

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4318636号
(P4318636)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月5日(2009.6.5)

(51) Int. Cl.		F I	
B 2 9 C	33/62	(2006.01)	B 2 9 C 33/62
B 2 9 C	39/26	(2006.01)	B 2 9 C 39/26
B 2 9 C	39/02	(2006.01)	B 2 9 C 39/02
C O 8 G	65/04	(2006.01)	C O 8 G 65/04
B 2 9 L	11/00	(2006.01)	B 2 9 L 11:00

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-503230 (P2004-503230)	(73) 特許権者	597011463 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 ユトラーセ 35
(86) (22) 出願日	平成15年5月12日(2003.5.12)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(65) 公表番号	特表2005-525251 (P2005-525251A)	(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
(43) 公表日	平成17年8月25日(2005.8.25)	(74) 代理人	100113653 弁理士 東田 幸四郎
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/004947	(72) 発明者	ボーテ, ハラルド ドイツ国、65207 ヴィースバーデン 、アルト・アウリンゲン 33アー
(87) 国際公開番号	W02003/095171		
(87) 国際公開日	平成15年11月20日(2003.11.20)		
審査請求日	平成18年5月9日(2006.5.9)		
(31) 優先権主張番号	02010659.7		
(32) 優先日	平成14年5月13日(2002.5.13)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンタクトレンズ型の前処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成形物の製造方法であって、

(a) 複数の部品からなるUV透過性石英又はガラス型の少なくとも一つの表面に、ポリ(オキシエチレン) - ポリ(オキシプロピレン) ブロックコポリマーの溶液を塗布する工程、

(b) 前記溶液を前記型の表面で乾燥させる工程、

(c) 架橋性基を有する水溶性プレポリマーを含む水溶液を前記型に入れる工程、

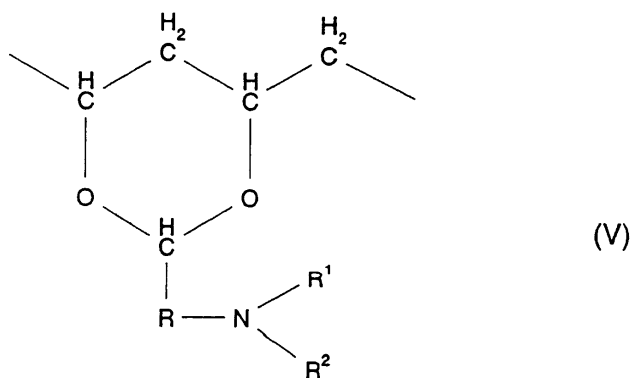
(d) UV線の照射によって架橋を開始させる工程、

(e) 前記型から成形物を取り出す工程、及び

(f) 前記型を洗浄し、乾燥させる工程、を含み、

ここで、架橋性基を有する前記水溶性プレポリマーが、式

【化2】



10

(式中、RはC₁～C₈アルキレンであり、R¹は、水素又はC₁～C₇アルキルであり、R²は、炭素原子25個までを有するオレフィン性不飽和電子求引性共重合性基である)の単位を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0.5～80%含む、少なくとも2000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、方法。

【請求項2】

工程(a)～(f)をサイクルとして繰り返す、請求項1記載の方法。

【請求項3】

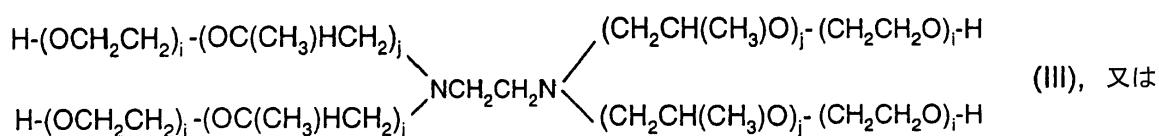
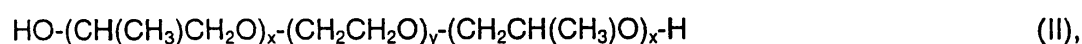
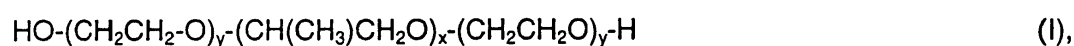
前記成形物がコンタクトレンズ又は眼内レンズである、請求項1又は2記載の方法。

20

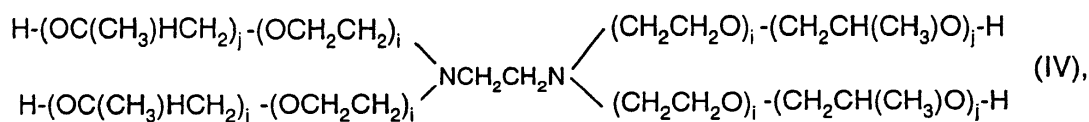
【請求項4】

前記ポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)ブロックコポリマーが、式

【化1】



30



(式中、i、j、x及びyは、それぞれ2～400の値を有する)のブロックコポリマーである、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

40

【請求項5】

前記ブロックコポリマーが、3,000～15,000の数平均分子量を有する式(I)のブロックコポリマーである、請求項4記載の方法。

【請求項6】

前記ブロックコポリマーが、10,000～30,000の数平均分子量を有する式(III)のブロックコポリマーである、請求項4記載の方法。

【請求項7】

前記溶液が、前記ブロックコポリマーを、前記溶液の全重量に基づいて0.01～3重量%含む、請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

50

前記溶液が、 $C_1 \sim C_4$ アルカノール、 $C_2 \sim C_6$ ジアルキルエーテル又は $C_3 \sim C_5$ ケトンを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

工程 (a) で、前記界面活性剤の溶液を吹付け又はスタンピングによって塗布する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

工程 (a) 及び (b) それぞれの処理が 10 秒未満である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

式 (V) の前記単位において、R がメチレンであり、 R^1 が水素であり、 R^2 がアクリロイルである、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の界面活性剤の溶液をレンズ表面に塗布することによる、たとえば、コンタクトレンズのような眼科用成形物の製造に使用される再使用可能な UV 硬化性型の前処理の方法に関する。

【0002】

マクロモノマーの光架橋によって成形物、特にコンタクトレンズを製造する種々の方法が、たとえば米国特許第 5,583,163 号から公知である。

20

【0003】

米国特許第 5,583,163 号は、水溶性ポリビニルアルコールプレポリマーの水溶液を型の中で架橋させることによる、成形物、特にコンタクトレンズの製造を記載している。米国特許第 5,583,163 号の方法は、ポリプロピレン、石英、サファイア、ガラスなどでできた型を使用して実施することができる。適切な再使用可能な型は、たとえば石英又はガラス型である。この従来技術特許の方法にしたがって製造されたコンタクトレンズは、有利な性質、たとえばヒト角膜との良好な適合性を有して、快適な装用感を生じさせ、刺激感及びアレルギー性効果を生じさせない。しかし、下に位置するポリビニルアルコール材料の良好な機械的安定性にもかかわらず、ときには製造において問題が生じる。特に、型を開放し、型からコンタクトレンズを取り出す際、レンズに亀裂、きず又は破れが生じるおそれがある。最悪の場合、コンタクトレンズは完全に破損する。このよう

30

【0004】

したがって、再使用可能な石英又はガラス型を使用して許容しうる品質のレンズの割合を高める、改良されたコンタクトレンズ製造方法が要望される。

【0005】

プラスチック型を使用する親水性コンタクトレンズ製造における欠陥の防止は従来技術でも取り扱われている。たとえば、EP0765733 は、本質的にポリスチレンからなる疎水性コンタクトレンズ型の表面エネルギーを変化させて濡れ性及び離型特性を改善する方法であって、前記型の表面を、反応性モノマー混合物と接触させる前に、界面活性剤でコーティングすることによる方法を記載している。EP0765733 では、好ましい界面活性剤は、たとえば商品名 Tween (登録商標) 80 の下で市販されている、基本的にはポリエチレンオキシドソルビタンモノオレートであるポリソルベート 20 である。

40

【0006】

驚くことに今、非イオン性ポリ(オキシエチレン) - ポリ(オキシプロピレン) ブロックコポリマーの薄い層で型表面を前処理することにより、再使用可能なガラス又は石英型の中で架橋性基を有する水溶性プレポリマーを含む重合性混合物から製造される欠陥品成形物の割合を有意に減らすことができることがわかった。

【0007】

したがって、本発明は、コンタクトレンズ型を前処理する方法であって、

50

(a) 2個の部品からなるUV硬化性の再使用可能な石英又はガラスレンズ型を用意する工程、

(b) 型の少なくとも一方の部品に、ポリ(オキシエチレン) - ポリ(オキシプロピレン)ブロックコポリマーである少なくとも1種の非イオン性界面活性剤の層を適用する工程、及び

(c) 前記層を乾燥させる工程を含む方法に関する。

【0008】

さらに詳細には、本発明は、成形物の製造方法であって、

(a) 複数の部品からなるUV透過性石英又はガラス型の少なくとも一つの表面に、ポリ(オキシエチレン) - ポリ(オキシプロピレン)ブロックコポリマーの溶液を塗布する工程、

(b) 場合によっては溶液を型の表面で乾燥させる工程、

(c) 架橋性基を有する水溶性プレポリマーを含む水溶液を型に入れる工程、

(d) UV線の照射によって架橋を開始させる工程、

(e) 型から成形物を取り出す工程、及び

(f) 場合によっては型を洗浄し、乾燥させる工程

を含む方法に関する。

【0009】

この方法は、非限定的に、眼科用レンズ、たとえばコンタクトレンズ及び眼内レンズの製造に特に有用である。工程(a) ~ (f)をサイクルとして繰り返すことが好ましい。

【0010】

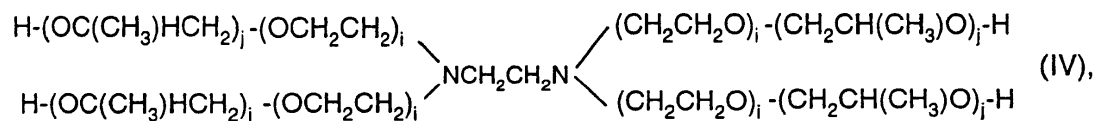
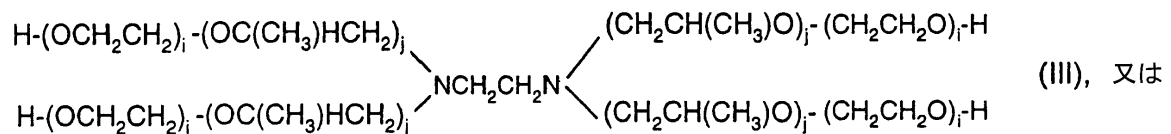
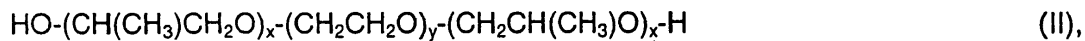
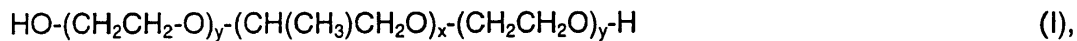
進歩性のある方法に使用される好ましいポリ(オキシエチレン) - ポリ(オキシプロピレン)ブロックコポリマー(PEO - PPO、「PEO」はポリ(エチレンオキシド)であり、「PPO」はポリ(プロピレンオキシド)である)は、二官能価アルコール又はアミンへのプロピレンオキシド及びエチレンオキシドの逐次付加から誘導されるブロックコポリマーである。

【0011】

もっとも好ましい界面活性剤は、式

【0012】

【化3】



【0013】

(式中、i、j、x及びyは、それぞれ2 ~ 400の値を有する)のブロックコポリマーである。

【0014】

10

20

30

40

50

式(I)のトリブロックコポリマーPEO-PPO-PEOはポロキサマーと呼ばれている。これらは、プロピレングリコールの2個のヒドロキシル基にプロピレンオキシドを制御しながら付加したのちエチレンオキシドを付加することによって得られる。ポロキサマーは、たとえば、商品名PLURONIC(登録商標)又はSYNPERONIC(登録商標)の下で市販されている。分子量及びPEO/PPO比率が異なる多様なポロキサマーが公知である。例は、ポロキサマー101、105、108、122、123、124、181、182、183、184、185、188、212、215、217、231、234、235、237、238、282、284、288、331、333、334、335、338、401、402、403及び407である。PEO/PPOの比率は広い範囲で異なることができる。

10

【0015】

ポリオキシエチレンブロックとポリオキシプロピレンブロックとの順序を逆にと、PLURONIC-R(登録商標)ポリマーとして知られる、PPO-PEO-PPO構造(II)を有するブロックコポリマーを生成することができる。

【0016】

商品名TETRONIC(登録商標)の下で知られる式(III)の四官能価ポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)ブロックコポリマーは、エチレンジアミンへのプロピレンオキシド及びエチレンオキシドの逐次付加によって得ることができる。

【0017】

ここでもまた、ポリオキシエチレンブロックとポリオキシプロピレンブロックとの順序を逆にと、たとえばTETRONIC-R(登録商標)ポリマーとして市販されている、式(IV)のブロックコポリマーを生成することができる。

20

【0018】

ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーはまた、エチレンオキシド反復単位とプロピレンオキシド反復単位とのランダムな混合物を含む親水性ブロックによって設計することもできる。ブロックの親水性を維持するため、エチレンオキシドの割合を多くする。同様に、疎水性ブロックが、エチレンオキシド反復単位とプロピレンオキシド反復単位との混合物であることもできる。このようなブロックコポリマーは、商品名PLURADOT(登録商標)の下で市販されている。

【0019】

本発明の工程(a)で使用されるポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)ブロックコポリマーの特に好ましい群は、約3,000~約15,000の数平均分子量を有する任意のPEO/PPO比の式(I)のポロキサマー及び約10,000~約30,000の数平均分子量を有する式(III)の四官能価界面活性剤である。

30

【0020】

式(I)及び(III)のポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)ブロックコポリマーの概観に関しては、たとえばH. P. Fiedler, Lexikon der Hilfsstoffe, ISBN 3-87193-230-2, Editio Cantor Verlag, Aulendorf, 2002又はNace, Vaughan, M. ed., Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers, New York 1996, ISBN 0-8247-9700-0を参照されたい。

40

【0021】

非イオン性界面活性剤は、そのまま又は好ましくは溶液として、本発明の方法の工程(a)で適用することができる。

【0022】

工程(a)の界面活性剤の溶液の調製に好ましい溶媒は、水、 $C_1 \sim C_4$ アルカノール、 $C_2 \sim C_6$ ジアルキルエーテル、 $C_3 \sim C_5$ ケトン及びそれらの混合物である。水及び水/ $C_1 \sim C_4$ アルカノール混合物が好ましい。

【0023】

好ましい実施態様では、工程(a)の溶液は、非イオン性界面活性剤を、溶液の全重量に基づいて0.01~3重量%、好ましくは0.02~0.5重量%、より好ましくは0

50

. 05 ~ 0.3 重量%、特に 0.1 ~ 0.25 重量% 含む。

【0024】

非イオン性界面活性剤の溶液は、公知の方法、たとえば吹付け、塗り、浸漬又はスタンピングにより、型表面がそれによって均一にコーティングされるように型表面に塗布することができる。スプレーノズルを使用する吹付けが好ましい。

【0025】

工程(a)及び(b)に要する時間は、当業者によって容易に認識されうる広い範囲内で異なることができる。驚くことに、工程(a)及び/又は(b)のための非常に短い処理時間、たとえば今日のコンタクトレンズ製造で使用される10秒未満でさえ、特に好ましい結果が得られるということを見いだした。

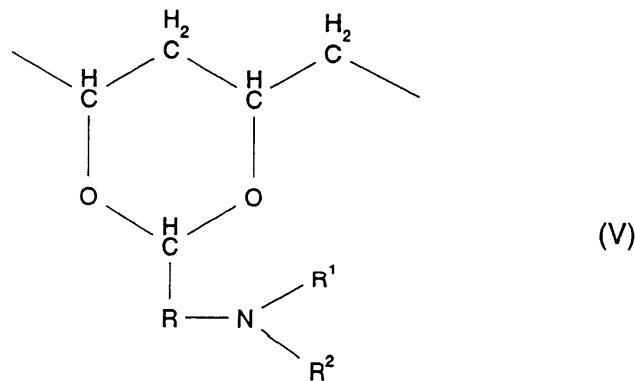
10

【0026】

本発明の方法は、非限定的に、架橋性基を有する水溶性プレポリマーの溶液を重合させることによる眼科用成形物の製造に特に有用である。好ましくは、架橋性基を有する水溶性プレポリマーは、式

【0027】

【化4】



20

【0028】

(式中、RはC₁~C₈アルキレンであり、R¹は、水素又はC₁~C₇アルキルであり、R²は、好ましくは炭素原子25個までを有するオレフィン性不飽和電子求引性共重合性基である)

30

の単位を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~約80%含む、少なくとも約2000の分子量を有するポリビニルアルコール(PVA)の誘導体である。好ましいPVA材料は、米国特許第5,583,163号に開示されている。

【0029】

一つの実施態様では、式(V)中のR²は、-[CO-NH-(R⁵-NH-CO-O)_q-R⁶-O-]_p-CO-R⁴である(式中、R⁴は、炭素原子2~8個を有するオレフィン性不飽和共重合性基であり、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、炭素原子2~8個を有する低級アルキレン、炭素原子6~12個を有するアリーレン、炭素原子6~10個を有する二価の飽和脂環式基、炭素原子7~14個を有するアリーレンアルキレンもしくはアルキレンアリーレン又は炭素原子13~16個を有するアリーレンアルキレンアリーレンである)。

40

【0030】

特に好ましいものは、Rがメチレンであり、R¹が水素であり、R²がアクリロイルである式(V)の単位である。

【0031】

驚くことに、本発明の前処理が、再使用可能な石英又はガラス型からのコンタクトレンズの離型特性を実質的に改善するという見いだした。型表面へのコンタクトレンズの付着の軽減により、型開放の際のコンタクトレンズに対する機械的応力が低下する。この機械的応力の低下が逆に、コンタクトレンズ破損率の低下につながる。したがって、本

50

発明の方法における許容しうる品質のコンタクトレンズの全体歩留は、米国特許第 5, 583, 163 号に開示されている方法に対して相当に増大する。

【0032】

本発明による再使用可能な石英又はガラスレンズ型の前処理のさらなる利点は、型から成形物を取り出したのちレンズ型を容易に清浄することができ、それにより、工程 (a) ~ (f) を含む次のサイクルに備えて、より労せず型を準備することができることである。

【0033】

以下の非限定的な例が本発明を説明する。

【0034】

例 1 ~ 9

選択された界面活性剤での前処理に依存する離型力

再使用可能なガラスレンズ型 (タイプBK-7のガラス製) に特定の界面活性剤の 0.1 重量%水溶液約 40 μ l を 4 秒間吹き付けたのち、エアジェットによって 4 秒間乾燥させた。米国特許第 5, 583, 163 号の例 15 (i) にしたがって調製したプレポリマー水溶液を型に移した。そして、200 W の Oriel UV 灯 (150 mW/cm²) を使用して約 10 秒間、レンズに照射を加えた。その後、型を開け、引張り試験機で離型力を計測した。

【0035】

【表 1】

表

例	界面活性剤	数平均分子量	% [PEO]	0.1% 溶液の表面張力 [mN/m]	相対離型力 (離型力 / MSF 「界面活性剤なし」) × 100
1	界面活性剤なし				100
2	Synperonic PE/F 85 ²⁾	4600	50	42.5	36
3	Pluronic PE 6800	8000	80	49.1	34
4	Tetronic 701	3600	10	38	51
5	Tetronic 1307	18000	70	44.5	30
6	Tetronic 1307 + Pluronic F38 (1:1)			44.2	28
7	Tetronic 908	25000	80	49.5	26
8	Tetronic 908 + Pluronic F38 (1:1)			51.7	28
9 (比較)	Tween 80			39.5	70

¹⁾ 表面張力は Wilhelmy プレート法によって計測 (M. J. Schwuger, Lehrbuch der Grenzflächenchemie, Georg Thieme Verlag, New York Stuttgart 1996, page 132.)

²⁾ Uniqema 製のポロキサマー

フロントページの続き

- (72)発明者 ザイフェルリンク, ベルンハルト
ドイツ国、63773 ゴルトバッハ、ドクトル・ヴォールファールト・シュトラーセ 6
- (72)発明者 ハインリヒ, アクセル
ドイツ国、63743 アッシャッフエンブルク、ベートーフェン・シュトラーセ 53パー
- (72)発明者 ミュラー, アヒム
ドイツ国、63762 グロツソストハイム、アウフ・デル・シュティッヒェル 10アー

審査官 川端 康之

- (56)参考文献 特開平07-088850(JP, A)
特開平04-189112(JP, A)
特開平08-309763(JP, A)
特開昭54-143725(JP, A)
特開昭54-096109(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C33/00-33/76
B29C39/00-39/44
B29D11/00