(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 04 200 T2** 2004.02.26

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 176 454 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 04 200.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP00/02939**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 922 989.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/70388**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.05.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **23.11.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.01.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.07.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08L 83/04**
C08G 77/04, G02C 7/04, C08F 290/06, C08F 2/48, A61L 27/00, A61K 48/00, C08F 8/12

(30) Unionspriorität:
13167899 12.05.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Menicon Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

(74) Vertreter:
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336 München

(72) Erfinder:
ITO, Eri, Kasugai-shi, Aichi 487-0032, JP; KAWAI, Tetsuji, Kasugai-shi, Aichi 487-0032, JP; OONO, Sadanori, Kasugai-shi, Aichi 487-0032, JP; NAKADA, Kazuhiko, Kasugai-shi, Aichi 487-0032, JP; NISHIBAYASHI, Misako, Kasugai-shi, Aichi 487-0032, JP

(54) Bezeichnung: **MATERIAL FÜR OKULARLINSE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Augenlinsenmaterial und ein Verfahren zur Herstellung desselben. Im Einzelnen betrifft die vorliegende Erfindung ein Augenlinsenmaterial, das zweckmäßigerweise z. B. für weiche Kontaktlinsen und weiche Intraokularlinsen verwendet wird und nicht nur in Bezug auf Lipidfleckenbeständigkeit, Benetzbarkeit und Sauerstoffdurchlässigkeit, sondern gleichzeitig auch in Bezug auf Flexibilität und vor allem auf Rückverformung ausgezeichnet ist, und ein Verfahren zur Herstellung des Augenlinsenmaterials.

STAND DER TECHNIK

[0002] In letzter Zeit ist die Nachfrage nach Kontaktlinsen beispielsweise auf weiche Kontaktlinsen mit hoher Sauerstoffdurchlässigkeit und auf Intraokularlinsen, z. B. auf faltbare Intraokularlinsen, gerichtet. Aus diesen Gründen werden verschiedene Materialien vorgeschlagen, die Eigenschaften wie z. B. hohe Sauerstoffdurchlässigkeit und vor allem ausgezeichnete Flexibilität haben.
[0003] Beispielsweise ist in der Japanischen Ungeprüften Patentpublikation Nr. 163811/1988 eine Kontaktlinse offenbart, die ein Copolymer umfasst, das durch Polymerisation von Siloxanyl(meth)acrylat und Vinylester erhalten wird, und ist in der Japanischen Ungeprüften Patentpublikation Nr. 301919/1988 eine Kontaktlinse offenbart, die ein Copolymer umfasst, das durch Polymerisation von Siloxanyl(meth)acrylat, einem Vinylester und Vinyl(meth)acrylat und/oder Allyl(meth)acrylat erhalten wird.
[0004] Unter Berücksichtigung der Monomermischung kann jedoch nicht behauptet werden, dass diese Kontaktlinsen in Bezug auf die Flexibilität ausgezeichnet sind, obwohl sie alle eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit und eine ausgezeichnete Fleckenbeständigkeit zeigen.
[0005] Zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Kontaktlinsen ist in der Japanischen Ungeprüften Patentpublikation Nr. 102471/1994 eine wasserhaltige Kontaktlinse offenbart, die erhalten wird, indem ein Polymer aus einem (Meth)acrylat-Polymer, das durchschnittlich mindestens eine polymerisierbare Gruppe hat, einem Vinyl-Monomer, einem Vinylester einer Fettsäure und einem vernetzbaren Monomer verseift wird, und ist in der Japanischen Ungeprüften Patentpublikation Nr. 508063/1995 ein siliconhaltiges Sydrogelmaterial offenbart, das aus einem Polymer gebildet ist, das unter Verwendung einer Monomermischung, die ein Polysiloxan-Vorpolymer, ein Blockpolysiloxanylalkyl(meth)acrylat-Monomer und ein hydrophiles Monomer umfasst, hergestellt wird. Ferner ist in der Internatiomalen Publikation Nr. WO 97/09169 ein Augenlinsenmaterial offenbart, das erhalten wird, indem ein Polymer, das durch Lösungspolymerisation einer polymerisierbaren siliciumhaltigen Verbindung und/oder einer polymerisierbaren fluorhaltigen Verbindung, eines Bydroxyalkyl(meth)acrylats und einer vernetzbaren Verbindung hergestellt wird, unter Verwendung eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels hydratisiert wird.
[0006] Diese Kontaktlinsen und (Linsen)materialien haben zwar Eigenschaffen wie z. B. hohe Sauerstoffdurchlässigkeit, Lipidfleckenbeständigkeit und Benetzbarkeit, jedoch haben sie nur eine oder mehr als eine dieser Eigenschaften und zeigen keine Flexibilität und insbesondere keine Rückverformung, die eine der wichtigen Eigenschaften ist, die für ein Augenlinsenmaterial und insbesondere für ein weiches Augenlinsenmaterial erforderlich sind.
[0007] Wie vorstehend erwähnt wurde, sind noch keine Augenlinsenmaferialien bereitgestellt worden, die nicht nur hohe Sauerstoffdurchlässigkeit, ausgezeichnete Lipidfleckenbeständigkeit und hervorragende Benetzbarkeit haben, sondern gleichzeitig auch Rückverformung zeigen. Infolgedessen ist erwartet worden, dass solche Materialien wie die vorstehend erwähnten entwickelt werden.
[0008] Die vorliegende Erfindung ist unter dem Gesichtspunkt des vorstehend beschriebenen Standes der Technik gemacht worden. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Augenlinsenmaterial, das nicht nur hohe Sauerstoffdurchlässigkeit, ausgezeichnete Benetzbarkeit und hervorragende Lipidfleckenbeständigkeit hat, sondern gleichzeitig auch Flexibilität und insbesondere Rückverformung zeigt, und ein einfaches Verfahren zur Herstellung des Augenlinsenmaterials bereitzustellen.

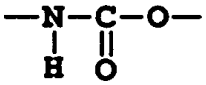
OFFENBARUNG DER ERFINDUNG Die vorliegende Erfindung betrifft

(1) ein Augenlinsenmaterial, das ein siloxanhaltiges Polymer umfasst, das durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile
(A) ein Siloxan-Makromonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und
(B) einen Vinylester einer niederen Fettsäure
enthält, erhalten wird;
(2) ein Augenlinsenmaterial, das ein Polymer umfasst, das hergestellt wird, indem ein siloxanhaltiges Polymer, das durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile

(A) ein Siloxan-Makromonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und
(B) einen Vinylester einer niederen Fettsäure enthält, erhalten worden ist, verseift wird; und
(3) ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend erwähnten Augenlinsenmaterials, das dadurch gekennzeichnet ist, dass durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile
(A) ein Siloxan-Makromonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und
(B) einen Vinylester einer niederen Fettsäure
enthält, ein siloxanhaltiges Polymer hergestellt wird und das erwähnte siloxanhaltige Polymer dann verseift wird.

BESTE DURCHFÜHRUNGSWEISE DER ERFINDUNG

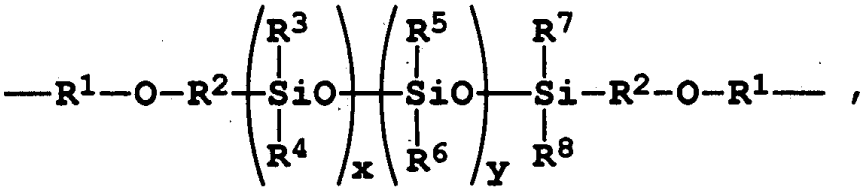
[0009] Das Augenlinsenmaterial der vorliegenden Erfindung, das nachstehend als Augenlinsenmaterial I bezeichnet wird, umfasst ein siloxanhaltiges Polymer, das durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile (A) ein Siloxan-Makromonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und (B) einen Vinylester einer niederen Fettsäure enthält, erhalten wird.
[0010] Das Siloxan-Makromonomer (A) ist ein Bestandteil, der dem Augenlinsenmaterial I hauptsächlich Flexibilität, wie sie durch Rückverformung verkörpert wird, und mechanische Festigkeit erteilt.
[0011] Die aktive ungesättigte Gruppe in dem Siloxan-Makromonomer (A) ist eine aktive ungesättigte Gruppe, die einer Radikalpolymerisation unterzogen werden kann. Beispiele für die aktive ungesättigte Gruppe sind die (Meth)acryloylgruppe, die Vinylgruppe, die Allylgruppe, die (Meth)acryloyloxygruppe, die Vinylcarbamatgruppe u.dgl. Von diesen sind die Acryloyloxygruppe und die Vinylgruppe unter dem Gesichtspunkt, dass sie dem Augenlinsenmaterial I ausgezeichnete Flexibilität erteilen können und die Copolymerisierbarkeit mit anderen Monomeren ausgezeichnet ist, vorzuziehen.
[0012] In der vorliegenden Beschreibung hat "(Meth)acryl---" die Bedeutung "Acryl--- und/oder Methacryl---".
[0013] Es ist erwünscht, dass die anzahlgemittelte Molmasse des Siloxan-Makromonomers (A) mindestens 2000, vorzugsweise mindestens 2500 und insbesondere mindestens 3000 beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I ausgezeichnete Flexibilität erteilt wird, ohne dass die Härte übermäßig erhöht wird. Es ist auch erwünscht, dass die anzahlgemittelte Molmasse des Siloxan-Makromonomers (A) höchstens 100.000, vorzugsweise höchstens 50.000 und insbesondere höchstens 10.000 beträgt, damit die Rückverformung nicht verschlechtert wird, obwohl das Augenlinsenmaterial I erweicht wird.
[0014] Als Siloxan-Makromonomer (A) kann beispielsweise das in dar Beschreibung der US-PS 4 189 546 beschriebene Makromonomer von Dialkylsiloxan, das eine aktive ungesättigte Gruppe hat, verwendet werden, damit das gewünschte Augenlinsenmaterial I erhalten wird.
[0015] Viele Siloxan-Makromonomere zeigen im allgemeinen eine schlechte Benetzbarkeit und eine verhältnismäßig mangelhafte mechanische Festigkeit, wenn das jeweilige Makromonomer homopolymerisiert wird. Infolgedessen ist als Siloxan-Makromonomer (A), das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, zur Verbesserung der Benetzbarkeit ein Siloxan-Makromonomer vorzuziehen, das in der Makromonomerstrukur eine Urethangruppe hat, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



[0016] Wenn das Siloxan-Makromonomer (A) die vorstehend erwähnte Urethangruppe enthält, können dem Augenlinsenmaterial I eine geeignete mechanische Festigkeit und eine ausgezeichnete Benetzbarkeit erteilt werden. Zur Erteilung von ausreichender mechanischer Festigkeit und Benetzbarkeit ist es erwünscht, dass die Zahl der Urethangruppen in dem Siloxan-Makromonomer (A) durchschnittlich mindestens 2 und vorzugsweise mindestens 4 beträgt. Andererseits nimmt die Flexibilität des Augenlinsenmaterials I ab, wenn zu viele Urethangruppen eingeführt werden. Es ist deshalb erwünscht, dass die durchschnittliche Zahl der Urethangruppen in dem Siloxan-Makromonomer (A) höchstens 20 und vorzugsweise höchstens 14 beträgt.
[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann als Siloxan-Makromonomer (A) auch das in der Beschreibung der US-PS 4 495 361 oder in der Beschreibung der US-PS 5 807 944 beschriebene Makromonomer, bei dem an den beiden Enden der Siloxanstruktur hydrophile Anteile eingeführt sind, verwendet werden, um das Augenlinsenmaterial I zu erhalten, das eine verbesserte Flexibilität und insbesondere eine verbesserte Rückverformung zeigt.
[0018] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als Si1oxan-Makromonomer (A) vorzugsweise ein Makromonomer verwendet, das durch die Formel (I-1) wiedergegeben wird:

A^1-(U^1-S^1)$_n$-U^2-S^2-U^3-A^2 (I-1)

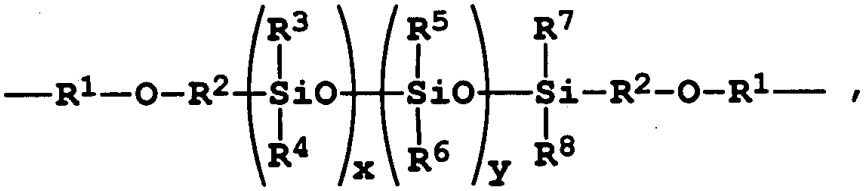
, worin jedes von A^1 und A^2 unabhängig eine aktive ungesättigte Gruppe, eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Rohlenstoffatomen hat, oder eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylenglykolgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, bezeichnet;
U^1 eine Gruppe vom Diurethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^1 und benachbartem S^1 gebildet sind, oder die an beiden Seiten Urethanbindungen mit zwei benachbarten S^1 enthält;
U^2 eine Gruppe vom Diurethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^1 und benachbartem S^2 gebildet sind, oder die an beiden Seiten Urethanbindungen mit benachbartem S^1 und benachbartem S^2 enthält;
U^3 eine Gruppe vom Diurethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem S^2 und benachbartem A^2 gebildet sind;
jedes von S^1 und S^2 unabhängig eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



worin jedes von R^1 und R^2 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Rohlenstoffatomen bezeichnet, jedes von R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 uaabhängig ein lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit einem Fluoratom substituiert sein kann, oder eine Gruppe, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird: A^3-U^4-R^1-O-R^2- , worin A^3 eine aktive ungesättigte Gruppe, eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Rohlenstoffatomen hat, oder eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylenglykolgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, bezeichnet, U^4 eine Gruppe vom Urethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^3 und benachbartem R^1 gebildet sind, und jedes von R^1 und R^2 dasselbe wie das vorstehend angegebene ist, bezeichnet; x eine ganze Zahl von i bis 1500 bezeichnet, y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1499 bezeichnet und x + y eine ganze Zahl von 1 bis 1500 beträgt; und
n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 bezeichnet; oder
vorzugsweise ein Makromonomer verwendet, das durch die folgende Formel (I-2) wiedergegeben wird:

B^1-S^3-B^1 (I-2)

worin B^1 eine aktive ungesättigte Gruppe mit Urethanbindung bezeichnet und S^3 eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:

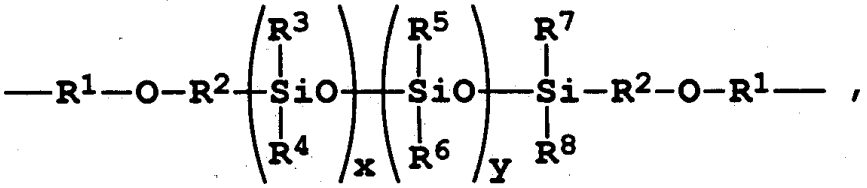


worin jedes von R^1 und R^2 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bezeichnet, jedes von R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und
R^8 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit einem Fluoratom substituiert sein kann, oder eine Gruppe, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird: A^3-U^4-R^1-O-R^2-, worin A^3 eine aktive ungesättigte Gruppe, eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Rohlenstoffatomen hat, oder eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylenglykolgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, bezeichnet, U^4 eine Gruppe vom Urethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^3 und benachbartem R^1 gebildet sind, und jedes von R^1 und R^2 dasselbe wie das vorstehend angegebene ist, bezeichnet; x eine ganze Zahl von 1 bis 1500 bezeichnet, y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1499 bezeichnet und x + y eine ganze Zahl von 1 bis 1500 beträgt.
[0019] In der Formel (I-1) sind Beispiele für die aktive ungesättigte Gruppe, die durch A^1 und A^2 wiedergegeben wird, die (Meth)acryloylgruppe, die Vinylgruppe, die Allylgruppe, die (Meth)acryloyloxygruppe, die Vinylcarbamatgruppe u.dgl., wie vorstehend erwähnt wurde. Von diesen sind die Acryloyloxygruppe und die Vinylgruppe vorzuziehen, und vor allem ist die Acryloyloxygruppe vorzuziehen, weil sie dem Augenlinsenmaterial I

eine noch bessere Flexibilität erteilen kann und ihre Copolymerisierbarkeit mit anderen Monomeren ausgezeichnet ist.

[0020] Wenn die vorstehend erwähnte aktive ungesättigte Gruppe eine Alkylengruppe oder eine Alkylenglykolgruppe hat, ist es erwünscht, das die Zahl der Rohlenstoffatome der Alkylengruppe oder der Alkylenglykolgruppe 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 beträgt.

[0021] In der Formel (I-1) bezeichnet bei der Gruppe S^1 oder S^2, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:

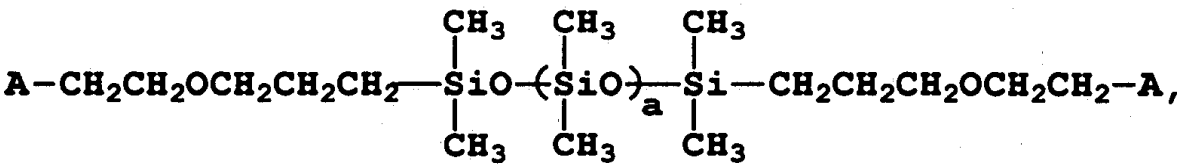


worin jedes von R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, x und y dasselbe wie das vorstehend angegebene ist, jedes von R^1 und R^2 vorzugsweise eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und jedes von R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. A^3 in der Formel: A^3-U^4-R^1-O-R^2-, die R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 oder R^8 wiedergibt, ist dieselbe aktive ungesättigte Gruppe wie die vorstehend als Beispiel erwähnte. Wenn die aktive ungesättigte Gruppe eine Alkylengruppe oder eine Alkylenglykolgruppe hat, ist es erwünscht, dass die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylengruppe oder der Alkylenglykolgruppe 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 beträgt. Es ist außerdem erwünscht, dass x eine ganze Zahl von 1 bis 500 und y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 499 bezeichnet und x + y eine ganze Zahl von 1 bis 500 beträgt.

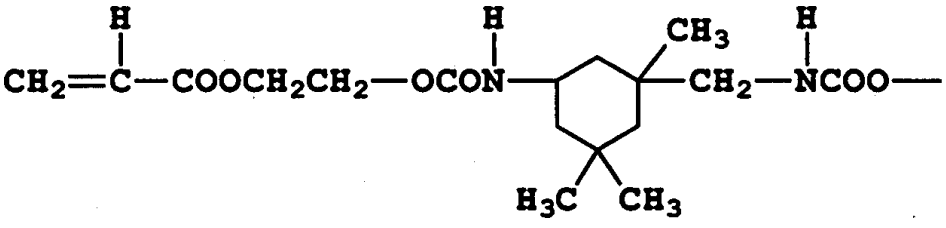
[0022] Es ist erwünscht, dass n in der Formel (I-1) 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bezeichnet.

[0023] In der Formel (I-2) sind Beispiele für die aktive ungesättigte Gruppe mit Urethanbindung, die durch B^1 wiedergegeben wird, die (Meth)acryloylisocyanatgruppe, die (Meth)acryloyloxyisocyanatgruppe, die Allylisocyanatgruppe, die Vinylbenzylisocyanatgruppe u.dgl. Die Gruppe, die in der Formel (I-2) durch S^3 wiedergegeben wird, ist dieselbe wie die Gruppe, die in der vorstehenden Formel (I-1) durch S^1 oder S^2 wiedergegeben wird.

[0024] Von den vorstehend erwähntes Makremonomeren sind ein Makromonomer, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird: A^1-U^2-S^2-U^3-A^2, worin jedes von A^1, A^2, U^2, U^3 und S^2 dasselbe wie das vorstehend angegebene ist; und ein Makromonomer, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird: A^1-$(U^1$-$S^1)_{n'}$-U^2-S^2-U^3-A^2, worin jedes von A^1, A^2, U^1, U^2, U^3, S^1 und S^2 dasselbe wie das vorstehend angegebene ist und n' eine ganze Zahl von 1 bis 4 bezeichnet, vorzuziehen, weil sie dem Linsenmaterial in hohem Maße Flexibilität wie z. B. Rückverformung und mechanische Festigkeit erteilen können. Es ist vor allem ein Makromonomer vorzuziehen, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



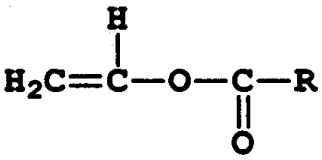
worin A eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



und a eine ganze Zahl von 20 bis 50 bezeichnet.

[0025] Der vorstehend erwähnte Vinylester einer niederen Fettsäure (B) ist ein Bestandteil, der hauptsächlich dem Augenlinsenmaterial I Rückverformung erteilt und dem Augenlinsenmaterial II qemäß der nachstehend erwähnten Verseifung hydrophiles Verhalten erteilt.

[0026] Ein typisches Beispiel für den Vinylester einer niederen Fettsäure (B) ist eine Verbindung, die durch die Formel (II) wiedergegeben wird:



(II),

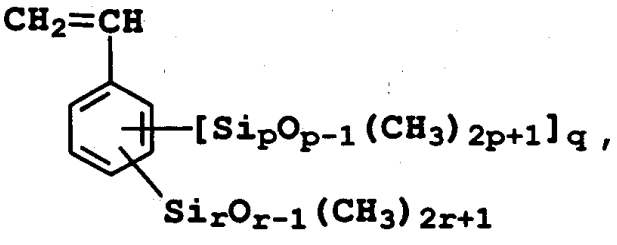
worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatamen, die mit einem Salogenatom substituiert sein kann, bezeichnet. Konkrete Beispiele für die Verbindung sind Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylversatat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylmonochloracetat, Vinylmonofluoracetat, Vinyltrichloracetat, Vinyltrifluoracetat u.dgl. Diese können allein oder in einer Mischung davon verwendet werden.

[0027] Von den vorstehend erwähnten Vinylestern einer niederen Fettsäure (B) sind Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylpivalat vorzuziehen, weil sie dem Linsenmaterial in hohem Maße Rückverformung und hydrophiles Verhalten erteilen können. Es ist vor allem Vinylacetat vorzuziehen.

[0028] Das siloxanhaltige Polymer, das das Augenlinsenmaterial I der vorliegenden Erfindung bildet, wird hergestellt, indem die Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile das Siloxan-Makromonomer (A) und den Vinylester einer niederen Fettsäure (B) enthält, polymerisiert wird. Die Monomermischung kann beispielsweise auch ein siliciumhaltiges Monomer (C) enthalten.

[0029] Das vorstehend erwähnte siliciumhaltige Monomer (C) wird vorzugsweise verwendet, da es ein Bestandteil ist, der dem Augenlinsenmaterial I hauptsächlich Sauerstoffdurchlässigkeit und ferner Flexibilität und vor allem Rückverformung erteilt.

[0030] Typische Beispiele für das siliciumhaltige Monomer (C) sind ein siliciumhaltiges (Meth)acrylat wie z. B. Pentamethyldisiloxanylmethyl(meth)acrylat, Trimethylsiloxydimethylsilylpropyl(meth)acrylat, Methylbis(trimethylsiloxy)silylpropyl(meth)acrylat, Tris(trimethylsiloxy)silylpropyl(meth)acrylat, Mono[methylbis(trimethylsi-loxy)siloxy]bis(trimethylsiloxy)silypropyl(meth)acrylat, Tris[methylbis(trimethylsiloxy)siloxy]silylpropyl(meth)acrylat, Trimethylsilylmethyl(meth)acrylat, Trimethylsilylpropyl(meth)acrylat, Methylbis(trimethylsiloxy)silylethyltetramethyldisiloxanylmethyl(meth)acrylat, Tetramethyltrüsopropylcyclotetrasiloxanylpropyl(meth)acrylat, Tetramethyltrüsopropylcyclotetrasiloxybis(trimethylsiloxy)silylpropyl(meth)acrylat oder Trimethylsiloxydimethylsilylpropyl(meth)acrylat; ein siliciumhaltiges Styrolderivat, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



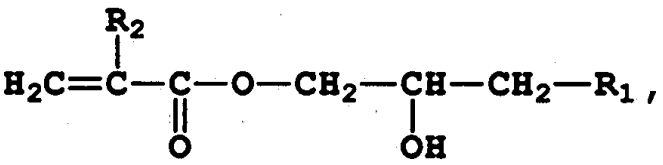
worin, p eine ganze Zahl von 1 bis 15 bezeichnet, q 0 oder 1 bezeichnet und r eine ganze Zahl von 1 bis 15 bezeichnet, wie z. B. Tris(trimethylsiloxy)silylstyrol, Methylbis(trimethylsiloxy)silylstyrol, Dimethylsilylstyrol, Trimethylsilylstyrol, Tri(trimethylsiloxy)siloxanyldimethylsilylstyrol, [Methylbis(trimethylsloxy)siloxanyl]dimethylsilylstyrol, Pentamethyldisiloxanylstyrol, Heptamethyltrisiloxanylstyrol, Nonamethyltetrasiloxanylstyrol, Pentadecamethylheptasiloxanylstyrol, Heneicosamethyldecasiloxanylstyrol, Heptacosamethyltridecasiloxanylstyrol, Hentriacontamethylpentadecasiloxanylstyrol, Trimethylsiloxypentamethyldisiloxymethylsilylstyrol, Tris(pentamethyldisiloxy)silylstyrol, [Tris(trimethylsiloxy)siloxanyl]bis(trimethylsiloxy)silylstyrol, Methylbis(heptamethyltrisiloxy)silylstyrol, Tris[methylbis(trimethylsiloxy)siloxy]silylstyrol, Trimethylsiloxybis[tris(trimethylsiloxy)siloxy]silylstyrol, Heptakis(trimethylsiloxy)trisiloxanylstyrol, Tris[tris(trimethylsiloxy)siloxy]silylstyrol, [Tris(trimethylsiloxy)hexamethyltetrasiloxy][tris(trimethylsiloxy)siloxy]trimethylsiloxysilylstyrol, Nonakis(trimethylsiloxy)tetrasiloxanylstyrol, Methylbis(tridecamethylhexasiloxy)silylstyrol, Heptamethylcyclotetrasiloxanylstyrol, Heptamethylcyclotetrasiloxybis{triraethylsiloxy)silylstyrol oder Tripropyltetramethylcyclotetrasiloxanylstyrol u.dgl. Diese können allein oder in einer Mischung davon verwendet werden.

[0031] Von den vorstehend erwähnten siliciumhaltigen Monomeren (C) ist das siliciumhaltige (Meth)acrylat vorzuziehen, weil es dem Augenlinsenmaterial I gleichzeitig in hohem Maße eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit und Flexibilität und vor allem Rückverformung erteilen kann. Es ist vor allem Tris(trimethylsiloxy)silylpropylacrylat vorzuziehen.

[0032] Des weiteren kann die Monomermischung zusätzlich zu dem Siloxan-Makromonomer (A), dem Vinylester einer niederen Fettsäure (B) und dem siliciumhaltigen Monomer (C) auch beispielsweise ein fluorhaltiges Monomer (D) enthalten.

[0033] Das fluorhaltige Monomer (D) ist ein Bestandteil, der dem Augenlinsenmaterial I hauptsächlich Sauerstoffdurchlässigkeit und Flexibilität erteilt und gleichzeitig die Lipidfleckenbeständigkeit verbessert.

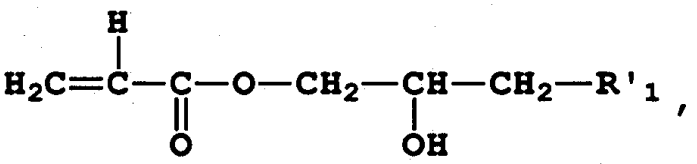
[0034] Typische Beispiele für das fluorhaltige Monomer (D) sind 2,2,2-Trifluorethyl(meth)acrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, 2,2,3,3-Tetrafluor-tert.-pentyl(meth)acrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutyl(meth)acrylat, 2,2,3,4,4,4-Hexafluor-tert.-hexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5,5,5-Hexafluor-2,4-bis(trifluormethyl)pentyl(meth)acrylat, 2,2,3,3,4,4-Hexafluorbutyl(meth)acrylat, 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropyl(meth)acrylat, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutyl(meth)acrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpentyl(meth)acrylat; ein Fluoralkyl(meth)acrylat, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



worin R^1 eine Fluoralkylgruppe mit 3 bis 15 Rohlenstoffatomen bezeichnet und R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bezeichnet, wie z. B. 3-Perfluorbutyl-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Perfluorhexyl-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Perfluoroctyl-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-(Perfluor-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-(Perfluor-5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl-(meth)acrylat oder 3-(Perfluor-7-methyloctyl)-2-hydroxypropyl-(meth)acrylat u.dgl.

[0035] Von ihnen ist Fluoralkylacrylat vorzuziehen, weil es dem Augenlinsenmaterial I von Sauerstoffdurchlässigkeit, Flexibilität und Lipidfleckenbeständigkeit vor allem in hohem Maße Flexibilität erteilen kann.

[0036] Im allgemeinen können viele fluorhaltige Verbindungen einem Material Sauerstoffdurchlässigkeit und Lipidfleckenbeständigkeit erteilen, jedoch zeigen sie eine schlechte Benetzbarkeit. Im Gegensatz dazu ist ein Fluoralkylacrylat mit einer Hydroxylgruppe, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



worin R'_1 eine Perfluoralkylgruppe mit 3 bis 15, vorzugsweise 3 bis 8 und insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet, vor allem unter dem Gesichtspunkt vorzuziehen, dass dem Augenlinsenmaterial I Flexibilität und Senetzbarkeit erteilt werden können, ohne dass es mangelhafte Sauerstoffdurchlässigkeit und Lipidfleekenbeständigkeit zeigt.

[0037] Die Anteile des Siloxan-Makromonomers (A), des Vinylesters einer niederen Fettsäure (B) und des nötigenfalls verwendeten siliciumhaltigen Monomers (C) werden vorzugsweise in der nachstehend erwähnten Weise festgelegt. Das heißt, es ist erwünscht, dass das Verhältnis der Gesamtmasse des Siloxan-Makromonomers (A) und des siliciumhaltigen Monomers (C) zu der Masse des Vinylesters einer niederen Fettsäure (B), Gesamtmasse von (A) und (C)/Masse von (B) [d. h. in dem Fall, dass das siliciumhaltige Monomer (C) nicht verwendet wird, Masse von (A)/Masse von (B)], mindestens 30/70 und vorzugsweise mindestens 50/50 beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I ausreichende Flexibilität, mechanische Festigkeit und Sauerstoffdurchlässigkeit erteilt werden. Es ist erwünscht, dass das vorstehend erwähnte Verhältnis höchstens 90/10 und vorzugsweise höchstens 80/20 beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I ausreichende Rückverformung und ausreichendes hydrophiles Verhalten erteilt werden.

[0038] Wenn das siliciumhaltige Monomer (C) verwendet wird, wird das Verhältnis der Masse des Siloxan-Makramonomers (A) zu der Masse des siliciumhaltigen Monomers (C), Masse von (A)/Masse von (C), vorzugsweise in der nachstehend erwähnten Weise festgelegt. Das heißt, es ist erwünscht, dass Masse von (A)/Masse von (C) mindestens 20/80 und vorzugsweise mindestens 25/75 beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I ausreichende mechanische Festigkeit erteilt wird, ohne dass sich die Rückverformung verschlechtert. Es ist erwünscht, dass das vorstehend erwähnte Verhältnis höchstens 90/10 und vorzugsweise höchstens 80/20 beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I ausreichende Sauerstoffdurchlässigkeit erteilt wird.

[0039] Die Anteile des Siloxan-Makromonomers (A) und des Vinylesters einer niederen Fettsäure (B) sowie die Anteile des siliciumhaltigen Monomers (C) und des fluorhaltigen Monomers (D), die nötigenfalls verwendet werden, werden vorzugsweise in der nachstehend erwähnten Weise festgelegt. Das heißt, es ist erwünscht, dass das Verhältnis der Gesamtmasse des Siloxan-Makromonomers (A), des Vinylesters einer niederen Fettsäure (B) und des siliciumhaltigen Mo- nomers (C) zu der Masse des fluorhaltigen Monomers (D), Gesamtmasse von (A), (B) und (C)/Masse von (D), mindestens 20/80 und vorzugsweise mindestens 40/60 beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I die Wirkungen, die auf das Siloxan-Makromonomer (A), den Vinylester einer niederen Fettsäure (B) und das siliciumhaltige Monomer (C) zurückzuführen sind, in ausreichendem Maße erteilt

werden. Es ist erwünscht, dass das vorstehend erwähnte Verhältnis höchstens 90/10 und vorzugsweise höchstens 85/15 beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I insbesondere ausreichende Lipidfleckenbeständigkeit erteilt wird.

[0040] Die Monomermischung kann nötigenfalls auch eine vernetzbare Verbindung (E), die mindestens zwei polymerisierbare Gruppen hat, enthalten.

[0041] Die vorstehend erwähnte vernetzbare Verbindung (E) ist ein Bestandteil, der dem Augenlinsenmaterial I hauptsächlich optische Eigenschaften wie z. B. Lichtdurchlässigkeit erteilt und ferner seine mechanische Festigkeit verbessert, so dass das Augenlinsenmaterial I als Linsenmaterial verwendet werden kann.

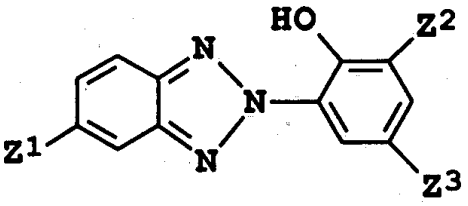
[0042] Typische Beispiele für die vernetzbare Verbindung (E) sind Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)-acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Methacryloyloxydiethylacrylat, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Diallyladipat, Diethylenglykoldiallylether, Triallylisocyanurat, α-Methylen-N-vinylpyrrolidon, 4-Vinylbenzyl(meth)acrylat, 3-Vinylbenzyl(meth)-acrylat, 2,2-Bis[p-(meth)acryloyloxyphenyl]hexafluorpropan, 2,2-Bis[m-(meth)acryloyloxyphenyl]hexafluorpropan, 2,2-Bis[o-(meth)-acryloyloxyphenyl]hexafluorpropan, 1,4-Bis[2-(meth)acryloyloxyhexafluorisopropyl]benzol, 1,3-Bis[2-(meth)acryloyloxyhexafluorisopropyl]benzol, 1,2-Bis[2-(meth)acryloyloxyhexafluorisopropyl]benzol, 1,4-Bis[2-(meth)acryloyloxyisopropyl]benzol, 1,3-Bis[2-(meth)-acryloyloxyisopropyl]benzol, 1,2-Bis[2-(meth)acryloyloxyisopropyl]benzol u.dgl. Diese können allein oder in einer Mischung davon verwendet werden.

[0043] Von den vorstehend erwähnten vernetzbaren Verbindungen (E) sind Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Diallyladipat und Diethylenglykoldiallylether vorzuziehen, weil sie dem Augenlinsenmaterial I in hohem Maße optische Eigenschaftem und mechanische Festigkeit erteilen können und ihre Handhabung einfach ist. Es sind vor allem Ethylenglykoldi(meth)acrylat und Diethylenglykoldiallylether vorzuziehen.

[0044] Es ist erwünscht, dass die Menge der vernetzbaren Verbindung (E) in der Monomermischung mindestens 0,01 Masse% und vorzugsweise mindestens 0,05 Masse% beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I ausreichende optische Eigenschaften und mechanische Festigkeit erteilt werden. Um die Besorgnis zu zerstreuen, dass sich die Flexibilität des Augenlinsenmaterials I verschlechtert, obwohl dem Augenlinsenmaterial I mechanische Festigkeit erteilt wird, ist es erwünscht, dass die Menge der vernetzbaren Verbindung (E) in der Monomermischung höchstens 15 Masse% und vorzugsweise höchstens 10 Masse% beträgt.

[0045] Die vorstehend erwähnte Monomermischung kann ferner einen Ultraviolettabsorber enthalten, um die Fähigkeit des Augenlinsenmaterials I zur Absorption von Ultraviolettstrahlen zu verbessern.

[0046] Beispiele für den Ultraviolettabsorber sind ein Benzotriazol-Ultraviolettabsorber wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methacryloxyethylenoxy-tert.-butylphenyl)-5-methylbenzotriazol oder eine Verbindung, die durch die Formel (III) wiedergegeben wird:



(III),

worin Z^1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom wie z. B. ein Chloratom, Bromatom oder Iodatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet und jedes von Z^2 und Z^3 unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 5-Chlor-2-(3'-tert.-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol oder 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethyl...yl)-4-methylphenol; ein Benzophenon-Ultraviolettabsorber wie z. B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon; ein Saliaylsäurederivat-Ultraviolettabsorber; ein Hydroxyacetophenonderivat-Ultraviolettabsorber u.dgl. Von ihnen ist der Benzotriazol-Ultraviolettabsorber unter dem Gesichtspunkt der Fähigkeit zur Absorption von Ultraviolettstrahlen vorzuziehen. Es ist vor allem eine Verbindung, die durch die Formel (III) wiedergegeben wird, wie z. B. 2-(5-Chlor-28-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethyl...yl)-4-methylphenol vorzuziehen.

[0047] Der vorstehend erwähnte Ultraviolettabsorber kann eine polymerisierbare Gruppe haben oder nicht und unterliegt keiner besonderen Einschränkung.

[0048] Es ist erwünscht, dass die Menge des vorstehend erwähnten Ultraviolettabsorbers in der Monomermischung mindestens 0,01 Masse% und vorzugsweise mindestens 0,05 Masse% beträgt, damit dem Augenlinsenmaterial I eine ausreichende Fähigkeit zur Absorption von Ultraviolettstrahlen erteilt wird. Es ist ferner erwünscht, dass die Menge höchstens 5 Masse% und insbesondere höchstens 3 Masse% beträgt, um eine relative Verschlechterung anderer Eigenschaften und die Auslösung einer Inhibierung der Polymerisation, die durch übermäßigen Zusatz eines Ultraviolettabsorbers verursacht werden, zu verhindern.

[0049] Um das Augenlinsenmaterial I der vorliegenden Erfindung herzustellen, kann durch Polymerisation der vorstehend erwähnten Monomermischung ein siloxanhaltiges Polymer hergestellt werden.

[0050] Bei der Herstellung des vorstehend erwähnten siloxanhaltigen Polymers werden der Monomermischung, die durch Einstellung von Art und Menge der Monomere erhalten worden ist, im allgemeinen zunächst ein Radikalpolymerisationsinitiator, ein Photosensibilisator u.dgl. zugesetzt. Sie werden in Übereinstimmung mit einem Radikalpolymerisationsverfahren wie z. B. einem nachstehend erwähaten Wärme- oder Photopolymerisationsverfahren, bei dem ein Radikal, das in einer aktiven ungesättigten Gruppe erzeugt wird, einer Polymerisationsreaktion unterzogen wird, zugesetzt.

[0051] Typische Beispiele für den Radikalpolymerisationsinitiator sind ein Wärmepolymerisationsinitiator wie z. B. Azobisisobutyronitril Azobisdimethylvaleronitril, Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder Cumolperoxid; ein Benzoin-Photopolymerisationsinitiator wie z. B. Methylorthobenzaylbenzoat, Methylbenzoylformat, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoinisobutylether oder Benzoin-n-butylether; ein Phenon-Photopolymerisationsinitiator wie z. B. 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, p-Isopropyl-α-hydroxyisobutylphenon, p-tert.-Butyltrichloracetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, α,α-Dichlor-4-phenoxyacetophenon oder N,N-Tetraethyl-4,4-diaminobenzophenon; 1-Hydroxycyclohexylphenylketon; 1-Phenyl-l,2-propandion-2-(o-ethoxycarbonyl)-oxim; ein Thioxanthon-Photopolymerisationsinitiator wie z. B. 2-Chlorthioxanthon oder 2-Methylthioxanthon; Dibenzosuberon; 2-Ethylanthrachinon; Benzophenonacrylat; Benzophenon; Benzil u.dgl.

[0052] Der Photosensibilisator wird durch Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlen nicht unabhängig aktiviert. Wenn der Photosensibilisator jedoch zusammen mit einem Photoinitiator verwendet wird, wirkt der Photosensibilisator als Promotor und zeigt bessere Wirkungen als der Photoinitiator allein. Beispiele für den Photosensibilisator sind 1,2-Benzoanthrachinon; eine Aminverbindung wie z. B. n-Butylamin, Di-n-butylamin oder Triethylamin; Tri-n-butylphosphin; Allylthioharnstoff; S-Benzylisothiuronium-p-toluolsulfinat; Diethylaminoethylmethacrylat u.dgl.

[0053] Der Radikalpolymerisationsinitiator und der Photosensibilisator können zweckmäßig ausgewählt und allein oder in einer Mischung davon verwendet werden. Es ist erwünscht, dass ihre Menge etwa 0,002 bis 2 Masssteile [nachstehend als "Teil(e)" bezeichnet] und vorzugsweise etwa 0,01 Teile bis 1 Teil, auf 100 Teile der Gesamtmenge der Monomermischung bezogen, beträgt.

[0054] Es ist möglich, dass bei dem Radikalpolymerisationsverfahren zur Polymerisation der Monomermischung nur ein Radikalpolymerisations-Initiator und ein Photosensibilisator verwendet werden. Es kann jedoch beispielsweise auch ein Verdünnungsmittel verwendet werden, um. die Verträglichkeit jedes Monomers zu verbessern.

[0055] Typische Beispiele für das Verdünnungsmittel sind ein Alkohol wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol oder Hexanol; ein Keton wie z. B. Aceton oder Methylethylketon; ein Ether wie z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran u.dgl. Diese können allein oder in einer Mischung davon verwendet werden.

[0056] Von den Verdünnungsmitteln ist ein Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen vorzuziehen, weil die Monomermischung eine ausgezeichnete Löslichkeit erhält. Es sind vor allem n-Propanol, n-Butanol und n-Pentanol vorzuziehen.

[0057] Die Monomermischung wird in dem folgenden Anteil mit dem Verdünnungsmittel vermischt. Das heißt, es ist zum ausreichenden Auflösen der Monomermischung in dem Verdünnungsmittel erwünscht, dass das Massegerhältnis der Monomermischung zu dem Verdünnungsmittel, Monomermischung/Verdünnungsmittel, höchstens 90/10 und vorzugsweise höchstens 80/20 beträgt. Um die Besorgnis zu zerstreuen, dass das gewünschte Polymer eine weiße Trübung erfährt, so dass sich die optischen Eigenschaften verschlechtern, und das Polymer eine mangelhafte mechanische Festigkeit hat, ist es erwünscht, dass das vorstehend erwähnte Masseverhältnis mindestens 30/70 und vorzugsweise mindestens 50/50 beträgt.

[0058] Das Augenlinsenmaterial I kann durch jedes herkömmliche Verfahren hergestellt werden. Unter dem Gesichtspunkt der Erzielung des maximalen Vorteils aus den Eigenschaften des Augenlinsenmaterials I ist es jedoch besonders vorzuziehen, dass eine Linse erzeugt wird, indem ein siloxanhaltiges Polymer durch eine Polymerisationsreaktion hergestellt wird, nachdem die vorstehend erwähnte Monomermischung und nötigenfalls das vorstehend erwähnte Verdünnungsmittel in eine Form, die aus zwei Teilen besteht, wobei ein Teil der Gestalt der Vorderseite einer Linse wie z. B. einer Kontaktlinse oder einer Intraokularlinse entspricht und das andere Teil der Gestalt der Rückseite der Linse entspricht, eingespritzt worden sind und die Form abgedichtet worden ist. Im Fall der Erzeugung einer Intraokularlinse kann eine Form angewendet werden, deren Gestalt einer einteiligen Intraokularlinse entspricht, bei der eine Optik (d. h. ein optisch wirksames Teil bzw. eigentliches Linsenteil) und Haptiken (d. h. Befestigungsteile) miteinander vereinigt sind. Ferner können eine Form, deren Gestalt der Optik entspricht, und eine Form, deren Gestalt den Haptiken entspricht, angewendet werden.

[0059] Nachdem eine Monomermischung und nötigenfalls ein Verdünnungsmittel in die Form eingespritzt worden sind, wird eine Polymerisationsreaktion durchgeführt, wobei ein siloxanhaltiges Polymer erhalten wird. Zur Polymerisation kann ohne besondere Einschränkung jedes übliche Verfahren angewendet werden.

[0060] Die Verfahren zur Polymerisation sind beispielsweise ein Wärmepolymerisationsverfahren, bei dem

eine Mischung einer Monomermischung, die den vorstehend erwähnten Radikalpolymerisationsinitiator und nötigenfalls ein Verdünnungsmittel enthält, mehrere Stuaden bis mehrere 10 Stunden lang bei etwa 30°C bis 60°C erhitzt wird, um die Mischung zu polymerisieren, und die Temperatur des Reaktionssystems dann nach und nach im Verlauf von mehreren Stunden bis zehn und mehreren Stunden auf etwa 120 °C bis 140 °C erhöht wird, um die Polymerisation zu beendend ein Photopolymerisationsverfahren, bei dem die vorstehend erwähnte Mischung mit Lichtstrahlen wie z. B. Ultraviolettstrahlen, die eine Wellenlänge haben, die der Absorptionsbande für die Aktivierung des Radikalpolymerisationsinitiators entspricht, belichtet wird und die Monomermischung dann polymerisiert wird; und ein Verfahren, bei dem Wärmepolymerisation und Photopolymerisation kombiniert sind.

[0061] Wenn das Wärmepolymerisationsverfahren durchgeführt wird, kann die vorstehend erwähnte Mischung in einem Thermostatbehälter oder einem Thermostatraum erhitzt werden und kann mit elektromagnetischen Wellen wie z. B. Mikrowellen bestrahlt werden. Die Temperatur der Mischung kann schrittweise erhöht werden. Wenn das Photopolymerisationsverfahren durchgeführt wird, kann der Mischung ferner der Photosensibilisator zugesetzt werden.

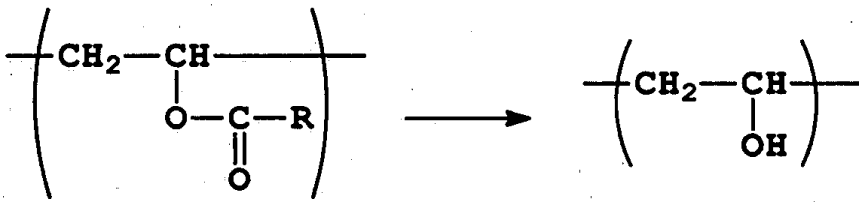
[0062] Das auf diese Weise erhaltene siloxanhaltige Polymer wird aus der Form herausgenommen, um das Augenlinsenmaterial I der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

[0063] Das vorstehend erwähnte Augenlinsenmaterial I kann nötigenfalls einer mechanischen Behandlung wie z. B. einer spanenden bzw. Schneidbehandlung oder einer Polierbehandlung unterzogen werden.

[0064] Das vorstehend erwähnte Augenlinsenmaterial I hat ausgezeichnete Eigenschaften, die für ein Augenlinsenmaterial ausreichend und zweckmäßig sind. Das vorstehend erwähnte siloxanhaltige Polymer wird jedoch verseift, um ein Material zu erhalten, dessen Benetzbarkeit weiter verbessert ist.

[0065] Das heißt, das Augenlinsenmaterial der vorliegenden Erfindung, das nachstehend als Augenlinsenmaterial II bezeichnet wird, umfasst ein Polymer, das hergestellt wird, indem ein siloxanhaltiges Polymer, das durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile (A) ein Siloxan-Makromonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und {B) einen Vinylester einer niederen Fettsäure enthält, erhalten worden ist, verseift wird. Das Verfahrender vorliegenden Erfindung ist durch die vorstehend erwähnte Verseifung gekennzeichnet.

[0066] Die Verseifung dient im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Bildung von Polyvinylalkohol in der nachstehend gezeigten Weise:



worin R dasselbe wie das vorstehend erwähnte ist. Die Verseifung erfolgt dadurch, dass in dem Polymer enthaltene Einheiten, die von dem Vinylester einer niederen Fettsäure (B) abgeleitet sind und durch Verseifung zersetzt werden können, gemäß dem herkömmlichen, bekannten Verfahren zur Verseifung von Polyvinylester einer Alkalibehandlung mit einer alkalischen Verbindung oder einer Säurebehandlung mit beispielsweise Schwefelsäure unterzogen werden. Bei der Verseifung durch die Säurebehandlung gibt es jedoch die, Mängel, dass die Verseifungsqeschwindigkeit niedrig ist, eine gleichaiäßige Verseifung schwierig ist und eine Nebenreaktion auftritt. Aus diesen Gründen wird eine Verseifung durch die Alkalibehandlung bevorzugt. Durch die Verseifung kann dem Augenlinsenmaterial II ohne starke Erhöhung des Wassergehalts hydrophiles Verhalten, d. h. Benetzbarkeit der Oberfläche, erteilt werden.

[0067] Beispiele für die alkalische Verbindung, die zur Alkalibehandlung verwendet wird, sind Ammoniak, ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid u.dgl. Konkrete Beispiele für die alkalische Verbindung sind Ammoniumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid u.dgl. Da die meisten alkalischen Verbindungen Feststoffe sind, wird es bevorzugt, dass diese alkalischen Verbindungen in Wasser, einem Alkohol, einem Ether o.dgl. gelöst werden, um eine alkalische Lösung zu erhalten, und die alkalische Lösung zur Verseifung verwendet wird.

[0068] Beispiele für den Alkohol sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol u.dgl. Beispiele für den Ether sind Diethylether, Tetrahydrofuran u.dgl.

[0069] Von den alkalischen Lösungen einer alkalischen Verbindung, die zur Verseifung verwendet werden, sind diejenigen vorzuziehen, die aus einem Alkohol erhalten. werden. Um die Verseifung wirksam durchzuführen, ist eine wässrige Methanollösung von Natriumhydroxid mit einer Konzentration von 0,01 bis 1 mol/L mehr vorzuziehen. Im Einzelnen ist eine wässrige Methanollösung von Natriumhydroxid, bei der das Volumenverhältnis von Methanol zu Wasser, Methanol/Wasser, 30/70 bis 90/10 beträgt, vorzuziehen.

[0070] In dem Fall, dass die Verseifung im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch Alkalibehandlung durchgeführt wird, kann ein Augenlinsenmaterial angefärbt werden.

[0071] Im Einzelnen wird ein siloxanhaltiges Polymer in der vorstehend erwähnten Weise hergestellt und dann in eine Mischung, die durch, Dispergieren oder Auflösen eines Farbstoffs in einem organischen Lösungsmittel wie z. B. Methanol, Ethanol oder 2-Propanol erhalten worden ist, eingetaucht und darin quellen gelassen, und nicht umgesetzte restliche Monomere, die in dem siloxanhaltigen Polymer vorhanden sind, werden eluiert, während gleichzeitig der Farbstoff in dem Polymer dispergiert wird. Der Farbstoff kann bei der anschließenden Verseifung durch Alkalibehandlung an dem siloxanhaltigen Polymer fixiert werden.

[0072] Für den vorstehend erwähnten Farbstoff gibt es keine besondere Einschränkung. Vorzuziehende Beispiele dafür sind z. B. Reaktivfarbstoffe wie C.I. Reactive Black 5 (C.L, steht für "Colour Index" und wird auch nachstehend mit derselben Bedeutung angewendet), C. I. Readive Blue 21, C. I. Readive Orange 78, C. I. Readive Yellow 15, C. I. Reactive Blue 4, C. I. Reactive Red 11, C.I. Reactive Yellow 86, C. I. Reactive Blue 163, C. I. Readive Red 180 u.dgl. Für die Menge des Farbstoffs gibt es keine besondere Einschränkung, solange er in einer derartigen Menge verwendet wird, dass eine ausreichende Anfärbung des Augenlinsenmaterials II erzielt werden kann.

[0073] Das siloxanhaltige Polymer wird verseift, indem das Polymer in die vorstehend erwähnte alkalische Lösung oder die vorstehend erwähnte Lösung einer sauren Verbindung eingetaucht wird.

[0074] Für die Temperatur bei der Verseifung gibt es keine besondere Einschränkung. Es ist im allgemeinen erwünscht, dass die Temperatur etwa 0°C bis etwa 100°C und vorzugsweise etwa 10°C bis etwa 70°C beträgt.

[0075] Die Behandlungsdauer für die Verseifung ist in Ganzen gesehen nicht festgelegt und kann in Abhängigkeit von der Art der alkalischen Verbindung und der sauren Verbindung, der Konzentration der alkalischen Verbindung und der sauren Verbindung oder der Verseifungstemperatur verändert werden. Es ist jedoch erwünscht, dass die Behandlungsdauer zu mindestens 0,1 Stunden und vorzugsweise mindestens 0,5 Stunden beträgt, damit das hydrophile Verhalten des Augenlinsenmaterials II wirksam verbessert wird. Es ist ferner erwünscht, dass die Behandlungsdauer höchstens 30 Stunden und vorzugsweise höchstens 15 Stunden beträgt, um die Besorgnis zu zerstreuen, dass ein Material hergestellt wird, das nicht für eine Augenlinse geeignet ist, weil das Material eine weiße Trübung erfährt, so dass die Lichtdurchlässigkeit abnimmt, oder weil seine mechanische Festigkeit vermindert wird, und dass der Nutzeffekt wegen der verlängerten Behandlungsdauer abnimmt.

[0076] Das verseifte Polymer kann mehrere Stunden lang in physiologischer Kochsalzlösung (0,9%iger wässriger Natriumchloridlösung) gekocht werden.

[0077] Es ist ferner im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass die vorstehend erwähnte Verseifung durchgeführt wird, nach dem das hergestellte siloxanhaltige Polymer belichtet worden ist.

[0078] Das Augenlinsenmaterial II, das durch die Verseifung mittels Alkalibehandlung nach Belichtung des siloxanhaltigen Polymers erhalten wird, zeigt eine weiter erhöhte Benetzbarkeit der Oberfläche.

[0079] Wie vorstehend erwähnt wurde, ist es vorzuziehen, dass ein siloxanhaltiges Polymer vor seiner Verseifung belichtet wird, jedoch gibt es für den Zustand des siloxanhaltigen Polymers keine besondere Einschränkung, solange das Polymer getrocknet oder durch eine Extrahierlössung, die zur Entfernung restlicher Monomere während der Extrahierbehandlung verwendet wird, quellen gelassen worden ist.

[0080] Unter dem Gesichtspunkt einer wirksamen Verbesserung der Benetzbarkeit ist es erwünscht, dass es sich bei dem Licht, mit dem das siloxanhaltige Polymer zu belichten ist, um Ultraviolettstrahlen handelt, die eine Wellenlänge von vorzugsweise höchstens 380 nm und insbesondere höchstens 300 nm haben. Es ist vor allem vorzuziehen, dass die Belichtung gleichzeitig mit Ultraviolettstrahlen, die eine Wellenlänge in der Nähe von 185 nm haben, und mit Ultraviolettstrahlen, die eine Wellenlänge in der Nähe von 250 nm haben, erfolgt.

[0081] Unter dem Gesichtspunkt einer wirksamen Verbesserung der Benetzbarkeit ohne Beeinträchtigung der Produktivität zur Herstellung einer gewünschten Augenlinse aus dem Augenlinsenmaterial II ist es erwünscht, dass die Belichtungsdauer 0,1 bis 600 Minuten und vorzugsweise 1 bis 60 Minuten beträgt.

[0082] Jeder der vorstehend erwähnten Schritte kann vorangehen, wenn die. beiden Schritte zusammen angewendet werden, wobei ein Schritt darin besteht, dass ein siloxanhaltiges Polymer in eine Mischung, die durch Dispergieren oder Auflösen eines Farbstoffs in einem organischen Lösungsmittel erhalten worden ist, eingetaucht und darin quellen gelassen wird, um in dem siloxanhaltigen Polymer enthaltene restliche Monomere, die nicht reagiert haben, zu eluieren, während gleichzeitig der Farbstoff in dem Polymer dispergiert wird, und der andere Schritt darin besteht, dass das siloxanhaltige Polymer belichtet wird. Wenn der Belichtungsschritt nach dem Elutionsschritt durchgeführt wird, kann die Belichtung zur Erhöhung ihres Wirkungsgrades erfolgen, nachdem eine Probe getrocknet worden ist.

[0083] Das Augenlinsenmaterial I der vorliegenden Erfindung ist vor allem als weiches Augenlinsenmaterial am besten geeignet. Dies liegt daran, dass das Augenlinsenmaterial I zusätzlich zu den Vorteilen herkömmlicher weicher Augenlinsenmaterialien wie z. B. einer hohen Sauerstoffdurchlässigkeit, einer hervorragenden Lipidfleckenbeständigkeit und einer ausgezeichneten Benetzbarkeit eine ausgezeichnete Flexibilität und vor allem eine ausgezeichnete Rückverformung zeigt. Der Grund dafür, dass ein Material, das eine ausgezeichnete Rückverformung zeigt, als weiches Augenlinsenmaterial geeignet ist, ist ersichtlich, wenn ein Material betrachtet wird, das eine mittelmäßige bzw. schlechtere Rückver- formung zeigt. Wenn ein Material, das eine schlech-

tere Rückverformung zeigt, als Kontaktlinse verwendet wird, stört es unmittelbar nach dem Tragen der Linse das stabile Sehvermögen, verur- sacht während des Tragens der Linse unangenehme Empfindungen des Patienten bzw. Trägers und ruft ferner Beschwerden im Augapfel hervor. Wenn ein Augenlinsenmaterial andererseits als weiche Intraokularlinse verwendet wird, liegt der größte Vorteil der weichen Intraokularlinse darin, dass der Einschnitt des Augapfels äußerst klein sein kann, da die Linse faltbar ist, wenn sie in das Auge eingeführt wird. Wenn ein Augenlinsenmaterial jedoch eine schlechtere Rückverformung zeigt, ist deshalb ein breiter Eiaschnitterforderlich, weil es schwierig ist, das Material zu falten. Wenn die Rückverformung schlechter ist, ist es außerdem schwierig, dass eine Linse nach der Einführung in das Auge ihre ursprüngliche Gestalt zurückgewinnt, und wird die Funktion als Linse nicht erzielt, was zu einer Verschlechterung des Sehvermögens führt. Das Augenlinsenmaterial I der vorliegenden Erfindung ist infolgedessen aus dem Grund, dass es zusätzlich zu hoher Sauerstoffdurchlässigkeit, hervorragender Lipidfleckenbeständigkeit und ausgezeichneter Benetzbarkeit ausgezeichnete Flexibilität und vor allem ausgezeichnete Rückverformung zeigt, sehr gut als Augenlinsenmaterial geeignet.

[0084] Des weiteren ist bei der neueren, zunehmenden Entwicklung von weichen Augenlinsenmaterialien mit hoher Sauerstoffdurchlässigkeit die Verwendung eines siliciumhaltigen Bestandteils für eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit ganz besonders wichtig geworden. Obwohl dem Material eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit erteilt wird, wird das Material jedoch wegen der hohen Affinität des siliciumhaltigen Bestandteils zu einer Lipidkomponente stark für eine Beschmutzung durch Lipid anfällig und wird sein hydroph les Verhalten schlechter, wenn es als Augenlinse verwendet wird. Auch solche Eigenschaften sind für ein Augenlinsenmaterial ungeeignet., Im Gegensatz dazu zeigt das Augenl nsenmaterial II der vorliegenden Erfindung wegen der Verseifung nicht nur eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit und eine ausgezeichnete Flexibilität wie z. B. eine ausgezeichnete Rückverformung, sondern gleichzeitig auch susgezeichnetes hydrophiles Verhalten, mit anderen Worten, Benetzbarkeit der Oberfläche, und Lipidfleckenbeständigkeit, so dass es zusammen Eigenschaften zeigt, die für ein Augenlinsenmaterial am besten geeignet sind.

[0085] Das Augenlinsenmaterial und das Verfahren zur Herstellung desselben der vorliegenden Erfindung werden nachstehend ausführlich erläutert, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt.

BEISPIELE 1 bis 11 und VERGLEICHSBEISPIELE 1 bis 6

[0086] Jede der in Tabellen 1 und 2 gezeigten Monomermischungen wurde mit 2-Hydroxy-2-methyl-l-phenylpropan-l-on als Polymerisationsinitiator in einer Menge von 0,2 Teilen, auf die Monomermischung bezogen, vermischt. Dann wurde die erhaltene Mischung in eine Form eingespritzt, die die Gestalt einer Kontaktlinse hatte (wobei die Form aus Polypropylen hergestellt war und einer Kontaktlinse mit einem Durchmesser von 13,8 mm und einer Dicke von 0,2 mm entsprach).

[0087] Dann wurde die Form in einen Zustand konstanter Temperatur gebracht, und eine Photopolymerisation wurde durchgeführt, indem der Forminhalt unter Anwendung einer Quecksilberlampe eine Stunde lang mit Ultraviolettstrahlen (etwa 1 mW/cm^2), die eine Wellenlänge von 360 nm hatten, belichtet wurde, wobei ein siloxanhaltiges Polymer mit der Gestalt einer Kontaktlinse erhalten wurde.

[0088] Die Verseifung der in Tabellen 1 und 2 gezeigten siloxanhaltigen Polymere wurde durchgeführt, indem das Polymer sechs Stunden lang in eine 60%ige wässrige Methanollösung, die 0,25 mol/L Natriumhydroxid enthielt und deren Temperatur 25°C betrug, eingetaucht wurde.

[0089] In den Beispielen 6 und 10 wurde ein Polymer mit der Gestalt einer Kontaktlinse durch direkte Verseifung des erhaltenen siloxanhaltigen Polymers erhalten und wurde ein Polymer mit der Gestalt einer Kontaktlinse erhalten, indem 10 Minuten lang eine Belichtung mit Ultraviolettstrahlen, die eine Wellenlänge von 185 nm hatten, und mit Ultraviolettstrahlen, die eine Wellenlänge von 254 nm hatten, durchgeführt wurde und das erhaltene siloxanhaltige Polymer dann verseift wurde. Diese Polymere, die mit Ultraviolettstrahlen belichtet worden waren, wurden nur zur Messung des nachstehend erwähnten dynamischen Kontaktwinkels angewendet.

[0090] Sauerstoffdurchlässigkeit, Rückverformung, mit anderen Worten Flexibilität, Benetzbarkeit der Oberfläche und Lipidfleckenbeständigkeit von Polymeren mit der Gestalt einer Kontaktlinse in den Beispielen 1 bis 11 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 wurden gemäß den folgenden Verfahren geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabellen 3 bis 5 gezeigt.

(a) Sauerstoffdurchlässigkeit

[0091] Dk-Werte, die durch ISO, das für "International Organization for Standardization" steht, definiert sind, wurden nach dem Fatt-Verfahren gemessen.

(b) Rückverformung (Flexibilität)

[0092] Der Umfang eines Polymers wurde eingespannt, während seine Mitte an einem Gerät angebracht wurde; das zur Belastung unter Anwendung eines sphärischen Werkzeugs, dessen Spitze einen Durchmesser von etwa 3 mm hatte, diente.
[0093] Das eingespannte Polymer wurde bis zu etwa 20 g belastet. Diese Belastung wurde entfernt, und der Verlust an Rückstoßkraft von dem Polymer wurde gemessen. Es wurden der Wert T_1, die maximale Belastung, die auf das Polymer ausgeübt wurde, und dann der Wert T_2, die Rückstoßkraft von dem Polymer nach 30 Sekunden, gemessen.
[0094] Unter Anwendung der Messwerte T_1 und T_2 wurde der Rückverformungskoeffizient (%) auf Basis der folgenden Gleichung berechnet:
Rückverformungskoeffizient (%) = $\{(T_1 - T_2)/T_1\} \times 100$
[0095] Die Rückverformung ist um so schlechter, je größer der Rückverformungskoeffizient ist. So ein Material ist vor allem in dem Fall, dass der Rückverformungskoeffizient mindestens 18% beträgt, für eine Augenlinse und insbesondere für eine weiche Kontaktlinse oder eine weiche Intraokularlinse ungeeignet. Im Fall der weichen Kontaktlinse ist so ein Material nicht geeignet, weil die Empfin- dung beim Tragen schlecht wird und beim Tragen der Linse unmittelbar nach der Handhabung der Linse mit den Fingern ein instabiles Sehvermögen verursacht werden kann. Im Fall der weichen Intraokularlinse ist so ein Material nicht geeignet, weil es bei der Operation eine Störung beim Falten verursacht und auf der Linse nach ihrer Einführung eine Kerbe bzw. Spur zurückbleibt.

(c) Benetzbarkeit der Oberfläche

[0096] Nach etwa 16-stündigem Eintauchen des erhaltenen Polymers in physiologische Kochsalzlösung wurde das Polymer entnommen, und seine Oberfläche wurde mit bloßem Auge betrachtet. Die Bewertung erfolgte gemäß den folgenden Kriterien.

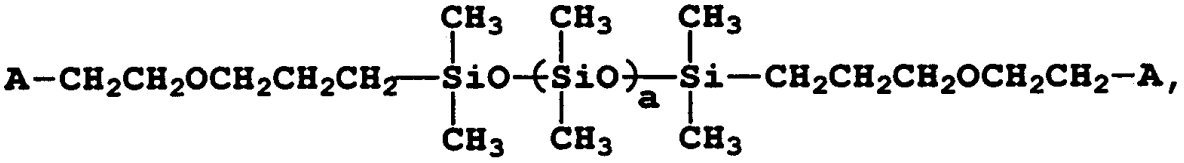
(Bewertungskriterien)

O: Die Benetzbarkeit mit Wasser ist insgesamt ausgezeichnet. Es gibt weder Abstoßung noch Trübung.
Δ: Abstoßung wird teilweise beobachtet, während es keine Trübung gibt und die Benetzbarkeit gut ist.
x: Die Benetzbarkeit mit Wasser ist nicht gut. Abstoßung und Trübung werden teilweise beobachtet, oder das Material ist insgesamt getrübt.
⊙: Die Benetzbarkeit mit Wasser ist schlecht. Es werden Abstoßung und Trübung beobachtet.

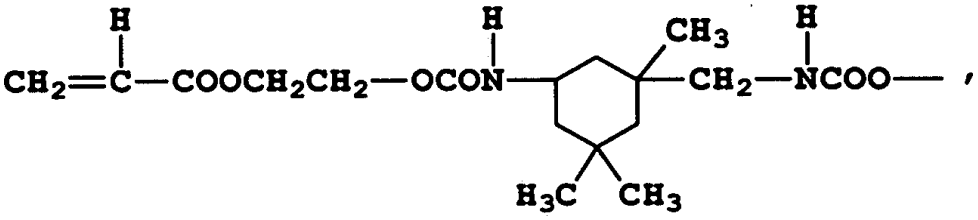
[0097] In den Beispielen 6 und 10 sowie in den Vergleichsbeispielen 1 und 4 wurde das erhaltene Polymer zu Probestreifen zerschnitten, die 5 mm breit, etwa 12 mm lang und etwa 0,6 mm dick waren (wobei die Probestreifen unter Anwendung eines Stanzmessers hergestellt wurden, damit sie dieselbe Breite hatten, das Polymer erhalten wurde, indem als Eintauchlösung anstelle der physiologischen Kochsalzlösung destilliertes Wasser verwendet wurde, und die Dicke jedes Probestreifens gemessen wurde). Der dynamische Rontaktwinkel wurde unter Anwendung eines Geräts zur Messung des dynamischen Kontaktwinkels (DCA-322, hergestellt durch CAHN Co., Ltd.), das mit einem Deckglas ausgestattet war, gemessen, wobei als Probelösung destilliertes Wasser für Injektionszwecke verwundet wurde. Der Messvorgang ist wie folgt.
[0098] Zuerst wurde das Deckglas als Probekörper angewendet, um die Oberflächenspannung T der Probelösung zu messen. Zweitens wurde der dynamische Kontaktwinkel jedes Probestreifens nach dem Messprinzip des Wilhelmy-Verfahrens unter den folgenden Bedingungen gemessen.
Eintauchgeschwindiqkeit: 90 μm/s
Eintauchtiefe: 10 mm
Probemasse: 500,0 mg
Probelösung: destilliertes Wasser für Injektionszwecke
Oberflächenspannung der Probelösung: vorerwähnter Messwert T
Zahl der Zyklen: 3 Zyklen
[0099] Als Ergebnis der vorstehend erwähnten Messung wurde der Wert beim zweiten Zyklus als dynamischer Kontaktwinkel (°) angewendet.
[0100] Der dynamische Kontaktwinkel ist ein Kennmerkmal für die Benetzbarkeit eines Polymers. Ein Polymer, dessen dynamischer Kontaktwinkel mindestens 120° beträgt, hat eine schlechte Benetzbarkeit und ist als Augenlinsenmaterial ungeeignet.

(d) Lipidfleckenbeständigkeit:

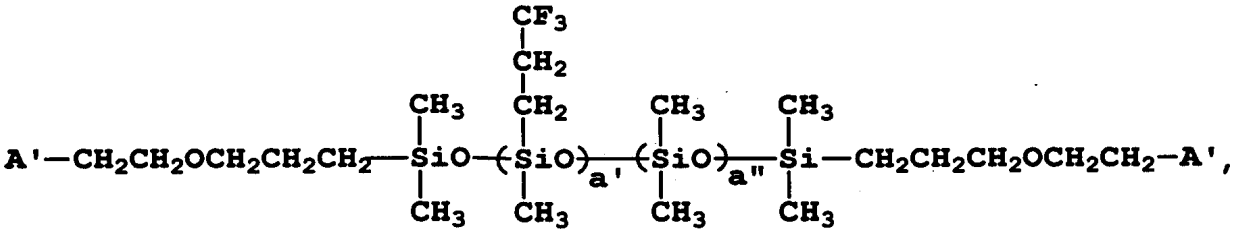
[0101] Das erhaltene Polymer wurde in eine Glasflasche eingebracht, in der von einer künstlichen Tränenlipidlösung, einer Pufferlösung mit einem pH-Wert von 7, die 0,3 g Oleinsäure, 0,3 g Linolsäure, 4,0 g Tripalmitin, 1,0 g Cetylalkohol, 0,3 g Palmitinsäure, 4,0 g Walrat, 0,4 g Cholesterin, 0,4 g Cholesterylpalmitat und 14,0 g Dotterlecithin enthielt, 2 ml enthalten waren. Die Glasflasche wurde 5 Stunden lang bei 37°C geschüttelt.
[0102] Nach fünf Stunden wurde das Polymer aus der künstlichen Tränenlipidlösung entnommen, und dann wurden Lipidkomponenten, die an dem Polymer anhafteten, extrahiert, indem das Polymer in 1 ml einer gemischten Lösung von Ethanol und Ether [Ethanol:Ether = 3:1 (Volumenverhältnis)] eingetaucht wurde.
[0103] 500 µl der erhaltenen Lipidextraktlösung wurde 1 ml konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, und dann wurden 3 mg Vanillin und 2 ml Phosphorsäure dazugegeben. Die an dem Polymer anhaftende Lipidmenge (mg/cm^2) wurde quantitativ bestimmt.
[0104] Wenn die anhaftende Lipidmenge mehr als 0,3 mg/cm^2 beträgt, haftet Lipid leicht an dem Polymer an. Das Polymer zeigt somit eine schlechte Lipidfleckenbeständigkeit und ist für eine Augenlinse wie z. B. eine Kontaktlinse oder eine Intraokularlinse nicht geeignet.
[0105] Die Abkürzungen in den Tabellen 1 und 2 bezeichnen die folgenden Verbindungen.
[0106] SiMal ist ein Makromonomer, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



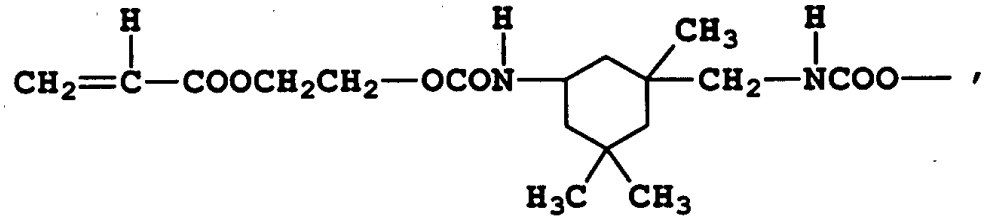
worin A eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



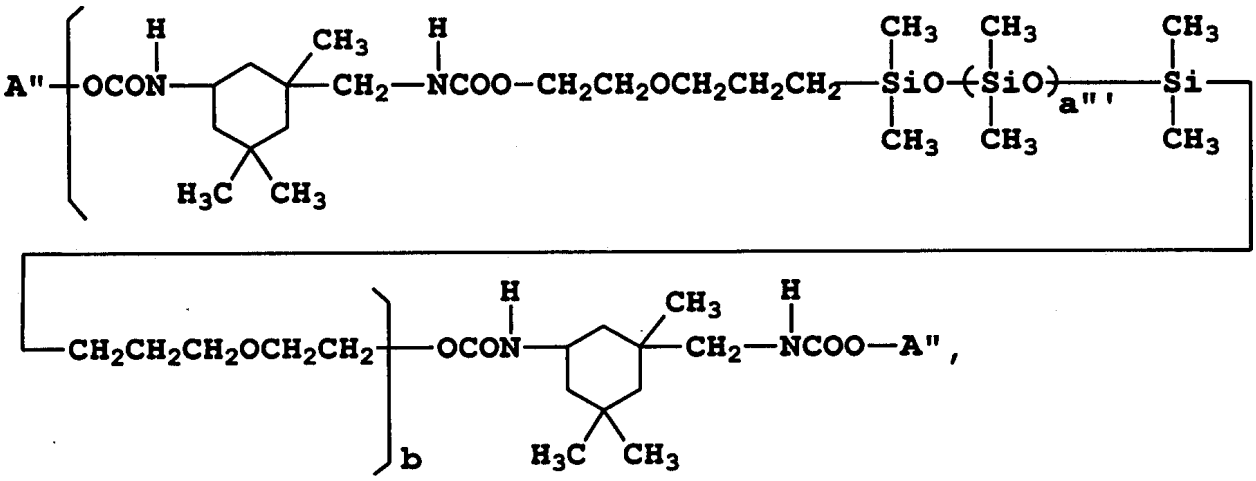
und a eine ganze Zahl von 20 bis 50 bezeichnet; dessen anzahlgemittelte Molmasse 6000 beträgt und das durchschnittlich vier Urethangruppen hat.
[0107] SiMa2 ist ein Makromonomer, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



worin A' eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



a' eine ganze Zahl von 10 bis 20 bezeichnet und a" eine ganze Zahl von 20 bis 40 bezeichnete dessen anzahlgemittelte Molmasse 7500 beträgt und das durchschnittlich vier Urethangruppen hat.
[0108] SiMa3 ist ein Makromonomer, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



worin A" eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel



a''' eine ganze Zahl von 5 bis 25 bezeichnet und b eine ganze Zahl von 1 bis 5 bezeichnet; dessen anzahlgemittelte Molmasse 9000 beträgt und das durchschnittlich acht Urethangruppen hat.

V1: Vinylacetat
V2: Vinylpropionat
V3: Vinylpivalat
SiMo1: Tris(trimethylsiloxy)silylpropylacrylat
SiMo2: Tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat
F1: 2-Hydroxy-3-perfluorhexylpropylacrylat
F2: 2-Hydroxy-3-perfluoroctylpropylacrylat
C1: Ethylenglykoldimethacrylat
C2: Diethylenglykoldiallylether
2HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat
2HEA: 2-Hydroxyethylacrylat
DMAA: N,N-Dimethylacrylamid
NVP: N-Vinylpyrrolidon

[0109] Die anzahlgemittelten Molmassen der vorstehend erwähnten Makromonomere SiMal, SiMa2 und SiMa3 wurden gemäß der Größenausschluss-Chromatographie auf Polystyrolbasis umgerechnet.

TABELLE 1

Beisp. Nr.	Monomermischung (Teile)											Verseifung
	(A)			(B)			(C)		(D)		(E)	
	SiMa1	SiMa2	SiMa3	V1	V2	V3	SiMo1	SiMo2	F1	F2	C1/C2 = 1/2 (Masseverhältnis)	
1	40	-	-	30	-	-	30	-	-	-	1	nicht verseift
2	40	-	-	30	-	-	30	-	-	-	1	verseift
3	20	-	-	40	-	-	40	-	-	-	1	nicht verseift
4	50	-	-	35	-	-	15	-	-	-	1	verseift
5	-	50	-	35	-	-	15	-	-	-	1	verseift
6	-	-	40	30	-	-	30	-	-	-	1	verseift
7	50	-	-	35	-	-	-	15	-	-	1	verseift
8	50	-	-	-	35	-	15	-	-	-	1	verseift
9	50	-	-	-	-	35	15	-	-	-	1	verseift
10	40	-	-	28	-	-	12	-	20	-	1	verseift
11	40	-	-	28	-	-	12	-	-	20	1	verseift

TABELLE 2

Vgl.beisp. Nr.	Monomermischung (Teile)								Verseifung
	(A)		(C)	(E)	Andere				
	SiMa1	SiMa3	SiMo1	C1/C2 = 1/2 (Masseverhältnis)	2HEMA	2HEA	DMAA	NVP	
1	40	-	30	1	30	-	-	-	nicht verseift
2	40	-	30	1	30	-	-	-	verseift
3	-	40	30	1	30	-	-	-	nicht verseift
4	40	-	30	1	-	30	-	-	nicht verseift
5	40	-	30	1	-	-	30	-	nicht verseift
6	40	-	30	1	-	-	-	30	nicht verseift

TABELLE 3

Beispiel Nr.	Eigenschaften des Polymers (Augenlinsenmaterials)			
	Sauerstoff-durchlässigkeit (DK-Wert)	Rückverformung [Rückverformungs-koeffizient(%)]	Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser	Lipidflecken-beständigkeit [Anhaftende Lipidmenge (mg/cm^2)]
1	115	5	○	0,2 ≥
2	110	5	⊙	0,2 ≥
3	105	11	○	0,2 ≥
4	130	9	⊙	0,2 ≥
5	130	11	⊙	0,2 ≥
6	110	10	⊙	0,2 ≥
7	130	11	⊙	0,2 ≥
8	130	10	⊙	0,2 ≥
9	130	10	⊙	0,2 ≥
10	130	10	⊙	0,1 ≥
11	130	10	⊙	0,1 ≥

DE 600 04 200 T2 2004.02.26

TABELLE 4

	Benetzbarkeit der Oberfläche des Polymers (Augenlinsenmaterials) mit Wasser [dynamischer Kontaktwinkel (°)]	Belichtung mit Ultraviolett-strahlen
Beispiel Nr.		
6	98	nicht belichtet
	60	belichtet
10	95	nicht belichtet
	60	belichtet
Vergleichs-beispiel Nr.		
1	130	nicht belichtet
4	140	nicht belichtet

TABELLE 5

	Eigenschaften des Polymers (Augenlinsenmaterials)			
Vergleichs-beispiel Nr.	Sauerstoff-durchlässigkeit (DK-Wert)	Rückverformung [Rückverformungs-koeffizient(%)]	Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser	Lipidflecken-beständigkeit [Anhaftende Lipidmenge (mg/cm^2)]
1	110	25	Δ	0,5
2	80	25	○	0,5
3	110	25	Δ	0,5
4	110	9	Δ	0,6
5	110	9	Δ	0,6
6	110	6	Δ	0,5

[0110] Die Ergebnisse in Tabelle 3 bestätigen, dass ein Polymer, das, gleichzeitig hohe Sauerstoffdurchlässigkeit, hervorragende Lipidfleckenbeständigkeit, ausgezeichnete Benetzbarkeit der Oberfläche und ausgezeichnete Rückverformung zeigt, erhalten werden kann, wenn ein Siloxan-Makromonomer (A) und ein Vinylester einer niederen Fettsäure (B) zusammen verwendet werden wie in den Beispielen 1 bis 11. Die Ergebnisse zeigen auch, dass ein Polymer, das eine weiter verbesserte Benetzbarkeit der Oberfläche zeigt, erhalten werden kann, wenn eine Verseifung durchgeführt wird wie in den Beispielen 2 und 4 bis 11. Es wird auch bestätigt, dass ein Polymer, das zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Vorteilen eine besonders ausgezeichnete Lipidfleckenbeständigkeit zeigt, erhalten werden kann, wenn ein fluorhaltiges Monomer (D) verwendet wird wie in den Beispielen 10 und 11. Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass ein Polymer im Fall der Belichtung mit kurzwelligen Ultraviolettstrahlen vor der Verseifung wie in den Beispielen 6 und 10 einen kleineren

dynamischen Kontaktwinkel und eine noch bessere Benetzbarkeit der Oberfläche zeigt als die Polymere in den Vergleichsbeispielen 1 und 4 und in den Fällen der Beispiele 6 und 10, wo keine Belichtung mit Ultraviolettstrahlen erfolgte.

[0111] Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse in Tabelle 5, dass im Fall der Verwendung eines hydrophilen Monomers wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylacrylamid oder N-Vinylpyrrolidon anstelle des Vinylesters einer niederen Fettsäure (B) wie in den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 die Benetzbarkeit der Oberfläche schlechter ist wie in den Vergleichsbeispielen 1 und 3 bis 6, die Rückverformung schlecht ist wie in den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 und die Lipidfleckenbeständigkeit besonders niedrig ist.

BEISPIELE 12 und 13

[0112] C. I. Reactive Blue 4 (erhältlich von Mitsui BASF Dye Co., Ltd.) wurde in einer Menge von 0,0511 g in 20 ml destilliertem Wasser gelöst, wobei eine Lösung erhalten wurde. Zu 20 ml 2-Propanol wurde 1 ml der vorstehend erwähnten Lösung bei 25°C hinzugegeben. Ein siloxanhaltiges Polymer, das in derselben Weise wie in Beispiel 2 erhalten worden war, (Beispiel 12) und ein siloxanhaltiges Polymer, das in derselben Weise wie in Beispiel 10 ohne Belichtung mit Ultraviolettstrahlen vor der Verseifung erhalten worden war, (Beispiel 13) wurden jeweils 16 Stunden lang in die Mischung eingetaucht. Als Nächstes wurden diese Polymere 6 Stunden lang bei 25°C in dieselbe natriumhydroxidhaltige wässrige Methanollösung, wie sie in Beispiel 2 verwendet wurde, eingetaucht, und dann wurde jedes Polymer daraus entnommen, in destilliertes Wasser überführt und nach 120 Minuten daraus entnommen.

[0113] Alle Polymere nahmen eine gleichmäßige und durchsichtige blaue Farbe an und waren in Bezug auf hohe Sauerstoffdurchlässigkeit und ausgezeichnete Lipidfleckenbeständigkeit, Benetzbarkeit dar Oberfläche und Rückverformung den in Beispiel 2 oder 10 erhaltenen Polymeren gleichwertig.

TECHNISCHE VERWENDUNGSMÖGLICHKEIT

[0114] Das Augenlinsenmaterial der vorliegenden Erfindung ist nicht nur in Bezug auf Lipidfleckenbeständigkeit, Benetzbarkeit und Sauersatoffdurchlässigkeit, sondern gleichzeitig auch in Bezug auf Flexibilität und vor allem Rückverformung ausgezeichnet und kann zwechäßig für Augenliasen wie z. B. weiche Kontaktlinsen und weiche Intraokularlinsen verwendet werden. Das vorstehend erwähnte Augenlinsenmaterial ist gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung leicht herstellbar.

Patentansprüche

1. Augenlinsenmaterial, das ein siloxanhaltiges Polymer umfasst, das durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile
(A) ein Siloxan-Makromonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und
(B) einen Vinylester einer niederen Fettsäure
enthält, erhalten wird.

2. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 1, bei dem die erwähnte Monomermischung ferner (C) ein siliciumhaltiges Monomer enthält.

3. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 1, bei dem die erwähnte Monomermischung ferner (D) ein fluorhaltiges Monomer enthält.

4. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 2, bei dem das Masseverhältnis der Gesamtmenge des erwähnten Siloxan-Makromonomers (A) und des erwähnten siliciumhaltigen Monomers (C) zu dem erwähnten Vinylester einer niederen Fettsäure (B), Gesamtmasse von (A) und (C)/Masse von (B), 30/70 bis 90/10 beträgt.

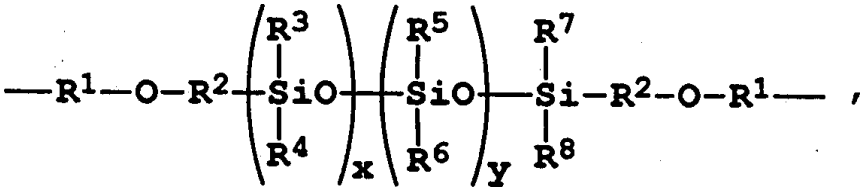
5. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 3, bei dem das Masseverhältnis der Gesamtmenge des erwähnten Siloxan-Makromonomers (A), des erwähnten Vinylesters einer niederen Fettsäure (B) und des erwähnten siliciumhaltigen Monomers (C) zu dem erwähnten fluorhaltigen Monomer (D), Gesamtmasse von (A), (B) und (C)/Masse von (D), mindestens 20/80 beträgt.

6. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 2, bei dem das Masseverhältnis des erwähnten Siloxan-Makromonomers (A) zu dem erwähnten silic umhaltigen Monomer (C), Masse von (A)/Masse von (C), mindestens 20/80 beträgt.

7. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 1, bei dem das erwähnte Siloxan-Makromonomer (A) ein Makromonomer ist, das durch die Formel (I-1) wiedergegeben wird:

A^1-{U^l-S^1-)$_n$-U^2-S^2-U^3-A^2 (I-1)

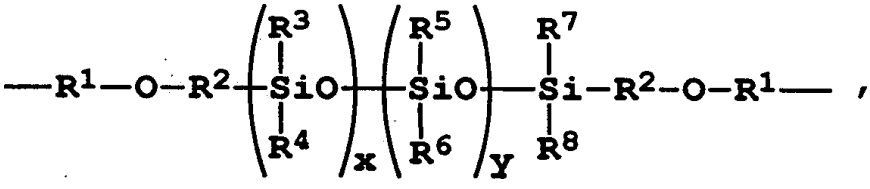
worin jedes von A^1 und A^2 unabhängig eine aktive ungesättigte Gruppe, eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, oder eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylenglykolgruppe mit 1 bis 20 Rohlenstoffatomen hat, bezeichnet;
U^1 eine Gruppe vom Diurethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^1 und benachbartem S^1 gebildet sind, oder die an beiden Seiten Urethanbindungen mit zwei benachbarten S^1 enthält;
U^2 eine Gruppe vom Diurethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^1 und benachbartem S^2 gebildet sind, oder die an beiden Seiten Urethanbindungen mit benachbartem S^1 und benachbartem S^2 enthält;
U^3 eine Gruppe vom Diurethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem S^2 und benachbartem A^2 gebildet sind;
jedes von S^1 und S^2 unabhängig eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



worin jedes von R^1 und R^2 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bezeichnet, jedes von R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Rohlenstoffatomen, die mit einem Fluoratom substituiert sein kann, oder eine Gruppe, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird: A^3-U^4-R^1-O-R^2-; worin A^3 eine aktive ungesättigte Gruppe, eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, oder eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylenglykolgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, bezeichnet, U^4 eine Gruppe vom Urethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^3 und benachbartem R^1 gebildet sind, und jedes von R^1 und R^2 dasselbe wie das vorstehend aagegebene ist, bezeichnet; x eine ganze Zahl von 1 bis 1500 bezeichnet, y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1499 bezeichnet und x + y eine ganze Zahl von 1 bis 1500 beträgt; und
n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 bezeichnet; oder
ein Makromononer ist, das durch die Formel (I-2) wiedergegeben wird:

B^1-S^3-B^1 (I-2)

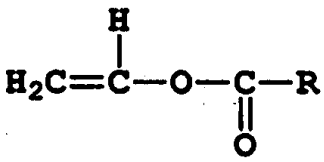
, worin B^1 eine aktive ungesättigte Gruppe mit Urethanbindung bezeichnet und S^3 eine Gruppe bezeichnet, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



worin jedes von R^1 und R^2 unabhängig eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatamen bezeichnet, jedes von R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Rohlenstoffatomen, die mit einem Fluoratom substituiert sein kann, oder eine Gruppe, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird: A^3-U^4-R^1-O-R^2-, worin A^3 eine aktive ungesättigte Gruppe, eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, oder eine aktive ungesättigte Gruppe, die eine Alkylenglykolgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hat, bezeichnet, U^4 eine Gruppe vom Urethantyp bezeichnet, die an beiden Seiten Urethanbindungen enthält, die mit benachbartem A^3 und benachbartem R^1 gebildet sind, und jedes von R^1 und R^2 dasselbe wie das vorstehend angeqebene ist, bezeichnet; x eine ganze Zahl von 1 bis 1500 bezeichnet, y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1499 bezeichnet und x + y eine ganze Zahl von 1 bis 1500 beträgt.

8. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 1, bei dem der erwähnte Viaylester einer niederen Fettsäure (B)

eine Verbindung ist, die durch die Formel (II) wiedergegeben wird:



(II),

worin R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylqruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, die mit einem Halogenatom substituiert sein kann, bezeichnet.

9. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 1, bei dem der erwähnte Vi– nylester einer niederen Fettsäure (B) Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylpivalat ist.

10. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 2, bei dem das erwähnte siliciumhaltige Monomer (C) ein siliciumhaltiges (Meth)acrylat ist.

11. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 2, bei dem das erwähnte siliciumhaltige Monomer (C) Tris(trimethylsiloxy)silylpropylacrylat ist.

12. Augenlinsenmaterial nach Anspruch 3, bei dem das erwähnte fluorhaltige Monomer (D) ein Fluoralkyl(meth)acrylat ist.

13. Augenlinsenmaterial, das ein Polymer umfasst, das hergestellt wird, indem ein siloxanhaltiges Polymer, das durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile
(A) ein Siloxan-Makromonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und
(B) einen Viaylester einer niederen Fettsäure
enthält, erhalten worden ist, verseift wird.

14. Verfahren zur Herstellung eines Augenlinsenmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass durch Polymerisation einer Monomermischung, die als wesentliche Bestandteile
(A) ein Siloxan-Makramonomer, das mindestens zwei aktive ungesättigte Gruppen und eine anzahlgemittelte Molmasse von 2000 bis 100.000 hat; und
(B) einen Vinylester einer niederen Fettsäure
enthält, ein siloxanhaltiges Polymer hergestellt wird und das erwähnte siloxanhaltige Polymer dann verseift wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die erwähnte Verseifung durch Alkalibehandlung durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem eine wässrige Methanollösung, die Natriumhydroxid in einer Konzentration von 0,01 bis 1 mol/L enthält, als Behandlungslösung für die erwähnte Alkalibehandlung verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Volumenverhältnis von Methanol zu Wasser in der erwähnten wässrigen Methaaollösung, Methanol/Wasser, 30/70 bis 90/10 beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem nach der Herstellung des erwähnten siloxanhaltigen Polymers in dem siloxanhaltigen Polymer ein Farbstoff dispergiert wird und der erwähnte Farbstoff dann während der erwähnten Verseifung durch die erwähnte Alkalibehandlung an dem siloxanhaltigen Polymer fixiert wird.

19. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem nach der Herstellung des erwähnten siloxanhaltigen Polymers eine Belichtung durchgeführt wird und anschließend eine Verseifung durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die erwähnte Belichtung unter Anwendung von Ultraviolettstrahlen, deren Wellenlänge bei höchstens 380 nm liegt, durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem den die erwähnte Belichtung unter Anwendung von Ultraviolettstrahlen, deren Wellenlänge bei höchstens 300 nm liegt, durchgeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die erwähnte Belichtung 0,1 bis 600 Miauten lang durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen