

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成28年6月30日(2016.6.30)

【公表番号】特表2015-528831(P2015-528831A)

【公表日】平成27年10月1日(2015.10.1)

【年通号数】公開・登録公報2015-061

【出願番号】特願2015-517331(P2015-517331)

【国際特許分類】

C 0 8 F	20/34	(2006.01)
G 0 2 C	7/04	(2006.01)
C 0 7 D	205/04	(2006.01)
B 0 5 D	7/02	(2006.01)
B 0 5 D	7/24	(2006.01)
C 0 8 J	7/04	(2006.01)

【F I】

C 0 8 F	20/34	
G 0 2 C	7/04	
C 0 7 D	205/04	C S P
B 0 5 D	7/02	
B 0 5 D	7/24	3 0 1 C
B 0 5 D	7/24	3 0 1 R
C 0 8 J	7/04	C E Y T

【手続補正書】

【提出日】平成28年5月11日(2016.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

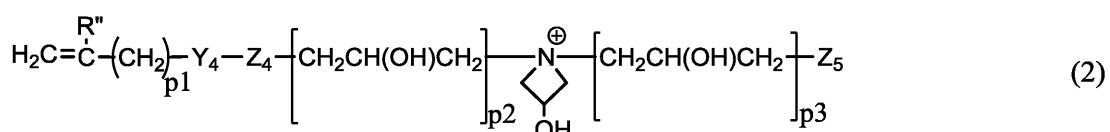
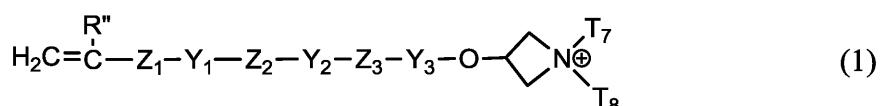
【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a)カルボキシル含有ビニルモノマー、アミノ含有ビニルモノマー、及びこれらの組合せよりなる群から選択される少なくとも1種のビニルモノマーのモノマー単位：及び

(b)式(1)又は(2)：

【化16】



〔式中、

R"は、水素又はメチルであり；

T₇及びT₈は、相互に独立に、C₁～C₁₄アルキル基であり；

Y₁、Y₂、及びY₃は、相互に独立に、直接結合、-O-、-NR'-、-C(O)-

- N R ' - 、 - N R ' - C (O) - 、 - O - C (O) - N H - 、 - N H - C (O) - O - 、 - N R ' - C (O) - N H - 、 - N H - C (O) - N R ' - 、 - C (O) - O - 、 - O - C (O) - 、 - N H - C (O) - N H - Z ₀ - N H - C (O) - N H - 、 - O - C (O) - N H - Z ₀ - N H - C (O) - O - 、 - O - C (O) - N H - Z ₀ - N H - C (O) - O - 、 及び - N H - C (O) - N H - Z ₀ - N H - C (O) - O - よりなる群から選択される結合であり；

R ' は、水素、C ₁ - C ₂ ₀ 非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキル基であり；

Z ₀ は、場合によりその中に1個以上の-O-、-N R ' - 及び-C (O) - の結合を含有する直鎖又は分岐のC ₂ - C ₁ ₂ アルキレンの二価の基又はC ₅ - C ₄ ₅ 脂環式又は脂肪族・脂環式の二価の基であって、R ' は、上記と同義であり；

Z ₁、Z ₂、及びZ ₃ は、相互に独立に、直接結合、場合によりその中に1個以上の-O-、-N R ' - 及び-C (O) - の結合を含有するC ₁ - C ₂ ₀ 非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキレンの二価の基、C ₁ - C ₇ アルキレンオキシC ₁ - C ₇ アルキレンの二価の基、-(C H (R")C H ₂ O) _r ₁ - C H (R")C H ₂ - の二価の基（ここで、R" は、上記と同義であり、そしてr ₁ は、1～20の整数である）、非置換フェニレンの二価の基、C ₁ - C ₄ アルキル若しくはC ₁ - C ₄ アルコキシ置換フェニレンの二価の基、又はC ₇ - C ₁ ₂ アラルキレンの二価の基、場合によりその中に1個以上の-O-、-N R ' - 及び-C (O) - の結合を含有するC ₅ - C ₄ ₅ 脂環式又は脂肪族・脂環式の二価の基、C ₆ - C ₂ ₄ 芳香族又は芳香脂肪族(araliphatic)の二価の基、あるいはこれらの組合せであり；

p ₁、p ₂、及びp ₃ は、相互に独立に、ゼロ又は1であり；

Y ₄ は、直接結合、-O-、-N R ' - 、-C (O) - N R ' - 、-N R ' - C (O) - 、-O - C (O) - N H - 、-N H - C (O) - O - 、-N R ' - C (O) - N H - 、-N H - C (O) - N R ' - 、-C (O) - O - 、-O - C (O) - よりなる群から選択される結合であって、R ' は、水素、C ₁ - C ₂ ₀ 非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキル基であり；

Z ₄ は、直接結合、場合によりその中に1個以上の-O-、-N R ' - 及び-C (O) - の結合を含有するC ₁ - C ₂ ₀ 非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキレンの二価の基、C ₁ - C ₇ アルキレンオキシC ₁ - C ₇ アルキレンの二価の基、あるいは-(C H (R")C H ₂ O) _r ₁ - C H (R")C H ₂ - の二価の基（ここで、R" は、上記と同義であり、そしてr ₁ は、1～20の整数である）であり；そして

Z ₅ は、C ₁ - C ₂ ₀ 非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキル基、-(C H ₂) _r ₂ - O - (C H ₂ C H ₂ O) _r ₁ - Z ₆（ここで、r ₁ は、上記と同義であり、r ₂ は、ゼロ又は1～7の整数であり、そしてZ ₆ は、C ₁ - C ₅ アルキルである）である]の少なくとも1種のアゼチジニウム含有ビニルモノマーのアゼチジニウム含有モノマー単位を含む、アゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項2】

式(1)のアゼチジニウム含有ビニルモノマーのモノマー単位を含む、請求項1に記載のアゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項3】

式(2)のアゼチジニウム含有ビニルモノマーのモノマー単位を含む、請求項1に記載のアゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項4】

カルボキシル含有ビニルモノマーが、アクリル酸、C ₁ - C ₄ アルキルアクリル酸、N,N-2-アクリルアミドグリコール酸、-メチルアクリル酸、-フェニルアクリル酸、-アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、アンゲリカ酸、ケイ皮酸、1-カルボキシ-4-フェニルブタジエン-1,3、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、及びこれらの組合せよりなる群から選択され、

アミノ含有ビニルモノマーが、(メタ)アクリル酸アミノ-C ₂ - C ₄ アルキル、アリ

ルアミン、ビニルアミン、アミノ - C₁ - C₄ アルキル(メタ)アクリルアミド、N - アリルC₁ - C_{1,2} アルカンアミン、唯一のエポキシ基を有するエポキシ化合物とアリルアミン、ビニルアミン、(メタ)アクリル酸アミノ - C₂ - C₆ アルキル、又はアミノ - C₂ - C₆ アルキル(メタ)アクリルアミドとのカップリング反応生成物、C₁ - C_{1,2} アルカンアミン又はC₂ - C_{1,2} アミノアルカノールとエポキシ含有ビニルモノマーとのカップリング反応生成物、及びこれらの組合せよりなる群から選択される、請求項1、2、又は3に記載のアゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項5】

アゼチジニウム含有コポリマーが、メタクリル酸、エチルアクリル酸、及びこれらの組合せよりなる群から選択されるカルボキシル含有ビニルモノマーのカルボキシル含有モノマー単位を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のアゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項6】

アゼチジニウム含有コポリマーが、(メタ)アクリル酸アミノ - C₂ - C₄ アルキル、アリルアミン、ビニルアミン、アミノ - C₁ - C₄ アルキル(メタ)アクリルアミド、N - アリルC₁ - C_{1,2} アルカンアミン、唯一のエポキシ基を有するエポキシ化合物とアリルアミン、ビニルアミン、(メタ)アクリル酸アミノ - C₂ - C₆ アルキル、又はアミノ - C₂ - C₆ アルキル(メタ)アクリルアミドとのカップリング反応生成物、C₁ - C_{1,2} アルカンアミン又はC₂ - C_{1,2} アミノアルカノールとエポキシ含有ビニルモノマーとのカップリング反応生成物、及びこれらの組合せよりなる群から選択される少なくとも1種のアミノ含有ビニルモノマーのアミノ含有モノマー単位を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のアゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項7】

アゼチジニウム含有コポリマーが、カルボキシル含有モノマー単位及び/又はアミノ含有モノマー単位である、反応性モノマー単位{ここで、カルボキシル含有モノマー単位は、アクリル酸、C₁ - C₄ アルキルアクリル酸、N,N-2-アクリルアミドグリコール酸、-メチルアクリル酸、-フェニルアクリル酸、-アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、アンゲリカ酸、ケイ皮酸、1-カルボキシ-4-フェニルブタジエン-1,3、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、及びこれらの組合せよりなる群から選択され、少なくとも1種のカルボキシル含有ビニルモノマーから誘導され、そしてアミノ含有ビニルモノマー単位は、(メタ)アクリル酸アミノ - C₂ - C₄ アルキル、アリルアミン、ビニルアミン、アミノ - C₁ - C₄ アルキル(メタ)アクリルアミド、N - アリルC₁ - C_{1,2} アルカンアミン、唯一のエポキシ基を有するエポキシ化合物とアリルアミン、ビニルアミン、(メタ)アクリル酸アミノ - C₂ - C₆ アルキル、又はアミノ - C₂ - C₆ アルキル(メタ)アクリルアミドとのカップリング反応生成物、C₁ - C_{1,2} アルカンアミン又はC₂ - C_{1,2} アミノアルカノールとエポキシ含有ビニルモノマーとのカップリング反応生成物、及びこれらの組合せよりなる群から選択される少なくとも1種のアミノ含有ビニルモノマーから誘導される}；並びにモル基準で少なくとも50%の、少なくとも1種の親水性ビニルモノマー[(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、メタクリル酸グリセロール、3-アクリロイルアミノ-1-プロパノール、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]-アクリルアミド、N-メチル-3-メチレン-2-ピロリドン、1-エチル-3-メチレン-2-ピロリドン、1-メチル-5-メチレン-2-ピロリドン、1-エチル-5-メチレン-2-ピロリドン、5-メチル-3-メチレン-2-ピロリドン、5-エチル-3-メチレン-2-ピロリドン、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、1500ダルトン以下の重量平均分子量を有するC₁ - C₄ - アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリラート、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイソプロピルアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、アリルア

ルコール、ビニルアルコール、ホスホリルコリン含有ビニルモノマー、(メタ)アクリル酸エリトリトール、(メタ)アクリル酸アラビトール、(メタ)アクリル酸マンニトール、(メタ)アクリル酸ズルシトール、(メタ)アクリル酸フシトール、(メタ)アクリル酸イジトール、(メタ)アクリル酸イノシトール、(メタ)アクリル酸キシリトール、(メタ)アクリル酸ソルビトール、(メタ)アクリル酸グルコース、(メタ)アクリル酸フルクトース、(メタ)アクリル酸ガラクトース、及びこれらの組合せよりなる群から選択される]の非反応性親水性モノマー単位

を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のアゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項8】

アゼチジニウム含有コポリマーが、モル基準で50%以下のアゼチジニウム含有モノマー単位及び反応性モノマー単位を含む、請求項7に記載のアゼチジニウム含有コポリマー。

【請求項9】

それぞれ架橋親水性コーティングを施したコーティングシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを製造する方法であって、

(a)シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを調達する工程；

(b)アンカリングポリマーの下塗りコーティングをシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズに適用する工程(ここで、アンカリングポリマーは、

請求項1～6のいずれか1項に記載のアゼチジニウム含有コポリマーである)；及び

(c)シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを、アゼチジニウム基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基及びこれらの組合せよりなる群から選択される反応性官能基を含む水溶性の熱架橋しうる親水性ポリマー材料の存在下で水溶液中で40～140の温度まで及び該温度で、1個のアゼチジニウム基と1個のアミノ又はカルボキシル基の間の分子間及び分子内架橋反応を誘導するのに充分な時間加熱し、それによって耐久性のある非シリコーンヒドロゲルコーティングをシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ上に形成する工程

を含む方法。

【請求項10】

それぞれ架橋親水性コーティングを施したシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを製造する方法であって、

(a)請求項6に記載のアゼチジニウム含有コポリマーを含むレンズ形成組成物の、成形用型中での重合によりシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを調達する工程；

(b)得られたシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを、アゼチジニウム基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基及びこれらの組合せよりなる群から選択される反応性官能基を含む水溶性の熱架橋しうる親水性ポリマー材料の存在下で水溶液中で40～140の温度まで及び該温度で、1個のアゼチジニウム基と1個のアミノ又はカルボキシル基の間の分子間及び分子内架橋反応を誘導するのに充分な時間加熱し、それによって耐久性のある非シリコーンヒドロゲルコーティングをシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ上に形成する工程(ここで、非シリコーンヒドロゲルコーティングは、シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ上に、シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズの表面上及び/又は表面付近のアゼチジニウム含有コポリマーのアゼチジニウム基を介して固定される)を含む方法。

【請求項11】

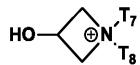
更にアンカリングポリマーの下塗りコーティングをシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズに適用する工程(ここで、アンカリングポリマーは、(i)請求項1～6のいずれか1項に記載のアゼチジニウム含有コポリマー、及び/又は(ii)カルボキシル含有ビニルモノマーのホモポリマー若しくはコポリマーである)を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

アンカリングポリマーが、ポリアクリル酸；ポリメタクリル酸；ポリエチルアクリル酸、ポリプロピルアクリル酸；アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、及びプロピ

ルアクリル酸よりなる群から選択される少なくとも2種のビニルモノマーのコポリマー；ポリマレイン酸；マレイン酸及び1種以上のビニルモノマーのコポリマー；モル基準で0.05%～20%のアゼチジニウム含有ビニルモノマー、及びモル基準で80%～99.95%の1種以上のカルボキシル含有ビニルモノマー（アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、プロピルアクリル酸、及びこれらの組合せよりなる群から選択される）からなるコポリマー；下記式：

【化17】



（式中、T₇及びT₈は、請求項1と同義である）で示されるアゼチジニウム化合物とポリマレイン酸無水物との、又は無水マレイン酸及び1種以上のビニルモノマーのコポリマーとの反応生成物〔ここで、アゼチジニウム化合物対無水マレイン酸のモル当量比は、0.25以下である〕；又はこれらの組合せである、請求項1_1に記載の方法。

【請求項13】

アンカリングポリマーが、モル基準で0.05%～20%のアゼチジニウム含有ビニルモノマー、及びモル基準で80%～99.95%の1種以上のカルボキシル含有ビニルモノマー（メタクリル酸、エチルアクリル酸、及びこれらの組合せよりなる群から選択される）からなるコポリマー；又はこれらの組合せである、請求項9_1_1又は1_2に記載の方法。

【請求項14】

熱架橋しうる親水性ポリマー材料が、

- (i) 請求項7又は8に記載のアゼチジニウム含有コポリマー；
- (ii) 請求項7又は8に記載のアゼチジニウム含有コポリマーと、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、及びこれらの組合せよりなる群から選択される少なくとも1個の反応性官能基を有する少なくとも1種の親水性増強剤との反応生成物；
- (iii) ポリアミノアミド-エピクロロヒドリンと、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、及びこれらの組合せよりなる群から選択される少なくとも1個の反応性官能基を有する少なくとも1種の親水性増強剤との反応生成物；
- (iv) アミノ基、カルボキシル基、チオール基、及びこれらの組合せよりなる群から選択される少なくとも1個の反応性官能基を有する水溶性親水性ポリマー；あるいは
- (v) これらの組合せ

である、請求項9～1_3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

加熱の工程が、密封レンズパッケージ中でパッケージング溶液に浸漬したシリコーンヒドロゲルコンタクトレンズを118～125の温度で20～90分間オートクレーブ処理することにより実施される、請求項9～1_4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

パッケージング溶液が、重量基準で0.01%～2%の熱架橋しうる親水性ポリマー材料を含む、請求項1_5に記載の方法。

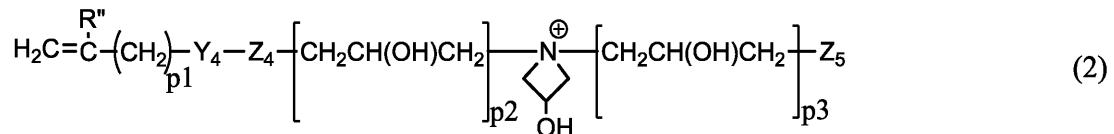
【請求項17】

シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズが、少なくとも40barrerの酸素透過度、100度以下の水接触角を特徴とする表面湿潤性、及び指擦り試験に耐えることを特徴とする良好なコーティング耐久性を有する、請求項9～1_6のいずれか1項に記載の方法により得られる、シリコーンヒドロゲルコンタクトレンズ。

【請求項18】

式(2)：

【化 1 1】



[式中、

R" は、水素又はメチルであり；

p₁、p₂、及びp₃は、相互に独立に、ゼロ又は1であり；

Y_4 は、直接結合、-O-、-NR'、-C(O)-NR'、-NR'-C(O)-、-O-C(O)-NH-、-NH-C(O)-O-、-NR'-C(O)-NH-、-NH-C(O)-NR'、-C(O)-O-、-O-C(O)-よりなる群から選択される結合であり、R' は、水素、 C_1-C_{20} 非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキル基であり；

Z_4 は、直接結合、場合によりその中に 1 個以上の -O- 、 -NR' - 、及び -C(O)- の結合を含有する C_1-C_{20} 非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキレンの二価の基、 C_1-C_7 アルキレンオキシ C_1-C_7 アルキレンの二価の基、あるいは $-(CH(R'')CH_2O)_{r_1}-CH(R'')CH_2-$ の二価の基（ここで、 R'' は、上記と同義であり、そして r_1 は、1~20 の整数である）であり；そして

Z₅は、C₁-C₂、非置換又は置換の直鎖又は分岐のアルキル基、-(CH₂)_{r2}-O-(CH₂CH₂O)_{r1}-Z₆（ここで、r₁は、上記と同義であり、r₂は、ゼロ又は1～7の整数であり、そしてZ₆は、C₁-C₅アルキルである）である]により表される、アゼチジニウム含有ビニルモノマー。