接触した状態にあり、また得られる眼用デバイス本体の少なくとも一つの表面は、結果として該ビニルアルコールコポリマーと直接接触した状態で形成される。幾つかの例において、該デバイス-形成用成型面の全てが、該ビニルアルコールコポリマーを含む場合、該眼用デバイスの全表面は、該ビニルアルコールコポリマーと直接接触した状態で形成される。

10

【0091】

ここで使用する用語「成型品の取出し」とは、前記重合性組成物の硬化後に、前記型アセンブリーの前記成型面または型部材を分離する工程を意味する。該型からの取出しの結果、該成型面または型部材は、相互に分離され、また前記デバイス本体は、これをキャスト成型するのに使用した該成型面または型部材の一方および唯一つのみと接触した状態、またはこれと結合された状態、またはこれに接着した状態に維持されている。

【0092】

「乾式」成型品取出し工程は、硬化後に前記型アセンブリーの前記成型面または型部材を分離するための機械的な工程の利用を含む。乾式成型品取出し工程において、前記ポリマー製のデバイス本体を含む該型アセンブリーは、該成型品取出し工程中に、有機溶媒、水または水性溶液等の液体とは接触しておらず、また典型的に該ポリマー製のデバイス本体を含む該型アセンブリーは、該乾式成型品取出し工程に先立って液体に暴露されることはない。乾式成型品取出し工程後に、該ポリマー製のデバイス本体は、該デバイス本体を成型するのに使用した該成型面または型部材の一つおよび唯一つと接触状態に維持されている。一例において、乾式成型品取出し工程は、該成型面または型部材の一つまたはそれ以上を絞って、該成型面または型部材を変形させ、また該成型面または型部材を分離して、該ポリマー製のデバイス本体と、該成型面または型部材の一方とを接触状態に維持する工程を含むことができる。該型アセンブリーの該成型面または型部材が、該成型面または型部材間の絞締めによって、少なくとも部分的に一緒に維持されている場合、乾式成型品取出し工程は、該成型面または型部材の1またはそれ以上に圧力を印加して、該成型面または型部材を相互に引離し、該絞締めを破壊する工程を含むことができる。該型アセンブリーの該成型面または型部材が、該成型面または型部材の間の溶着によって少なくとも部分的に一緒に維持されている場合、乾式成型品取出し工程は、該溶着材料を相互に切断または分解する工程を含むことができる。

20

30

【0093】

「湿式」成型品取出し工程は、液体を適用して、硬化後の前記型アセンブリーの前記成型面または型部材を分離する工程を含む。湿式成型品取出し工程において、前記ポリマー製のデバイス本体を含む該型アセンブリーは、該取出し工程中、有機溶媒、水または水性溶液等の液体と接触している。湿式成型品取出し工程後、該ポリマー製のデバイス本体は、これを成型するのに使用した該成型面または型部材の一方、および唯一方との接触状態に維持することができ、あるいは該デバイス本体を成型するのに使用した該成型面または型部材の両者から分離することができる。湿式成型品取出し工程は、付随的に、該型アセンブリーに液体を適用することに加えて、該成型面または型部材を分離するために機械的な方法の使用を含み、該機械的な方法は、該成型面または型部材の1またはそれ以上を絞り、該成型面または型部材を変形させる工程、該成型面または型部材の1またはそれ以上に圧力を印加して、該成型面または型部材を相互に離し、絞締めを破壊する工程、または該型アセンブリーを一緒に維持している溶着部または接着部を介してこれを切断する工程を含む。追加の機械的な分離工程を使用する場合、これは、典型的には、先ず液体を該型アセンブリーに適用し、例えば該型アセンブリーを液体中に漬け、または浸漬した後に行

40

50

われる。

【0094】

湿式または乾式成型品取出し工程の一部として、該取出し工程後、該デバイス本体を、特定の一つの成型面または型部材、例えば前記第一または第二の型部材の何れかと接触状態に維持しておくことが望ましい可能性がある。該デバイス本体と、所定の該成型面または型部材との接触状態の維持を助けるために、熱を、該第一または第二成型面または型部材に、例えば加熱空気を該成型面または型部材の背面に吹き付けることにより、適用することができる。あるいはまた、該第一または第二成型面または型部材を、例えば冷却空気を該成型面または型部材の背面に吹き付けることにより、あるいは該成型面または型部材の一方に冷却液体を適用することにより、冷却することができる。該型からの取出し前にまたは該取出し工程と同時に、該第一または第二成型面または型部材の何れかに対する圧力の印加は、また、該取出し工程後に、該デバイス本体と、特定の成型面または型部材(即ち、該第一または第二成型面または型部材)との接触状態の維持を補助することを可能とする。一例において、該取出し工程の終了時点において、該ポリマー製デバイス本体と、該第二の成型面または型部材との接触状態を維持したい場合には、該取出し工程の直前またはその最中に、該第一の成型面または型部材の背面に熱を適用することができる。該熱は、該成型面または型部材の融点以下の温度にて適用することができる。該熱は、短期間、例えば15秒に等しいかまたはそれ以下、または10秒に等しいかまたはそれ以下、または5秒に等しいかまたはそれ以下の期間に渡り適用し得る。

【0095】

用語「レンズ取出し」とは、前記型アセンブリーの前記成型面または型部材が、成型品の取出し工程において分離された後に、前記デバイス本体が接触状態に維持されている、該一つの成型面または型部材から該デバイス本体を分離する工程を意味する。ここで使用する該用語「レンズ取出し」とは、眼球インサート本体またはコンタクトレンズ本体を含む、任意の眼用デバイス本体を含む工程を意味する。

【0096】

「乾式」レンズ取出し工程は、前記型からの取出し工程の後に、前記デバイス本体と接触状態にある前記一つの残された成型面または型部材からの、該デバイス本体を分離するための機械的加工工程の使用を含む。乾式レンズ取出し工程において、該デバイス本体およびこれが接触状態にある該一つの残された成型面または型部材は、該レンズ取出し工程の一部として、有機溶媒、水、または水性溶液等の液体と接触させられることはない。湿式成型品取出し工程(ポリマー製デバイス本体を含む型アセンブリーに液体を適用する工程を含む)は、乾式レンズ取出し工程前に使用することができるが、乾式レンズ取出し工程に先立って、乾式成型品取出し工程を使用することが、より一般的である。乾式成型品取出し工程および乾式レンズ取出し工程を一緒に使用する場合、該デバイス本体が、該型アセンブリーの成型面および型部材両者から分離(即ち、該第一および第二成型面および型部材両者から分離)される後まで、該デバイス本体は、有機溶媒、水、または水性溶液等の液体に暴露されることはなかった。一例において、乾式レンズ取出し工程は、前記成型品の取出し段階後に、該デバイス本体が接触状態にある該一つの残された成型面または型部材から該本体を持ち上げるための真空装置の使用を含むことができる。また、乾式レンズ取出し工程は、該一つの残された成型面または型部材を絞って、該一つの残された成型面または型部材と該レンズ本体との間の結合を、少なくとも部分的に破壊する工程を含むことができる。乾式レンズ取出し工程は、該デバイス本体の端部と該成型面または型部材との間に空気を吹込んで、少なくとも部分的に、該デバイス本体と該成型面または型部材との間の結合を破壊する工程を含むことができる。乾式レンズ取出し工程は、該デバイス本体の端部と該成型面または型部材との間に掻出し工具を挿入して、少なくとも部分的に、該デバイス本体と該成型面または型部材との間の結合を破壊する工程を含むことができる。

【0097】

乾式成型品取出しおよび乾式レンズ取出し工程の完了後、前記ポリマー製デバイス本体

を、有機溶媒を主成分とする液体、または有機溶媒を本質的に含まない液体の何れかにおいて、洗浄(例えば、濯ぎまたは抽出または水和処理またはこれらの任意の組合せ)することができる。あるいはまた、乾式成型品取出しおよび乾式レンズ取出し工程後に、該ポリマー製デバイス本体を、包装用溶液を含むパッケージに直接収容し、封止し、かつ滅菌処理することができる。

【0098】

「湿式」レンズ取出し工程は、有機溶媒、水、または水性溶液等の液体を適用して、前記成型品の取出し工程後に、前記デバイス本体が接触状態にある前記一つの残された成型面または型部材から、該デバイス本体を分離する工程を含む。該液体の適用後またはこれと同時に、湿式レンズ取出し工程は、更に前記成型品の取出し段階後に、該デバイス本体が接触状態にある該一つの残された成型面または型部材から該デバイス本体を持ち上げるための真空装置を使用する工程をも含むことができる。場合により、湿式レンズ取出し工程は、該デバイス本体の分離を補助するための機械的手段を使用する工程、例えば該一つの残された成型面または型部材を絞って、該一つの成型面または型部材との間の結合を少なくとも部分的に破壊し、該デバイス本体の端部と該成型面または型部材との間に空気を吹込んで、あるいは該デバイス本体の端部と該成型面または型部材との間に掻出し工具を挿入して、該デバイス本体と該成型面または型部材との間の結合を、少なくとも部分的に破壊する工程を含むことができる。

【0099】

一例において、乾式成型品取出しおよび乾式レンズ取出し工程、およびこれに伴う有機溶媒を含まない液体を用いた洗浄工程を使用する場合、あるいは湿式成型品取出し、湿式レンズ取出しおよび有機溶媒を含まない液体を用いた洗浄工程を使用する場合、得られるデバイス本体は、その製造工程中に有機溶媒に暴露されていない。有機溶媒に暴露されていないこのようなデバイス本体が、引続き包装用溶液を含むコンタクトレンズパッケージに入れられ、封止されまた滅菌された場合、得られるデバイス製品は、その製造工程中に有機溶媒に暴露されることはない。

【0100】

前記湿式成型品取出し工程、前記湿式レンズ取出し工程、またはこれら湿式成型品取出しおよび湿式レンズ取出し工程両者において適用された前記液体は、水または水性溶液を含むことができる。一例において、該水性溶液は、加工助剤を含む水性溶液を含むことができ、該加工助剤は、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーの溶解速度を高める。もう一つの例において、該加工助剤は、前記ポリマー製デバイス本体の洗浄を助け、あるいは該ポリマー製デバイス本体からの抽出性物質の除去を助ける化合物であり得る。更に別の例において、該加工助剤は、加工中の該デバイス本体の損傷または変形に対する保護を補助する化合物、例えばツイーン(Tween) 80を含む界面活性剤であり得る。

【0101】

前記用語「界面活性剤」とは、これが存在している、水または水性溶液等の水の表面張力を低下する能力を持つ物質を意味する。該水の表面張力を低下することにより、該界面活性剤は、以前に有機溶媒による抽出過程に付されていないポリマー製デバイス本体と接触している場合に、該界面活性剤または界面活性成分を含まない水と比較して、該界面活性剤を含有する該水が、該デバイス本体と一層密に接触し、および/またはより効果的な洗浄を行いまたは該デバイス本体からそこに存在する少なくとも1種の物質を除去することを容易にする。一般的に、界面活性剤または界面活性成分は、該少なくとも1種の物質に直接作用して、該少なくとも1種の物質を溶媒和しまたは溶解することはない。界面活性剤の例は、非-限定的に、ベタイン型のものを含む両性イオン型界面活性剤、ポリソルベート80等のポリソルベート型のものを含むノニオン性界面活性剤、ポロキサマーまたはポロキサミン型のもの、フッ素化界面活性剤等、およびこれらの混合物を含む。一例において、1種またはそれ以上の界面活性剤を、ここに記載する前記重合性組成物、ここに記載する洗浄液体、ここに記載する前記包装用溶液、および任意のこれらの組合せに配合することができる。

【0102】

前記液体を適用する工程中に、またはその後に、超音波エネルギーを、該液体、または前記型アセンブリー、または型部材、または成型面に印加することができる。もう一つの例において、該超音波エネルギーは、トレー内に収容されている該液体、または型アセンブリー、または成型部材、または成型面に適用することができる。

【0103】

前記成型面、または型部材、または型アセンブリーに適用される前記液体は、湿式成型品取出し工程の一部として適用でき、あるいはデバイス本体および一つの型部材に対して、湿式レンズ取出し工程の一部として適用でき、あるいはデバイス本体および成型面に対して、湿式レンズ取出し工程の一部として適用できる。該液体の温度は、約90℃またはそれ以下、または約80℃またはそれ以下、または約70℃またはそれ以下、または約60℃またはそれ以下、または約50℃またはそれ以下、または約40℃またはそれ以下、または約30℃またはそれ以下であり得る。

10

【0104】

前記型アセンブリーから、例えば前記ポリマー製の眼用デバイス本体をキャスト成型するのに使用した全ての前記型部材および成型面から、該デバイス本体を分離した後、一例においては、前記ビニルアルコールポリマーは、最早該眼用デバイス本体の表面上には存在しない。換言すれば、該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーを含む少なくとも一つの該型部材から、一旦該デバイス本体を分離した後は、該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーの層は、該デバイス本体の表面上には残されていない可能性がある。少なくとも一つの該型部材からの該デバイス本体の分離は、乾式成型品取出し工程または乾式レンズ取出し工程または湿式成型品取出し工程または湿式レンズ取出し工程を含むことができる。該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーを含む少なくとも一つの該型部材からの該デバイス本体の分離後に、該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーの一部は、溶液中に残されたままであり得、また該デバイス本体は、該溶液中に存在することができる。しかし、該デバイス本体が、該溶液中に存在する場合には、該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーの溶解した部分は、該デバイス本体の表面に化学的または物理的に付着または結合してはならず、またその結果本例においては、該ビニルアルコールポリマーは、該少なくとも1種のビニルアルコールポリマーを含まない溶液を用いて、該デバイス本体表面から洗い流すことができる。該溶解したビニルアルコールポリマーを、このようにして該デバイス本体表面から洗い流すことが可能な場合、該溶液中に存在する該デバイス本体の表面と接触状態にある可能性のある、該溶解したビニルアルコールポリマーの部分は、ここで使用するような該ビニルアルコールポリマーの「層」を構成することはない。

20

30

【0105】

該デバイス本体の型および使用する前記成型品の取出し/レンズの取出し工程に依存して、成型品の取出しおよびレンズの取出し後、該デバイス本体を、1またはそれ以上の洗浄段階に掛けることができ、該段階は、有機溶媒、有機溶媒の水性溶液、水、または本質的に有機溶媒を含まない水性溶液中での洗浄段階を含む。この洗浄段階を使用して、該デバイス本体から汚れまたは破壊屑を排除し、該デバイス本体から物質を抽出し、あるいは該デバイス本体を水和することができる。例えば、洗浄段階を使用して、該デバイス本体から希釈物を除去し、該デバイス本体から未反応あるいは部分的に反応したモノマーを除去し、または該デバイス本体の湿潤性を高めることができる。

40

【0106】

一例において、前記洗浄溶液は、有機溶媒または有機溶媒の水性溶液を含むことができる。該有機溶媒は、揮発性有機溶媒、例えば揮発性アルコールを含むことができる。揮発性アルコールの例は、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールを含むことができる。

【0107】

前に論じた如く、前記用語「有機溶媒」とは、少なくとも1種の物質を溶媒和または溶

50

解する能力を持つ有機物質を意味する。この有機溶媒を用いて、前に抽出加工に付されていない、ポリマー製デバイス本体中に存在する未反応物質、希釈剤等を溶解することができる。一例において、該物質は、水または水性溶液に対して不溶性であり、あるいはこれら溶媒に溶解しない物質である。もう一つの例において、該物質は、水または水性溶液に対してそれ程溶解性ではなく、あるいはこれら溶媒にそれ程溶解しない物質である。即ち、該物質は、水または水性溶液と比較して、有機溶媒に対して高い溶媒和能を持つ。従って、このような抽出処理されていないデバイス本体と接触状態にある該有機溶媒は、該デバイス本体中に存在する少なくとも1種の物質を溶媒和または溶解するのに有効であり、または該デバイス本体中に存在する少なくとも1種の物質を、かなりの程度まで、溶媒和または溶解して、該デバイス本体中に存在する少なくとも1種の物質の濃度を減じるのに有効であり、あるいは水または水性溶液で処理されたデバイス本体と比較して、該デバイス本体中に存在する少なくとも1種の物質の濃度を減じるのに有効である。該有機溶媒は、希釈することなしに、即ち100%有機溶媒として使用することができ、または100%未満の有機溶媒を含む組成物として、例えば非-限定的に有機溶媒含有水性溶液として使用し得る。一般に、有機溶媒は、該少なくとも1種の物質に作用して、例えば直接作用して、これを溶媒和または溶解する。

10

【0108】

もう一つの例において、前記洗浄溶液は、水、または本質的に有機溶媒を含まない水性溶液を含むことができる。本件レンズを洗浄するのに使用される、該本質的に有機溶媒を含まない水性溶液は、水性塩溶液、緩衝溶液、界面活性剤溶液、湿潤剤溶液、快適化剤(comfort agent)溶液、これらの組合せ等を含むことができる。一例において、1種またはそれ以上のポリマー型湿潤剤または快適化剤は、本発明のデバイス本体を洗浄するために、あるいは該デバイス本体と共に使用される包装用溶液において使用することができる。しかし、本発明のデバイス本体が、如何なるポリマー型湿潤剤または快適化剤をも含まない、水性溶液で洗浄されまたは該溶液中に包装された場合、該本体は、眼に許容される湿潤性表面を持つことができることを理解すべきである。従って、該ポリマー型湿潤剤または快適化剤を使用して、このようなデバイスの湿潤性を高めることができるが、その湿潤性は、このような薬剤の使用のみに依存するものではない。

20

【0109】

前記成型面または型部材または型アセンブリーおよび使用する場合には1またはそれ以上の随意の洗浄段階からの前記デバイス本体の取出し後、該デバイス本体を、包装用溶液の一部と共にブリスターパッケージ内に収容することができる。一例において、該ブリスターパッケージは、疎水性のポリマーを含むことができる。次いで、該ブリスターパッケージを封止し、また例えば該パッケージを滅菌するのに適した条件下で、これをオートクレーブ処理することによって滅菌することができる。

30

【0110】

一例において、ここに記載する如き眼用デバイスの製法は、本質的に同一の方法を用いるが、本開示による前記少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーの代わりに、エチレンビニルアルコールコポリマーを含む第一および第二の型部材を使用して製造した、許容されるポリマー製デバイス本体の収率よりも高い、許容されるポリマー製デバイス本体の収率をもたらす。この許容されるデバイス本体の収率は、化粧学的に許容されるデバイスの収率であり得、あるいは眼に許容されるデバイスの収率であり得る。該許容されるデバイスの収率は、手作業の肉眼による検査または自動検査システムを用いた、自動化検査によって決定されたものとして、肉眼的に検出可能な欠陥を含まないことが分かっているデバイスの収率であり得る。該許容されるデバイス本体の収率は、特定の加工段階、例えば硬化段階、または成型品取出し段階、またはレンズ取出し段階、または洗浄段階、または包装段階、または任意のこれら加工段階の組合せから得られる、許容し得るデバイスの収率であり得る。

40

【0111】

前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、様々な型の重合性組成物をキャスト

50

成型するのに使用できる。該重合性組成物は、少なくとも1種の親水性モノマーを含むことができる。該重合性組成物は、更に少なくとも1種の架橋剤、または少なくとも1種の開始剤、または少なくとも1種の着色剤、または少なくとも1種のUV遮断剤、またはこれらの任意の組合せを含むことができる。該少なくとも1種の開始剤は、少なくとも1種のUV開始剤または少なくとも1種の熱開始剤を含むことができる。一例において、該親水性モノマーは、シリコーンを含まないモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)を含むことができる。もう一つの例において、該重合性組成物は、更に少なくとも1種のケイ素-含有モノマーを含むことができる。更に別の例において、該重合性組成物は、重合した場合に、ヒドロゲルポリマー型の眼用デバイス本体を生成する重合性組成物であり得る。

10

【0112】

ここで使用する用語「ヒドロゲル」とは、ポリマー材料、典型的には、水中で膨潤し得るあるいは水で膨潤され得る、ポリマー鎖の網状構造またはマトリックスを意味する。また、ヒドロゲルは、平衡状態において水を保持する材料であるものと理解することができる。該網状構造またはマトリックスは、架橋されていても、架橋されていなくてもよい。ヒドロゲルは、水膨潤性または水で膨潤された、眼用デバイス、眼球インサートおよびコンタクトレンズを含むポリマー材料を意味する。従って、ヒドロゲルは、(i) 水和されておらずかつ水膨潤性の、または(ii) 部分的に水和されかつ水で膨潤している、または(iii) 完全に水和されかつ水で膨潤されているものであり得る。該ヒドロゲルは、シリコーンヒドロゲル、シリコーンを含まないヒドロゲル、または本質的にシリコーンを含まないヒドロゲルであり得る。

20

【0113】

前記用語「シリコーンヒドロゲル」または「シリコーンヒドロゲル材料」とは、ケイ素(Si)-含有成分を含む特定のヒドロゲルを意味する。例えば、シリコーンヒドロゲルは、典型的にケイ素-含有モノマーと公知の親水性ヒドロゲルプリカーサとを結合することにより調製される。シリコーンヒドロゲル眼用デバイスは、シリコーンヒドロゲル材料を含む、視力矯正コンタクトレンズを包含する眼用デバイスである。

【0114】

前記重合性組成物は、重合した場合に、シリコーンヒドロゲルポリマーを生成し得る重合性組成物であり得る。該シリコーンヒドロゲル重合性組成物は、a) 少なくとも1種のケイ素-含有モノマーおよびb) 少なくとも1種の親水性モノマーを含むことができる。該シリコーンヒドロゲル重合性組成物において、該少なくとも1種の親水性モノマーは、N-ビニル基を持つ親水性モノマーを含むことができる。該少なくとも1種の親水性モノマーは、ビニルアミドを含むことができる。該シリコーンヒドロゲル重合性組成物の該少なくとも1種のケイ素-含有モノマーは、3,000ダルトンを越える分子量を持つケイ素-含有モノマーであり得る。該少なくとも1種のケイ素-含有モノマーは、少なくとも2種のケイ素-含有モノマーを含むことができ、その各々は、異なる数の重合性基と異なる分子量とを持つ。場合により、該シリコーンヒドロゲル重合性組成物は、更に希釈剤、例えばシリコーンオイル型の希釈剤を含むことができる。一特別な例において、該シリコーンヒドロゲル重合性組成物は、コンフィルコン(Comfilcon) A重合性組成物を含むことができ、またその重合反応生成物は、コンフィルコンAポリマー製レンズ本体であり得る。

30

40

【0115】

前記重合性組成物が、ケイ素-含有モノマーを含む場合、該組成物は、更に少なくとも1種の相溶性架橋剤を含むことができる。特別な例において、該シリコーン-含有成分は、架橋剤およびシリコーン-含有成分両者として作用し得る。ここで論じるような重合性組成物に関連して、「相溶性」成分とは、重合前に重合性組成物中に存在した場合に、該組成物からポリマー製レンズ本体の製造を可能とするに十分な期間に渡り安定な、単一の層を形成する成分を意味する。幾つかの成分に対しては、ある範囲の濃度が、相溶性であるものと理解することができる。更に、該重合性組成物をコンタクトレンズの製造に使用した場合に、「相溶性」成分は、ポリマー製レンズ本体を製造すべく重合した場合に、コン

50

タクトレンズとして使用するのに十分な物理的諸特性(例えば、十分な透明性、モジュラス、引張強さ等)を持つレンズを生成する成分である。

【0116】

ここに記載するポリマーに関連した「分子量」とは、典型的にはサイズ排除クロマトグラフィー技術、光散乱技術、または1,2,4-トリクロロベンゼン中での極限粘度測定により測定される、ポリマーの公称平均分子質量を意味する。ポリマーに関連する分子量は、数-平均分子量または重量-平均分子量の何れかで表すことができ、また販売者により供給される材料の場合、該分子量は、その供給元に依存する。典型的には、任意のこのような分子量測定の基本は、その包装材料に与えられていない場合には、該供給元から容易に得ることができる。典型的に、ここで言う、マクロマーおよびプレポリマーを含むモノマーの分子量、またはここでのポリマーの分子量は、数-平均分子量を意味する。数-平均および重量-平均両者の分子量測定は、ゲル浸透クロマトグラフィーまたは他の液体クロマトグラフィー技術を利用して行うことができる。分子量値を測定するための他の方法を用いることも可能であり、その例は、数-平均分子量を決定するための末端基分析の利用または束一性の測定(例えば、凝固点降下、沸点上昇、または浸透圧)、または重量-平均分子量を決定するための光散乱技術、超遠心分離法または粘度測定法の利用等である。

10

【0117】

ある物質の親水性または疎水性は、公知の技術、例えば該物質の水に対する溶解度に基づく技術を利用して決定することができる。本開示の目的にとって、親水性物質は、室温(例えば、約20-25℃)にて、水性溶液に対して明らかに可溶性の物質である。例えば、親水性モノマーは、当業者には公知の標準的な振とうフラスコ法を利用して測定した値として、その50gまたはそれ以上が、20℃にて1Lの水に対して明らかに十分に可溶性である任意のモノマー(即ち、このモノマーは、水に対して少なくとも5%(w/w)なるレベルで可溶性である)であるものと理解することができる。ここで使用する、疎水性物質とは、室温において、該水性溶液中に別異の肉眼で同定し得る相が存在し、あるいは該水性溶液が、濁りを示し、また室温にて静置した後に、経時に伴って2つの明確な相に分離するほどに、水性溶液に対して明らかに不溶性のモノマーである。例えば、疎水性モノマーは、その50gが、20℃にて1Lの水に対して明らかに完全には溶解しない任意のモノマー(即ち、該モノマーは、水に対して5%(w/w)未満なるレベルで可溶性である)であるものと理解することができる。

20

30

【0118】

「モノマー」とは、重合性の化合物を意味し、その分子量には無関係である。即ち、モノマーは、以下において説明するように、低分子量モノマー、マクロマー、またはプレポリマーであり得る。

【0119】

「低分子量モノマー」とは、重合性の、比較的低い分子量を持つ化合物、例えば700ダルトン未満の平均分子量を持つ化合物を意味する。一例において、低分子量モノマーは、他の分子と結合すべく重合して、ポリマーを生成することのできる、1またはそれ以上の官能基を含む、1単位の分子を含むことができ、該他の分子は、該低分子量モノマーと同一の構造またはそれとは異なる構造を持つものである。

40

【0120】

「マクロマー」とは、中程度または高い分子量を持つ化合物またはポリマーを意味し、これらは、重合可能な、または更に重合可能な1またはそれ以上の官能基を含むことができる。例えば、マクロマーは、約700ダルトン～約2,000ダルトンなる範囲の平均分子量を持つ化合物またはポリマーであり得る。

【0121】

「プレポリマー」とは、重合性または架橋性のより高分子量の化合物を意味する。ここで使用するプレポリマーは、1またはそれ以上の官能基を含むことができる。一例において、プレポリマーは、全体としての分子が、重合性または架橋性を維持しているような、一緒に結合された一連のモノマーまたはマクロマーであり得る。例えば、プレポリマーは

50

、約2,000ダルトンを越える平均分子量を持つ化合物であり得る。

【0122】

「ポリマー」とは、1またはそれ以上のモノマー、マクロマー、プレポリマーまたはこれらの混合物を重合することにより生成される物質を意味する。ここで使用するようなポリマーは、重合することはできないが、他のポリマー、例えば重合性組成物中に存在する他のポリマーと架橋し得る、あるいは重合性組成物中の他のポリマーを製造するためのモノマー、マクロマーおよび/またはプレポリマーの反応中に架橋し得る分子を意味する。

【0123】

親水性ポリマーの「網状構造」とは、典型的に架橋が、共有結合によりまたは物理的結合、例えば水素結合により、ポリマー鎖間に形成されることを意味する。網状構造は、2またはそれ以上のポリマー成分を含むことができ、また相互に貫入した網状構造(IPN)を含むことができ、該IPNにおいて、第一のポリマーと第二のポリマーとの間に、存在する場合には、幾分かの共有結合が存在するように、これら2つのポリマーが、物理的に絡み合っているが、該ポリマーは、該網状構造を破壊することなしには、相互に分離することはできない。

【0124】

「相互に貫入した網状構造」即ち「IPN」とは、網状構造にある2またはそれ以上のポリマーの組合せを意味し、該ポリマーの少なくとも一つは、合成(例えば、重合)されたものであり、および/または他方のポリマーの存在下で、これらの間に如何なる共有結合の存在もなしに、または実質的に共有結合の存在なしに架橋されたものである。IPNは、2つの別々の網状構造を形成するが、並列位置または相互に貫入している、2種の鎖で構成し得る。IPNの例は、逐次IPN、併発IPN、およびホモ-IPNを含む。

【0125】

「擬似-IPN」とは、前記異なるポリマーの少なくとも一つが架橋しているが、一方で少なくとも一つの他のポリマーが、架橋状態にない(例えば、線状または分枝状)にある、重合反応生成物を意味し、ここで該非-架橋性ポリマーは、これが該網状構造から実質的に抽出できないように、分子スケールで該架橋ポリマー内に分散しまたはこれにより保持されている。

【0126】

親水性モノマー。ケイ素を含まない親水性モノマーを包含する親水性モノマーは、本発明のシリコンヒドロゲルを製造するのに使用する重合性組成物中に含まれる。該ケイ素を含まない親水性モノマーは、1またはそれ以上のケイ素原子を含む親水性化合物を排除する。親水性モノマーは、ケイ素-含有モノマー、マクロマーまたはプレポリマーとの組合せで、シリコンヒドロゲルを製造するための該重合性組成物において使用することができる。シリコンヒドロゲルにおいて、親水性モノマー成分は、他の重合性組成物の成分と組合せた場合に、少なくとも約10%(w/w)、または更に少なくとも約25%(w/w)なる含水率を、生成する水和レンズに与えることのできるモノマー成分を含む。シリコンヒドロゲルに関連して、全親水性モノマーは、該重合性組成物の、約25%(w/w)～約75%(w/w)なる範囲、または約35%(w/w)～約65%(w/w)なる範囲、または約40%(w/w)～約60%(w/w)なる範囲であり得る。

【0127】

前記親水性モノマーとして含めることのできるモノマーは、典型的に少なくとも一つの重合性二重結合、少なくとも一つの親水性官能基、またはこれら両者を持つ。重合性二重結合の例は、例えばビニル、アクリル系、メタクリル系、アクリルアミド系、メタクリルアミド系、フマル酸系、マレイン酸系、スチリル系、イソプロペニルフェニル系、0-ビニルカーボネート系、0-ビニルカルバメート系、アリル系、0-ビニルアセチル系およびN-ビニルラクタム系、およびN-ビニルアミド系二重結合を含む。一例において、該親水性モノマーは、ビニル基-含有(例えば、アクリル系ビニル基-含有モノマーまたは非-アクリル系のビニル基-含有モノマー)である。このような親水性モノマーは、それ自体架橋剤として使用することができる。

【0128】

本発明のレンズ材料に配合し得る親水性ビニル基-含有モノマーは、非-限定的に、以下に列挙するモノマーを含む：N-ビニルラクタム(例えば、N-ビニルピロリドン(NVP))、N-ビニル-N-メチルアセタミド(VMA)、N-ビニル-N-エチルアセタミド、N-ビニル-N-エチルホルムアミド、N-ビニルホルムアミド、N-2-ヒドロキシエチルビニルカルバメート、N-カルボキシ-β-アラニンN-ビニルエステル等、およびこれらの混合物。ビニル基-含有モノマーの一例は、N-ビニル-N-メチルアセタミド(VMA)である。VMAの構造は、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ に相当する。前記重合性組成物に配合することのできる親水性モノマーは、またN,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-ビニルピロリドン(NVP)、およびポリエチレングリコールモノ-メタクリレート等の親水性モノマーをも含む。幾つかの例においては、DMA、NVPおよびこれらの混合物を含む親水性モノマーが使用される。

10

【0129】

本開示によれば、架橋剤は、分子構造の一部として、2以上の重合性官能基、例えば2または3または4個の重合性官能基を含むモノマー、即ち2-官能性、3-官能性または4-官能性モノマー等の多官能性モノマーであるものと理解される。ここに記載する前記重合性組成物において使用することのできる、1またはそれ以上の非-ケイ素系架橋剤は、例えば非-限定的に、アリル(メタ)アクリレート、または低級アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、またはポリ(低級アルキレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、または低級アルキレンジ(メタ)アクリレート、またはジビニルエーテル、またはジ-ビニルスルホン、またはジ-およびトリ-ビニルベンゼン、またはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、またはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、またはビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、またはメチレンビス(メタ)アクリルアミド、またはトリアリルフタレート、またはジアリルフタレート、またはエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)、またはトリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)、またはトリエチレングリコールジビニルエーテル(TEGDVE)、またはトリメチレングリコールジメタクリレート(TMGDMA)、または任意のこれらの組合せを含む。一例において、該架橋剤は、1,500ダルトン未満、1,000ダルトン未満、500ダルトン未満、または200ダルトン未満の分子量を持つことができる。典型的に、該架橋剤は、該重合性組成物中に比較的少ない総量にて存在し、例えば該重合性組成物を基準として約0.1%(w/w)~約10%(w/w)なる範囲、または約0.5%(w/w)~約5%(w/w)なる範囲、または約0.75%(w/w)~約1.5%(w/w)なる範囲の量で、該重合性シリコンヒドロゲル組成物中に存在する。

20

30

【0130】

幾つかの例において、1種またはそれ以上の前記モノマーが、架橋官能性を含むことができる(即ち、該モノマーは多官能性であり得る)。このような場合において、該架橋官能性を持つモノマー、マクロマーまたはプレポリマーに加えて、追加の架橋剤を使用することは随意であり、また該架橋官能性を持つモノマー、マクロマーまたはプレポリマーは、前記重合性シリコンヒドロゲル組成物中に大量に、例えば少なくとも約3%(w/w)、少なくとも約5%(w/w)、少なくとも約10%(w/w)、または少なくとも約20%(w/w)なる量で存在し得る。

40

【0131】

有用なケイ素-含有化合物は、重合性官能基、例えばビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、N-ビニルラクタム基、N-ビニルアミド基、およびスチリル基を含む。ここに記載する前記重合性組成物は、ケイ素-含有低分子量モノマー、またはケイ素-含有マクロマー、またはシリコン-含有プレポリマー、あるいは任意のこれらの組合せを包含するケイ素-含有モノマー、および親水性モノマーまたはコモノマー、および架橋剤を主成分とするものであり得る。一例において、本開示に係る該重合性組成物は、各々異なる分子量を持つ、少なくとも2種のケイ素-含有モノマーを含むことができる。本発明のレンズにおいて有用であり得るケイ素-含有成分の例は、米国特許第3,808,178号、同第4,120,570号、同第4,136,250号、同第4,139,513号、同

50

第4,153,641号、同第4,740,533号、同第5,034,461号、同第5,496,871号、同第5,959,117号、同第5,998,498号、同第5,981,675号、および同第5,998,498号；米国特許出願公開第2007/0066706号、同第2007/0296914号、同第2008/0048350号、同第2008/0269429号、および同第2009/0234089号；および日本国特許出願公開第2008-202060A号において見出すことができる。これら刊行物の内容全体を、参考としてここに組入れるものとする。

【0132】

ここに記載の如く使用するための前記重合性組成物は、ケイ素を含まない疎水性モノマーを包含する、1種またはそれ以上の疎水性モノマーを含むことができる。このようなケイ素を含まない疎水性モノマーの例は、非-限定的に、アクリル酸およびメタクリル酸並びにメチルメタクリレートを含むこれらの誘導体を含む。2またはそれ以上の疎水性モノマーの任意の組合せを使用することができる。

10

【0133】

前記重合性組成物において使用し得る、例示的なアクリル系モノマーは、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、メタクリル酸、アクリル酸、メチルメタクリレート(MMA)、エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(EGMA)、およびこれらの任意の混合物を含む。一例において、全アクリル系モノマーの含有率は、シリコーンヒドロゲルレンズ製品を製造するのに使用する該重合性組成物の、約5%(w/w)～約50%(w/w)なる範囲にあり、また該モノマーは、該重合性組成物の約10%(w/w)～約40%(w/w)なる範囲、または約15%(w/w)～約30%(w/w)なる範囲の量で存在し得る。

20

【0134】

追加のヒドロゲル成分。ここに記載するレンズおよび方法において使用する前記重合性組成物は、また追加の成分、例えば1種またはそれ以上の開始剤、例えば1種またはそれ以上の熱開始剤、1種またはそれ以上の紫外(UV)光開始剤、可視光開始剤、これらの任意の組合せ等、1種またはそれ以上のUV吸収性薬剤または化合物、またはUV輻射光またはエネルギー吸収剤、着色剤、顔料、離型剤、抗菌性化合物、および/またはその他の添加剤を含むことも可能である。本開示に関連する用語「添加剤」とは、本発明のヒドロゲルコンタクトレンズ用重合性組成物または前記重合されたヒドロゲルコンタクトレンズ製品において与えられる化合物またはあらゆる化学薬剤を意味するが、これは、ヒドロゲルコンタクトレンズの製造のために必ずしも必要とされない。

30

【0135】

前記重合性組成物は、1種またはそれ以上の開始剤化合物、即ち重合性組成物の重合を開始し得る化合物を含むことができる。熱開始剤、即ち「分解開始(立上がり)温度を持つ開始剤を使用することができる。例えば、本発明の重合性組成物において使用し得る例示的な熱開始剤は、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN、バゾ(VAZOTM)-64)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)(バゾ(VAZOTM)-52)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(バゾ(VAZOTM)-67)、および1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(バゾ(VAZOTM)-88)を含む。バゾ熱開始剤に関連して、そのグレード数(即ち、64、52、67、88等)は、溶液中での該開始剤の半減期が10時間であるような、摂氏温度である。ここに記載したこれらバゾ熱開始剤全ては、デュポン(DuPont)社(米国、デラウェア、ウイilmington, Del., USA))から入手できる。ニトリット並びに他の型の開始剤を含む追加の熱開始剤は、シグマアルドリッチ(Sigma Aldrich)社から入手できる。眼に相溶性のシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズは、約0.05%(w/w)～約0.8%(w/w)なる範囲、または約0.1%(w/w)～約0.6%(w/w)なる範囲のバゾ(VAZOTM)-64または他の熱開始剤を含む、重合性組成物から得ることができる。

40

【0136】

前記重合性組成物は、また成型品取出し助剤、即ち1種またはそれ以上の、硬化されたコンタクトレンズの、その型からのより容易な取出しを可能とする上で効果的な成分をも含むことができる。例示的な成型品取出し助剤は、親水性シリコーン、ポリアルキレンオキシド、およびこれらの組合せを含む。該重合性組成物は、更に、ヘキサノール、エトキ

50

シエタノール、イソプロパノール(IPA)、プロパノール、デカノールおよび任意のこれらの組合せからなる群から選択される希釈剤を含むことができる。希釈剤は、これを使用する場合には、典型的に約10%(w/w)～約30%(w/w)なる範囲の量で存在する。比較的高い希釈剤濃度を持つ組成物は、必ずと言う訳ではないが、低いイオノフラックス値、低いモジュラス、および高い伸び率並びに20秒を越える水ブレイクアップ時間(water break up time)(WBUT)を持つ傾向にある。ヒドロゲルコンタクトレンズの製造において使用するのに適した追加の材料は、米国特許第6,867,245号に記載されている。この特許の開示事項全体を、参考としてここに組入れる。しかし、幾つかの例において、該重合性組成物は、希釈剤を含まないものである。

【0137】

重合性組成物の特別な一例において、該組成物は、第一の反応性比を持つ第一のモノマー、および該第一の反応性比よりも低い第二の反応性比を持つ第二のモノマーを含む。当業者には理解されるように、反応性比は、各成長種の、該種自身のモノマーを添加した際の反応速度定数対他のモノマーを添加した際の速度定数の比として定義し得る。このような組成物は、また該第一の反応性比または該第二の反応性比と類似する反応性比を持つ、少なくとも1種の架橋剤を含むことができる。このような組成物は、また少なくとも2種の架橋剤を含むことができ、ここでその第一の架橋剤は、該第一の反応性比と類似する反応性比を持ち、また第二の架橋剤は、該第二の反応性比と類似する反応性比を持つ。幾つかの例において、該レンズプリカーサ組成物は、1種またはそれ以上の除去し得る添加剤を含むことができる。例えば、該重合性組成物は、除去することのできる、1種またはそれ以上の相溶化剤、成型品取出し助剤、レンズ取出し助剤、湿潤性増強剤、およびイオノフラックス減衰剤を含むこともできる。

【0138】

シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズは、前に記載した如き、低分子量モノマー、マクロマー、プレポリマーまたはこれらの任意の組合せを包含するケイ素-含有モノマー、および少なくとも1種の親水性モノマーを含む、重合性レンズ用処方物を主成分とする。シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ材料の幾つかの例は、以下のUSANを持つ材料を含む：アクアフィルコン(acquafilcon)AまたはアクアフィルコンB、バラフィルコン(balafilcon)A、コンフィルコン(comfilcon)A、エンフィルコン(enfilcon)A、ガリフィルコン(galyfilcon)A、レンフィルコン(lenefilcon)A、ロトラフィルコン(lotrafilcon)A、ロトラフィルコンB、セノフィルコン(senofilcon)A、ナラフィルコン(narafilcon)A、およびフィルコン(filcon)II3。一例において、眼に許容される湿潤性の前面および後部面を持ち、該レンズ本体に対して表面処理が施されていない、または該レンズ本体においてポリマー型湿潤剤の相互貫入性ポリマー網状構造(IPN)の存在しない、該レンズ本体は、コンフィルコン(comfilcon)Aシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ本体である。

【0139】

眼用デバイスは、前面および後部面等の表面を持つ本体を含んでいる。ここにおいて使用する、眼に許容される湿潤性の眼用デバイスは、全て眼に許容される湿潤性の表面を持つデバイスである。湿潤性とは、デバイスの1またはそれ以上の表面が親水性であることを意味する。ここにおいて使用する如き、デバイスの表面は、該デバイスが以下のようにして行われる湿潤性評価アッセイにおいて、3またはそれ以上の評価値を与えられた場合に、眼に許容される湿潤性を持つものと考えることができる。眼用デバイスを蒸留水に浸漬し、該水から取出し、形成された水膜が、該デバイス表面から後退するに要する時間(例えば、水切り時間(WBUT))の長さを決定する。このアッセイは、1-10なる線形評価値に基いて、デバイスを等級付けし、ここで、10なる評価値は、該デバイスから水滴が落下するのに20秒またはそれ以上かかるようなデバイスを意味する。5秒を越える、例えば少なくとも10秒またはより望ましくは少なくとも約15秒なるWBUTを持つデバイスは、眼に許容される湿潤性表面を持つデバイスであり得る。また、湿潤性は、デバイス表面の一方または両方における接触角を測定することにより決定することもできる。該接触角は、動的または静的接触角、定着した液滴の接触角、懸垂液滴の接触角、あるいは係留気泡の接触角

であり得る。より低い接触角は、一般にデバイス表面の高い湿潤性を意味する。例えば、デバイスの眼に許容される湿潤性表面は、約120度未満の接触角を持つことができる。しかし、幾つかの例において、該デバイスは、90度程度の接触角を持つことができ、また更なる例において、該デバイスは、約80度未満の前進接触角を持つことができる。

【0140】

ここに記載の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを用いてキャスト成型された前記眼用デバイスは、十分に水和されている際には、眼に許容される湿潤性表面を持つことができ、また該レンズに眼に許容される湿潤性表面を持たせるために、表面処理を適用し、あるいは該デバイス本体内に、ポリマー系湿潤剤のIPNまたは擬似-IPNを存在させる必要はない。しかし、該デバイスに対する表面処理の適用または該デバイス本体内に、ポリ

10

【0141】

「眼に相溶性のシリコーンヒドロゲルデバイス」とは、着用者が目の刺激等を含む実質的な不快感を経験または報告することなしに、該ヒトの目に装着し得る、コンタクトレンズ等のシリコーンヒドロゲル眼用デバイスを意味する。該デバイスが、コンタクトレンズである場合、このようなレンズは、しばしば酸素透過率、表面湿潤性、モジュラス、含水率、イオノフラックス、意匠および任意のこれらの組合せを有しており、これら特性は、該レンズを、長期間に渡り、例えば少なくとも1日、少なくとも1週間、少なくとも2週間、または約1ヵ月間に渡り、患者の目から該レンズを取出すことなしに、該目に快適に装着することを可能とする。典型的には、眼に相溶性のシリコーンヒドロゲルデバイスは、著しい角膜の膨潤、角膜の脱水(「ドライアイ」)、上部-上皮湾曲状病変(SEALs)、またはその他の有意の不快感を引起すことはなく、あるいはこれらに関連することはない。眼に相溶性のシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズは、毎日装着されるまたは長期間装着型コンタクトレンズに対する臨床的許容要件を満たしている。

20

【0142】

眼に相溶性のシリコーンヒドロゲルデバイスは、眼に許容される湿潤性表面を持つが、眼に許容される湿潤性表面を持つデバイスは、必ずしも眼に相溶性ではない可能性がある。「眼に許容される湿潤性表面」を持つシリコーンヒドロゲルコンタクトデバイスは、デバイスの装着者に、該シリコーンヒドロゲルデバイスの目への配置または装着に係る不快感を経験させまたはそのような報告をさせる程に、該デバイス着用者の目の涙膜に悪影響を及ぼすことのない、シリコーンヒドロゲルデバイスを意味するものと理解できる。

30

【0143】

眼用デバイス、例えばシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズの製法は、図1に例示されている。本開示によれば、図1に示された段階全て、または図1に示された段階の部分集合は、コンタクトレンズの製法を含むことができる。図1の段階の入力、出力または入力および出力両者として機能する事項が、図2に示されている。

【0144】

図1は、本開示に関連する高度に無定形なビニルアルコールポリマーを準備(製造)する段階102を含んでいる。この高度に無定形なビニルアルコールポリマーは、図2においては要素202として示されている。

40

【0145】

図1の段階104は、少なくとも一つの第一の型部材および第二の型部材を製造するために、または少なくとも一つの第一の型部材および第二の型部材の、少なくとも一つの成型面を製造するために、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーを使用する段階を示すものである。図2の要素204は、生成される、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含む型部材または成型面を示すものである。

【0146】

図1は、また型部材または成型面上またはその中に重合性組成物を配置する段階106を含

50

んでいる。本開示に関連して、該重合性組成物は、例えば重合された場合に、シリコンヒドロゲルポリマーを生成し得る、ケイ素-含有重合性組成物等の重合性組成物であると考えることができる。該重合性組成物は、要素206として図2に示されている。該重合性組成物は、重合に適した、予備重合または予備硬化された組成物であると考えることができる。

【0147】

典型的には、前記重合性組成物は、該組成物の硬化または重合前に重合されることがあってはならない。しかし、重合性組成物は、硬化工程を行う前に部分的に重合される可能性がある。幾つかの例において、該重合性組成物は、該硬化工程中に、該重合性組成物の他の成分と架橋を起こすポリマー成分を含んでいる可能性がある。該ポリマー成分は、湿潤剤または快適化剤であり得る。あるいはまた、該ポリマー成分は、ポリマー型湿潤剤または快適化剤ではなく、または該レンズ本体内に相互貫通型のポリマー網状構造または擬似-IPNを形成せず、あるいはポリマー型湿潤剤または快適化剤ではなく、かつ該レンズ本体内に相互貫通型のポリマー網状構造または擬似-IPNを形成しない、ポリマー成分であり得る。

【0148】

本発明の重合性組成物は、ここに記載するように、硬化または重合工程前に、容器、分散デバイス、または型部材中に与えることができる。図1に戻ると、段階106において、該重合性組成物は、雌型部材または雄型部材の、デバイス-形成用成型面(即ち、レンズ表面等の眼用デバイスの一部を成型するのに使用する領域)に配置される。該雌型部材は、第一の型部材または前部型部材であると理解することができ、また該雄型部材は、第二の型部材または後部型部材であると理解することができる。例えば、該雌型部材は、該レンズ型により製造されるレンズの前面またはフロント表面を画成する成型面を含む。該第二の型部材は、雄型部材または後部型部材であると理解することができる。例えば、該第二の型部材は、該型部材内で作成されたレンズ等のデバイスの後部面を画成する、成型面を含む(例えば、該第二または雄型部材は、凸型レンズ-形成用成型面を持つことができる)。

【0149】

更に、本開示に従えば、少なくとも一つの該第一および第二の型部材、または少なくとも一つの該第一および第二の型部材の成型面は、多量の、ここに記載した少なくとも1種の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含み、該コポリマーから本質的になり、あるいは該ポリマーからなっている。一例において、ここに記載するような該型部材または成型面は、眼に許容される湿潤性表面を持つ、シリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造するのに十分な程度の極性を持つ、成型面を持つように作成されている。該水溶性ビニルアルコールコポリマーは、約1%~約70%なる範囲、または約1%~約50%なる範囲、または約1%~約10%なる範囲、または約10%~約45%なる範囲、または約20%~約40%なる範囲、または約30%~約45%なる範囲、または約20%~約30%なる範囲の極性を持つことができる。

【0150】

前記ポリマーの平均極性は、オウエンス(Owens)-ベント(Wendt)-ラベル(Rabel)-ケーベル(Kaebel)モデルに基いて決定することができ、ここで該熱可塑性ポリマーの接触角は、既知極性を持つ幾つかの異なる液体を用いて決定される。該オウエンス-ベント-ラベル-ケーベルの式は、線型方程式の形で書くことができ、そこで y は、該ポリマーに関する該異なる液体各々の観測された接触角(θ)に基いて計算され、また x は、該異なる液体各々の全表面エネルギー(σ_L^T)の既知の極性(σ_L^P)および分散(σ_L^D)成分に基いて計算される。異なる液体由来のデータ点(x, y)をプロットすることができ、また次に該プロットの線形回帰を使用して、傾き(m)および y -切片(b)を決定することができる。次いで、該計算された傾きおよび y -切片を使用して、該極性熱可塑性ポリマーの全表面エネルギー(σ_S^T , ここで $\sigma_S^T = \sigma_S^P + \sigma_S^D$)の極性(σ_S^P)および分散(σ_S^D)成分を計算することができる。

【0151】

線型方程式としてのオウエンス-ベント-ラベル-ケーベルの式は、以下の通りである：

$$\frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}$$

ここで

$$y = \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}}, \quad m = \sqrt{\sigma_S^P}, \quad x = \frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}$$

および

$$b = \sqrt{\sigma_S^D}$$

10

【0152】

前記ポリマーの平均極性を決定するために使用できる、異なる極性を持つ前記液体の例は、脱イオン水、ジヨードメタン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、およびホルムアミドを含むが、これらに限定されない。該異なる極性を持つ液体の選択において、理想的には、異なる全表面エネルギー(σ_L^T)を持つ幾つかの液体を選択するのではなく、寧ろ該液体の、全表面エネルギーの極性成分(σ_L^P)に基いて、ある範囲の極性を持つ幾つかの液体が選択される。この方法を利用すれば、該ポリマーの平均極性は、該ポリマーに関する全表面エネルギーの該計算された極性(σ_S^P)成分を、その計算された全表面エネルギー(σ_S^T)に

20

【0153】

型アセンブリーを作成するために、前記第一の型部材を、第二の型部材と接触状態において、該第一の型部材と該第二の型部材との間の空間にデバイスの形状を持つキャビティを形成する。図1に示された方法は、2つのコンタクトレンズ用型部材を、相互に接触状態において、これらの間にレンズの形状を持つキャビティを形成することにより、コンタクトレンズ用型アセンブリーを製造する段階108を含む。例えば、図2を参照すると、該段階108の実施に続き、前記重合性シリコーンヒドロゲル組成物206が、該コンタクトレンズ形状のキャビティ内に配置される。

【0154】

30

段階110において、図1に示された該方法は、該重合性組成物を硬化して、ポリマー製デバイス本体を製造する工程を含み、該デバイス本体は、要素208として図2に示されているように、型アセンブリー内に収容されている。該工程のこの点において、該ポリマー製レンズ本体は、液体に暴露されてはいない。一例において、該ポリマー製レンズ本体は、重合されたシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ本体であり得る。硬化中に、該重合性組成物の成分は重合されて、ポリマー製レンズ本体を生成する。従って、該硬化は、重合段階であるとも考えることもできる。該硬化段階110は、該重合性レンズプリカーサ組成物を、該レンズプリカーサ組成物の成分を重合するのに有効な一形態の電磁輻射に暴露する工程を含むことができる。例えば、該硬化段階110は、該重合性組成物を、様々な形態の電磁輻射の中でも特に、重合に要する量の熱、マイクロ波輻射または紫外(UV)光に暴露する工程を含むことができる。該硬化段階110は、また酸素を含まないまたは殆ど酸素を含まない環境内で、該組成物を硬化する工程をも含むことができる。例えば、該硬化段階110は、窒素または他の不活性ガスの存在下で行うことができる。該硬化段階110は、該重合性組成物を完全に重合するのに効果的であり得、または該レンズ本体が、処理した場合に(例えば、成型品取出し、レンズ取出し、洗浄、包装、滅菌等)、コンタクトレンズとして機能するに十分なその成型された形状を維持し得るようなレベルまで、該重合性組成物を重合することを可能とする。

40

【0155】

液体に暴露されていないポリマー製のデバイス本体は、使用した成型品取出しおよびレンズ取出し工程の型および1またはそれ以上の随意的の洗浄工程が実施されたか否かに依存

50

して、該製造工程における様々な段階において存在し得る。例えば、液体に暴露されていないポリマー製レンズ本体は、湿式成型品取出し工程、または湿式レンズ取出し工程、または湿式成型品取出しおよび湿式レンズ取出し工程、または随意的洗浄工程、またはこれらの任意の組合せ工程を行う前のポリマー製レンズ本体であり得る。例えば、該洗浄工程は、埃または破碎屑を除去するための清浄化工程、または該ポリマー製レンズ本体から1またはそれ以上の抽出性成分の一部、または実質的全てを除去するための抽出工程、または該ヒドロゲルレンズ本体を部分的にまたは完全に水和させるための水和工程、またはこれらの任意の組合せ工程であり得る。例えば、まだ液体と接触させていない該ポリマー製レンズ本体は、硬化工程後の型アセンブリーまたは2つの成型面のレンズ形状を持つキャビティ内に存在するレンズ本体を含むことができ、または乾式成型品取出し工程後の、一つのおよび唯一つの型部材と接触状態にあるレンズ本体を含むことができ、または1または複数の乾式レンズ取出し工程後の、トレイまたは他のデバイス中のコンタクトレンズ本体を含むことができる。まだ液体と接触させていない該ポリマー製レンズ本体は、レンズ-形成成分、例えばレンズの形状にある、ケイ素-含有ポリマーの網状構造またはマトリックス、および重合後に該レンズ本体から取出すことのできる除去可能な成分を含むことができる。該除去可能な成分は、未反応モノマー、オリゴマー、部分的に反応したモノマー、または該レンズ-形成成分に対して、共有結合により結合あるいはまた固定化されていない他の薬剤を含むものと理解することができる。該除去可能な成分は、また希釈剤を包含する1またはそれ以上の添加剤を含むものと理解することもでき、これらは、ここにおいて論じた如き、清浄化、抽出、または水和手順中に、該重合されたレンズ製品から除去することができる。このように、該除去可能な成分を含む材料は、該レンズ本体のポリマー主鎖、網状構造、またはマトリックスに対して、架橋もしくは固定化されていない抽出性物質の、線状で架橋されていない、または僅かに架橋されたまたは分枝されているポリマーを含むことができる。

【0156】

前記重合性組成物を硬化した後、図1に示された方法は、前記型アセンブリーの型部材から、前記ポリマー製デバイス本体を分離する段階112を含む。一例において、該型部材から該ポリマー製デバイス本体を分離する段階は、該ポリマー製レンズ本体を製造するのに使用した、複数ある型部材の一つおよび唯一つとの接触状態に維持されている、該ポリマー製レンズ本体を与える、成型品取出し工程を含むことができる。該成型品取出し工程に引続き、該ポリマー製レンズ本体は、該型アセンブリーの型部材の唯一つ上に位置し、またはこれと接触した状態に維持されている。成型品取出し工程後に、該ポリマー製レンズ本体が接触状態に維持されている該一つのおよび唯一つの型部材は、前記高度に無定形なビニルアルコールポリマー202を用いて作成された型部材204であり得、あるいは異なる型部材であり得る。該型部材から該ポリマー製レンズ本体を分離する前記工程112が、成型品取出し工程を含む場合、該分離段階は、更に該成型品取出し工程後に、接触状態に維持されている該一つのおよび唯一つの型部材から、該ポリマー製レンズ本体を取出す、レンズ取出し段階を含むことができる。該ポリマー製レンズ本体は、該成型品取出し工程後に、該ポリマー製レンズ本体が何れの型部材と接触状態にあるかに依存して、前記雄型部材または雌型部材から取出すことができる。あるいはまた、該段階112は、成型品取出しおよびレンズ取出し工程の組合せを含むことができ、ここで、該レンズ本体は、これを作成するのに使用された全ての型部材から同時に取出される。該レンズ本体を製造するのに使用した該型部材または成型面の少なくとも一つが、高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含む場合、該分離工程は、液体を、該レンズ本体および少なくとも一つの型部材または成型面に適用して(型アセンブリー、単一の型部材、一対の成型面または単一の成型面として、ここで該型アセンブリーは、該型部材の非-成型部分と接触状態にあるか、あるいはこれとは分離されている)、該高度に無定形なビニルアルコールポリマーを少なくとも部分的に溶解し、結果として該レンズ本体を、該型アセンブリー、単一の型部材または成型面から分離する工程を含むことができる。湿式分離工程において使用される該液体は、水または水性溶液を含むことができる。

【0157】

図1に記載した方法は、場合により前記デバイス本体を洗浄する段階114を含む。この洗浄段階は、ポリマー製レンズ本体を、液体、例えば有機溶媒、有機溶媒溶液、水または有機溶媒を含まない水性溶液と接触させて、該レンズ本体から埃または破砕屑を除去し、または該レンズ本体を抽出処理して、該本体から抽出性の物質を除去し、または該レンズ本体を完全にまたは部分的に水和させ、あるいは任意のこれらの組合せを行う工程を含むことができる。一例において、該洗浄段階114は、湿式成型品取出し工程、湿式レンズ取出し工程またはこれら両工程中使用された該液体を除去し、または希釈するための洗浄段階を含むことができる。該洗浄段階114は、図2に示したように、清浄化され、抽出処理されまたは水和されたレンズ本体210を与える。該洗浄段階114は、場合によりポリマー製レンズ本体を含む型アSEMBリー、一型部材と接触状態に維持されているポリマー製レンズ本体、レンズ本体を作成するのに使用された型全体から完全に分離されているポリマー製レンズ本体について実施でき、また前記製造工程中に繰返し実施し得る。

10

【0158】

前記洗浄段階114は、場合により前記ポリマー製レンズ本体を水和処理する段階を含むことができる。該水和段階は、ポリマー製レンズ本体または1またはそれ以上の、このようなポリマー製レンズ本体のバッチと、水または水性溶液とを接触させて、シリコンヒドロゲルコンタクトレンズ等の水和レンズ製品を製造する工程を含むことができる。該水和段階は、完全にまたは部分的に該レンズ本体を水和することができる。一例において、該水和段階において水和された該ポリマー製レンズ本体は、該水和段階に先立って液体との接触処理に付されていない、レンズ取出し処理されたポリマー製レンズ本体であり、または既に液体と接触させられているポリマー製レンズ本体を含むことができる。

20

【0159】

前記分離段階112および前記随意的洗浄段階114の完了後、図1に示された方法は、場合により前記デバイス本体を包装して、包装された眼用デバイス製品212を製造する段階116を含むことができる。例えば、レンズ本体は、ブリスターパック、バイアルビンまたは他の適当な容器に、所定体積の包装用液体、例えば緩衝処理された塩水溶液を包含する塩水溶液と共に収納することができる。一例において、該洗浄段階114および該包装段階116は、未だ液体との接触処理に付されていないポリマー製レンズ本体を包含する、ポリマー製レンズ本体を、ブリスターパッケージまたは容器内に、包装用溶液および洗浄溶液両者として機能する包装用液体の一部と共に収容することにより、同時に実施することができる。

30

【0160】

場合により、図1に示された方法は、更に1またはそれ以上の検査段階118を含むことができる。図1に示された例において、該検査段階は、前記包装段階後であって、前記パッケージを封止しおよび滅菌する前に行われるが、1またはそれ以上の該検査段階は、硬化前または硬化後の、この方法の任意の時点において、乾燥デバイス本体または湿潤デバイス本体について行うことができる。例えば、検査は、1またはそれ以上の型部材について行って、該成型面の受容性を決定することを可能とし、前記重合性組成物を配置した後に型部材について行って、該重合性組成物内の気泡の存在を検出し、硬化後の乾燥レンズについて行って、該乾燥レンズ本体の受容性を決定し、または分離、洗浄または包装後に湿潤レンズ本体について行って、該湿潤レンズ本体の受容性を決定することができる。図1に示された如き随意的検査段階118は、包装され、検査された本体214を与えるが、他の工程においては、検査された型部材、型部材内の検査された重合性組成物、検査された乾燥レンズ本体、または検査された湿潤レンズ本体を含むことができる。

40

【0161】

前記デバイス本体を包装する前記段階116の完了後に、該包装されたデバイス本体212を含む前記ブリスターパックまたは容器を、図1の随意的段階120に示されているように、封止し、また引き続き滅菌して、例えばコンタクトレンズ等の眼用デバイス製品を含む、滅菌された包装体を製造することができる。該包装されたデバイス本体を、滅菌に十分な量の

50

、例えばオートクレーブ処理、 γ -線輻射、電子ビーム輻射、紫外光輻射等による、熱を含む輻射に暴露することができる。使用された以前の処理段階に依存して、該滅菌工程は、また該包装されたデバイス本体を部分的にまたは完全に抽出し、完全に水和し、または抽出および水和両者の機能を果たすことができ、または前記高度に無定形なビニルアルコールポリマーを含む前記型部材または成型面を溶解する機能を果たすことができる。

【実施例】

【0162】

以下の非-限定的な実施例は、本発明の方法並びにデバイスの幾つかの局面を例証するものである。

【0163】

実施例1(比較例、理論的な例)

所定量のエチレン-ビニルアルコールコポリマーを、顆粒またはペレットとして準備する。該ポリマーの一部を、従来の射出成型法により、第一および第二のコンタクトレンズ成型用型部材に加工する。シリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造するための重合性組成物は、本明細書に記載したように製造され、また図1に示したように、キャスト成型された、複数の重合シリコンヒドロゲルレンズ本体を作成するために使用される。該重合性組成物を含む該型アセンブリーは、熱またはUV輻射を利用して硬化される。硬化後、該キャスト成型された重合レンズ本体を含む該型アセンブリーは、湿式または乾式成型品取出し処理に付されて、該型アセンブリーの該2つの型部材が分離される。該乾式成型品取出し段階の後、湿式レンズ取出し工程を利用して、該成型品取出し段階後に接触状態に維持されている該型部材の一つから、該重合レンズ本体を解放する。該開放されたレンズ本体を、引続き有機溶媒を含む液体、次いで本質的に有機溶媒を含まない水性溶液を用いて洗浄するか、あるいは本質的に有機溶媒を含まない水性溶液を用いて洗浄する。該洗浄段階は、追加の水和段階を含むことができ、あるいは該レンズ本体を包装し、また滅菌する前に、別途の水和段階を含むことができる。許容し得るレンズ本体の収率は、約65%以下である。

【0164】

実施例2(理論的な例)

所定量の高度に無定形なビニルアルコールポリマーを、顆粒またはペレットとして準備する。該ポリマーの一部を、従来の射出成型法により、コンタクトレンズ成型用型部材に加工する。シリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造するための重合性組成物は、本明細書に記載したようにして製造され、また図1に示したように、キャスト成型された、複数の重合シリコンヒドロゲルレンズ本体を作成するために使用される。該重合性組成物を含む該型アセンブリーは、熱、マイクロ波輻射またはUV輻射を利用して硬化される。硬化後、該キャスト成型された重合レンズ本体を含む該型アセンブリーは、湿式または乾式の成型品取出し処理に付されて、該型アセンブリーの該2つの型部材が分離される。該乾式の成型品取出し段階の後、湿式レンズ取出し工程を利用して、該成型品取出し段階後に接触状態に維持されている該型部材の一つから、該重合レンズ本体を解放する。該開放されたレンズ本体を、引続き有機溶媒を含む液体、次いで本質的に有機溶媒を含まない水性溶液を用いて洗浄するか、あるいは本質的に有機溶媒を含まない水性溶液を用いて洗浄する。該洗浄段階は、追加の水和段階を含むことができ、あるいは該レンズ本体を包装し、また滅菌する前に、別途の水和段階を含むことができる。許容し得るレンズ本体の収率は、約75%を越える。該製造工程が、該レンズ本体の最低限度の取扱いを含む場合、該型アセンブリーが、該ブリスターパッケージ内に収納され、また該レンズ本体が、該ブリスターパッケージ内の該型アセンブリーを溶解することにより、成型品取出し処理およびレンズ取出し処理に付され、次いで該パッケージ内で該レンズ本体を洗浄した際には、許容し得るレンズ本体の収率は、約85%を越える。

【0165】

実施例3(理論的な例)

所定量のニチゴG-ポリマー(Nichigo G-PolymerTM)ビニルアルコールコポリマーを、顆

粒またはペレットとして準備する。該ポリマーの一部を、従来の射出成型法により、雄および雌型のコンタクトレンズ成型用型部材に加工する。シリコンヒドロゲルコンタクトレンズを製造するための重合性組成物は、本明細書に記載したようにして製造され、また図1に示したように、キャスト成型された、複数の重合シリコンヒドロゲルレンズ本体を作成するために使用される。該重合性組成物を含む該型アセンブリーは、熱またはUV輻射を利用して硬化される。硬化後、該キャスト成型された重合レンズ本体を含む該型アセンブリーは、該ポリマー製レンズ本体を含む該型アセンブリーを、トレーに入れ、該型アセンブリーに対して液体を適用して、少なくとも部分的に該ビニルアルコールコポリマーを溶解し、結果として該レンズ本体を、該型アセンブリーの型両者から解放することにより、同時に湿式の成型品取出しおよびレンズ取出し処理に付される。場合によれば、該型アセンブリー、該型部材、または該液体は、該成型品取出しおよびレンズ取出し段階中に攪拌することができる。該開放されたレンズ本体は、引続き包装用溶液を含むブリスターパッケージに移され、また封止および滅菌処理に付される。

10

【図 1】

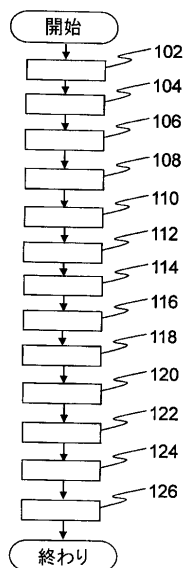


FIG. 1

【図 2】

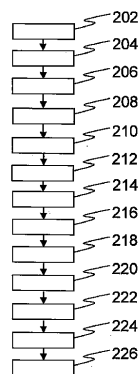


FIG. 2

フロントページの続き

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100162422

弁理士 志村 将

(72)発明者 グッドイナフ ニール

イギリス エスオー53 4ティーイー ハンプシャー イーストリー チャンドラーズ フォード スクール レーン ユニット 1 クーパーヴィジョン マニユファクチャリング リミテッド アール アンド ディー パイロット ファシリティー内

(72)発明者 モースリー ディヴィッド ロバート

イギリス エスオー53 4ティーイー ハンプシャー イーストリー チャンドラーズ フォード スクール レーン ユニット 1 クーパーヴィジョン マニユファクチャリング リミテッド アール アンド ディー パイロット ファシリティー内

(72)発明者 ブルース イアン

イギリス エスオー53 4ティーイー ハンプシャー イーストリー チャンドラーズ フォード スクール レーン ユニット 1 クーパーヴィジョン マニユファクチャリング リミテッド アール アンド ディー パイロット ファシリティー内

(72)発明者 ビアレク エディタ エス

イギリス エスオー53 4ティーイー ハンプシャー イーストリー チャンドラーズ フォード スクール レーン ユニット 1 クーパーヴィジョン マニユファクチャリング リミテッド アール アンド ディー パイロット ファシリティー内

(72)発明者 ノリス リー ダレン

イギリス エスオー53 4ティーイー ハンプシャー イーストリー チャンドラーズ フォード スクール レーン ユニット 1 クーパーヴィジョン マニユファクチャリング リミテッド アール アンド ディー パイロット ファシリティー内

審査官 最首 祐樹

(56)参考文献 特表2009-542470 (JP, A)

特開2007-307909 (JP, A)

特開昭63-046232 (JP, A)

特開2006-089538 (JP, A)

特開2004-075866 (JP, A)

特開平11-287971 (JP, A)

特開平11-172149 (JP, A)

国際公開第2007/023741 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02C 7/04

A61F 2/16

B29C 33/40

C08F 8/12

CAplus/REGISTRY (STN)