(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3785599号
(P3785599)
(45)発行日　平成18年6月14日(2006.6.14)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.		F I	
B29D 11/00	(2006.01)	B29D	11/00
C08F 8/00	(2006.01)	C08F	8/00
C08F 18/04	(2006.01)	C08F	18/04
C08F 26/02	(2006.01)	C08F	26/02
C08F 299/00	(2006.01)	C08F	299/00

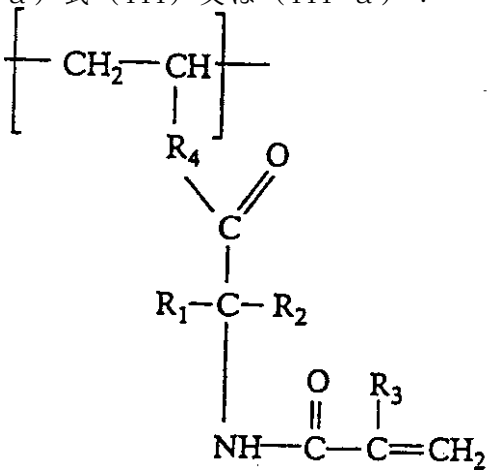
請求項の数 14　(全 21 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-523212
(86)(22)出願日　平成8年1月22日(1996.1.22)
(65)公表番号　特表平10-513126
(43)公表日　平成10年12月15日(1998.12.15)
(86)国際出願番号　PCT/EP1996/000246
(87)国際公開番号　WO1996/024075
(87)国際公開日　平成8年8月8日(1996.8.8)
審査請求日　平成15年1月22日(2003.1.22)
(31)優先権主張番号　311/95
(32)優先日　平成7年2月3日(1995.2.3)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

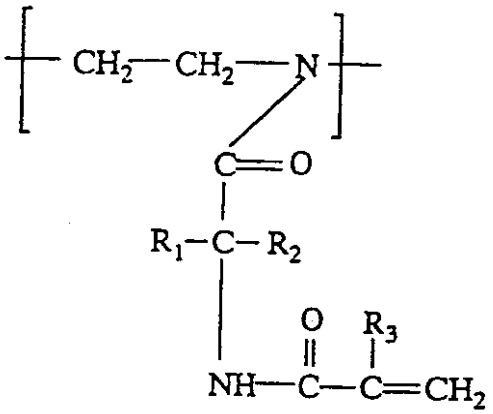
(73)特許権者
ノバルティス　アクチエンゲゼルシャフト
スイス国、４０５６　バーゼル、リヒトシュトラーセ　３５
(74)代理人
弁理士　津国　肇
(74)代理人
弁理士　渡辺　睦雄
(74)代理人
弁理士　篠田　文雄
(74)代理人
弁理士　佐伯　とも子
(72)発明者　ミューレバッハ，アンドレアス
スイス国　ツェーハー－１７８２　ベルフォー　レ　グラン　ゼセール　７
最終頁に続く

(54)【発明の名称】エステル又はアミド基を含む架橋ポリマー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
成形品を製造するための方法であって、
ａ）式（III）又は（III ａ）：



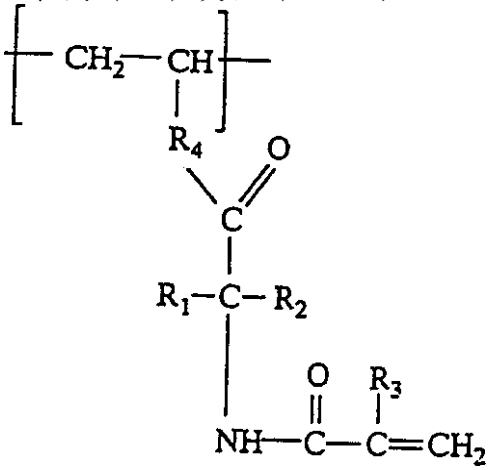
(III)



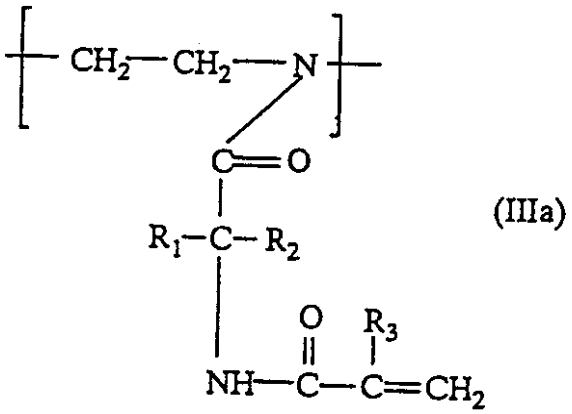
(IIIa)

（式中、
R_1及びR_2は、アミノ酸基の一部を構成するものであり、互いに独立して、水素、C_1－C_8アルキル基、アリール基、又はシクロヘキシル基（ここで、これらの基は、非置換、モノ置換又はポリ置換されている）であり；

R_3は、水素又はC_1－C_4アルキル基であり、そして
R_4は、－Ｏ－又は－ＮＨ－架橋基である）で示される架橋しうる単位を含む、水溶性の架橋しうるポリマーの好適には実質的な水性溶液を調製する工程、
ｂ）得られた溶液を成形用の型に導入する工程、
ｃ）水溶性の架橋しうるポリマーが溶解している水又は有機溶媒中で、架橋を開始させる工程、及び
ｄ）成形品を取り出すことができるように、成形用の型を開く工程を含むことを特徴とする方法。
【請求項２】
成形品が、コンタクトレンズである、請求項１記載の方法。
【請求項３】
式（III）又は（III ａ）の水溶性の架橋しうるポリマーの実質的な水性溶液が、特に、水溶性の架橋しうるポリマーの製造のために用いられる、モノマー性、オリゴマー性又はポリマー性の、原料化合物のような望ましくない構成成分、又は架橋しうるポリマーの製造の間に形成される副生物を含まない、請求項１記載の方法。
【請求項４】
式（III）又は（III ａ）の単位を含む水溶性の架橋しうるポリマーの実質的な水性溶液が、コモノマーを添加せずに用いられる、請求項１記載の方法。
【請求項５】
望ましくない構成成分を取り除くために、架橋に続いて抽出を行わない、請求項１記載の方法。
【請求項６】
実質的な水性溶液が、人工の、緩衝された涙液の溶液である、請求項１記載の方法。
【請求項７】
架橋開始剤が溶液に加えられ、次いで架橋が光架橋により行われる、請求項１記載の方法。
【請求項８】
ポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数、又はイミン若しくはアミン基の数に基づいて、式（III）又は（III ａ）：



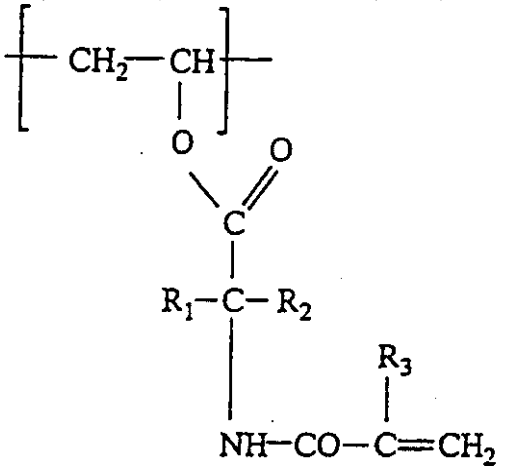
(III)



(IIIa)

（式中、
R_1及びR_2は、アミノ酸基の一部を構成するものであり、互いに独立して、水素、C_1－C_8アルキル基、アリール基、又はシクロヘキシル基（ここで、これらの基は、非置換、モノ置換又はポリ置換されている）であり；
R_3は、水素又はC_1－C_4アルキル基であり、そして
R_4は、－Ｏ－又は－ＮＨ－架橋基である）の単位を、０．５～８０％含む、少なくとも２，０００の平均分子量を有する、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン又はポリビニルアミンの誘導体である、水溶性の架橋しうるポリマー。
【請求項９】

ポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数に基づいて、式（III ｂ）：



(IIIb)

（式中、
記号R_1、R_2及びR_3は、請求項８と同義である）で示される単位を、０．５～８０％含む、少なくとも２，０００の分子量を有する、ポリビニルアルコールの誘導体である、請求項８記載の水溶性の架橋しうるポリマー。

【請求項１０】
R_1及びR_2が、メチルであり、そしてR_3が、水素である、請求項９記載の水溶性の架橋しうるポリマー。

【請求項１１】
別のビニル性コモノマーの存在又は非存在下で、請求項８記載の水溶性の架橋しうるポリマーを光架橋することにより得られる、架橋されたポリマー。

【請求項１２】
式（III）又は（III ａ）の単位当たり、別のビニル性コモノマーの０．５～８０単位の存在下で、請求項８記載の水溶性の架橋しうるポリマーを光架橋することにより得られる、請求項１１記載の架橋されたポリマー。

【請求項１３】
請求項１１記載の架橋されたポリマーを含む成形品。

【請求項１４】
コンタクトレンズである、請求項１３記載の成形品。

【発明の詳細な説明】
本発明は、成形品、特にコンタクトレンズを製造するための新規な方法（特に、エステル－結合又はアミド－結合の架橋しうるアクリラート基を含む水溶性の架橋しうるポリマーが、好適には水性溶液中で架橋されている）、及びこの方法により得られる成形品、特にコンタクトレンズに関する。

本発明は、また、新規な方法に用いることができる新規な水溶性の架橋しうるポリマー、特に、官能基、例えばポリマー鎖上のヒドロキシル基又は官能基、例えばポリマー鎖中のイミノ基、又は架橋基を介してポリマー骨格に結合している官能基（ここで、これらの官能基は、架橋しうる改質基又は他の改質基を含む化合物に共有結合しうる）を含む原料ポリマーに基づくそれらにも関する。これらの原料ポリマーは、特に、ポリビニルアルコールのような１，２－及び／又は１，３－ジオール構造を含むポリヒドロキシ化合物、又は酢酸ビニルの加水分解されたコポリマー、例えば塩化ビニル、Ｎ－ビニルピロリドンなどと酢酸ビニルコポリマーの加水分解されたコポリマーである。更に、本発明は、それらの新規な水溶性の架橋しうるポリマーから製造された、架橋されたポリマー、ホモポリマー又はコポリマー、新規な水溶性の架橋しうるポリマー並びにそれから得られるホモポリマー及びコポリマーの製造方法、該ホモポリマー又はコポリマーから得られる成形品、特にそれらのホモポリマー又はコポリマーから製造されるコンタクトレンズ、並びに該ホモポリマー又はコポリマーを用いるコンタクトレンズの製造のための方法に関する。

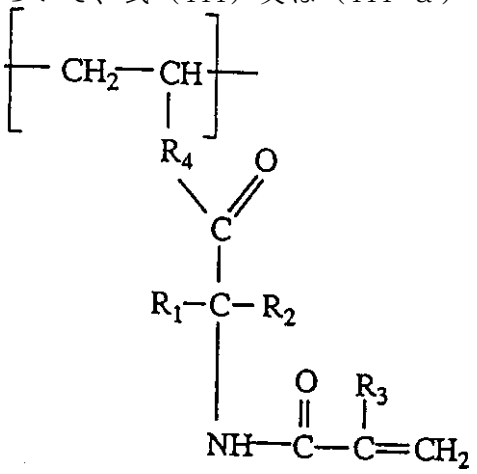
ポリビニルアルコールに基づくコンタクトレンズは、既に開示されている。例えばEP2160

74は、ウレタン結合を介して結合する（メタ）アクリロイル基を含むポリビニルアルコールを含むコンタクトレンズを開示している。EP189375は、ポリエポキシドの手段により架橋されたポリビニルアルコールを含むコンタクトレンズを開示している。

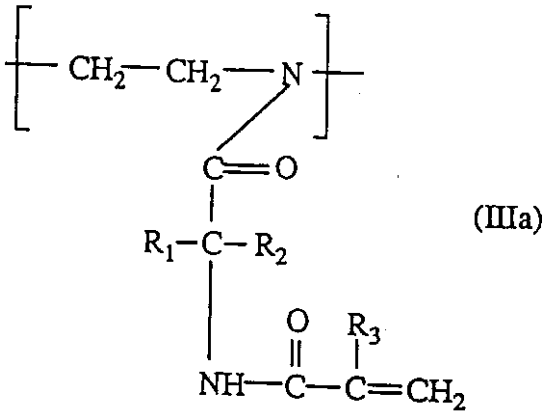
更に、架橋しうる基を含むいくつかの特定のアセタールは、既に開示されている。この関連において、我々は、例えばEP201693、EP215245及びEP211432に言及する。EP201693は、とりわけ、C_3-C_{24}オレフィン性の不飽和有機基により置換されている末端アミノ基を有する、２～１１個の炭素原子を有する非分岐のアルデヒドのアセタールを記載している。この有機基は、窒素原子から電子を吸引する官能基を含み、更にこのオレフィン性の不飽和官能基は、重合しうる。EP201693は、また、上記で特性づけられているアセタールと１，２－ジオール、１，３－ジオール、ポリビニルアルコール又はセルロースとの反応生成物を請求している。しかしながら、そのような生成物は、直接的に記載されていない。

これに対して、本発明は、特にアルコール性ヒドロキシ基又はアミノ基のような、アザラクトンと開環により反応することができる官能基を有する原料ポリマー（ポリマー骨格）、好適には１，３－ジオール、１，３－アミン又は１，３－イミン若しくは１，４－イミン骨格を有し、それらの骨格単位のある割合は、架橋しうる（アルキル）アクリル酸基を含むエステル又はアミドを形成するように改質されている原料ポリマーに基づく、水溶性の架橋しうるポリマーに関する。

新規な水溶性の架橋しうるポリマーは、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数、又はそれぞれポリエチレンイミン又はポリビニルアミンのイミン若しくはアミン基の数に基づいて、式（III）又は（III ａ）：



(III)



(IIIa)

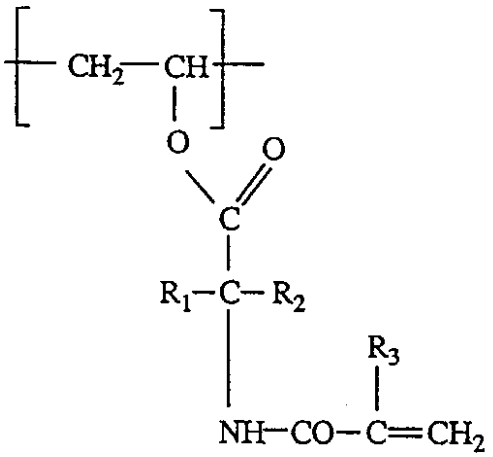
（式中、

R_1及びR_2は、アミノ酸基の一部を構成するものであり、互いに独立して、水素、C_1-C_8アルキル基、アリール基、又はシクロヘキシル基（ここで、これらの基は、非置換、モノ置換又はポリ置換されている）であり；

R_3は、水素又はC_1-C_4アルキル基、特にCH_3基であり、そして

R_4は、－Ｏ－又は－ＮＨ－架橋基である）の単位を、約０．５～約８０％含む、少なくとも２，０００の平均分子量を有する、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン又はポリビニルアミンの誘導体である。

好適な実施態様において、R_4は、－Ｏ－、すなわちエステル結合である。特に好適なものは、式（III ｂ）：



(IIIb)

（式中、
記号R_1、R_2及びR_3は、式（III）と同義である）の基であり、特に好適なものは、式（III ｂ）（ここで、R_1及びR_2は、メチルであり、R_3は水素である）の基に与えられている。
新規な水溶性の架橋しうるポリマーは、したがって、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数に基づいて、式（III ｂ）の単位を、約０．５～約８０％含む、少なくとも２，０００の分子量を有するポリビニルアルコールの誘導体である。
C_1－C_8アルキル基としてのR_1及びR_2は、直鎖又は分岐のC_1－C_8アルキルであり、例えば以下の基：オクチル、ヘキシル、ペンチル、ブチル、プロピル、エチル、メチル、２－プロピル、２－ブチル又は３－ペンチルである。R_1は、好適には水素又はCH_3であり、R_2は、好適にはC_1－C_4アルキル基である。
アリールとしてのR_1及びR_2は、好適にはフェニルである。
すべてのそれらの基は、置換されていることができ、例えば適切な置換基の例は、以下のものである：－ＣＯＯＨ、－ＯＨ、－ＳＨ、C_1－C_4アルコキシ（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ）、－NO_2、－NH_2、－ＮＨ（C_1－C_4アルキル）、－ＮＨ－ＣＯ－NH_2、－Ｎ（C_1－C_4アルキル）$_2$、フェニル（非置換又は例えば－ＯＨ若しくはＣｌ、Ｂｒ若しくは特にＩのようなハロゲンで置換されている）、－Ｓ（C_1－C_4アルキル）、特にインドール若しくはイミダゾールのような５－若しくは６－員複素環、－ＮＨ－Ｃ（ＮＨ）－NH_2、フェノキシフェニル（非置換又は例えば－ＯＨ若しくはＣｌ、Ｂｒ若しくは特にＩのようなハロゲンで置換されている）、ビニルのようなオレフィン性基及びＣＯ－ＮＨ－Ｃ（ＮＨ）－NH_2である。
新規な水溶性の架橋しうるポリマーは、好適には、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数に基づいて、特に式（III）（ここで、R_4は、－Ｏ－架橋基である）の単位を、約１～２５％、好適には１～１２％含む、少なくとも２，０００の分子量を有するポリビニルアルコールの誘導体である。
コンタクトレンズの製造を意図している新規な水溶性の架橋しうるポリマーは、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数に基づいて、式（III）（ここで、R_4は、－Ｏ－架橋基である）の単位を、特に約２～１５％、特別に２～約１２％で含む。
例えば、本発明により誘導体化することができる、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン及びポリビニルアミンは、好適には少なくとも１０，０００の分子量を有する。これらの平均分子量に対する上限は、１，０００，０００である。それらは、好適には３００，０００まで、特に１００，０００まで、非常に特に、５０，０００（数平均値）までの分子量を有する。
本発明の目的に適切なポリビニルアルコールは、通常、例えば主としてポリ（２－ヒドロキシエチレン）構造を有する。しかしながら、それらは、また例えばビニルアセテート－ビニルカーボナートコポリマーのアルカリ加水分解により得ることができるように、１，２－ジヒドロキシエチレンのコポリマー単位のような、１，２－グリコールの形態のヒドロキシル基を含むことができる。

更に、本発明で誘導体化されるポリマー、特にポリビニルアルコールは、エチレン、プロピレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリルアミド、メチルメタクリラート、メチルアクリラート、エチルアクリラート、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルエーテル、ヒドロキシエチルアクリラート、アリルアルコール、マレイン酸無水物、マレイミド、エチレングリコール誘導体、又はアルデヒドポリマー、ＯＨ基を含むポリマー、多糖類、タンパク、無水物ポリマー、エポキシド、水ガラス又はＯＨ－スチレンとのコポリマー単位の６０％までを含むことができる。

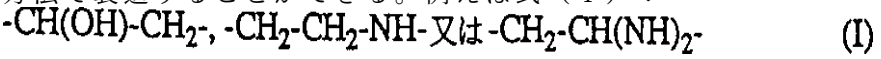
原料として用いることができるポリビニルアルコールは、商業的に入手可能なポリビニルアルコール、例えばAir productからのVinol（商標）107（ＭＷ＝２２，０００～３１，０００、９８～９８．８％加水分解）、Polysciences4397（ＭＷ＝２５，０００、９８．５％加水分解）、Chan ChunからのBF14、Du PontからのElvanol（商標）90-50及びUnitikaからのUF-120である。他の製品は、例えばNippon Gohsei（Gohsenol ：商標）、Monsanto（Gelvatol:商標）、Wacker（Polyviol:商標）又は日本の製造者、Kuraray、Denki及びShin-Etsuである。しかしながら、HoechstからのMowiol（商標）製品、特に3-83、4-88、4-98、6-98、8-88、8-98、10-98、20-98、26-88及び40-88タイプを用いるのが好都合である。

ＰＶＡは、ポリ酢酸ビニルの塩基性又は酸性の、部分又は実質的に完全加水分解により調製される。

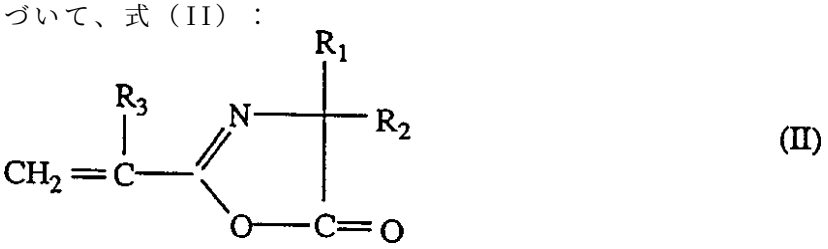
上述したように、例えば加水分解されたエチレン－酢酸ビニル（ＥＶＡ）又は塩化ビニル－酢酸ビニル、Ｎ－ビニルピロリドン－酢酸ビニル又はマレイン酸無水物－酢酸ビニルとして得ることができる加水分解又は部分加水分解された酢酸ビニルのコポリマーを用いることができる。

ポリビニルアルコールは、通常、相当するホモポリマー性ポリ酢酸ビニルの加水分解により調製することができる。好適な実施態様において、本発明により誘導体化されるポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニル単位の５０％より少ないもの、特にポリ酢酸ビニル単位の２０％より少ないものを含む。本発明により誘導体化されたポリビニルアルコールの残存酢酸基の好適な量は、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の全量に基づいて、約２～２０％、好適には約２～１６％、特に２～１２％、特別には０．５～３％である。

式（III）又は（III ａ）の単位を含む水溶性の架橋しうるポリマーは、それ自体既知の方法で製造することができる。例えば式（Ｉ）：



の単位を含む少なくとも２，０００の分子量を有する、ポリビニルアルコール又はポリエチレンイミン若しくはポリビニルアミンを、ヒドロキシル、イミン又はアミン基の数に基づいて、式（II）：



（式中、

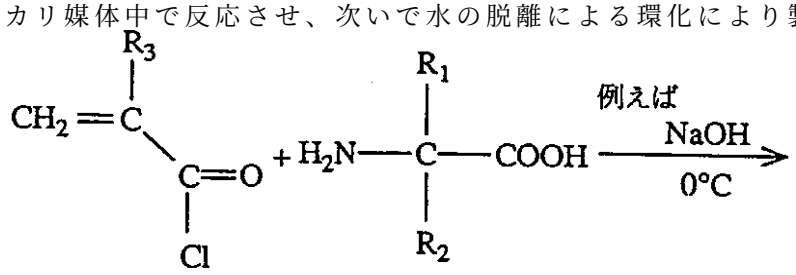
R_1、R_2及びR_3は、式（III）と同義である）のアザラクトンの約０．５～８０％と、適切な有機溶媒、所望ならば触媒の存在下に上昇した温度で、アザラクトン環を開環させて反応させることができる。ここで、上昇した温度の限界は、特に約５５～７５℃の範囲、特に６５℃を意味する。

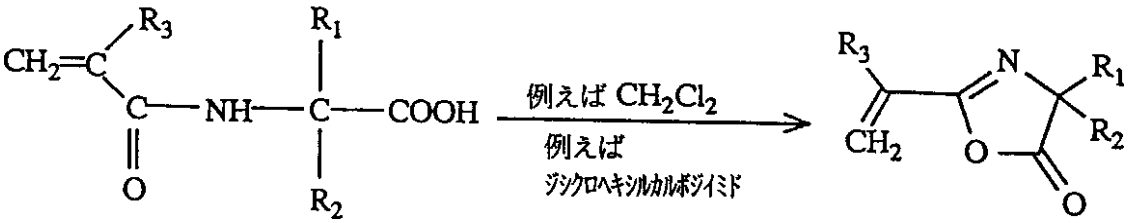
適切な有機溶媒は、ポリマー骨格を溶解するそれらである。ポリビニルアルコール骨格（ホモポリマー又はコポリマー）が、用いられるならば、それらは、特に非プロトン性極性溶媒、例えばホルムアミド、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ヘキサメチレンホスホルトリアミド（ＨＭＰＴ）及び特にジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）；更にピリジン、ニ

トロメタン、アセトニトリル、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロメタン又はジオキサンである。

所望ならば用いることのできる触媒は、例えばトリエチルアミンのような第三アミン及びジブチルスズジラウラートのような有機スズ塩である。好適な触媒は、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン（ＤＢＵ）である。

式（II）の化合物のいくつかは、例えばJ. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 24(1986)と組み合わせてAngew. Makromol. Chemie 11(1990), 109から知られており、下記の一般スキームに従い、既知の方法、アクリロイルクロリド又は（R_3）誘導体を、アミノ酸とアルカリ媒体中で反応させ、次いで水の脱離による環化により製造することができる。





これらの式において、記号R_1、R_2及びR_3は、式（III）と同義である。

適切なアミノ酸は、特に脂肪族アミノ酸及び芳香族アミノ酸である。言及することができる例は、グリシン、アラニン、２－メチルアラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン*、セリン*、スレオニン*、システイン*、メチオニン、トリプトファン*、アスパラギン酸*、グルタミン酸*、アルギニン*、リシン*、ヒスチジン*、α－アミノ酪酸、チロキシン、ジアイオドチロシン、β－チオバリン*、γ－メチレングルタミン酸*、α，γ－ジアミノ酪酸、オルニチン*、ヒドロキシリシン*、シトルリン*及びカナバニン*である。

（＊は、アザラクトンへの転換前に、このアミノ酸の－ＯＨ又は－NH_2末端が、例えば慣用のペプチド化学の保護基を用いて先ず保護されねばならないことを意味する）。

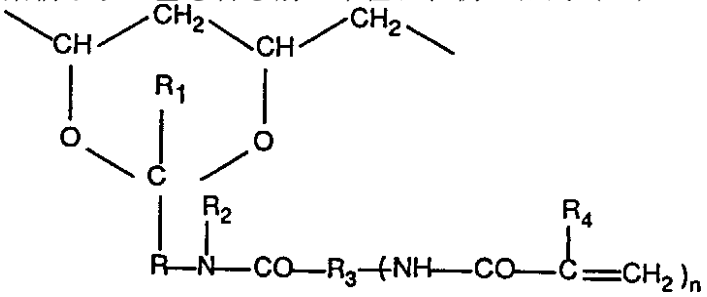
特に好適なアミノ酸は、脂肪族アミノ酸、特にアラニン及び２－メチルアラニンである。

式（III）又は（III ａ）の単位を含む水溶性の架橋しうるポリマーは、次いで固体、例えばアセトン中の沈殿として単離される。

驚くべきことに、式（III）又は（III ａ）の単位を含む水溶性の架橋しうるポリマーは、きわめて安定である。このことは、高い－反応性のアクリラートは、例えば通常安定化を必要とするので、当業者には意外である。そのような化合物が、安定化されない場合、通常急速な重合が起こる。しかしながら、ホモ重合のために自発的架橋は、新規な水溶性の架橋しうるポリマーでは起こらない。これらのポリマーは、更にそれ自体既知の方法、例えば上述したようにアセトンでの沈殿、透析、又は限外濾過により精製することができ、特に好ましいのは限外濾過である。この精製操作は、式（III）又は（III ａ）の単位を含む水溶性の架橋しうるポリマーを、非常に純粋な形態、例えば濃縮水性溶液で得られるようにし、それは、塩のような反応生成物、及び原料又は他の非－ポリマー成分を含まないか、又は実質的に含まないようにさせる。

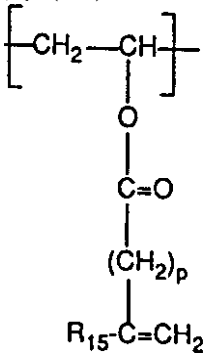
式（III）又は（III ａ）の単位を含む新規な水溶性の架橋しうるポリマーの精製のための好適な方法、すなわち限外濾過は、それ自体既知の方法で行うことができる。繰り返し濾過を、例えば２～１０回行うことができる。別の方法として、限外濾過は、所望の精製の程度が達成されるまで、連続的に行うこともできる。精製の所望の程度は、原理的に所

望のように高くすることができる。精製の程度の適切な測定は、例えばＤＭＳＯ中でのＮＭＲ溶液スペクトル又は元素分析（N_2－含量）である。
式（III）又は（III ａ）の単位に加えて、新規な水溶性の架橋しうるポリマーは、別の改質単位を含むこともできる。そのような改質の多くの可能性について、以下に例示により述べられている。
架橋しうる基を含む別の単位は、例えば式（Ａ）：



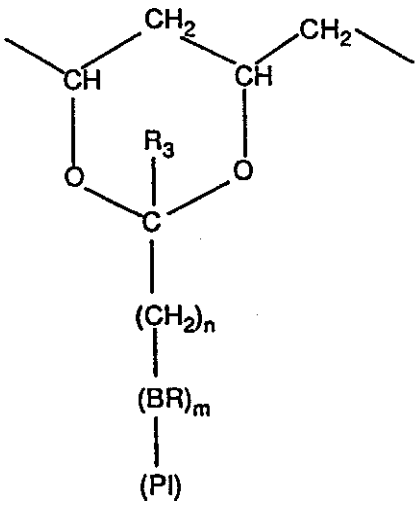
(A)

（式中、
Ｒは、C_1－C_2アルキレン、好適にはC_1－C_6アルキレンの直鎖又は分岐の２価基であり、
R_1は、水素、C_1－C_6アルキル基又はシクロアルキル基、好適にはシクロヘキシル基であり、
R_2は、水素又はC_1－C_6アルキル基であり、
R_3は、ｎ＝０ならば、－Ｃ（R_4）＝CH_2基であり、ｎ＝１ならば－（R_{16}）Ｃ（R_{17}）－の架橋基であり、
R_4は、水素又はC_1－C_4アルキルであり、
ｎは、０又は１、好適には０であり、そして
R_{16}及びR_{17}は、互いに独立して、水素、直鎖若しくは分岐のC_1－C_8アルキル、アリール、好適にはフェニル、又はシクロヘキシルである）；又は
式（Ｂ）：



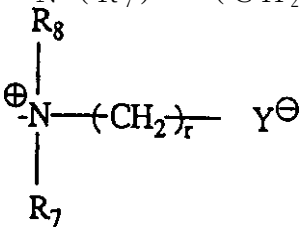
(B)

（式中、
R_{15}は、水素又はC_1－C_4アルキル基、特にCH_3であり、そして
ｐは、０～６、好適には０～２、特に０である）で示されるそれらである。
結合された光開始剤を含む単位は、特に式（Ｃ）：

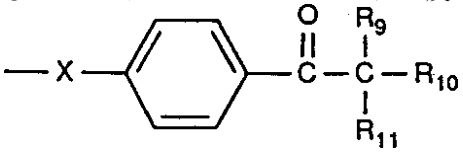


(C)

（式中、
ＢＲは、－ＮＨ－ＣＯ－（ＣＨ$_2$）$_0$－又は
－Ｎ（Ｒ$_7$）－（ＣＨ$_2$）$_r$－架橋基若しくは下記式：

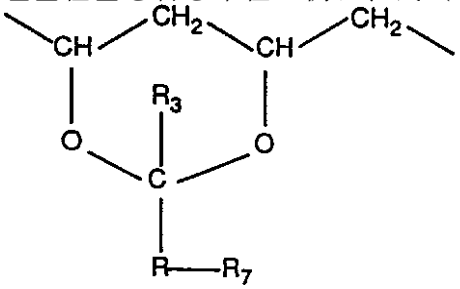


を有するその四級塩であり、
ＰＩは、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル及びベンゾインフェニルエーテルのようなベンゾインエーテル並びにベンゾインアセタート；アセトフェノン、２，２－ジメトキシアセトフェノン及び１，１－ジクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン；ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールのようなベンジルケタール；２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－tert－ブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノン及び２－メチルアントラキノンのようなアントラキノン；更にベンゾフェノン及び４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン；チオキサントン及びキサントン；アクリジン誘導体；フェナジン誘導体；キノキサリン誘導体；並びに１－アミノフェニルケトン及び特に１－ヒドロキシフェニルケトン、特に下記式；



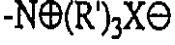
で示され、
Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－又は－Ｎ（Ｒ$_{12}$）－であり、
Ｙは、ＨＳＯ$_4^-$、Ｆ$^-$、Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｉ$^-$、ＣＨ$_3$ＣＯＯ$^-$、ＯＨ$^-$、ＢＦ$_4^-$又はＨ$_2$ＰＯ$_4^-$のような対イオンであり、
Ｒ$_3$は、水素、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$アルキル基又はシクロアルキル基であり、
Ｒ$_7$は、水素；非置換若しくは置換の、直鎖若しくは分岐のＣ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキル；－（ＣＨ$_2$）$_r$－ＰＩ基若しくは－ＣＯ－Ｒ$_{13}$基（ここで、Ｒ$_{13}$は、直鎖若しくは分岐のＣ$_1$－Ｃ$_6$アルキル（これは、非置換であるか、又は－ＣＯＯＨ若しくはアクリジンで置換されている）である）、又は非置換の直鎖若しくは分岐のＣ$_3$－Ｃ$_8$オレフィンであり、
Ｒ$_8$は、水素、又はＲ$_7$が、－ＣＯ－Ｒ$_{13}$でない限り、非置換若しくは置換の、直鎖若しくは分岐のＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキルであり、
Ｒ$_9$は、非置換若しくは置換の、直鎖若しくは分岐のＣ$_1$－Ｃ$_6$アルキル、非置換若しくは置換の、直鎖若しくは分岐のＣ$_1$－Ｃ$_6$アルコキシ、６－員のカルボシクリル若しくはヘテ

ロシクリル環、又は非置換の直鎖若しくは分岐のC_3－C_8オレフィンであり、
R_{10}は、式：－OR_4又は－N（R_{15}）（R_{16}）であり、
R_{11}は、非置換若しくは置換の、直鎖若しくは分岐のC_1－C_6アルキル、６－員のカルボシクリル若しくはヘテロシクリル環、又は非置換の直鎖若しくは分岐のC_3－C_8オレフィン、又はアリールであり、ここで、R_9とR_{11}は、一緒になって、環化して５－又は６－員のカルボシクリル若しくはヘテロシクリル環を形成させることができ、
R_{12}は、水素、又は非置換の、直鎖若しくは分岐のC_1－C_4アルキルであり、
R_{14}は、水素、又は非置換の、直鎖若しくは分岐のC_1－C_4アルキルであり、
R_{15}とR_{16}は、互いに独立して、非置換の、直鎖若しくは分岐のC_1－C_4アルキルであるか、又はR_{15}とR_{16}は、一緒に結合し、５－又は６－員のヘテロシクリル環を形成させることができ、
ｍは、０又は１であり、
ｎは、１～１２の数であり、
ｏは、１～６の数であり、
ｒは、２～６の数であり、
ここで、置換された基は、特にC_1－C_4アルキル又はC_1－C_4アルコキシにより置換されているが、ただし
－ＢＲ架橋基が、四級塩であるならば、ｎは、２～１２の数であり；
－R_9が、C_1－C_6アルコキシであるならば、R_{14}は、水素ではなく；そして
－ｎ＝１の場合、R_7は、－ＣＯ－R_{13}である）の基である。
塩基性基を含む単位の例は、式（Ｄ）：

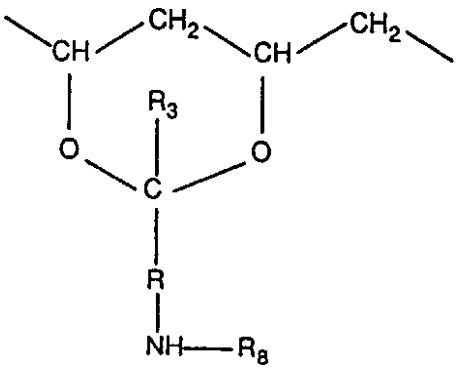


(D)

（式中、
Ｒは、C_1－C_{12}アルカンの直鎖又は分岐の２価値であり、そして
R_3は、水素、C_1－C_6アルキル基又はシクロアルキル基であり、
R_7は、塩基性の第一、第二若しくは第三アミノ基、特に第二若しくは第三アミノ基（これらは、C_1－C_6アルキルにより置換されている）、又は下記式：

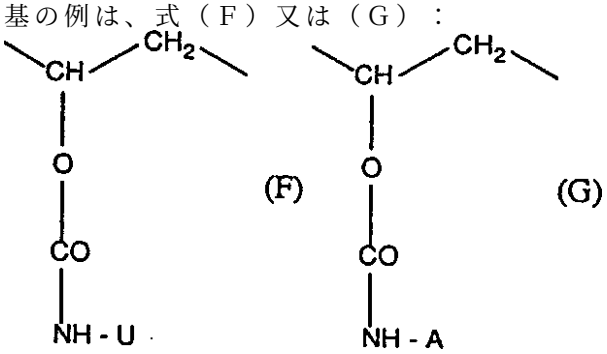


（式中、
Ｒ’は、水素、又は互いに独立して、C_1－C_{12}アルキル基、特にC_1－C_4アルキル基であり、そして
Ｘは、HSO_4^-、F^-、Br^-、I^-、CH_3COO^-、Ｃｌ、OH^-、BF_4^-又は$H_2PO_4^-$のような対イオンである）の四級アミノ基である）のそれらである。
酸性基を含む単位は、式（Ｅ）：



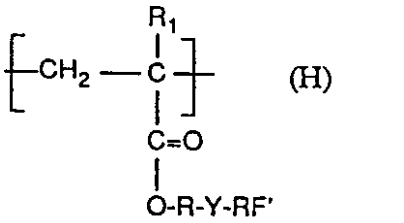
(E)

（式中、
Ｒ及びＲ$_3$は、式（Ｄ）と同義であり、そしてＲ$_8$は、１塩基性、２塩基性若しくは３塩基性の、脂肪族若しくは芳香族の、飽和又は不飽和の有機酸である）のそれらである。
ウレタンを介して結合している架橋しうる基又はウレタンを介して結合している別の改質基の例は、式（Ｆ）又は（Ｇ）：

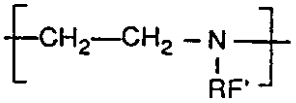


(F) (G)

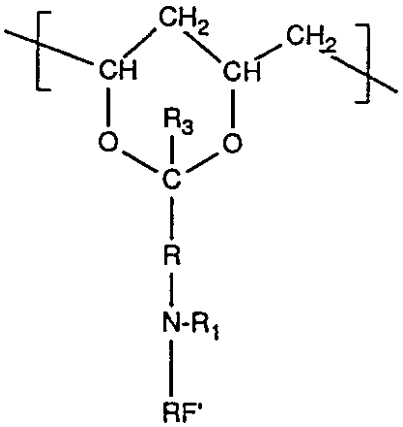
（式中、
Ｕは、－Ｘ－Ｏ－ＣＯ－Ｃ（Ｒ$_2$）＝ＣＨ$_2$又は－Ｙ－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－Ｚ－Ｏ－ＣＨ＝ＣＨ$_2$基であり、
Ｘは、２～１２個の炭素原子を有する架橋基、特に脂肪族、環式脂肪族又は芳香族架橋基であり、特にアルキレン、シクロヘキシレン（これらは、非置換であるか、又は特に低級アルキルにより置換されている）であり、
Ｒ$_2$は、水素又はＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキル基であり、
Ｙは、Ｘに対してと同じ好適性を有し、７～１２個の炭素原子を有する架橋基であり、
Ｚは、Ｃ$_2$－Ｃ$_{12}$アルキレン架橋基（これは、酸素原子により、１回又は２回以上中断されていてもよい）であり、そして
Ａは、１～１８個の炭素原子を有する有機基、特に脂肪族、環式脂肪族又は芳香族基、特別にアルキル、シクロアルキル又はフェニル（これらは、非置換であるか、又は特に低級アルキルで置換されている）である）のそれらである。
共有的に結合している反応性染料基を含む単位の例は、式（Ｈ）、（Ｉ）、（Ｊ）又は（Ｋ）：



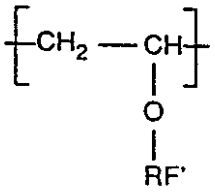
(H)



(I)



(J)



(K)

（式中、
ＲＦ’は、式：－ＣＨ$_2$－ＣＨ（Ｕ）－Ｒ$_{14}$－Ｄ
（式中、
Ｄは、有機染料の基であり、
Ｒ$_{14}$は、２価の電子－吸引基であり、
Ｕは、水素又はハロゲンである）の基であり、
Ｒは、Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$アルカンの２値基であり、
Ｒ$_1$は、水素又はＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキルであり、
Ｒ$_3$は、水素、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$アルキル又はシクロアルキルであり、そして
Ｙは、－Ｏ－又は－Ｎ（Ｒ$_1$）－である）のそれらである。
式（III）又は（III ａ）の単位を含む、新規な水溶性の架橋しうるポリマー、及び、所望ならば、上記の別の改質基は、非常に効果的にかつ正しい方法で、特に光化学架橋により架橋させることができる。
したがって、本発明は、更に、別のビニル性コモノマーの存在又は非存在下に、式（III）又は（III ａ）の単位を含む、新規な水溶性の架橋しうるポリマーを、架橋することにより得ることができる、架橋、特に光架橋されたポリマーに関する。好適には光架橋により得られるこれらの架橋されたポリマー（ヒドロゲル）は、水に不溶である。
光化学架橋（光架橋）の場合に、フリーラジカル架橋を開始させることができる光開始剤を加えることが、好都合である。この架橋は、次いで化学線又はイオン化放射により開始させることができる。
光架橋は、適切な溶媒中で行われる。そのような溶媒は、原理的にポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン又はポリビニルアミンのようなポリマー骨格を溶解するそれらのすべてであり、グリコール及びグリセロールのようなプロトン性及び非プロトン性極性溶媒並びに上述の非プロトン性極性溶媒であり、特に好適なものは、水及びＤＭＳＯである。
光架橋は、所望ならば別のビニル性コモノマーを加えた後に、好適には新規な水溶性の架橋しうるポリマーの水溶液から直接に行われ、それは、好適な精製工程、すなわち限外濾過の結果として得ることができる。
式（III）又は（III ａ）の単位を含む、新規な水溶性の架橋しうるポリマーから、新規な架橋されたポリマーを製造するための方法は、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン又はポリビニルアミンの適切な誘導体（これらは、開環により式（II）のアザラクトンと反応しうる）を、実質的に純粋な形態で、すなわち、例えば１回又は繰り返し

限外濾過の後に、特に水性溶液中で、別のビニル性コモノマーの存在又は非存在下に、光架橋することを含む。

光架橋において本発明に従い付加的に用いることのできるビニル性コモノマーは、親水性、疎水性又は親水性と疎水性ビニル性モノマーの混合物であることができる。適切なビニル性モノマーは、特にコンタクトレンズの製造に通常も用いられているそれらを含む。「親水性ビニル性モノマー」の用語は、ホモポリマーとして、典型的には水に溶解するか、又は水の少なくとも１０重量％を吸収することができるポリマを意味する。類似的に、「疎水性ビニル性モノマー」の用語は、ホモポリマーとして、典型的には水に不溶であるか、水の１０重量％以下を吸収することができるポリマーを意味する。

一般に、式（III）又は（III ａ）の単位当たり、典型的なビニル性コモノマーの約０．０１～８０単位が反応する。

ビニル性コモノマーが用いられるならば、光架橋された新規なポリマーは、好適にはポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数に基づいて、ビニル性コモノマーの約０．１～８０単位が反応する、式（III）又は（III ａ）の単位の約１～１５％、好適には約３～８％を含む。

用いられるならば、ビニル性コモノマーの割合は、好適には式（III）又は（III ａ）の単位当たりビニル性コモノマーの０．５～８０単位、特に、式（III）又は（III ａ）の単位当たり１～３０単位、特に好適には式（III）又は（III ａ）の単位当たり５～２０単位である。

親水性ビニル性コモノマー、及び疎水性ビニル性コモノマーの少なくとも５０重量％を含む、親水性ビニル性コモノマーと疎水性のビニル性コモノマーの混合物を用いることは更に好適である。これは、光架橋されたポリマーの機械的特性を、水含量を劇的に減少させないで、改善させている。しかしながら、慣用の疎水性ビニル性コモノマーと慣用の親水性ビニル性コモノマーの両方は、原理的に式（III）又は（III ａ）の基を含む、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン及びポリビニルアミンとの共重合に適切である。

適切な疎水性のビニル性コモノマーは、これは広範な一覧表ではないが、C_1－C_{18}アルキルアクリラート及び－メタクリラート、C_3－C_{18}アルキルアクリラート及び－メタクリラート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルC_1－C_{18}アルカノアート、C_2－C_{12}アルケン、C_2－C_{18}ハロアルケン、スチレン、C_1－C_6アルキルスチレン、ビニルアルキルエーテル（ここで、このアルキル部分は、１～６個の炭素原子を含む）、C_2－C_{10}ペルフルオロアルキルアクリラート及びメタクリラート及び相当する部分ペルフルオロ化アクリラート及びメタクリラート、C_3－C_{12}ペルフルオロアルキルエチルチオカルボニルアミノエチルアクリラート及び－メタクリラート、アクリルオキシ－及びメタクリルオキシアルキルシロキサン、Ｎ－ビニルカルバゾール、マレイミド、フマール酸、イタコン酸、メサコン酸などのC_1－C_{12}アルキルエステルを含む。好適なものは、例えば３～５個の炭素原子を有するビニル性不飽和カルボン酸のC_1－C_4アルキルエステル又は５個までの炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステルである。

適切な疎水性のビニル性コモノマーの例は、メチルアクリラート、エチルアクリラート、プロピルアクリラート、イソプロピルアクリラート、シクロヘキシルアクリラート、２－エチルヘキシルアクリラート、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、プロピルメタクリラート、酢酸ビニル、ビニルプロピオナート、ビニルブチラート、ビニルバレラート、スチレン、クロロプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、１－ブテン、ブタジエン、メタクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルエチルエーテル、ペルフルオロヘキシルエチルチオカルボニルアミノエチルメタクリラート、イソボルニルメタクリアート、トリフルオロエチルメタクリラート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリラート、ヘキサフルオロブチルメタクリラート、トリス（トリメチルシリルオキシ）シリルプロピルメタクリラート、３－メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン及びビス（メタクリルオキシプロピル）テトラメチルジシロキサンを含む。

適切な親水性のビニル性コモノマーは、これは広範な一覧表ではないが、ヒドロキシ－置換低級アルキルアクリラート及びメタクリラート、アクリルアミド、メタクリルアミド、

低級アクリルアミド及びｎ－メタクリルアミド、メトキシル化アクリラート及びメタクリラート、ヒドロキシ－置換低級アルキルアクリルアミド及びｎ－メタクリルアミド、ヒドロキシ－置換低級アルキルビニルエーテル、エチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、Ｎ－ビニルピロール、Ｎ－ビニルスクシンイミド、Ｎ－ビニルピロリドン、２－及び４－ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アミノ－（ここで、「アミノ」の用語は、四級アンモニウムも含む）、モノ（低級アルキル）アミノ－又はジ（低級アルキル）アミノ（低級アルキル）アクリラート及びメタクリラート、アリルアルコールなどを含む。好適なものは、例えばヒドロキシ－置換C_2－C_4アルキル（メタ）アクリラート、５－～７－員のＮ－ビニルラクタム、Ｎ，Ｎ－ジ－C_1－C_2アルキル（メタ）アクリルアミド及び３～５個の炭素原子を有するビニル性の不飽和カルボン酸である。

適切な親水性のビニル性コモノマーの例は、ヒドロキシエチルメタクリラート、ヒドロキシエチルアクリラート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメタクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、グリセロールメタクリアート、Ｎ－（１，１－ジメチル－３－オキソブチル）アクリルアミドなどである。

好適な疎水性のビニル性コモノマーは、メチルメタクリラート及び酢酸ビニルである。

好適な親水性のビニル性コモノマーは、２－ヒドロキシエチルメタクリラート、Ｎ－ビニルピロリドン及びアクリルアミドである。

式（III）又は（III ａ）を含む新規な水溶性の架橋しうるポリマーは、成形品、特にコンタクトレンズへ、それ自体既知の方法、例えば適切なコンタクトレンズ成形用の型の中で新規な水溶性の架橋しうるポリマーの光架橋を行うことにより、変換することができる。したがって、本発明は、更に、新規な水溶性の架橋しうるポリマーを実質的に含む成形品にも関する。コンタクトレンズに加えて、新規な成形品の別の例は、生物医療成形品、及び特定的な眼科用成形品、例えば眼内レンズ、眼帯、及び心臓弁、人工動脈などの外科的に用いることができる成形品、更なるフィルム及び膜例えば拡散制御のための膜、情報貯蔵のための光硬化性フィルム、及びホトレジスト、例えば腐食レジスト及びスクリーン印刷レジストのための成形品である。

本発明の特定の実施態様は、式（III）又は（III ａ）の単位を含むか、又は新規な架橋ポリマーからなるか若しくはそれを含む、水溶性の架橋しうるポリマーから製造された新規な架橋されたポリマーを含むコンタクトレンズに関する。このタイプのコンタクトレンズは、例えば水含量の間の平衡割合（約５０～９０重量％、特に６０～８５重量％）に基づいて、ヒト角膜との優れた適合性、高い酸素透過性及び良好な機械的特性、例えば透明性、清澄性、応力の解放及び引き裂き強さを含む、意外なきわめて有利な特性を有する。更に、この新規なコンタクトレンズは、高い寸法安定性を有する。１回又は２回以上の、例えば約１２０℃、約３０～４０分での圧熱殺菌後でさえも、形の変化は見られていない。

このコンタクトレンズ、例えば、式（III）又は（III ａ）の単位を含む架橋しうるポリマーから製造された架橋されたポリマーを含むそれらは、先行技術に比較して非常に簡単かつ効率的に製造することができる。これは、多くの要因のためである。第一に、ポリマー骨格のような原料材料が、入手又は調製するに安価である。第二に、式（III）又は（III ａ）の単位を含む水溶性の架橋しうるポリマーが、驚くほど安定であり、そのためにきわめて実質的な精製に付すことができる。架橋は、したがって、事実上引き続いての精製、特に未重合構成成分の複雑な押出を必要としない架橋しうるポリマーを用いて行うことができる。更に、架橋は、純粋に水性溶液で行うことができるので、引き続く水和工程は必要でない。最後に、光架橋は、５分より少ないうちに起こるので、新規なコンタクトレンズの製造のための方法はこの点からも非常に経済的である。

上記のすべての利点は、当然に、コンタクトレンズばかりでなく、言及された他の成形品にも適用される。新規な成形品の製造における種々な利点の全体は、例えば短時間の間隔（約１～１０日又は１～４日）で装着し、次いで新しいレンズで置き換えるコンタクトレンズのような大量生産製品に特に適切である。

更に、本発明は、新規な成形品、特に新規なコンタクトレンズの製造に関する。これらの方法は、コンタクトレンズの例を用いて以下に説明されている。しかしながら、これらの方法は、言及した他の成形品のためにも用いることができる。
新規なコンタクトレンズは、それ自体既知の方法、例えばUA-A-3408426に記載されているように慣用のスピン流延によるか、又は例えばUS-A-4347198に記載されているように静置の成形用の型への充満－成形方法により製造することができる。
本発明は、また、ポリマー性の成形品、特にコンタクトレンズの製造のための方法（そこで、式（III）又は（III ａ）の架橋しうる単位を含む水溶性の架橋しうるポリマーが、溶液中で架橋される）及びこの方法で得られる成形品、特にコンタクトレンズに関する。この方法で架橋されることにより得られる成形品は、水に不溶であるが、膨潤性である。
詳細において、成形品、特にコンタクトレンズを製造するための方法は、
ａ）式（III）又は（III ａ）の架橋しうる単位を含む、水溶性の架橋しうるポリマーの好適には実質的な水性溶液を調製する工程、
ｂ）得られた溶液を成形用の型に導入する工程、
ｃ）水溶性の架橋しうるポリマーが溶解している水又は有機溶媒中で架橋を開始させる工程、及び
ｄ）成形品を取り出すことができるように成形用の型を開く工程を含む。
以下に断らない限り、式（III）又は（III ａ）の単位を含む、水溶性の架橋しうるポリマーに関連した上記のコメントと好適性及びこれらの架橋しうるポリマーからの、ポリマーの調製及び成形品、特にコンタクトレンズの製造に関連しての上記のコメント及び好適性は、工程ａ）、ｂ）、ｃ）及びｄ）を含む上述の方法に関連して適用することができる。これは、式（III）又は（III ａ）の単位を含む、水溶性の架橋しうるポリマーに関連した上記のコメントと好適性が、上記の方法に適用されるすべての場合に適用される。
ポリマーが新規な方法に用いられることができるかどうかに関する決定的な基準は、ポリマーが水に可溶であり、式（III）又は（III ａ）の架橋しうる基を含むことである。
水溶性の架橋しうるポリマーの実質的な水性溶液は、それ自体既知の方法、例えば水溶性の架橋しうるポリマーを、例えば純粋な形態で、すなわち望ましくない構成成分を含まない形態で、単離し、次いでそのポリマーを実質的な水性媒体に溶解することにより調製することができる。
架橋しうるポリマーが、水に可溶である基準は、本発明の目的のために、特に水溶性の架橋しうるポリマーが、２０℃で約３～９０重量％、好適には５～６０重量％、特に１０～６０重量％で実質的に水性溶液に可溶であることである。それぞれの場合に、可能ならば、架橋しうるポリマー９０％を超える濃度も、また、本発明の目的に含まれている。特に好適なものは、約１５～約５０重量％、特に約１５～約４０重量％、例えば約２５～約４０重量％の溶液での水溶性の架橋しうるポリマー濃度である。
本発明の目的のために、水溶性の架橋しうるポリマーの実質的な水性溶液は、特に水中の溶液、特に約１，０００ｍｌ中で２００～４５０ミリオスモル（単位：ｍ0sｍl/l）の浸透圧、好適には約２５０～３５０ｍ0sｍl/l、特に約300ｍ0sｍl/lの浸透圧を有する水性塩溶液、又は水若しくは生理学的に許容しうる極性有機溶媒、例えばグリセロールを有する水性塩溶液の混合物中に含まれる。好適なものは、水だけの水溶性の架橋しうるポリマー溶液である。
水性塩溶液は、好都合には、緩衝塩、例えばホスファート塩（これは、コンタクトレンズ分野で慣用のものである）のような生理学的に許容しうる塩、又は等張剤、特にアルカリ金属ハロゲン化物、例えば塩化ナトリウム（これは、コンタクトレンズ分野で慣用のものである）、又はそれらの混合物の溶液である。特に適切な塩溶液の例は、人工の、好適には緩衝された涙液（そのｐＨ及び浸透圧は、天然の涙液に一致している）、例えば緩衝されていない、好適には例えばホスファート緩衝剤で緩衝された塩化ナトリウム溶液（この浸透圧とｐＨは、ヒト涙液の浸透圧及びｐＨに一致している）である。
上記に定義された、水溶性の架橋しうるポリマーの実質的な水性溶液は、好適には純粋な溶液、すなわち望ましくない構成成分を含まないか、又は実質的に含まないそれらである

。特に好適なものは、純粋の水又は上述の人工の涙液中の水溶性の架橋しうるポリマーの溶液である。
実質的に水性溶液の水溶性の架橋しうるポリマーの溶液の粘度は、広い範囲にわたり重要ではない。しかしながら、好適には応力なしに形成することができる流れうる溶液である。
水溶性の架橋しうるポリマーの平均分子量は、同様に広い範囲にわたり重要ではない。しかしながら、水溶性の架橋しうるポリマーは、好適には約１０，０００～約２００，０００の平均分子量を有する。
ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリエチレンイミン及びポリビニルアミンに加えて、適切なポリマー性骨格は、コンタクトレンズ材料としていくつかの場合に既に提案されているような材料、例えばＰＶＡ以外のポリマー性ジオール、多糖類を含むポリマー、ビニルピロリドンを含むポリマー、アルキル（メタ）アクリラートを含むポリマー、ヒドロキシル、カルボキシル又はアミノ基のような親水性基で置換されているアルキル（メタ）アクリラートを含むポリマー、ポリアルキレングリコール、又はそれらのコポリマー若しくは混合物である。
本発明に従い用いられる架橋しうるポリマーは、原料ポリマーの官能基、例えばポリビニルアルコールのヒドロキシル基の数に基づいて、約０．５～８０％、好適には１～５０％、好都合には１～２５％、特に２～１５％、特に好適には２～１０％の全体量で、１個又は２個以上の異なる架橋しうる基を含む単位を含み、所望ならば、別の改質基、反応性染料基及び光開始剤を含む単位を含む。
本発明に従い架橋することができ、コンタクトレンズの製造のために意図されているポリマー（プレポリマー）は、特にそれらの単位の、特に約０．５～約２５％、特に約１～１５％、特に好適には約２～１２％を含む。
架橋工程で適切であるべきと水溶性の架橋しうるポリマーのために既に述べたように、架橋しうるポリマーが実質的である。しかしながら、架橋しうるポリマーは、未架橋であるか、又は少なくとも実質的に未架橋であるので、それは水溶性である。
更に、水溶性の架橋しうるポリマーは、好都合には、未架橋状態で安定であるので、式（III）又は（III ａ）の単位を含む化合物に関連して上述したように、精製に付すことができる。水溶性の架橋しうるポリマーは、好適には純粋な形態で架橋工程に用いられる。この水溶性の架橋しうるポリマーは、例のために以下に記載されているように純粋な形態に変換することができる。
新規な方法で用いられる水溶性の架橋しうるポリマーは、それ自体既知の方法で、例えばアセトンのような有機溶媒での沈殿、濾過及び洗浄、適切な溶媒での抽出、透析又は限外濾過により精製することができ、特に好適なものは、限外濾過である。この精製操作は、架橋しうるポリマーをきわめて純粋な形態、例えば濃縮された水性溶液（これ以後純粋又は実質的に純粋とする）として得られるようにする。この用語は、架橋しうるポリマー又はそれの溶液（これは望ましくない構成成分を含まないか、又は実質的に含まない）であると理解される。
この文脈での望ましくない構成成分は、一般的に生理学的に所望しない、特に、水溶性の架橋しうるポリマーの調製のために用いた、モノマー性、オリゴマー性又はポリマー性の原料、又は水溶性の架橋しうるポリマーの調製の間に形成された副生物である。これらの構成成分の精製の好適な程度は、０．０１％より少なく、特に０．００１％より少なく、非常に特に０．０００１（１ppm）より少ない。しかしながら、例えば水溶性の架橋しうるポリマーの製造の間の副生物としての生成により、溶液中に例えば塩化ナトリウムのような、生理学的見地から望ましくないものではない構成成分が存在してもよいことは注意されるべきである。これらの構成成分の精製の程度は、１％より少なく、特に０．１％より少なく、非常に特に好適には０．０１％より少ない。大抵の場合に、構成成分のそのようなレベルは、３～４回の限外濾過の繰り返しを適用することにより得ることができる。
架橋工程で用いられる水溶性の架橋しうるポリマーの精製のための好適な方法、すなわち限外濾過は、それ自体既知の方法で行うことができる。限外濾過は、繰り返し行うことが

でき、例えば２～１０回行うことができる。別の方法として、限外濾過は、精製の所望の程度が達成できるまで連続して行うこともできる。精製の所望の程度は、原理的に所望したような高さであるように選択することができる。

架橋工程の好適な実施態様において、水溶性の架橋しうるポリマーの調製のための用いられた、モノマー性、オリゴマー性又はポリマー性原料を含まないか、又は実質的に含まず、及び／又は水溶性の架橋しうるポリマーの調製の間に形成された副生物を含まないか、又は実質的に含まない、水溶性の架橋しうるポリマーの実質的な水性溶液は、工程ａ）で調製され、そして更に用いられる。この実質的な水性溶液は、特に好適には純粋な水性溶液又は上述したような人工の涙液である。コモノマー、例えばビニル性コモノマーを添加せずに行うことが好適である。

上述の手段、特に該手段の組み合わせのために、架橋工程は、架橋の後に抽出を必要とする望ましくない構成成分を含まないか、又は実質的に含まない水溶性の架橋しうるポリマーの溶液を用いて行われる。したがって、望ましくない構成成分の抽出を架橋後に必要としない架橋工程が、好適である。

架橋工程は、したがって、好適には架橋しうる基を含む可溶性のポリマーの実質的な水性溶液が、望ましくない構成成分、特に水溶性の架橋しうるポリマーの調製のために用いらる、モノマー性、オリゴマー性又はポリマー性原料、水溶性の架橋しうるポリマーの調製の間に形成される副生物を含まないか、又は実質的に含まないように、及び溶液がコモノマーの添加せずに行われるような方法で、行われる。

水溶性の架橋しうるポリマーの溶液に添加することのできる添加は、開始剤が、架橋しうる基のための架橋のために必要である限り、架橋のための光開始剤である。これは、特に架橋が、光架橋により起こるならば、新規な工程に好適である場合であるに違いない。

光架橋の場合に、フリーラジカル架橋を開始することができ、水に容易に溶解する開始剤を加えることは好都合である。その例は、当業者に知られている；特定的に述べることができる適切な光開始剤は、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイロプロピルエーテル及びベンゾインフェニルエーテルのようなベンゾインエーテル、及びベンゾインアセタート；アセトフェノン、２，２－ジメトキシアセトフェノン及び１，１－ジクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン；ベンジル、ベンジルジメチルケタール及びベンジルジエチルケタールのようなベンジルケタール、２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－tert－ブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノン及び２－アミルアントラキノンのようなアントラキノン；更に、トリフェニルホスフィン、ベンゾイルホスフィンオキシド、例えば２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾフェノン及び４，４－ビス（Ｎ，Ｎ’－ジメチルアミノ）ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン；チオキザントン及びキザントン；アクリジン誘導体；フェナジン誘導体；キノキサリン誘導体及び１－フェニル－１，２－プロパンジオン　２－０－ベンゾイルオキシム；１－アミノフェニルケトン及び１－ヒドロキシフェニルケトン、例えば１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル　１－ヒドロキシイソフェニルケトン、４－イソプロピルフェニル　１－ヒドロキシイソプロピルケトン、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチルプロパン－１－オン、１－フェニル－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、及び２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタノンであり、これらの全ては、知られている。

特に適切な光開始剤（これらは、通常光源としてＵＶランプで用いられている）は、２，２－ジアルコキシベンゾフェノン及びヒドロキシフェニルケトンのようなアセトフェノンであり、特にIRUGACURE（商標）2959及びIRUGACURE（商標）1173の名前で知られている開始剤である。

アルゴンイオンレーザーが用いられる場合に、通常用いられる光開始剤の別のクラスは、ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタールである。

光開始剤は、水溶性の架橋しうるポリマーの全量に基づいて、効果的な量、好都合には約０．３～約２．０重量％、特に０．３～０．５重量％で加えられる。

得られた溶液は、特に慣用の計量、例えば滴下のようなそれ自体既知の方法により、導入することができる。新規なコンタクトレンズは、それ自体既知の方法、例えばUS-A-3408429に記載されているように、例えば慣用のスピン－流延成形、例えばUS-A-437198に記載されているように、静置の成形用の型での充満－成形方法により製造することができる。適切な成形用の型は、例えばポリプロピレンで制作される。再使用しうる成形用の型の適切な材料は、石英及びサファイアグラスである。

本発明に適切な水溶性の架橋しうるポリマーは、約２８０～６５０nmの範囲に波長を有する、イオン化又は化学線照射、例えば電子ビーム、Ｘ－線、ＵＶ又はＶＩＳ光すなわち電磁線照射又は粒子線照射により架橋させることができる。ＵＶランプ、Ｈｅ／Ｃｄ、アルゴンイオン若しくは窒素若しくは金属蒸気又は複数の振動数を有するＮｄＹＡＧレーザービームは、また適切である。当業者には、それぞれの選択された光源は、選択及び必要ならば適切な光開始剤の感光を必要とすることは知られている。大抵の場合に、水溶性の架橋しうるポリマー中への照射の浸透深さ及びその割合は、光開始剤の吸収係数及び濃度に直接関連していることが知られている。

所望ならば、架橋は、熱的に開始させることができる。架橋は、本発明に従い、非常に短時間、例えば５分より少なく、好適には１分より少なく、特に３０秒までに、特に好適には実施例に記載されているように起こることは、強調されるべきである。

水（それは、好適である）以外に、架橋媒体は、更に架橋しうるポリマーが可溶であるすべての媒体であることができる。主要なポリマー骨格としてポリビニルアルコール、したがってポリビニルアルコール／アザラクトン系である場合、ポリビニルアルコールを溶解するすべての溶媒が適切であり、アルコール、例えばエタノール、グリコール、グリセロール、ピペラジン（上昇した温度で）、トリエチレンジアミンのようなジアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ニトロメタン、アセトニトリル、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロメタン、ジオキサン、並びにテトラアルキルアンモニウムブロミド及びアイオダイドの水性溶液である。

成形品を取り出すことができるように成形用の型の開型は、それ自体既知の方法で行うことができる。先行技術（US-A-3408429及び4347198）で提案された方法は、この点で引き続く精製工程、例えば抽出による精製を必要とし、得られた成形品、特にコンタクトレンズの水和を必要とするが、ここでは、そのような工程は不必要である。

水溶性の架橋しうるポリマーの溶液は、好適には望ましくない低－分子量構成成分を含まず、架橋された生成物もそのような構成成分を含まない。引き続く抽出は、したがって、不必要である。架橋が、実質的に水性溶液中で行われるので、引き続く水和は、不必要である。これらの二つの利点は、とりわけ、得られた成形品、特にコンタクトレンズの複雑な引き続く処理が、不必要であることを意味する。この架橋方法で得られるコンタクトレンズは、したがって、有利な実施態様において、それらが、抽出なしにそれらの意図した用途に適切である事実により際立っている。「意図された用途」の用語は、この文脈で、特にコンタクトレンズが、ヒトの目に用いることができることを意味している。この架橋方法で得られるコンタクトレンズは、更に、それらが、水和なしにそれらの意図した用途に適切である事実により際立っている。

この方法は、したがって、コンタクトレンズのような、短時間に数多くの成形品の効率のよい製造のために極めて適切であることを示している。この方法で得られるコンタクトレンズは、とりわけ先行技術から知られたコンタクトレンズを超えて、それらが、抽出又は水和のような引き続く処理なしに意図したように用いることができるという利点を有している。

以下の実施例は、本発明を説明するものである。実施例において、特に断らない限り、量は重量であり、温度は摂氏度で与えられている。実施例は、本発明を、例えば実施例の範囲に制限するためのものではない。

実施例１：

Mowiol 4-98（Hoechst AG）１０．０ｇをＤＭＳＯ４０mlに６５℃で攪拌しながら溶解し

、次いで触媒１，８－ジアザビシクロ［４．５．０］ウンデカ－７－オン（ＤＢＵ、Fluka）０．２ｇを加え、続いて２－ビニル－４，４－ジメチルアザラクトン（ＳＮＰＥ－Toulouse）０．９２ｇ（６．６mmol、ＰＶＡのＯＨ基に対して、３mol％に相当する）を加えた。混合物を６５℃で２４時間激しく攪拌して反応させた。混合物は、この時点でアザラクトンを含まなかった（これは、１，８２０cm^{-1}にＩＲバンドが存在しないことにより証明されている）。冷却した後、溶液を滴下ローに移し、この改質されたポリマーを、アセトン１リットルにUltrauraxを用いて激しく攪拌しながら滴下により沈殿させた。固体を遠心分離により単離し、水１００mlに再溶解した。上述したように、アセトン／ＥｔＯＨ２／ｌ中でのこの溶液の沈殿、遠心分離及び室温での２日間の高真空下での乾燥により、収量１０．１１ｇ（９３％）の白色粉の生成物（水溶性の架橋しうるポリマー）を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－d_6中）は、ＰＶＡのＯＨの２５％が、反応（アクリルアミドのオレフィンＨに対するＰＶＡの－ＯＨの相対積分）したことを示した。

この改善ＰＶＡ３．５ｇと一緒にIrgacure（商標）2959（Ciba-Geigy AG）３０mgを温和に暖められた水６．５ｇに溶解し、混合物を０．４５μmのTeflonフィルターを通して濾過し、（気泡を除くために）濾過物をプラスチックシリンジ中で直接に遠心分離した。それぞれの場合に、この溶液の１滴をポリプロピレン又は石英から製作された女性用のコンタクトレンズの成形用の型に導入し、その型を閉じ、ポリマーをHoenle Hgランプ（Hoenle２５４nm Powermeterを用いてフィルターなしで８０mW/cm_2で行われる）で３０５nmを除去（cutt off）し、２０cmの距離から１０秒間照射した。レンズを成形用の型から取り出し、１２１℃で３０分間緩衝液中で加熱滅菌し、水含量６５．５％を有し、屈折率n_D^{20}＝１．３９６の、透明な、寸法安定性の、涙耐性のソフトコンタクトレンズを得た。

実施例２：

実施例１のように、ＤＭＳＯ４０ml中で、Mowiol 8-88の１０．０ｇと２－ビニル－４，４－ジメチルアザラクトン０．７４ｇ（５．３mmol）及びＤＢＵの０．２ｇを６５℃で反応させ、生成物をアセトン中で沈殿、及び水アセトン／ＥｔＯＨ２／ｌ中で再沈殿して精製し、単離し、次いで乾燥（収率８２％）した。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより、ＰＶＡの遊離のＯＨの反応の程度は、３．３％であった。光開始剤としてIrgacure（商標）2959の０．３％を含む３５％水性溶液の架橋により、水含量６６．７％を有し、屈折率n_D^{20}＝１．３９３の、透明な、寸法安定性の、涙耐性のソフトコンタクトレンズを得た。

実施例３：

実施例１でのように、ＤＭＳＯ２０ml中で、Mowiol 8-88の５．０ｇと２－ビニル－４，４－ジメチルアザラクトン１．１０ｇ（７．９mmol）及びＤＢＵの０．１ｇを６５℃で２４時間反応させ、生成物をアセトン中で沈殿し、及び水、アセトン／ＥｔＯＨ２／ｌ中で再沈殿して精製し、単離し、次いで乾燥（収率５７％）した。^{1}Ｈ－ＮＭＲにより、ＰＶＡの遊離のＯＨの反応の程度は、８．５％であった。光開始剤としてIrgacure（商標）2959の０．５％を含むＤＭＳＯ又は水中の３０％溶液の架橋により、水含量７６％（ＤＭＳＯ中で架橋）又は７８％（水中で架橋）を有する透明な、寸法安定性の、涙耐性のソフトコンタクトレンズを得た。

実施例４：

下記表１に示されている水溶性の架橋しうるポリマーの３５％水性溶液を、光開始剤Irgacure（商標）2959の０．３％（ポリマー含量に基づいて）と混合した、溶液をHoenleランプを用いて石英の成形用の型（透明なコンタクトレンズの成形用の型）中で暴露した。

表１

架橋しうるポリマー 実施例番号	Mowiol生成物	アザラクトン含量	水含量
1	4-98	3 %	65.5 % (± 0.5)
2	4-88	3 %	68.6 % (± 0.8)
2	8-88	3 %	66.7 % (± 0.8)
2	4-88	4,5 %	59.9 % (± 1.1)
2	8-88	4,5 %	60.6 % (± 0.5)

レンズを、型から取り出し、水で洗浄した。それらを、３０分間１２０℃で加熱滅菌器中で消毒し、表１に示されている水含量を有する透明なレンズ（それは、寸法安定性であり、装着するに快適であり、非－細胞毒性であり、かつ非常に良好な機械的特性、滑り特性及び剛性を有している）を得た。

実施例５：（ＤＭＳＯ中での暴露によるコンタクトレンズの製造）

下記表２に示されている水溶性の架橋しうるポリマーの３０％水性溶液を、コンタクトレンズの成形用の型中の光開始剤Irgacure（商標）2959の０．５％（ポリマー含量に基づいて）とＤＭＳＯ中で混合し、表２に示されているように暴露した。

表２

架橋しうるポリマー 実施例番号	Mowiol生成物	アザラクトン含量	暴露時間／秒	水含量
1	4-98	12 %	10	~ 69 %
1	4-98	9 %	10	~ 70 %
2	4-88	8 %	10	~ 76 %
2	8-88	3-6 %	20	~ 80 %

レンズを、型から取り出し、水で洗浄した。それらを、３０分間１２０℃で加熱滅菌器中で消毒し、表２に示されている水含量を有する透明で、清澄な寸法安定性の、涙耐性のソフトコンタクトレンズを得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08G	***73/02***	***(2006.01)***	C08G	73/02	
C08J	***3/24***	***(2006.01)***	C08J	3/24	CFDZ
G02B	***1/04***	***(2006.01)***	C08J	3/24	CFGZ
G02C	***7/04***	***(2006.01)***	G02B	1/04	
			G02C	7/04	

(72)発明者　ミュラー，ビート
スイス国　ツェーハー－１７２３　マルリー　シュマン　デ　コセット　５

審査官　斎藤　克也

(56)参考文献　特開平０１－３１０３２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２５０９２３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０４３２６８（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４６７０５０６（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 18/00 - 18/87
C08G 71/00 - 73/26
C08F 6/00 - 299/08
B29D 11/00 - 11/02
CA(STN)
REGISTRY(STN)