

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3560980号
(P3560980)

(45) 発行日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(24) 登録日 平成16年6月4日(2004.6.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 293/00
B 2 9 D 11/00
C O 8 F 2/50
C O 8 F 283/00
G O 2 B 1/04

C O 8 F 293/00
B 2 9 D 11/00
C O 8 F 2/50
C O 8 F 283/00
G O 2 B 1/04

請求項の数 21 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-520660
(86) (22) 出願日 平成7年12月27日(1995.12.27)
(65) 公表番号 特表平10-512000
(43) 公表日 平成10年11月17日(1998.11.17)
(86) 国際出願番号 PCT/CH1995/000309
(87) 国際公開番号 W01996/021167
(87) 国際公開日 平成8年7月11日(1996.7.11)
審査請求日 平成14年12月27日(2002.12.27)
(31) 優先権主張番号 3967/94-8
(32) 優先日 平成6年12月30日(1994.12.30)
(33) 優先権主張国 スイス(CH)
(31) 優先権主張番号 3968/94-0
(32) 優先日 平成6年12月30日(1994.12.30)
(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 4058 バーゼル シュバル
ツバルトアレー 215
(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

最終頁に続く

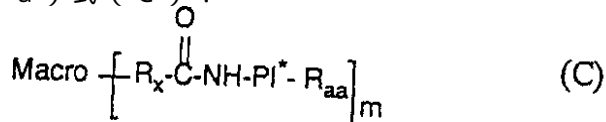
(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体に基づくポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の構成成分：

a) 式(C)：



式中、Macroは、それからm個の基R_x - Hが除かれたマクロマーのm個の残基を表し；
R_xは、互いに独立して、結合 - O - 、 - NR_N - 又は - S - を表すが、ここで、R_Nは水素又は低級アルキルを表し；
PI*は、光開始剤の2個の残基を表し；
R_{aa}は、光開始剤の分解の際に、より低反応性のラジカルを生成する光開始剤の一部を表し；そして
mは、1～100の整数を表す、
で示されるマクロマー
b) 共重合性ビニルモノマー及び
c) 架橋剤
を含む共重合性混合物の重合生成物であるポリマー。

【請求項2】

架橋剤が共重合性オリゴオレフィン性化合物である、請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 3】

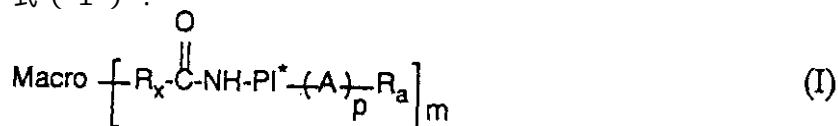
架橋剤が、共重合性ビニルモノマー中にある反応性基と共反応性のオリゴ官能性化合物である、請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 4】

共重合性化合物あるいは後の重合工程で共重合したビニルモノマーの少なくとも 1 つを改質して、改質された共重合ビニルモノマーが架橋されるようにする、請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 5】

式 (I) :



10

式中、Macroは、それから m 個の基 $\text{R}_x - \text{H}$ が除かれたマクロマーの m 個の残基を表し；
 R_x は、互いに独立して、結合 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_N-$ 又は $-\text{S}-$ を表すが、ここで、 R_N は水素又は低級アルキルを表し；

PI^* は、光開始剤の 2 個の残基を表し；

A は、2 個の置換された 1,2 - エチレン基（これは、ビニル二重結合が単結合に置き換わることによって、共重合性ビニルモノマーから導かれる）を表し；

20

R_a のそれぞれは、互いに独立して、重合の連鎖停止剤として働くのに適した 1 個の基を表し；

p は、 m とは無関係に、3 ~ 500 の整数を表し；そして

m は、1 ~ 100 の整数を表す、

で示されるセグメント化共重合体。

【請求項 6】

m が 2 を表し、構成部分「Macro」に結合した 2 つの基が、「Macro」の末端に結合して、トリブロック共重合体を構成する、請求項 5 記載の式 (I) の共重合体。

【請求項 7】

構成成分「Macro」に結合した m 個の基のある数のものが、「Macro」上に専らペンダント状に結合しており、その結果、櫛状ポリマーである、請求項 5 記載の式 (I) の共重合体。

30

【請求項 8】

「Macro」が環状マクロマーを表し、構成部分「Macro」に結合した m 個の基のある数のものが、「Macro」にペンダント状に結合して、その結果、星状ポリマーである、請求項 5 記載の式 (I) の共重合体。

【請求項 9】

Macro がポリシロキサンの残基又はフッ化ポリエーテルの残基を意味し、部分 A が、反応性の基を有する親水性ビニルモノマーから導かれる、請求項 6 記載の共重合体。

【請求項 10】

反応性の基が、ヒドロキシ又はイソシアナトである、請求項 9 記載の共重合体。

40

【請求項 11】

ビニルモノマーが、ヒドロキシ - 低級アルキル (メタ) アクリラート又はイソシアナト - 低級アルキル (メタ) アクリラートである、請求項 10 記載の共重合体。

【請求項 12】

Macro が、ポリシロキサンの残基又はフッ化ポリエーテルの残基を意味し、部分 A が、反応性基を有する親水性ビニルモノマーから導かれる、請求項 6 記載の共重合体。

【請求項 13】

ビニルモノマーがビニルラクタムである、請求項 12 記載の共重合体。

【請求項 14】

50

Macroが、親水性マクロマーの残基を意味し、部分Aが疎水性ビニルモノマーから導かれる、請求項6記載の共重合体。

【請求項15】

請求項1記載のポリマーを含む成形体。

【請求項16】

コンタクトレンズである、請求項15記載の成形体。

【請求項17】

成形体の製造のための請求項1記載のポリマーの使用。

【請求項18】

成形体がコンタクトレンズである、請求項17の使用。

10

【請求項19】

請求項1記載のポリマーをコンタクトレンズの型の中で調製するか、あるいは、コンタクトレンズの形にすることを特徴とする、コンタクトレンズの製造方法。

【請求項20】

請求項1記載のポリマーの製造方法であって、請求項1記載の成分a)、b)及びc)を共重合させ架橋させるか、請求項1記載の成分a)及びb)を共重合させ、得られた請求項5記載の式(I)の化合物を、-(A)_p-部分に含まれる反応性基と共反応性の基を含むオリゴ官能性化合物と反応させることにより、架橋させるか、あるいは、請求項1記載の成分a)及びb)を共重合させ、共重合性が、あるいはすでに後の重合工程で共重合したビニルモノマーのうちの少なくとも1つを改質して、改質され共重合されたビニルモノマーを架橋させるようにし、次に架橋させるようにしたことを特徴とする、製造方法。

20

【請求項21】

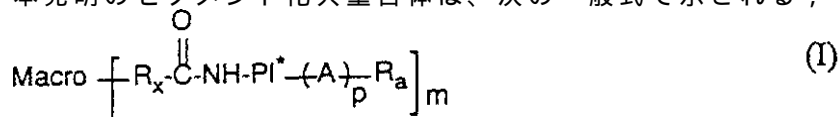
請求項5記載の式(I)の共重合体の製造方法であって、請求項1において定義された式(C)のマクロマーを、pモル等量のビニルモノマーと反応させることを特徴とする、製造方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、特に、成形体の製造に適したブロック共重合体(コポリマー)のような、セグメント化共重合体に基づく新規なポリマー；さらには、該ポリマーを含む成形体；さらには、成形体の製造のためのポリマーの使用；及び該ポリマー及び成形体の製造方法に関する。好ましい成形体は、眼科用レンズ、特に、コンタクトレンズである。このポリマーは、他にもいろいろあるが、特に、ブロックの境界に光開始剤の残基が組み込まれているという点で公知のポリマーとは異なっている。ブロックのカップリングは、成長する末端、又は、ペンダントのポリマーブロックのセグメント長のさらなる制御を可能にする、光化学的反応において起こる。セグメント化共重合体とは、本発明のブロック共重合体、グラフト共重合体、特に、櫛状共重合体又は星状共重合体を意味する。

30

本発明のセグメント化共重合体は、次の一般式で示される；



式中、Macroは、それからm個の基R_x-Hが除かれたマクロマーのm個の残基を表し；

40

R_xは、互いに独立して、単結合、-O-、-NR_N-又は-S-を表すが、ここで、R_Nは水素又は低級アルキルを表し；

PI*は、光開始剤の2個の残基を表し；

Aは、2個の置換された1,2-エチレン基(これは、ビニル二重結合が単結合に置き換わることによって、共重合性ビニルモノマーから導かれる)を表し；

R_aのそれぞれは、互いに独立して、重合の連鎖停止剤として働くのに適した1個の基を表し；

pは、mとは無関係に、3~500の整数を表し；そして

mは、1~100の整数を表す。

本発明の式(I)のセグメント化共重合体は、次の構成成分から構成される；

50

式 (A) :



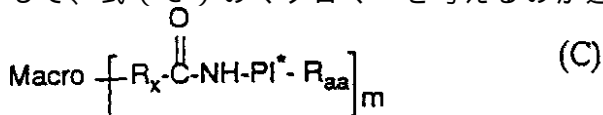
式中、Macro、 R_x 及び m は、上記に定義したとおりであるが、 R_x は、単結合とは異なる、
で示されるマクロマー、第 2 のものとして、式 (B) :



式中、 PI^* は、先に定義したとおりであり、 R_{aa} は、光開始剤の分解によって、より低反
応性を有するラジカルを形成する、光開始剤の部分の意味する、

で示される光開始剤、第 3 のものとして、セグメント化共重合体中の構成成分「A」とし
て組み込まれるビニルモノマー（ここで、A は上述したとおりの意味を有する）。

本発明の適切な式 (A) のマクロマーは、 m 個の基 - $R_x H$ を有するが、これらは、ヒドロ
キシル基（あるいはまた、カルボキシル基 - COOH の一部分であるようなもの）、アミノ
基又は低級アルキルアミノ基（あるいはまた、アミド基 - CONR_N の一部分であるようなも
のも）、あるいは、メルカプト基である。これらの基は、式 (B) の光開始剤のイソシア
ナト基と共反応性である。式 A のマクロマーは、 m モル等量の式 (B) の光開始剤と反応
して、式 (C) のマクロマーを与えるのが適切である。



このようにして形成された式 (C) のマクロマー、すなわち、架橋 - $\text{O} - \text{CO} - \text{NH} -$ 、 $-\text{CO}$
 $-\text{NH} -$ 、 $-\text{NR}_N - \text{CO} - \text{NH} -$ 、 $-\text{CO} - \text{NR}_N - \text{CO} - \text{NH} -$ 又は $-\text{S} - \text{CO} - \text{NH} -$ を介して、 m 個の光
開始剤に結合したマクロマーを、さらなる工程で、 p モル等量のビニルモノマーと反応さ
せるが、このビニルモノマーは、式 (I) の共重合体の構成部分「A」として組み込まれ
る。連鎖停止反応は、例えば、式 (B) の光開始剤 R_{aa} の低反応性ラジカルによって、あ
るいは、 $\text{H} -$ ラジカルもしくは $\text{OH} -$ ラジカル又は溶媒から形成されるラジカルのような、
反応条件下で、反応混合物中に存在する他の適当な連鎖停止剤によって起こる。変数 R_a は
、好ましくは、式 (B) の光開始剤の構成成分 R_{aa} である。

R_x についての意義「結合」は、マクロマー中の基 OH が $\text{COOH} -$ 基の一部として存在している
場合にのみ意味がある。 $\text{COOH} -$ 基は、イソシアナト基と反応して、 CO_2 を放出し、かつ、
結合「 $-\text{CO} - \text{NH} -$ 」を形成する。この場合にのみ、 R_x は、反応生成物中で結合を意味す
るが、基「 $R_x - \text{H}$ 」を含む出発物質中ではそうではない。

指数 p は、好ましくは、5 ~ 200 の数、特に、10 ~ 100 の数を意味する。

指数 m は、好ましくは、2 ~ 15 の数を意味する。特に好ましくは、指数 m は、2 ~ 5 の数
を表す。

指数 m の意義にしたがって、式 (A) のマクロマーに 1 ~ 100 個結合している基は、末端
に、あるいは、ペンダント状に結合していてもよく、あるいは、末端及びペンダントに結
合していてもよい。

他の好ましい実施態様においては、式 (A) のマクロマーは 2 個の末端基 $R_x H$ を有する。
これから形成された、式 (I) の本発明のセグメント化コポリマー及び式 (I) のブロッ
クコポリマーも、同様に、特に好ましいものであり、これを本発明において、トリブロッ
クポリマーと呼ぶ。中央のブロックは、2 つの光開始剤が結合したマクロマーからなり、
両末端のブロックは、実質的に、2 個の基 A からなっている。

他の好ましい実施態様においては、式 (A) のマクロマーはペンダントの基 $R_x H$ のみを有
する。これから形成された、式 (I) の本発明のセグメント化コポリマー及び式 (I) の
グラフトコポリマーも、同様に、特に好ましいものであり、これを本発明においては、櫛
状ポリマーと呼ぶ。櫛の背ないしブリッジは、多くの光開始剤がペンダント状に結合した
マクロマーからなり、櫛の歯又は歯状物は、実質的に、光開始剤の残基を介して結合した
2 個の基 A からなっている。

他の好ましい実施態様においては、式 (A) の環状マクロマーはペンダントの基 $R_x H$ を有
する。これから形成された、式 (I) の本発明のセグメント化コポリマー及び式 (I) の
グラフトコポリマーも、同様に、好ましいものであり、これを本発明においては、星状ポ

10

20

30

40

50

リマーと呼ぶ。星の中心は、多くの光開始剤がペンダント状に結合したマクロマーからなり、星の光線は、実質的に、光開始剤の残基を介して結合した2価の基Aからなっている。

全ての本発明の式(I)のコポリマー及びこれから得られる架橋ポリマーが、それらの性質(特性)において、従来のコポリマーやポリマーと、驚くべき程、異なっていることは、重要なことである。これは、ビニルモノマーの鎖長(式(I)中の $-(A)_p-$ を見よ)を、本発明にしたがって、さらに制御するためである。さらに、式(I)のコポリマーは、文献に記載された他のラジカル光開始剤を用いて、しばしば、形成されるような、そのつど用いられるビニルモノマーのホモポリマーを驚くべき程含まないか、又は、実質的に含まない。これらの有利な性質は、本発明のポリマーの製造の過程で、これらに引き継

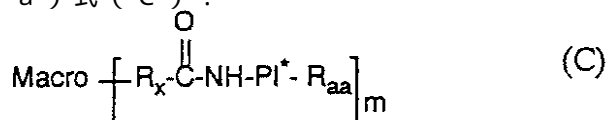
10

がれる。本発明のセグメント化コポリマーは、次に続く生成物に向けて、反応せしめられるか、さらに処理される。特に、例えば式(C)の化合物の、それぞれのビニルモノマーとの反応を架橋剤の存在下に用いることによって、式(I)の非架橋コポリマーが、簡単な方法で、架橋ポリマー中に組み込まれる、ということを強調しておかねばならない。このような架橋に加えて、あるいは、これに代えて、式(I)のコポリマーは、式(I)の部分 $-(A)_p-$ が活性基を有する場合には、変性される。

本発明の架橋ポリマーは、したがって、次に示す構成成分を含む重合性混合物の重合反応生成物である。

a) 式(C):

20



式中、Macroは、それからm個の基 $\text{R}_x - \text{H}$ が除かれたマクロマーのm個の残基を表し；

R_x は、互いに独立して、結合 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_N-$ 又は $-\text{S}-$ を表すが、ここで、 R_N は水素又は低級アルキルを表し；

PI^* は、光開始剤の2価の残基を表し；

R_{aa} は、光開始剤の分解の際に、より低反応性のラジカルを生成する光開始剤の一部分を表し；そして

mは、1~100の整数を表す、

30

で示されるマクロマー

b) 共重合性ビニルモノマー及び

c) 架橋剤

を含む共重合性混合物の重合性生成物であるポリマー。

さらに、本発明のポリマーは、上述した成分a)、b)及びc)を、公知の方法により、特に、個々に後述する方法に基づいて、相互に反応させることによって、得られる重合反応生成物である。

式(C)のマクロマーは、好ましくは10~90重量%、特に、20~80重量%の量で添加され、共重合性のビニルモノマーは、同様に、好ましくは、10~90重量%、特に、20~80重量%の量で添加されるが、ここで、重量%というのは、相向い合って、合計で100%となる成分の量を指す。架橋剤は成分a)及びb)の合計に基づいて、好ましくは、25重量%以下、特に、12.5重量%以下の量、添加される。これらの好ましい重量%の値は、共重合されたモノマーの事後の変性によって得られる架橋成分についても当てはまる。

40

成分c)と上記した架橋剤については、本発明のポリマーの製造のための重合が起きる前に、重合性混合物に添加される、従来から知られた、典型的な共重合性オリゴビニル性架橋剤が対象となりうる。

それとは別に、この架橋剤については、部分 $-(A)_p-$ に含まれる反応性基と共反応性であるオリゴ官能性の化合物が対象となる。 $-(A)_p-$ 部分中の反応性基としては、例えば、OH基が挙げられるが、これと共反応性の、オリゴ官能性化合物の基としては、イソシアナト基、カルボキシル基(酸無水物としても)、エポキシ基が挙げられる。したがっ

50

て、適切なオリゴ官能性化合物は、例えば、ジイソシアナート、トリイソシアナート、二塩基酸無水物、ジカルボン酸又はジエポキシドである。- (A)_p - 部分中の他の反応性基は、例えば、COOH - 基であるが、これと共反応性の基としては、例えば、アミノ基又はヒドロキシ基がある。したがって、オリゴ官能性化合物は、この場合、例えば、ジアミン、ジオール又はアミノアルコールである。さらなる例は、当業者に公知である。

さらなる架橋の可能性は、- (A)_p - 部分中の反応性基が、それが架橋可能な基に変換される程度にまで、変性されることにも存在する。そのような変性の例について、後述する。

そのような反応性基としては、例えば、ヒドロキシ低級アルキル(メタ)アクリレート(例えば、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート又は3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート)のようなビニルコポリマー又はポリビニルアルコールに由来するヒドロキシ基が問題となるが、これは、後で、ビニルイソシアネート(例えば、2 - イソシアナトエチルメタクリレート)と反応せしめられる。このようにして形成されたビニルイソシアネートのC - C二重結合は、本発明のポリマーの架橋及び/又はさらなるビニルモノマーもしくはジビニルモノマーとの共重合を可能にする。

そのような反応性基としては、例えば、ビニルイソシアネート、ビニルカルボン酸又はビニルエポキシ化合物(例えば、2 - イソシアナトエチル - メタクリレート、(メタ)アクリル酸又はグリシジル(メタ)アクリレート)に由来するイソシアナト基、カルボキシ基又はエポキシ基が対象となりうるが、これらの基は、後に、ヒドロキシ低級アルキル(メタ)アクリレート(例えば、2 - ヒドロキシメタクリレート又は3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート)と反応させられる。このようにして形成された、ヒドロキシ低級アルキル(メタ)アクリレートのC - C二重結合は、本発明のポリマーへの架橋及び/又はさらなるビニルモノマーもしくはジビニルモノマーとの共重合を可能にする。

省略して、上述し、又は後述する用語「(メタ)アクリレート」は、メタクリレート又はアクリレートを表す。

全ての前述した性質は、本発明のポリマーを、生医学用材料(例えば、インプラント、眼科用レンズ、特に、人工角膜、眼内レンズもしくは、特に好ましくは、コンタクトレンズ)として、又は、医療用装置、器具、薄膜(メンブラン)、ドラッグ・デリバリー・システムとして、又は、無機もしくは有機材料上へのコーティングとして、のような種々の成形体としての使用目的を満足させるために適切なものになっている。それ以上に、式(I)の非架橋セグメント化コポリマーも、本発明のポリマーの出発原料としてばかりでなく、コーティング材としてもぬきん出て適してる。親水性成分「A」を用いると、表面活性の性質を有し、例えば、乳化剤に適した両性のブロック - 、櫛状 - 又は星状 - ポリマーが生じる。

本発明は、したがって、非架橋形態の、特に好ましくは、トリブロックコポリマーとしての、櫛状ポリマーとしての、あるいは、星状ポリマーとしての、式(I)のコポリマーに関する。本発明は、さらに、本質的ないしは唯一の成分として上記した成分を含む、先に定義したような架橋ポリマーに関する。本発明は、さらに、式(I)のコポリマーに基づくグラフトコポリマーに関するが、それは、- (A)_p - 部分中に含まれ、そこで反応性基に変換されるビニル基上に1個のビニルモノマー又は多くのビニルモノマーがグラフトされることによって変性される。本発明は、さらに、上述したコポリマー、ポリマーないしはグラフトコポリマーからの成形体(品)、特にコンタクトレンズに関する。本発明は、さらに、上述した出発材料と後述する操作条件を用いて、上記したコポリマー、ポリマー、又はグラフトコポリマーの製造方法に関する。本発明は、さらに、上記したコポリマー、ポリマー又はグラフトコポリマーから出発して成形体(品)、特にコンタクトレンズを製造する方法、並びに、成形体、特に、コンタクトレンズの製造のための、上記したコポリマー、ポリマー又はグラフトコポリマーに関する。

式(A)のマクロマーについては、特に、平均分子量300~1,000ダルトンのオリゴマー又はポリマーが対象であり、これらは、少なくとも3以下、より好ましくは3~50、そして、特に好ましくは5~20の構造単位を有する。オリゴマーとポリマー間の変わり目は、知

10

20

30

40

50

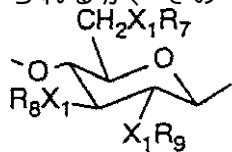
られているとおり、定まっておらず、正確に区別できない。ポリマーは、50~10,000、好ましくは50~5,000の構造単位を含み、平均分子量10,000~2,000,000、好ましくは10,000~500,000を有する。このオリゴマー及びポリマーは、また、H-活性基を除いて、ポリマーに基づいて、95モル%以下の、より好ましくは5~90モル%のコモノマー構造単位を有する。(この末端は、ここでは、上記で定義したように「R_xH基」と同じ意味を有するが、ただし、R_xは、この場合、単結合とは異なる。)

H-活性基を有するオリゴマー及びポリマーについては、天然又は合成のオリゴマー又はポリマーが対象でありうる。

天然のオリゴマー及びポリマーの例としては、オリゴ-及びポリサッカライド(多糖)もしくは、それらの誘導体、ペプチド、タンパク質、糖タンパク、酵素及び成長因子が挙げられる。若干の例として、シクロデキストリン、でん粉、ヒアルロン酸、脱アセチル化ヒアルロン酸、キトサン、トレハロース、セロビオース、マルトトリオース、マルトヘキサオース、キトヘキサオース、アガロース、キチン50、アミロース、グルカン、ヘパリン、キシラン、ペクチン、ガラクトン、ポリ-ガラクトサミン、グルコサミノグリカン、デキストラン、アミノ化デキストラン、セルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、フコイダン、コンドロイチン硫酸、硫酸化多糖、ムコ多糖、ゼラチン、カゼイン、絹フィブロイン、ゼイン、コラーゲン、アルブミン、グロブリン、ビリルビン、卵白アルブミン、ケラチン、フィブロネクチン、ビトロネクチン、ペプシン、トリプシン及びリゾチームが挙げられる。

合成のオリゴマー及びポリマーについては、基-COOH-、-OH、-NH₂又は-NHR_Nを含む物質が対象となりうるが、ここでR_Nは低級アルキル、好ましくはC₁-C₆-アルキルを意味する。それらの例としては、ビニルエステルもしくは-エーテルのケン化されたポリマー(ポリビニルアルコール)、ヒドロキシ化されたポリジオレフィン(例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン又はクロロブレン); ポリアクリル酸及びポリメタクリル酸、並びに、そのエステル基もしくはアミド基にヒドロキシアルキル-もしくはアミノアルキル残基を有する、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミドもしくはポリメタクリルアミド; ヒドロキシアルキル-もしくはアミノアルキル基を有するポリシロキサン; エポキシドもしくはグリシジル化合物とジオールからのポリエーテル; ポリビニルフェノール又はビニルフェノールとオレフィン性コモノマーとのコポリマー; 並びに、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸、又は、ヒドロキシアルキルもしくはアミノアルキルを含む、アクリレート、メタクリレート又はアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、又はヒドロキシ化されたジオレフィンの群からの少なくとも1のモノマーとエチレン性不飽和コモノマー(例えば、アクリロニトリル、オレフィン、ジオレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン、-メチルスチレン、ビニルエーテル及びビニルエステル)との共重合体が挙げられ; あるいは末端OH-又はアミノアルキルオキシ基を有するポリオキサアルキレンが対象である。

好ましいオリゴマー及びポリマーの例としては、合計6~8の、1つの環を形成する、グルコース構造単位を有するシクロデキストリン、又は、ヒドロキシアルキル-もしくはアミノアルキル-誘導体、又は、グルコース-置換もしくはマルトース-置換誘導体が挙げられるが、その中で少なくとも1の構造単位は式(V)に対応する。



(V)

式中、R₇、R₈及びR₁₀は、互いに独立して、H、C₁-C₄-アルキル(特に、メチル)、C₂-C₆-アシル(特に、アセチル)、C₁-C₄-ヒドロキシアルキル(特に、ヒドロキシメチル又は2-ヒドロキシエタ-1-イル)、C₂-C₁₀-アミノアルキル、そして、特に、C₂-C₄-アミノアルキル(例えば、2-アミノ-エタ-1-イルもしくは3-アミノプロパ-1-イルもしくは4-アミノブタ-1-イル)を意味し; X₁は、-O-又はNH_{1B}-を表

10

20

30

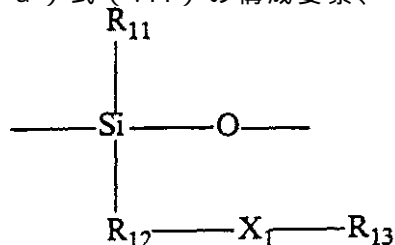
40

50

すが、ここで、シクロデキストリン単位当り、合計で、1～10、好ましくは1～6個の X_1 が $-NR_{1B}-$ を意味することができ、残りの X_1 は $-O-$ を表すが、ここで R_{1B} は水素又は低級アルキルを意味する。

他の好ましいオリゴマー及びポリマーは、例えば、アルキル-、アルコキシアルキル-もしくはアミノアルキル末端基又は側鎖中に $OH-$ もしくは NH_4- 基を有するオリゴ-又はポリシロキサンである。それらは、統計的な又はブロックオリゴマー又はブロックポリマーであってもよい。好ましいオリゴマー及びポリマーは、

a) 式(VII)の構成要素、5～100モル%

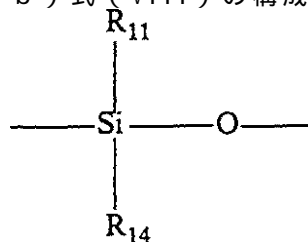


(VII)

10

及び

b) 式(VIII)の構成要素、95～0モル%

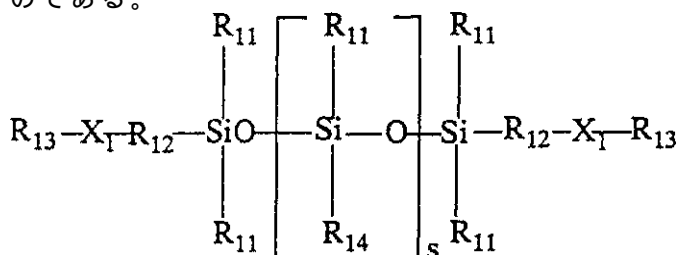


(VIII)

20

を、そのオリゴマー又はポリマーに基づいて含み、ここで、 R_{11} は、場合により、部分的にもしくは完全にF置換された、 $C_1 - C_4$ -アルキル、低級アルケニル、シアノ低級アルキル又はアリール(好ましくは、メチル、エチル、ビニル、アリル、シアノプロピル又はトリフルオロメチル)を表し、 R_{12} は、 $C_2 - C_6$ -アルキレン(好ましくは、1,3-プロピレン)、 $-(CH_2)_z - (O - CH_2 - CHCH_3)_z -$ 、 $-(CH_2)_z - (O - CH_2 - CH_2)_z -$ もしくは $-(CH_2)_z - NH - (CH_2)_z - NH -$ [好ましくは、 $-(CH_2)_3 - (O - CH_2 - CHCH_3 -$ 30
 $)_2 -$ 又は $-(CH_2)_3 - NH - (CH_2)_2 - NH -$]を表すが; z は2～4の整数を表し; R_{14} は R_1 の意味を有するか、又は、 $-R_{12} - X_1 - H$ もしくは $-R_{12} - X_1 - R_{15} - H$ を表し; X_1 は、 $-O-$ 又は $-NH-$ を表し; R_{13} は、残基 R_xH を表し;そして R_{15} は、直接結合又は基 $-C(O) - (CHOH)_r - CH_2 - O -$ を表し;ここで、 r は0又は1～4の整数を表す。

好ましいオリゴマー状のシロキサン又はポリマー状のシロキサンは、また、式(X)のものである。



(X)

40

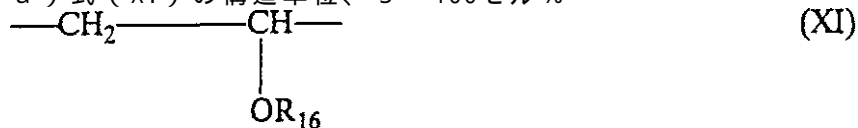
式中、 R_{11} は、場合により、部分的にもしくは完全にFによって置換された、 $C_1 - C_4$ -アルキル、ビニル、アリルもしくはフェニル(好ましくは、メチル)を表し; R_{12} は、 $C_2 - C_6$ -アルキレン(好ましくは、1,3-プロピレン)を意味し; R_{14} は、 R_{11} の意義を有するか、又は、 $-R_{12} - X_1 - H$ もしくは $-R_{12} - X_1 - R_{15} - H$ であり; X_1 は $-O-$ 又は $-NH-$ を表し; s は、1～1,000、好ましくは、1～150の整数を表し;そして、 R_{13} は、前記 R_xH を表し;そして、 R_{15} は、直接結合又は基 $-C(O) - (CHOH)_r - CH_2 - O -$ を表すが、ここで r は、0又は1～4の整数を表す。 X_1 は、ここでは、 $-NH-$ であるのが好ましい。

50

他の好ましいオリゴマー及びポリマーは、オリゴ-及びポリビニルアルコールに基づくものである。それは、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 構造単位を有するホモポリマー、又は、オレフィンの他の1個もしくは2個の構造単位を有する共重合体(コポリマー)である。

より好ましいものは、

a) 式(XI)の構造単位、5~100モル%



及び

b) 式(XII)の構造単位、95~0モル%



を含み、上記式中、 R_{16} は、残基 R_xH を表し; R_{17} は、 H 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、 $-\text{COOR}_{20}$ 又は $-\text{COO}$ を表し、; R_{18} は、 H 、 F 、 Cl 、 CN 又は $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルを意味し;そして、 R_{19} は、 H 、 OH 、 $\text{R}_{10} - \text{H}$ 、 F 、 Cl 、 CN 、 $\text{R}_{20} - \text{O}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -アルキル、 $-\text{COO}$ 、 $-\text{COOR}_{20}$ 、 $-\text{OCO} - \text{R}_{20}$ 、メチルフェニル又はフェニルを表すが、ここで、 R_{10} は、直接結合、 $-(\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{アルキレン} - \text{O}) -$ 又は $-(\text{C}_2 - \text{C}_{10} - \text{アルキレン} - \text{NH}) -$ を表し、 R_{20} は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_7$ -シクロアルキル、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{アルキル}) - \text{C}_5 - \text{C}_7$ -シクロアルキル、フェニル、 $(\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{アルキル})$ フェニル、ベンジル又は $(\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{アルキル})$ ベンジルを表す。

R_{17} は、好ましくは、 H を表す。 R_{17} がアルキルを意味する場合には、好ましくは、メチル又はエチルが対象である。 R_{17} が、 $-\text{COOR}_{20}$ を表す場合には、 R_{20} は、好ましくは、 $\text{C}_1 - \text{C}_1$ 、 $2 -$ 、特に $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルである。

R_{18} が、アルキルである場合には、それは、好ましくは、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -アルキル(例えば、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -ブチル)である。 R_{18} は、好ましくは、 H 、 Cl 又は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -アルキルである。

R_{19} が、基 $\text{R}_{20} - \text{O}$ を意味する場合には、 R_{20} は、好ましくは $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -、特に $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルを表す。 R_{19} がアルキルを意味する場合には、それは好ましくは1~6個の、特に、1~4個の C -原子を有する。 R_{19} が、基 $-\text{COOR}_{20}$ を意味する場合には、 R_{20} は、好ましくは、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -、特に $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、シクロペンチル又はシクロヘキシルを表す。 R_{19} が、基 $-\text{OCO} - \text{R}_{20}$ を意味する場合には、 R_{20} は、好ましくは、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -、特に $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、フェニル又はベンジルを表す。

好ましい実施態様においては、 R_{17} は、 H を、 R_{18} は、 H 、 F 、 Cl 、メチル又はエチルを表し、 R_{19} は、 H 、 OH 、 F 、 Cl 、 CN 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -ヒドロキシアルコキシ、 $-\text{COO} - \text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル、 $-\text{OOC} - \text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキル又はフェニルを表す。

特に好ましいものは、 R_{17} が H を意味し、 R_{18} が H 又はメチルを表し、そして、 R_{19} が H 、 O 、 H 、 CN 、メチル、 OCH_3 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{OH}$ 又は $-\text{COOCH}_3$ を意味し、そして、 t が2~6の整数を表すようなオリゴマー及びポリマーである。

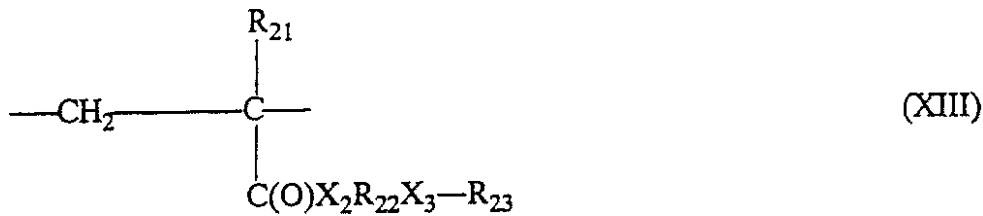
さらに、好ましい群のオリゴマー及びポリマーは、部分的にもしくは完全にヒドロキシアルキル化されたオリゴ-又はポリアクリレートもしくは-メタクリレート、並びに-アクリルアミドもしくは-メタクリルアミドである。これらは、例えば、式(XIII)の構成単位を5~100モル%

10

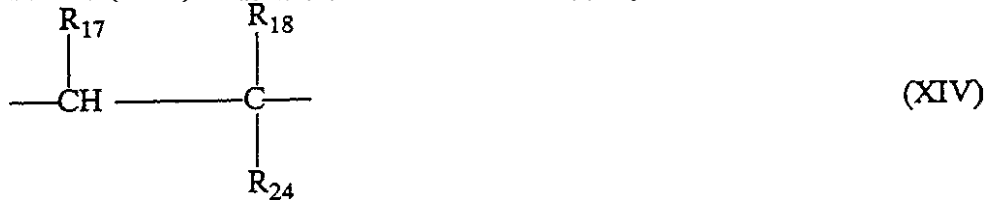
20

30

40



及び式 (XIV) の構成単位を 95 ~ 0 モル% 含む。

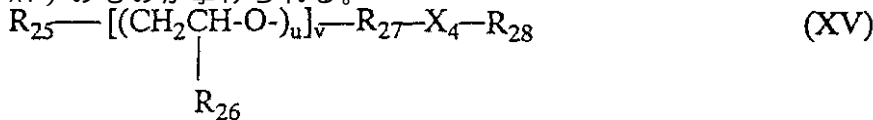


10

上記式中、 R_{21} は、H 又はメチルを意味し、 X_2 及び X_3 は、互いに独立して、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表し； R_{22} は $-(\text{CH}_2)_c-$ を表し；そして、 c は、2 ~ 12、好ましくは 2 ~ 6 の整数を意味し； R_{23} は、式 R_xH の残基を表し； R_{17} 及び R_{18} は、上述した意味を有し；そして、 R_{24} は、 R_{19} と同じ意義を有するか、あるいは、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}_2\text{R}_{22}\text{X}_3\text{H}$ を意味する。 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} については、上述した好ましい態様が当てはまる。 X_2 及び X_3 についても、上述した好ましい態様が当てはまる。

他の好ましいオリゴマー及びポリマーは、ポリアルキレンオキッドからのものである。例として、同一又は異なった繰り返し構成単位 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{R}_{26})-\text{O}]-$ を有する、式 (XV) のものが挙げられる。

20



式中、 R_{25} は、基 $\text{R}_{28}-\text{X}_4-$ を表すか、又は 1 ~ 20 個の C - 原子を有するアルコールもしくはポリオールであり（ここで、これらの基の価数は、1 ~ v である）、 R_{26} は、H、 C_1-C_8 - アルキル、好ましくは、 C_1-C_4 - アルキル、そして、特に好ましくは、メチルを意味し； R_{27} は、 X_4 と一緒になって、直接結合を表すか、又は、 R_{27} は、 C_2-C_6 - アルキレン、好ましくは、 C_3-C_6 - アルキレン、そして、特に好ましくは、1,3 - プロピレンを表し； X_4 は、 $-\text{O}-$ もしくは $-\text{NH}-$ を表し； R_{28} は、式 R_xH の残基を意味し； u は、3 ~ 10,000、好ましくは 5 ~ 5,000、特に好ましくは、5 ~ 1,000、最も好ましくは、5 ~ 100 の数値を表し；そして、 v は 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 の整数を意味する。

30

R_{25} は、1 ~ 4 価の、アルコール又はポリオールの残基でありうる。 R_{25} が、アルコールの残基である場合には、 R_{25} は、好ましくは、直鎖状もしくは分岐状の C_3-C_{20} - アルキルもしくは - アルケニル、 C_3-C_8 - 及び、特に、 C_5-C_6 - シクロアルキル、 $-\text{CH}_2-$ (C_5-C_6 - シクロアルキル)、 C_6-C_{10} - アリール、そして、特に、フェニル及びナフチル、 C_7-C_{16} - アラルキル、そして、特に、ベンジル及び 1 - フェニルエタ - 2 - イルを意味する。この環状並びに芳香族基は、 C_1-C_{18} - アルキル又は C_1-C_{18} - アルコキシによって、置換されていてもよい。

40

R_{25} が、ジオールの残基である場合には、 R_{25} は、好ましくは、分岐した、そして、特に、直鎖状の C_3-C_{20} - アルキレン又はアルケニレン及び、より好ましくは、 C_3-C_{12} - アルキレン、 C_3-C_8 - 、及び、特に、 C_5-C_6 - シクロアルキレン、 $-\text{CH}_2-$ (C_5-C_6 - シクロアルキル) - 、 $-\text{CH}_2-$ (C_5-C_6 - シクロアルキル) - CH_2- - 、 C_7-C_{16} - アラルキレン（とくには、ベンジレン）、 $-\text{CH}_2-$ (C_6-C_{10} - アリール) - CH_2- （特に、キシリレン）を表す。この環状並びに芳香族残基は、 C_1-C_{12} - アルキル又は C_1-C_{12} - アルコキシによって置換されていてもよい。

R_{25} が、3 価の残基である場合には、これは、脂肪族又は芳香族トリオールから誘導される。 R_{25} は、好ましくは、3 価の 3 ~ 12 個の C - 原子を有する脂肪族残基であるが、これは、特に、好ましくは、第 1 級のヒドロキシル基を有するトリオールから導かれる。特に

50

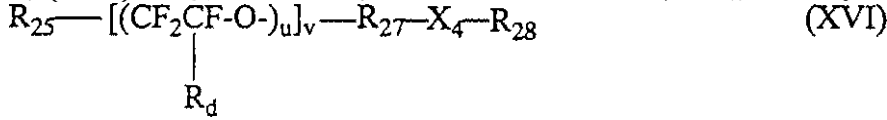
好ましくは、 $R_{25} - CH_2(CH -)CH_2 -$ 、 $HC(CH_2 -)_3$ 又は $CH_3C(CH_2 -)_3$ を表す。

R_{25} が、4 価の残基である場合には、これは、好ましくは、脂肪族テトラオールから導かれる。この場合、 R_{25} は、好ましくは、 $C(CH_2 -)_4$ である。

R_{25} は、好ましくは、ジェファミン (Texaco)、プルリオール (Pluriol)、ポロキサマー (BASF) 又はポリ (テトラメチレンオキシド) から誘導される残基を表す。

特に好ましいものは、式 $[CH_2CH_2 - O] -$ 又は $- [CH_2CH(CH_3) - O] -$ の構造単位を有する、ホモ - 及びブロックオリゴマー並びに - ポリマーである。

式 (XVI) に対応するフッ化ポリエーテルもまた、適切である。



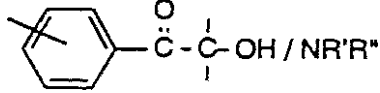
10

式中、 R_{27} 、 R_{28} 、 X_4 、 u 及び v は、先に述べた意義を有し、 R_{25} は、先に述べた意義を有するか、あるいは、1 ~ 20 個、好ましくは 1 ~ 12 個、特に好ましくは、1 ~ 6 個の C - 原子を有する、部分的にもしくはペルフルオロ化されたアルコールの 1 価の残基であるか、あるいは、2 ~ 6 個、好ましくは 2 ~ 4 個、特に好ましくは 2 又は 3 個の C - 原子を有する、部分的にもしくはペルフルオロ化されたジオールの 2 価の残基であり、 R_d は、F 又は 1 ~ 12 個、好ましくは 1 ~ 6 個、特に好ましくは 1 ~ 4 個の C - 原子を有する、ペルフルオロアルキルを意味する。 R_d は、特に好ましくは、 $-CF_3$ を表す。

さらに適切なオリゴマー及びポリマーは、例えば、ポリビニルアミン又はポリエチレンイミンのような、ポリアミンである。同様に、ポリ - リジンも適切である。

20

式 (B) の光開始剤としては、イソシアナト基を有するかぎり、原則的にいかなる光開始剤も適切である。そのような光開始剤は、例えば、EP - A - 632329 にすでに記載されている。適切な光開始剤は、一般に、次の構成要素を有する。



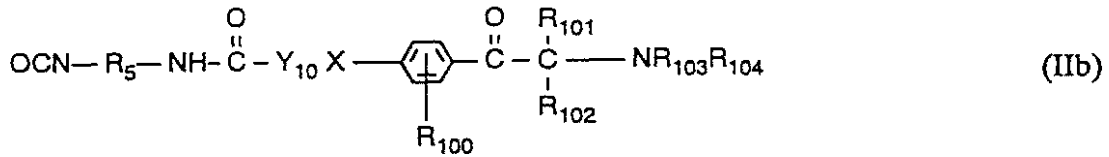
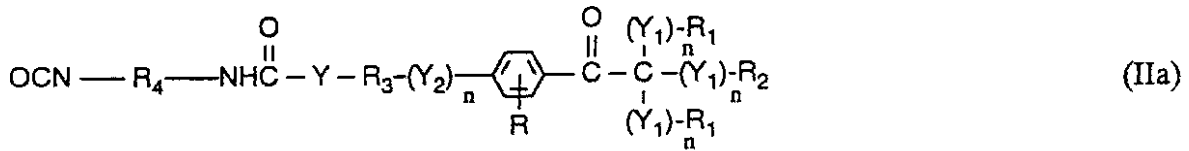
(ここで、表現「OH/NR' R''」は、問題の炭素原子が OH - 基又は NR' R'' - 基を有することを意味するが、ここで、R' 及び R'' は、互いに独立して直鎖状又は分岐状の、 $C_1 - C_4$ - アルコキシによって置換されていてもよい、低級アルキル、アリール低級アルキル又は低級アルケニルを意味し；あるいは R' 及び R'' は、一緒になって、 $-(CH_2)_z - Y_{11}$ - $(CH_2)_z -$ を意味し；ここで、 Y_{11} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR_{1B}-$ であり； R_{1B} は、H 又は低級アルキルを意味し； z は 2 ~ 4 の整数を意味する)。そして、ベンゾイル - 炭素及び sp^3 - 炭素間の結合が開裂することにより、適当な刺激によって 2 つのラジカル生じる。一般的に、ベンゾイルラジカルは、反応性であって、通常、重合反応を開始させる。したがって、式 (B) 中の変数 PI^* は、好ましくは、そのようなベンゾイル基に対応する。これらのベンゾイルラジカルは、従来、知られているように置換されており、本発明にしたがって、さらにイソシアナト基を有する。上述したように、 sp^3 - 炭素ラジカルは、反応性が弱く、一般に重合反応を開始するには、適当ではない。しかし、それは、連鎖停止剤として反応する。式 (B) の変数 R_{aa} は、したがって、好ましくはそのような sp^3 - 炭素ラジカルに対応する。

30

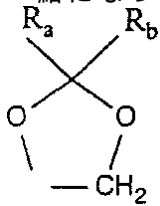
40

特に好ましい本発明の光開始剤を次に示す。

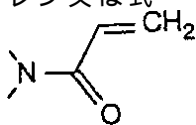
本発明にしたがって用いられる式 (B) の官能性光開始剤は、好ましくは、式 (II a) 又は (II b) の化合物である。



式中、Yは、O、NH又はNR_{1A}を意味し；Y₁は、Oを表し；Y₂は、-O-、-O-(O)C-、-C(O)-O-又は-O-C(O)-O-を表し；nは、互いに独立して、0又は1を表し；Rは、H、C₁-C₁₂-アルキル、C₁-C₁₂-アルコキシ又はC₁-C₁₂-アルキルNH-を表し；R₁及びR₂は、互いに独立して、H、直鎖状もしくは分岐状C₁-C₈-アルキル、C₁-C₈-ヒドロキシアルキル又はC₆-C₁₀-アリアルを表し、あるいは、2つの基R₁-(Y₁)_n-は、一緒になって、-(CH₂)_x-を意味し、R₁-(Y₁)_n-及びR₂-(Y₁)_n-は、一緒になって、次式の残基を形成し、



R₃は、直接結合又は直鎖状もしくは分岐状のC₁-C₈-アルキレンを表すが、これは、非置換であっても又は-OHで置換されていてもよく、及び/又は、場合により、1もしくはそれ以上の基-O-、-O-C(O)-もしくは-O-C(O)-O-によって、中断されていてもよく；R₄は分岐状のC₃-C₁₈-アルキレン、非置換又はC₁-C₄-アルキルもしくはC₁-C₄-アルコキシによって置換された、C₆-C₁₀-アリーレン、あるいは、非置換又はC₁-C₄-アルキルもしくはC₁-C₄-アルコキシで置換された、C₇-C₁₈-アラルキレン、非置換又はC₁-C₄-アルキルもしくはC₁-C₄-アルコキシで置換された、C₃-C₈-シクロアルキレン、非置換又はC₁-C₄-アルキルもしくはC₁-C₄-アルコキシで置換された、C₃-C₈-シクロアルキレン-C_yH_{2y}-、あるいは、非置換又はC₁-C₄-アルキルもしくはC₁-C₄-アルコキシで置換された、-C_yH_{2y}-(C₃-C₈-シクロアルキレン)-C_y-H_{2y}-を意味し；R₅は、独立して、R₄と同じ意義を有するか、あるいは直鎖状のC₃-C₁₈-アルキレンを表し；R_{1A}は、低級アルキルを表し；xは、3~5の整数を意味し；yは、1~6の整数を表し；R_a及びR_bは、互いに独立して、H、C₁-C₈-アルキル、C₃-C₈-シクロアルキル、ベンジル又はフェニルを表し；ただし、R₂が、Hを意味する場合には、基-(Y₁)_n-R₁中のnは、0を表し；-(Y₁)_n-基の最大でも2個のY₁は、Oを表し、かつ、他の-(Y₁)_n-基のnは、0を表し；そして、R₃が直接結合を意味する場合には、基-(Y₂)_n-中のnは、0を表し、そして、さらにxは、2価の-O-、-NH-、-S-、低級アルキレン又は式



を意味し；Y₁₀は-O-(CH₂)_y-又は直接結合を表すが、ここで、yは、1~6の整数を意味し、その末端CH₂-基は、式(IIb)中の隣接したXと結合しており；R₁₀₀は、H、C₁-C₁₂-アルキル、C₁-C₁₂-アルコキシ、C₁-C₁₂-アルキルNH-又は-NR_{1A}R_{1B}を表し、ここでR_{1A}は、低級アルキル、そしてR_{1B}は、H又は低級アルキルを意味し；R₁₀₁は、直鎖状もしくは分岐状の、低級アルキル、低級アルケニル又はアリアル低級アルキルを意味し；R₁₀₂は、R₁₀₁とは独立して、R₁₀₁と同じ意義を有するか、あるいは、アリアルを意味し、あるいはR₁₀₁及びR₁₀₂は、一緒になって、-(CH₂)_m-を意味し、ここで、mは、

10

20

30

40

50

2 ~ 6 の整数を表し; R_{103} 及び R_{104} は、互いに独立して、直鎖状もしくは分岐状の、 $C_1 - C_4$ - アルコキシで置換されていてもよい、低級アルキル、アリール低級アルキル又は低級アルケニルを意味し; あるいは、 R_{103} 及び R_{104} は、一緒になって、 $-(CH_2)_z - Y_{11} - (CH_2)_z -$ を意味し、ここで、 Y_{11} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR_{1B}-$ であり、そして、 R_{1B} は、H 又は低級アルキルを意味し、そして、 z は、2 ~ 4 の整数を意味する。好ましい実施態様においては、 Y は O を表す。

アルキルとしての R_{1A} は、例えば、メチル、エチル、 $n-$ もしくは $i-$ プロピル、 $n-$ 、 $i-$ もしくは $t-$ ブチル、ペンチル又はヘキシルであってもよい。好ましくは、 R_{1A} は、メチルである。

基 R は、アルキル、アルコキシ又はアルキルNH- として、好ましくは 1 ~ 6 個、特に好ましくは 1 ~ 4 個の C - 原子を有する。2、3 の例としては、メチル、エチル、 $n-$ もしくは $i-$ プロピル、 $n-$ 、 $i-$ もしくは $t-$ ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシそしてメチルNH- が挙げられる。特に好ましくは、 R は、H を意味する。

R_1 は、アルキルとして、好ましくは直鎖状であり、好ましくは 1 ~ 4 個の C - 原子を有する。若干の例としては、メチル、エチル、 $n-$ もしくは $i-$ プロピル、 $n-$ 、 $i-$ もしくは $t-$ ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルそしてオクチルが挙げられる。特に好ましくは、 R_1 は、メチル又はエチルである。 R_1 は、アリールとして、例えば、ナフチル、特にフェニルを意味する。2 つの基 $R_1 - (Y_1)_n -$ が、一緒になって、 $-(CH_2)_x -$ を意味する場合には、 x は、好ましくは 4、特に 5 である。 R_1 は、ヒドロキシアルキルとしては、好ましくは直鎖状であり、好ましくは 1 ~ 4 個の C - 原子を有する。2、3 の例としては、ヒドロキシメチル及び 2 - ヒドロキシエタ - 1 - イルが挙げられる。

R_2 についても、 R_1 と同様の好ましい態様が当てはまる。特に好ましくは、 R_2 は、H、メチル又はエチルを表す。

R_a 及び R_b は、好ましくは、互いに独立して、H 又は $C_1 - C_4$ - アルキル、例えば、メチル又はエチルを意味する。

好ましいサブグループにおいては、 R_1 は、好ましくはエチル、特に好ましくは、メチル又は、2 つの基 $R_1 - (Y_1)_n -$ が、一緒になったペンタメチレンを意味し、基 $-(Y_1)_n - R_2$ 中の n は、好ましくは 0 を表し、 R_2 は、好ましくは、メチル、ヒドロキシメチル又は H を表し、そして R は、H を表す。

他の好ましい実施態様においては、基 $-(Y_1)_n - R_2$ 中、 Y_1 は、0 を表し、 n は、1 を表し、 R_2 は、H を表す。特にこの場合、基 $R_1 - (Y_1)_n -$ 中の n は、0 を表す。

R_3 は、アルキレンとして、好ましくは、1 ~ 6 個、特に好ましくは、1 ~ 4 個の C - 原子を有し、このアルキレンは、好ましくは、直鎖状である。2、3 の例としては、メチレン、エチレン、1,2 - もしくは 1,3 - プロピレン、1,2 - 、1,3 - もしくは 1,4 - ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン及びオクチレンが挙げられる。好ましいものとしては、メチレン、エチレン、1,3 - プロピレン及び 1,4 - ブチレンが挙げられる。特に好ましくは、 R_3 は、エチレンを表すか、あるいは、直接結合を表すが、ここで、基 $-(Y_2)_n -$ 中の n は、0 を表す。

ヒドロキシル基によって置換されたアルキレンとしての R_3 は、例えば、特に、2 - ヒドロキシ - 1,3 - プロピレン、あるいはまた、2 - ヒドロキシ - 1,3 - もしくは - 1,4 - ブチレンであってもよい。 $-O-$ で中断され、場合により $-OH$ で置換されたアルキレンは、例えば、 $-CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2 -$ 、 $-CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2 -$ 、 $-CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2 -$ 、 $[-CH(CH_3)CH_2 - O - CH(CH_3)CH_2 -]$ 、 $-CH(CH_3)CH_2 - O - CH_2CH_2 -$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2 - O - CH_2CH_2 -$ 、 $[-CH(C_2H_5)CH_2 - O - CH(C_2H_5)CH_2 -]$ 又は $-CH_2CH_2CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2CH_2CH_2 -$ 及び $-CH_2CH(OH)CH_2 - O - CH_2CH_2 -$ が、挙げられる。 $-O - C(O) -$ もしくは $-C(O) - O -$ で中断されたアルキレンは、例えば、 $-CH_2CH_2 - C(O) - O - CH_2 -$ 又は $-CH_2CH_2 - O - C(O) - CH_2 -$ である。 $-O - C(O) - O -$ で中断されたアルキレンは、例えば、 $-CH_2CH_2 - O - C(O) - CH_2CH_2 -$ 又は $-CH_2CH_2 - O - C(O) - CH_2 -$ である。

10

20

30

40

50

置換基である $C_1 - C_4$ -アルキル及び $C_1 - C_4$ -アルコキシについては、好ましくはメチル、エチル、メトキシ又はエトキシが対象となる。

R_4 は、分岐状のアルキレンとしては、好ましくは3~14個、特に好ましくは4~10個のC-原子を有する。アルキレンの例としては、1,2-プロピレン、2-メチル-もしくは2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、1,2-、1,3-及び2,3-ブチレン、2-メチル-もしくは2,3-ジメチル-1,4-ブチレン、1,2-、1,3-もしくは1,4-ペンチレン、2-メチル-もしくは3-メチル-もしくは4-メチル-もしくは2,3-ジメチル-もしくは2,4-ジメチルもしくは3,4-ジメチル-もしくは2,3,4-トリメチルもしくは2,2,3-トリメチル-2,2,4-トリメチル-もしくは2,2,3,3-テトラメチル-もしくは2,2,3,4-テトラメチル-1,5-ペンチレン、1,2-、1,3-、1,4-もしくは1,5-ヘキシレン、2-メチル-もしくは3-メチル-もしくは4-メチル-もしくは2,2-ジメチル-もしくは3,3-ジメチル-もしくは2,3-ジメチル-もしくは2,4-ジメチル-もしくは3,4-ジメチル-もしくは2,2,3-トリメチル-もしくは2,2,4-トリメチル-もしくは2,2,5-トリメチル-もしくは2,3,4-トチメチル-もしくは2,2,4,5-テトラメチル-1,6-ヘキシレンが、挙げられる。さらなる例は、EP-A-632329中に開示されている。

若干の好ましい分岐状アルキレン基は、2,2-ジメチル-1,4-ブチレン、2,2-ジメチル-1,5-ペンチレン、2,2,3-もしくは2,2,4-トリメチル-1,5-ペンチレン、2,2-ジメチル-1,6-ヘキシレン、2,2,3-もしくは2,2,4-もしくは2,2,5-トリメチル-1,6-ヘキシレン、2,2-ジメチル-1,7-ヘプチレン、2,2,3-もしくは2,2,4-もしくは2,2,5-もしくは2,2,6-トリメチル-1,7-ヘプチレン、2,2-ジメチル-1,8-オクチレン、2,2,3-もしくは2,2,4-もしくは2,2,5-もしくは2,2,6-もしくは2,2,7-トリメチル-1,8-オクチレンである。

R_4 が、アリーレンである場合には、それは、好ましくは、ナフチレンであり、特に好ましくは、フェニレンである。このアリーレンが置換されている場合には、置換基は、好ましくは、イソシアネート基に対して、オルト位にある。置換されたアリーレンの例としては、1-メチル-2,4-フェニレン、1,5-ジメチル-2,4-フェニレン、1-メトキシ-2,4-フェニレン及び1-メチル-2,7-ナフチレンが挙げられる。

アラルキレンとしての R_4 は、好ましくは、ナフチルアルキレン、特に好ましくは、フェニルアルキレンである。アラルキレン基中のアルキレン基は、好ましくは、1~12個、特に好ましくは1~6個、最も好ましくは1~4個のC-原子を含む。アラルキレン基中のアルキレン基は、最も好ましくは、メチレン又はエチレンである。2、3の例として、1,3-もしくは1,4-ベンジレン、ナфта-2-イル-7-メチレン、6-メチル-1,3-もしくは1,4-ベンジレン、6-メトキシ-1,3-もしくは1,4-ベンジレンが挙げられる。

R_4 が、シクロアルキレンである場合には、それは、好ましくは、非置換又はメチルで置換された C_5 -又は C_6 -シクロアルキレンである。若干の例を挙げると、1,3-シクロブチレン、1,3-シクロペンチレン、1,3-もしくは1,4-シクロヘキシレン、1,3-もしくは1,4-シクロヘプチレン、1,3-もしくは1,4-もしくは1,5-シクロオクチレン、4-メチル-1,3-シクロペンチレン、4-メチル-1,3-シクロヘキシレン、4,4-ジメチル-1,3-シクロヘキシレン、3-メチル-もしくは3,3-ジメチル-1,4-シクロヘキシレン、3,5-ジメチル-1,3-シクロヘキシレン、2,4-ジメチル-1,4-シクロヘキシレンである。

R_4 が、シクロアルキレン- C_yH_{2y} -を意味する場合には、これは、好ましくは、シクロペンチレン- C_5H_{10} -及び特に、シクロヘキシレン- C_6H_{12} -であり、これは、非置換であっても、又は好ましくは、1~3個の $C_1 - C_4$ -アルキル、特に好ましくは、メチルによって置換されていてよい。基- C_yH_{2y} -において、 y は、好ましくは、1~4の整数を表す。より好ましくは、基- C_yH_{2y} -は、エチレンであり、特に好ましくは、メチレンである。2、3の例としては、シクロペンタ-1-イル-3-メチレン、3-メチル-シクロペンタ-1-イル-3-メチレン、3,4-ジメチル-シクロペンタ-1-イル-3-メチレン、3,4,4-トリメチル-シクロペンタ-1-イル-4-メチレン、シクロヘキサ-1-イル-3-もしくは-4-メチレン、3-もしくは4-もしくは5-メチル-シクロヘキサ-1-イル-3-もしくは-4-メチレン、3,4-もしくは3,5-ジメチル-シクロヘ

10

20

30

40

50

キサ - 1 - イル - 3 - もしくは - 4 - メチレン、3,4,5 - もしくは3,4,4 - もしくは3,5,5 - トリメチル - シクロヘキサ - 1 - イル - 3 - もしくは - 4 - メチレン、3,4,5 - もしくは3,4,4 - もしくは3,5,5 - トリメチル - シクロヘキサ - 1 - イル - 3 - もしくは - 4 - メチレンが挙げられる。

R_4 が、 $-C_yH_{2y}$ - シクロアルキレン - C_yH_{2y} - を意味する場合には、それは、好ましくは、 $-C_yH_{2y}$ - シクロペンチレン - C_yH_{2y} - 及び、特に $-C_yH_{2y}$ - シクロヘキシレン - C_yH_{2y} - であり、これは、非置換であっても、あるいは、好ましくは1 ~ 3個の C_1 - C_4 - アルキル、特に好ましくは、メチルによって置換されていてもよい。基 $-C_yH_{2y}$ - 中、 y は、好ましくは、1 ~ 4の整数を表す。より好ましくは、基 $-C_yH_{2y}$ - は、エチレン、特に好ましくは、メチレンを表す。若干の例としては、シクロペンタン - 1,3 - ジメチレン、3 - メチル - シクロペンタン - 1,3 - ジメチレン、3,4 - ジメチル - シクロペンタン - 1,3 - ジメチレン、3,4,4 - トリメチル - シクロペンタン - 1,3 - ジメチレン、シクロヘキサン - 1,3 - もしくは1,4 - ジメチレン、3 - もしくは4 - もしくは5 - メチル - シクロヘキサン - 1,3 - もしくは - 1,4 - ジメチレン、3,4 - もしくは3,5 - ジメチル - シクロヘキサン - 1,3 - もしくは - 1,4 - ジメチレン、3,4,5 - もしくは - 3,4,4 - もしくは3,5,5 - トリメチル - シクロヘキサン - 1,3 - もしくは - 1,4 - ジメチレンが挙げられる。

R_5 が、 R_4 と同じ意義を有する場合には、 R_4 について、上述した好ましい態様が当てはまる。 R_5 は、直鎖状のアルキレンとして、好ましくは3 ~ 12個、特に好ましくは3 ~ 8個のC - 原子を有する。直鎖状アルキレンの若干の例としては、1,3 - プロピレン、1,4 - ブチレン、1,5 - ペンチレン、1,6 - ヘキシレン、1,7 - ヘプチレン、1,8 - オクチレン、1,9 - ノニレン、1,10 - デシレン、1,11 - ウンデシレン、1,12 - ドデシレン、1,14 - テトラデシレン及び1,18 - オクタデシレンが挙げられる。

Xの好ましい意義としては、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 又は低級アルキレンが挙げられる。より好ましくは、Xは、 $-O-$ 又は $-S-$ を、特に好ましくは、 $-O-$ を表す。

Y_{10} の好ましい意義においては、指数 y は、1 ~ 5、より好ましくは、2 ~ 4、特に好ましくは2 ~ 3を表し、その結果、 Y_{10} は、例えば、エチレンオキシ又はプロピレンオキシを意味する。さらに好ましい意義においては、 Y_{10} は、直接結合を表すが、この場合、Xは、好ましくは、少なくとも1つのヘテロ原子であるか、それを含む。

基 R_{100} は、アルキル、アルコキシ、アルキルNH - もしくは $-NR_{1A}R_{1B}$ として、好ましくは1 ~ 6個、特に好ましくは、1 ~ 4個のC - 原子を含む。若干の例としては、メチル、エチル、 n - もしくは i - プロピル、 n - 、 i - もしくは t - ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、 N,N - ジメチルアミノ及び N - メチルアミノが挙げられる。特に好ましくは、Rは、Hを表す。 $-NR_{1A}R_{1B}$ の好ましい意義は、 N,N - ジメチルアミノ、 N - メチルアミノ、 N - メチル - N - エチルアミノ、 N - エチルアミノ、 N,N - ジエチルアミノ、 N - イソプロピルアミノ又は N,N - ジイソプロピルアミノである。

R_{101} は、好ましくは、アリル、ベンジル、例えば、メチル又はエチルのような直鎖状 C_1 - C_4 - アルキルを意味する。

R_{102} は、好ましくは、 R_{101} と同じ意義を有するが、より好ましくは1 ~ 4個のC - 原子、特に好ましくは1 ~ 2個のC原子を有する、直鎖状の低級アルキルである。 R_{102} は、アリールとして、例えば、ナフチル又は、特にフェニルを意味し、これらは非置換であっても、あるいは、低級アルキルもしくは低級アルコキシによって置換されていてもよい。 R_{101} 及び R_{102} が、一緒になって、 $-(CH_2)_m-$ を表す場合には、 m は、好ましくは4又は5、特に好ましくは5を表す。

R_{103} は、好ましくは、1 ~ 4個のC - 原子を有する直鎖状の低級アルキル、ベンジル又はアリルを表し、より好ましくは、メチル又はエチルを表す。

R_{104} は、好ましくは、1 ~ 4個のC - 原子を有する直鎖状の低級アルキルを表し、より好ましくは、メチル又はエチルを表す。

R_{103} 及び R_{104} が、一緒になって、 $-(CH_2)_z - Y_{11} - (CH_2)_z -$ を意味する場合には、 Y_{11} は、好ましくは、直接結合、 $-O-$ 又は $-N(CH_3)-$ 、そして最も好ましくは、 $-O-$

10

20

30

40

50

- を表し; zは、好ましくは2 ~ 3、特に好ましくは2である。

式(II a)の化合物の好ましいサブグループは、基 $R_1 - (Y_1)_n$ - において、nが0を表し、基 $R_2 - (Y_1)_n$ - 中の Y 、 Y_2 及び Y_1 が、それぞれOを意味し、基 $R_2 - (Y_1)_n$ - 中のnが、0又は1を表し、 R_1 が、 $C_1 - C_4$ - アルキル又はフェニルを意味するか、あるいは、基 $R_1 - (Y_1)_n$ - が、一緒になって、テトラメチレン又はペンタメチレンを表し、 R_2 が、 $C_1 - C_4$ - アルキル又はHを表し、Rが水素を表し、基 $- (Y_2)_n$ - 中のnが、0又は1を表し、 R_3 が、直鎖状もしくは分岐状の $C_2 - C_4$ - アルキレンを表すか、直接結合を意味し、この場合、基 $- (Y_2)_n$ - 中のnが、0を表し、 R_4 が、分岐状の $C_5 - C_{10}$ - アルキレン、フェニレン又は1 ~ 3個のメチル基によって置換されたフェニレン、ベンジレンもしくは1 ~ 3個のメチル基によって置換されたベンジレン、シクロヘキシレンもしくは1 ~ 3個のメチル基によって置換されたシクロヘキシレン、シクロヘキシル - C_yH_{2y} - もしくは - C_yH_{2y} - シクロヘキシル - C_yH_{2y} - もしくは1 ~ 3個のメチル基によって置換されたシクロヘキシル - C_yH_{2y} - もしくは - C_yH_{2y} - シクロヘキシル - C_yH_{2y} - を意味し、 R_5 は、 R_4 について与えられた意義を有するか、直鎖状の $C_3 - C_{10}$ - アルキレンを表し、そしてyは、1又は2を表す、ものである。

10

式(II a)の化合物の特に好ましいサブグループは、基 $R_1 - (Y_1)_n$ - 及び $- (Y_2)_n$ - において、nが0を表し、基 $R_2 - (Y_1)_n$ - 中の Y 、 Y_2 及び Y_1 が、それぞれOを意味し、基 $R_2 - (Y_1)_n$ - 中のnが、0又は1を表し、 R_1 が、メチルもしくはフェニルを意味するか、あるいは、基 $R_1 - (Y_1)_n$ - が、一緒になって、ペンタメチレンを表すか、 R_2 が、メチルもしくはHを表すか、Rが、水素を意味し、基 $- (Y_2)_n$ - 中のnが、1を表し、そして R_3 がエチレンを表すか、あるいは、基 $- (Y_2)_n$ - 中のnが、0を表し、そして R_3 が、直接結合を意味し、 R_4 が、分岐状の $C_6 - C_{10}$ - アルキレン、フェニレンもしくは1 ~ 3個のメチル基によって置換されたフェニレン、ベンジレンもしくは1 ~ 3個のメチル基によって置換されたベンジレン、シクロヘキシレンもしくは1 ~ 3個のメチル基によって置換されたシクロヘキシレン、シクロヘキシル - CH_2 - もしくは1 ~ 3個のメチル基によって置換されたシクロヘキシル - CH_2 - を意味し、そして R_5 が、 R_4 について与えられた意義を有するか、あるいは、直鎖状の $C_5 - C_{10}$ - アルキレンを表すものである。

20

式(II b)の化合物の好ましいサブグループは、 R_{101} が、直鎖状の低級アルキル、低級アルケニル又はアリール低級アルキルを表し; R_{102} が、 R_{101} とは独立して、 R_{101} と同じ意義を有するか、あるいは、アリールを意味し; R_{101} 及び R_{104} が、互いに独立して、直鎖状もしくは分岐状の、低級アルキル(これは、 $C_1 - C_4$ - アルコキシによって置換されていてもよい)、アリール低級アルキル又は低級アルケニルを意味し;あるいは、 R_{103} 及び R_{104} は、一緒になって、 $- (CH_2)_z - Y_{11} - (CH_2)_z -$ を意味し、この場合、 Y_{11} は、直接結合、 $- O -$ 、 $- S -$ 又は $- NR_{1B} -$ であり、 R_{1B} は、H又は低級アルキルを意味し;zは、2 ~ 4の整数を意味し;そして R_5 は、直鎖状もしくは分岐状の $C_3 - C_{18}$ - アルキレン、非置換又は $C_1 - C_4$ - アルキルもしくは $C_1 - C_4$ - アルコキシによって置換された $C_6 - C_{10}$ - アリーレン、あるいは非置換又は $C_1 - C_4$ - アルキルもしくは $C_1 - C_4$ - アルコキシによって置換された $C_7 - C_{18}$ - アラルキレン、非置換又は $C_1 - C_4$ - アルキルもしくは $C_1 - C_4$ - アルコキシによって置換された $C_{13} - C_{24}$ - アリーレンアルキレンアリーレン、非置換又は $C_1 - C_4$ - アルキルもしくは $C_1 - C_4$ - アルコキシによって置換された $C_3 - C_8$ - シクロアルキレン、非置換又は $C_1 - C_4$ - アルキルもしくは $C_1 - C_4$ - アルコキシによって置換された $- C_yH_{2y} - (C_3 - C_8 - シクロアルキレン) - C_yH_{2y} -$ を意味し、yは、1 ~ 6の整数を意味する、ものである。

30

40

式(II b)の化合物の好ましいサブグループは、Xが2価の $- O -$ 、 $- NH -$ 、 $- S -$ 又は $- (CH_2)_y -$ を意味し; Y_{10} が $- O - (CH_2)_y -$ 又は直接結合を表し、この場合、yは、1 ~ 6の整数を意味し、その末端 CH_2 - 基は、式(II b)中の隣接するXと結合しており; R_{100} は、H、 $C_1 - C_{12}$ - アルキル又は $C_1 - C_{12}$ - アルコキシを表し; R_{101} は、直鎖状の低級アルキル、低級アルケニル又はアリール低級アルキルを意味し; R_{102} は、 R_{101} と独立して、 R_{101} と同じ意義を有するか、又はアリールを意味し、あるいは、 R_{101} 及び R_{102} は、一緒

50

断されている)を形成するか、あるいは、2つの他の置換基が、互いに独立してアシルを意味する。式(III)のモノマーは、親水性のビニルモノマーであっても、疎水性のビニルモノマーであってもよい。

アリールは、6~15個の炭素原子を有する、芳香族炭化水素基を意味するが、その例としては、フェニル又は1つもしくはそれ以上に、特に、2つないし3つの低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲン、アミノもしくはヒドロキシルのような基によって置換されたフェニルである。例としては、フェニル又はトリルが挙げられる。

ハロゲンは、特に、クロロ、ブromo又はフルオロを意味するが、ヨードであってもよい。ヘテロ環残基は、特に、1つもしくは2つの複素原子(例えば、酸素もしくは窒素原子、特に、1つもしくは2つの窒素原子)を有する5-もしくは6-員環芳香族又は飽和環である。これにはまた、ラクタムも含まれる。

中断されていないか、又は、1つもしくは2つの複素原子によって中断される炭化水素ブリッジは、特に、低級アルキル又は酸素もしくは窒素によって中断された低級アルキルである。窒素によって中断された低級アルキレンはまた、例えば、低級アルキルによって置換されていてよい。例としては、1,3-プロピレン、2-アザ-1,3-プロピレン又はN-メチル-2-アザ-1,3-プロピレンが挙げられる。

アシルは、カルボキシ、アロイル、シクロアルカノイル又はアルカノイル、特に、カルボキシ、非置換もしくは置換のアリールオキシカルボニル、非置換もしくは置換のシクロアルキルオキシカルボニル又は非置換もしくは置換のアルコキシカルボニルを表す。

アロイルは、例えば、ベンゾイル又は1つもしくはそれ以上の、特に、3個までの低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲンもしくはヒドロキシのような基で置換されたベンゾイルを意味するが、フェニルスルホニルもしくはフェニルオキシスルホニル並びに低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲンもしくはヒドロキシルによって置換されたフェニルスルホニルもしくはフェニルオキシスルホニルを意味することもできる。

アルカノイルは、好ましくは低級アルカノイルを意味し、例としては、アセチル、プロパノイル又はブタノイルが挙げられる。

シクロアルカノイルは、好ましくはシクロアルキルオキシカルボニル(8個以下の炭素原子を有する)を意味し、例としては、シクロヘキシルオキシカルボニルが挙げられる。

非置換のアルコキシカルボニルは、好ましくは、低級アルコキシカルボニルであり、そして例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロピルオキシカルボニル、ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、tert-ブチルメチルオキシカルボニル又は2-エチルヘキシルオキシカルボニルを意味する。

非置換のアリールオキシカルボニルは、好ましくはフェニルオキシカルボニルである。

置換されたアリールオキシカルボニルは、好ましくは1もしくはそれ以上の、特に、3個までの低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲン又はヒドロキシルのような基で置換されたフェニルオキシカルボニルである。

置換されたアルコキシカルボニルは、好ましくはハロゲン(例えば、フッ素)、シロキサン基のような疎水性基によって、あるいは、ヒドロキシ、アミノ、モノ-もしくはジ低級アルキルアミノ、イソシアナト、あるいは、低級アルキレングリコールのような親水性基で置換されている。置換されたアルコキシカルボニル、さらには置換されたアリールオキシカルボニル及び置換されたシクロアルキルオキシカルボニルのさらなる意義は、式(II)の特に適切なビニルモノマーの以下に述べる記述によっても、明確に与えられるであろう。

本発明において、使用できる親水性のビニルモノマーは、好ましくは式(III)のアクリレート及びメタクリレートであるが、この式中、W及びY₀は、水素を表し、X₀は、水素もしくはメチルを表し、そしてZは、基-Z¹-Z²を意味し、ここで、Z¹は、酸素を介してZ²に結合した-COO-を表し、そしてZ²は、水溶化基(例えば、カルボキシ、ヒドロキシ又はtert-アミノ、例えば、各低級アルキル基当り1~7個の炭素原子を有するtert-低級アルキルアミノ、2~100の繰り返し単位を有するポリエチレンオキシド基、好ましくは2~40の繰り返し単位を有するポリエチレンオキシド基、あるいは、サルフェート-、ホ

10

20

30

40

50

スフェート -、スルホナート - もしくはホスホナート基によって一重もしくは多重に置換された 1 ~ 10個の炭素原子を有する炭化水素残基を意味し、例えば、フェニルアルキル又はアルキルシクロアルキルのような対応して置換されたアルキル -、シクロアルキル - 又はフェニル残基ないしはそれらの組み合わせを意味し；

さらには、式 (III) のアクリルアミド及びメタクリルアミドであるが、この式中、W 及び Y_0 は、水素を表し、 X_0 は、水素又はメチルを表し、Z は、アミノカルボニル又はジ低級アルキルアミノカルボニルを意味し、W 及び Y_0 が、水素を表し、 X_0 が、水素又はメチルを表し；

さらには、式 (III) のアクリルアミド及びメタクリルアミドであるが、この式中、W 及び Y_0 は、水素を表し、 X_0 は、水素又はメチルを表し、そして Z が、モノ置換されたアミノカルボニルを意味するが、これは、上記に定義した基 Z 又は低級アルキルによって置換されており；

10

さらには、式 (III) のマレイネート及びフマレートであるが、式中、W 及び X_0 (もしくは W 及び Z) は、水素を表し、そして Y_0 及び Z (もしくは X_0 及び Y_0) は、互いに独立して、基 - $Z^1 - Z^2$ を意味し、ここで、 Z^1 及び Z^2 は、上記で定義したとおりであり；

さらには、式 (III) のクロトネートであるが、式中、W 及び X_0 は水素を表し、 Y_0 はメチルを表し、そして Z は、基 - $Z^1 - Z^2$ を意味し、ここで、 Z^1 及び Z^2 は、上記で定義したとおりであり；

さらには、式 (III) のビニルエーテルであるが、式中、W、 X_0 及び Y_0 は、水素を表し、そして Z は、基 - $Z^1 - Z^2$ を意味するが、ここで Z^1 は、酸素を表し、そして Z^2 は、上記で定義したとおりであり；

20

さらに、1 もしくは 2 個の窒素原子を有する 5 - もしくは 6 - 員のビニル置換を有する複素環並びに式 (III) の、N - ビニル - 2 - ピロリドンのような、N - ビニルラクタムが挙げられるが、この式中、W、 X_0 及び Y_0 は、水素を表し、そして Z は、1 もしくは 2 個の窒素原子を有する 5 - もしくは 6 - 員の複素環基を意味し、さらには、窒素を介して結合したラクタムの残基、例えば、2 - ピロリドンの残基であり；

そして、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸又は桂皮酸のような合計で 3 ~ 10個の炭素原子を有する、式 (III) のビニル性不飽和カルボン酸である。

好ましいものは、例えばヒドロキシ基で置換された $C_2 - C_4$ - アルキル (メタ) アクリレート、5 - ないし 6 - 員の N - ビニルラクタム、N,N - ジ - $C_1 - C_4$ - アルキル (メタ) アクリルアミド及び合計で 3 ~ 5 個の炭素原子を有するビニル性不飽和カルボン酸である。

30

使用可能な水溶性のモノマーとしては、2 - ヒドロキシエチル、2 - 及び 3 - ヒドロキシプロピル -、2,3 - ジヒドロキシプロピル -、ポリエトキシエチル - 及びポリエトキシプロピルアクリレート及び - メタクリレート並びに対応するアクリルアミド及びメタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド及び - メタクリルアミド、ピスアセトン - アクリルアミド、2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド及び - メタクリルアミド並びにメチルロールアクリルアミド及び - メタクリルアミド、N,N - ジメチル - 及び N,N - ジエチルアミノエチルアクリレート及び - メタクリレート並びに対応するアクリルアミド及びメタクリルアミド、N - tert - ブチルアミノ - エチルメタクリレート及び -

メタクリルアミド、2 - 及び 4 - ビニルピリジン、4 - 及び 2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、N - メチル - 4 - ビニルピペリジン、1 - ビニル - 及び 2 - メチル - 1 - ビニル -

40

イミダゾール、ジメチルアリルアミン及びメチルジアリルアミン並びにパラ -、メタ - 及びオルト - アミノスチレン、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、N - ビニルピロリドン及び 2 - ピロリジノエチルメタクリレート、アシル - 及びメタクリル酸、イタコン酸、桂皮酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸及びこれらのヒドロキシ低級アルキルモノ - 及び - ジエステル (例えば、2 - ヒドロキシエチル - 及びジ - (2 - ヒドロキシ) - エチル - フマレート、- マレイネート及び - イタコネート、並びに 3 - ヒドロキシプロピル - ブチルフマレート及びジ - ポリアルコキシアルキル - フマレート、- マレイネート及び - イタコネート、マレイン酸無水物、N - メチル - マレイン酸イミド、アクリル酸ナトリウム及びメタクリル酸ナトリウム、2 - メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、2 - アク

50

リルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - ホスファトエチルメタクリレート、ビニルスルホン酸、フェニルビニルスルホネート、ビニルスルホン酸ナトリウム、パラスチレンスルホン酸、パラスチレンスルホン酸ナトリウム及びアリルスルホン酸、N - ビニルピロリドン、N - ビニルピリドン、N - ビニルカプロラクタム、さらにはカチオン性モノマーの第4級化誘導体を得られるが、これらは、選ばれたアルキル化剤、例えば、ハロゲン化炭化水素（例えばヨウ化メチル、塩化ベンジルもしくはヘキサデシルクロリド、グリシドールのようなエポキシド、エピクロロヒドリンもしくはエチレンオキシド、アクリル酸、ジメチル硫酸、メチル硫酸及びプロパンスルホン）を用いた第4級化によって得られる。

本発明に関連して、使用できる水溶性モノマーの完全なリストは、R.H.Yocum及びE.B.Nyquist, Functional Monomers 「機能性モノマー」, 第1巻, 第424 - 440頁 (M.Dekker, N.Y. 1973) に見られる。 10

好ましい親水性ビニルモノマーは、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、N - ビニル - 2 - ピロリドン、ポリエチレングリコールメタクリレート（特に、約400の分子量のエチレングリコール部分を有するもの）そして、N,N - ジメチルアクリルアミド並びにアクリル - 及びメタクリル酸である。

同様に、本発明に使用される疎水性ビニルモノマーとしては、次のものが例示される：

式(III)のアクリレート及びメタクリレート、ここで、式中、W及び Y_0 は水素を表し、 X_0 は水素もしくはメチルを表し、そしてZは、基 - $Z^1 - Z^3$ を意味するが、ここで Z^1 は、-COO-を表し、これは、酸素を介して Z^3 に都合しており、そして Z^3 は、1 ~ 21個の炭素原子を有する、直鎖状もしくは分岐状の脂肪族、あるいは、環状脂肪族もしくは芳香族基である。20
 Z^3 の例としては、例えば、対応する置換されたアルキル - 、シクロアルキル - 又はフェニル基、あるいは、これらの基の組み合わせが挙げられるが、例としては、エーテル - もしくはチオエーテル結合、スルホキシドもしくはスルホン基もしくはカルボニル基を含むことができるフェニルアルキルもしくはアルキルシクロアルキルが挙げられるが、あるいは、 Z^3 は、炭素もしくはイオウ原子を含み、5 ~ 6個の、あるいは、それらが双環系であれば、10個以下の還原子を含む、複素環基であり、あるいは、2 ~ 50の繰り返しのアルコキシ単位を有するポリプロピレンオキシド - もしくはポリ - n - ブチレンオキシド基であり、あるいは Z^3 は、1 ~ 12個の炭素原子を有するアルキル基であり、それは、ハロゲン原子を含み、特に、フッ素原子を含み、あるいは、 Z^3 は、1 ~ 6個のケイ素原子を有するシロキサン基である； 30

式(III)のアクリルアミド及びメタクリルアミド、この式中、W及び Y_0 は、水素を表し、 X_0 は水素又はメチルを表し、そしてZは、一置換されたアミノカルボニルを意味するが、これは、上記で定義したとおり、基 Z^3 によって置換されている；

式(III)のマレエート及びフマレート、式中、W及び X_0 （又はW及びZ）は、水素を意味し、 Y_0 及びZ（又は X_0 及び Y_0 ）は、互いに独立して、基 - $Z^1 - Z^3$ を意味し、ここで Z^1 及び Z^3 は、上記で定義したとおりである；

式(III)のイタコネート、式中、W及び Y_0 は、水素を表し、 X_0 は基 - $Z^1 - Z^3$ を意味し、ここで Z^1 及び Z^3 は、上記で定義したとおりであり、Zは、基 - $CH_2 - Z^1 - Z^3$ を意味し、ここで、 Z^1 及び Z^3 は、上記で定義したとおりである； 40

式(III)のクロトネート、式中、W及び X_0 は、水素を表し、 Y_0 は、メチルを表し、そしてZは、基 - $Z^1 - Z^3$ を意味するが、ここで、 Z^1 及び Z^3 は、上記で定義したとおりである；

式(III)のビニルエステル、式中、W、 Y_0 及び X_0 は、水素を表し、そしてZは、基 - $Z^1 - Z^3$ を意味し、ここで Z^1 は、酸素を介して Z^3 に結合している - COO- を意味し、そして Z^3 は、上記で定義したとおりである；

式(III)のビニルエーテル、式中、W、 X_0 及び Y_0 は、水素を表し、そしてZは、- $Z^1 - Z^3$ の基を表し、ここで Z^1 は、酸素を表し、 Z^3 は、上記で定義したとおりである。

好ましいものは、特に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 $C_5 - C_7$ - シクロアルキルエステルである。

適切な疎水性モノマーの例としては、次のものが挙げられる。すなわち、メチル - 、エチ 50

ル -、プロピル -、イソプロピル -、ブチル -、イソブチル -、tert - ブチル -、エトキシエチル -、メトキシエチル -、ベンジル -、フェニル -、シクロヘキシル -、トリメチルシクロヘキシル -、イソボルニル -、ジシクロペンタジエニル -、ノルボルニルメチル -、シクロドデシル -、1,1,3,3 - テトラメチルブチル、n - ブチル -、n - オクチル -、2 - エチルヘキシル -、デシル -、ドデシル -、トリデシル -、オクタデシル -、グリシジル -、エチルチオエチル -、フルフリル -、トリ -、テトラ - 及びペンタシロキサニルプロピル - アクリレート及び - メタクリレート、並びに対応するアミド；すなわち、N (1,1 - ジメチル - 3 - オキソブチル) - アクリルアミド；モノ - 及びジメチル - フマレート、- マレエート及び - イタコネート；ジエチルフマレート；イソプロピル - 及びジイソプロピル - フマレート及び - イタコネート；モノ - 及びジフェニル - 及びメチルフェニル - フマレート及び - イタコネート；メチル - 及びエチルクロトネート；メチルビニルエーテル及びメトキシエチルビニルエーテル；ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルベンゾエート、アクリロニトリル、ビニデンクロリド、スチレン、- メチルスチレン及びtert - ブチルスチレンが挙げられる。

好ましい疎水性ビニルモノマーは、メチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート又はこれらの混合物である。

先に述べたビニルモノマーの中で、本発明に関連して、特に言及すべきものは、2つの特別のタイプの疎水性ビニルモノマー、すなわち、シロキサニルモノビニル成分及びフッ素含有ビニル化合物である。

特に好ましいシロキサニルモノビニル成分は、式(III)の化合物であるが、式中、W及びY₀は、水素を表し、Xは、水素又はメチルを表し、Zは基 - Z¹ - Z⁴を意味し、ここでZ¹は、- COO - を表し(それは、酸素原子を介してZ⁴に結合している)、そしてさらに、Z⁴は、1もしくはそれ以上、例えば、3 ~ 9のトリ低級アルキルシリルオキシによって置換されたシリル低級アルキルである。シリル低級アルキルとは、これに関連して、1又はそれ以上のケイ素原子によって置換された低級アルキル残基であり、このケイ原子上の自由原子価は、特に、トリ低級アルキルシリルオキシによって満たされている。特に、強調すべき個々の具体的化合物は、例えば、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート及びトリス(トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ)シリルプロピルメタクリレートである。

特に好ましいフッ素含有化合物は、式(III)の化合物であるが、式中、W及びY₀は、水素を表し、X₀は水素又はメチルを表し、Zは、基 - Z¹ - Z⁵を意味し、ここでZ¹は、酸素を介してZ⁵に結合している - COO - を表し、ここでZ⁵は、フッ素で置換されたアルキル、特に低級アルキルである。これらの特別の例は、2,2,2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5 - オクタフルオロペンチルメタクリレート及びヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートである。

上に述べたように、トリブロックコポリマー、櫛型ポリマー又は星状ポリマーが対象である、式(I)のコポリマーが特に好ましい。これら全ての3つのタイプの式(I)のコポリマー、特にポリブロックコポリマーについて言えることは、Macroがポリシロキサニル又はフッ素化ポリエーテルの残基を表し、部分Aが反応性基を有する、疎水性ビニルモノマーから誘導されたものが、特に好ましいということである。この反応性基については、特にヒドロキシ又はイソシアナトが対象である。このような基を有するビニルモノマーの例としては、ヒドロキシ低級アルキル(メタ)アクリレート又はイソシアナト低級アルキル(メタ)アクリレート(例として、特に、ヒドロキシエチルメタクリレート又はイソシアナトエチルメタクリレート)が挙げられる。

さらに好ましいものは、Macroが、ポリシロキサニル又はフッ素化ポリエーテルの残基を表し、部分Aが反応性基を有さない、親水性ビニルモノマーから導かれる式(I)のコポリマー、特に、トリブロックコポリマーである。そのようなビニルモノマーは、特にビニルラクタム、とりわけ、N - ビニルピロリドンである。さらに、Macroが、親水性マクロマー(上に定義したように)の残基を表し、かつ、部分Aが、疎水性ビニルモノマーから導

10

20

30

40

50

かれる、式 (I) のコポリマー、特に、トリブロックコポリマーが好ましい。

上に述べたように、本発明のポリマーは、好ましくは、架橋剤の存在下、式 (C) の化合物及びビニルモノマーから出発して製造される。

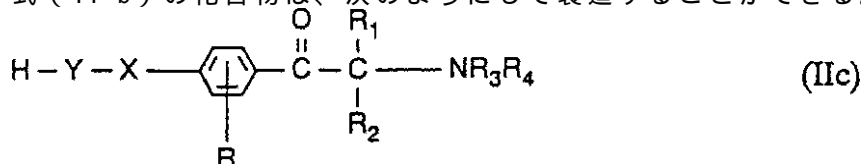
適切な架橋剤は、特にオリゴオレフィン性、特にジオレフィン性のモノマー、例えば、アリルアクリレート及び - メタクリレート、エチレングリコール - 、ジエチレングリコール - 、トレチレングリコール - 、テトラエチレングリコール - 及び一般にポリエチレンオキシドグリコールジアクリレート及び - ジメタクリレート、1,4 - ブランジオール - 及びポリ - n - ブチレンオキシドグリコールジアクリレート及び - ジメタクリレート、プロピレングリコール - 及びポリプロピレンオキシドグリコールジアクリレート及び - ジメタクリレート、チオジエチレングリコールジアクリレート及び - ジメタクリレート、ジ - (2 - ヒドロキシエチル) - スルホンジアクリレート及び - ジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び - ジメタクリレート、トリメチロールプロパン - トリ - 及び - テトラアクリレート、ペンタエリスリトール - トリ - 及び - テトラアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジシロキサニル - ビス - 3 - ヒドロキシプロピル - ジアクリレート又は - メタクリレート及び類似化合物。エチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

架橋剤としては、例えば、US - A - 4136250に記載されているようにオリゴビニルマクロマー (例えば、ジビニルマクロマー) も問題となる。さらに、本発明の架橋剤としては、例えば、ビス (メタ) - アクリルオキシ - 低級アルキル - シロキサン (10個までのケイ素原子を有する) のような、オリゴジビニルシロキサン化合物も適切である。この例としては、3,5 - ビス (3 - メタクロイルオキシプロピル) - 3,5 - ビス (トリメチルシロキシ) - 1,1,1,7,7,7 - ヘキサメチルテトラシロキサン及び1,3 - ジメタクリルオキシプロピル - テトラメチルジシロキサンが挙げられる。

本発明のコポリマー、ポリマー及びグラフトポリマーを製造するにあたって、使用される出発物質は、例えば、式 (A)、(B)、(III) の化合物及び架橋剤は、公知のものであるか及び / 又はここに記載されている。

式 (II) の化合物は、それ自体、公知の方法によって、ジイソシアネートと対応する H - 酸光開始剤の反応により製造することができる。この化合物は、光開始剤中に、同時に2つの異なった反応性の H - 酸基 (例えば、2つの OH - 基) が存在する場合に、高い収率と純度で得られる。特に、異なった反応性を有するイソシアネート基を有するジイソシアネートを用いるのが有利である。なぜならば、これによって、異性体やジアダクトの形成が大幅に抑制されるからである。この異なった反応性は、例えば、先にも述べたように、立体障害によって変えられる。この異なった反応性はまた、ジイソシアネートのイソシアネート基を、キャッピングすることによっても達成することができる。キャッピングには、例えば、カルボン酸又はヒドロキシルアミンを用いることができる。式 (II a) の化合物は、EP - A - 632329に公知である。

式 (II b) の化合物は、次のようにして製造することができる。すなわち、式 (II c) :



式中、X、Y、R、R₁、R₂、R₃及びR₄は、すでに述べた意味を有するで示される化合物を、好ましくは、不活性有機溶媒中、式 (II d) のイソシアネート、又は場合により、モノキャッピングされたイソシアネートと反応させる。



式中、R₅は、上述した意義を有する。

キャッピング剤は、ウレタン化学において知られているが、例えば、フェノール類、(クレゾール、キシレノール)、ラクタム類 (- カプロラクタム)、オキシム類 (アセトキシム、ベンゾフェノンオキシム)、H - 活性メチレン化合物 (マロン酸ジエチル、アセト

10

20

30

40

50

酢酸エチル)、ピラゾール類又はベンゾトリアゾール類を挙げることができる。キャッピング剤は、例えば、Z.W.Wicks, Jr.によってProgress in Organic Coatings, 第9巻, (1981) 第3~28ページに記載されている。

式(II c)のタイプの遊離体は、公知であり、例えば、EA - A - 284561、EP - A - 117233又はEP - A - 088050に記載されている。

適切な不活性溶媒は、非プロトン性の、非極性又は極性溶媒であるが、例としては、炭化水素(石油エーテル、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン)、ハロゲン化炭化水素(クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン)、エーテル(ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン)、ケトン(アセトン、ジブチルケトン、メチル-イソブチルケトン)、アルボン酸エステル及びラクトン(酢酸エチル、ブチロラクトン、バレロラクトン)、アルキル化されたカルボン酸アミド(N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)、又はN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP))、ニトリル(アセトニトリル)、スルホン及びスルホキシド(ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラメチレンスルホン)が挙げられる。極性の溶媒を使用することが好ましい。

反応剤は、有利には等モルの量を添加する。反応温度は、例えば0~200にすることができる。触媒を使用する場合には、反応温度は、合目的的には-20~60の範囲とし、好ましくは、-10~50とすることができる。適切な触媒は、例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩のような金属塩、第4級アミン、例えば(C₁-₆-アルキル)₃N(トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン)、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルピペリジン、ピリジン及び1,4-ジアザ-ビスシクロオクタンを挙げることができる。特に効果的なものとしては、スズ化合物、特に、例えば、ジブチル錫ジラウレート又は錫ジオクトエートのようなカルボン酸のアルキル錫塩を挙げることができる。

式(II c)の化合物中に、遊離のNH-基が存在する場合には、これをジイソシアネートとの反応中、適切な保護基によってまず保護し、その後、保護基を開裂することによって再び遊離体にすることができる。適切な保護基は、当業者に公知であり、代表的な例は、例えば、T.W.Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1981に述べられている。

製造された化合物の単離及び精製は、例えば、抽出、結晶化、再結晶化またはクロマトグラフィによる精製法などの、公知の方法により行うことができる。この化合物は、高い収率と純度で得ることができる。最適でない操作による収率での理論値の85%を超える。式(A)のマクロマーと式(B)の光開始剤との反応は、簡単で、かつウレタン化学において知られた方法によって行われる。

式(A)のマクロマーと式(B)の光開始剤から形成される反応生成物の、コポリマー中に部分「A」として組み込まれるビニルモノマーとの反応も同様に、公知の方法によって行うことができる。すなわち、式(A)のマクロマーと式(B)の光開始剤から形成される反応生成物は、コポリマー中に部分「A」として組み込まれるビニルモノマーと、室温において又は最高で、場合によって使用される溶媒の沸点までの温度で、適当な溶媒の存在下又は不存在下、共重合させられる。適切な溶媒としては、例えば、ヘキサン、ベンゼンもしくはトルエンのような炭化水素又はジエチルエーテルもしくはテトラヒドロフランのようなエーテル又はエタノールもしくはイソプロパノールのようなアルコール又はN-メチルピロリドンのようなアミド又はジメチルスルホキシド又はこれらの溶媒のいくつかの混合物が挙げられる。精製も公知の方法によって行われる。

本発明のポリマーに対する架橋反応又はグラフト重合についても、基本的には同様の条件が用いられる。

上述したグラフト重合の適切なオレフィンとしては、例えば、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリセリルメタクリレート、オリゴエチレンオキシドモノ-及び-ビスアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ビニルカプロラクタム、アク

10

20

30

40

50

リル酸、メタクリル酸、フマル酸モノビニルエステル、ビニルトリフルオロアセテート及びビニレンカルボネート（ここで、反応性エステルは、その後、場合により、加水分解することができる）が、挙げられる。

ある一定の場合には、2もしくはそれ以上の光開始剤の混合物を使用するのが有利である。言うまでもないことであるが、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン誘導体、ベンゾインエーテル又はベンジルケタールのような光開始剤の混合物を使用することもできる。

光重合反応を促進するために、例えば、トリエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、p-ジメチルアミン安息香酸-エチルエステル又はミヒラーケトンのようなアミンを添加することもできる。アミンの作用は、ベンゾフェノンタイプの芳香族ケトンに添加することによって、強めることができる。

光重合反応の促進は、さらに、このスペクトル感度の位置をずらしたり、感度の幅を広げる増感剤を添加することによって、達成することができる。これらの増感剤は、例えば、ベンゾフェノン-、チオキサントン-、アントラキノン-及び3-アシルクマリン誘導体並びに3-(アロイルメチレン)-チアゾリンのような芳香族カルボニル化合物である。光開始剤の作用は、EP-A-122223及びEP-A-186626に記載されているような、フッ素有機残基を有するチタノセン誘導体を、例えば、1~20%の量で添加することによって高められる。このようなチタノセンの例としては、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-ビス(2,3,6-トリフルオロフェニル)-チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(4-ジブチルアミノ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)-チタン、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-2-トリフルオロメチル)フェニル-チタン-イソシアネート、ビス(シクロペンタジエニル)-2-(トリフルオロメチル)フェニル-チタン-トリフルオロアセテート又はビス(メチルシクロペンタジエニル)-ビス(4-デシルオキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)-チタンが挙げられる。これらの混合物には、特に、液状の-アミノケトンが適している。

本発明のセグメント化されたコポリマー、特に、本発明のポリマーから、公知の方法によって、成形体、特に、コンタクトレンズを製造することができる。そのために、例えば、本発明のポリマーを円柱形に重合し、得られた棒を、離型後、円板又はボタンに分割し、これを、さらに、機械加工（特に、旋盤加工）に付すことができる。その後、本発明の成形体であるレンズは、また、公知の方法（例えば、静置型へ注入、回転注型、圧縮成形、深しぼり成形、加熱成形、旋盤又はレーザー加工）によって製造することができる。これらの工程は、公知であり、したがって当業者には、詳しい説明は不要であろう。

調製は、それが開放型中で行われる場合、好ましくは、不活性雰囲気中で実施される。周知のごとく、酸素は重合を阻害し、重合時間を長くする。重合体の形成に密閉型を使用する場合には、型は、より低い酸素透過能及び非粘着性の性質を有していることが好都合である。例えば、適切な型材料は、テフロン（登録商標）のようなポリテトラフルオロエチレン、シリコンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン及びマイラー（登録商標）のようなポリエステルである。適当な離型剤を加えることによって、ガラス製及び金属製の型を用いることもできる。内側カーブ及び外側カーブを備えた型を使用した場合、精置型へ注入することにより、例えば、直接コンタクトレンズを得ることができる。適切な型中で重合を行うことによって、コンタクトレンズを直接（「完全成形」-処理）又は1つだけの完全な表面を用いて（「半成形」-処理）調製することができる。

回転注型（スピン注型）法は、本発明の出発物質の溶液を、回転鑄造用の型に入れ、型を回転させることにより、同様に用いられる。その場合、溶媒が蒸発する。出来上がったコンタクトレンズ（その寸法は、型の寸法、回転速度及び注入された溶液の粘度によってコントロールされる）が型中に残る。

プレス成形は、本発明によれば、例えば、本発明のポリマーのフォイル（箔）を型押しすることによって行われる。ポリマー製の箔は、公知の方法により、例えば溶液の注型によって製造される。

例えば、先に述べた、調製済みのフォイルから、コンタクトレンズを、これまた、公知の

10

20

30

40

50

方法で、深しぼり法又は加熱成形法によって製造することができる。

旋盤加工 (Drehen) は、本発明のコンタクトレンズを製造するための最終の加工工程として、考えられる。例えば、上記した操作方法の1つにしたがって得られた未加工品がさらなる加工を必要とする場合には、常にそうである。旋盤加工とは、コンタクトレンズ未加工品の公知の切削加工法を意味する。相当する未加工注型品は、例えば丸棒の押し出し、及びその分割又は溶液からの注型によって製造される。コンタクトレンズ未加工品には、これに関連して、内側カーブ未加工品のようなボタン又は半成形製品が属する。典型的な未加工品は、厚さ4又は6mm、直径10~17mm、例えば、12~14mmを示す。柔軟な材料については、これを、対応する加工の前に、特に軟化点以下に、凍結し、そして、これに必要な温度を、必要とあれば、加工の間、一定に維持する必要がある。

10

表面のさらなる微細加工が必要である場合には、本発明にしたがって、未加工注型品又は他の方法のうちの1によって製造されたコンタクトレンズから出発する、レーザー加工をも用いる。

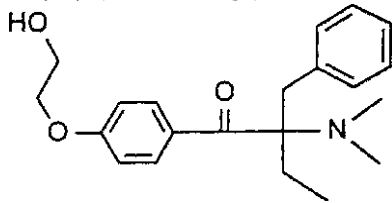
次の例は、本発明の対象について説明するものであるが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。量を表示する% (パーセント) は、そうではないと明文をもって特に断らないかぎり、重量%である。次に示す例においては、温度は、そうでないと断らないかぎり、摂氏 () で表示される。分子量は、本明細書の他の箇所でもそうであるように、そうではないと明文をもって断らないかぎり、平均分子量 (表示「Mw」) である。

A - 例 : アザ - 光開始剤の製造

20

例A1

2 - ジメチルアミノ - 2 - ベンジル - 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) - ブタン - 1 - オン

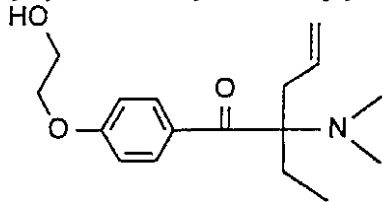


標題化合物の製造は、EP - A - 284561に記載された合成法にしたがって行われる。

30

例A2

2 - エチル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) ペンタ - 4 - エン - 1 - オン

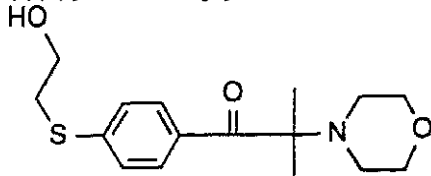


例A1と同様にして、標題化合物が、定量的収率で、製造された。それは、融点80~82 の黄色結晶であった。

40

例A3

1 - (4 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) フェニル) - 2 - メチル - 2 - モルホリノ - プロパン - 1 - オン

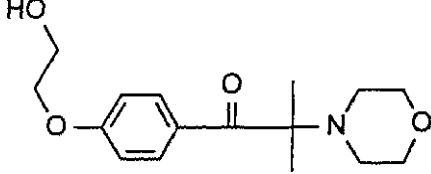


標題化合物の製造は、EP - A - 088050に記載されている。

50

例A4

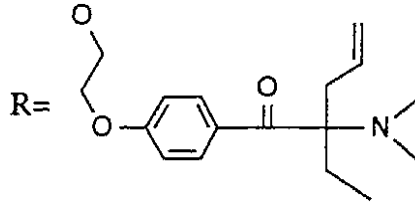
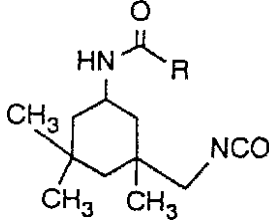
1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2 - メチル - 2 - モルホリノ - プロパン - 1 - オン



例A3と同様にして、標題化合物が製造される。

例A5

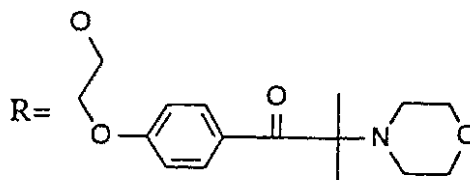
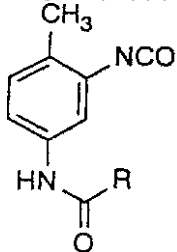
次に示す化合物の製造



還流冷却器、温度計、攪拌器及び窒素導入管を備えた100mlのフラスコ中で、2.92g (10mmol) の 2 - エチル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) - ペンタ - 4 - エン - 1 - オン (例A2から) を 30ml の乾燥塩化メチレンに溶かし、2.22g (10mmol) の IPDI を 30ml の乾燥塩化メチレンに溶かした溶液と混合した。これに、2.0mg の触媒 DBTDL を加え、室温で 72 時間攪拌する。反応の経過は、DC を用いて追跡する (展開剤 : トルエン / アセトン 6 : 1) 。その後、反応溶液を水中に注ぐ。有機相を分離し、水で 2 回洗浄する。有機相を MgSO₄ 上で乾燥させ、RV で濃縮する。得られた残渣を、カラムクロマトグラフィーにより精製する (トルエン / アセトン 6 : 1) 。3.4g (66%) の黄色油状物が得られた。その構造は、プロトン NMR、IR 及び元素分析により確認された。

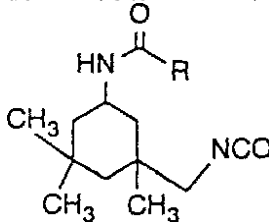
例A6

例A5と同様にして、1.17g (4mmol) の 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2 - メチル - 2 - モルホリノ - プロパン - 1 - オン (例A4から) 、0.7g (4mmol) の 2,4 - TDI 及び触媒としての DBTDL から、以下に示すイソシアネートが製造される。RG (反応混合物) に 50ml のエーテル及び 200ml の石油エーテルを加えると、目的化合物が結晶の形態で析出する。この結晶を濾過し、石油エーテルで洗浄し、続いて減圧下で乾燥させる。次に示す化合物 (融点 97 ~ 102) が得られる。



例A7及びA8

例A5と同様にして、次に示す化合物が得られる。



式中、R は、次の残基を表す :

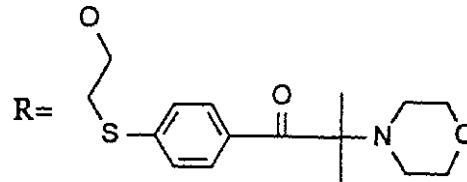
10

20

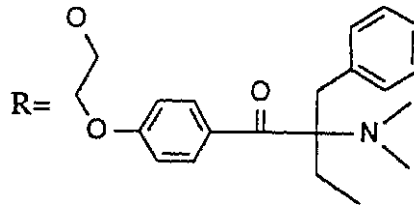
30

40

例 A7



例 A8

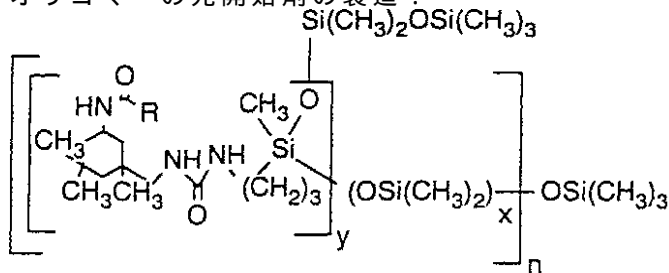


10

B - 例：マクロ光開始剤の製造：

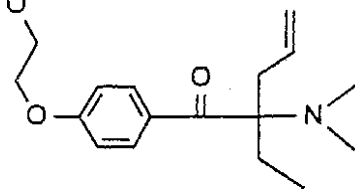
例B1

オリゴマーの光開始剤の製造：



20

式中、Rは



を意味し；

そして、x:yは約27:1であり、そして、nは5である。

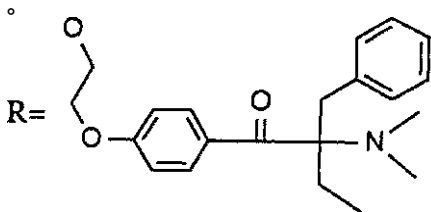
30

例A5の装置を用い、これに0.7g (1.3mmol)の例A5からのイソシアナート、20mlの乾燥塩化メチレン及び2.55g (0.5m Val NH₂/g)のアミノアルキルポリシロキサンKF 8003 (信越化学、日本)を入れる。この反応混合物を2時間、室温で、そして、20分間、40 °Cでかき混ぜる。そして、溶媒をRVで除去する。残渣から、高真空中(40 °C、0.001mbar (0.1Pa))で溶媒を除去する。標題の化合物が定量的な収率で得られる。IR - スペクトルでは、OCN - バンドは見られない。

例B2

例B1と同様にして、例A8からのイソシアナート0.76g (1.3mmol)及び2.55g (0.51m Val NH₂/g)、アミノアルキルポリシロキサンKF 8003 (信越化学、日本)から出発して、例B1の構造を有するオリゴマーの光開始剤を製造する。この場合、Rは、下記の意義を有する

40

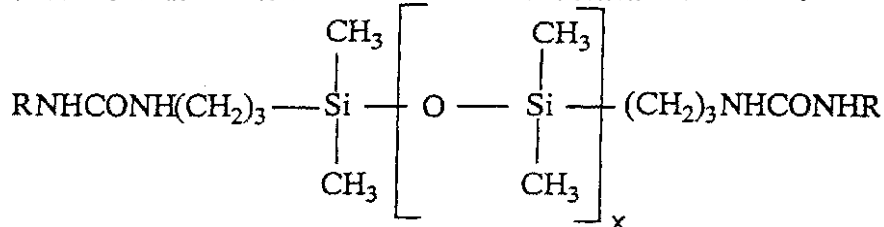


例B3

例B1と同様にして、0.55g (0.97mmol)の例8からのイソシアナート及び1.47g (0.7m Val NH₂/g)のアミノアルキルポリシロキサンX - 22 - 161B (信越化学、日本)から出発して

50

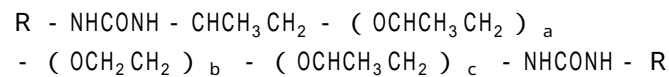
、次に示す構造を有するオリゴマーの光開始剤を製造する。



式中、Xは、約38であり、Rは、例A8からの標題化合物のイソシアネート阻害基に対応する。

例B4

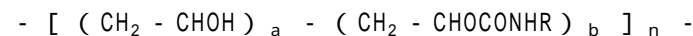
例B1と同様にして、1.0g (0.95mmol) の例A5からのイソシアネートを30mlの乾燥アセトニトリル中の、2.24g (0.84m Val NH₂/g) のジェファミン (Jeffamine) ED2001 (Texaco、米国) と混合し、それを24時間、室温下でかき混ぜる。後処理を行った後、3.2g (99%) の次に示す光開始剤が得られる。



式中、a + c = 2.5であり、b = 40.5であり、Rは、例A5からの標題化合物のイソシアネート阻害残基に対応する。

例B5

例A5の装置中で、窒素気流中、80 °Cで、1.65gのポリビニルアルコール (PVA) (Serva R 03/20、分子量約13,000) を乾燥NMPに溶かす。次に、室温にまで冷却し、これを例A7のイソシアネート1.0g (1.88mmol) の10ml乾燥NMP溶液と、そして触媒としてのDBTDL5mgと混合する。この混合物を、次に、48時間、40 °Cに加熱する。この時間が経過すると、IRによれば、2,250cm⁻¹には、OCNは認められない。ここで、この反応混合物を室温に冷却し、700mlのジエチルエーテルに混合すると、生成物が析出する。これを濾過し、エチルエーテルで洗浄し、高真空下で乾燥させる。1.9gの白色精製物が得られるが、これは元素分析によれば、2.20%のSを含有する。プロトンNMRは、次の構造と一致する：



式中、nは、約10であり、a:b = 20:1であり、そして、Rは、例A7からの標題化合物のイソシアネート阻害基に対応する。

例B6、B7及びB8

例B5と同様にして、2つのヒドロキシアルキル基で置換されたポリジメチルシロキサン (KF-6002/KF-6001) 及びデキストランを、例7からのイソシアネートと反応させる。次に示すパラメータは、これらの化合物を示している。収率は、全て約90%である。これらの化合物のイオウ含量は、燃焼分析法により決定する (下表の最後の欄)。

例7からのイソシアネート OH-マクロマー 溶媒 S-含量 (%)
計算値/実測値

0.5 g (0.94 mmol)	KF-6002, 信越化学, JP 1.5g (0.63 Val OH/g)	THF	1.50 / 1.38
0.5 g (0.94 mmol)	KF-6001, 信越化学, JP 0.85g (1.1 mVal OH/g)	THF	2.22 / 2.08
0.5 g (0.94 mmol)	Dextran 8, Serva G 2.3 g, MG = 8 - 12000	DMSO	1.08 / 0.99

例B9

例B5と同様にして、3.23gのコラーゲン (Serva 17440、分子量約80,000) を12時間かけて、DMSOに溶かし、次に、10mlのDMSO中の1.0g (1.9mmol) の例A8からのイソシアネートと混合する。室温で72時間かき混ぜた後、反応混合物を500mlのメタノールで希釈すると、精製物が析出する。これを濾過し、何度も乾燥THFで洗浄する。次に、高真空 (0.1Pa、RT、72時間) で乾燥する。2.8gの黄白色精製物が得られるが、このIR - スペクトル及びプロトンNMRが、所望の構造と一致した。

例B10

末端にイソホロンジイソシアネートを含む光開始剤を有する、ペルフルオロポリエーテルマクロマー (Fomblin (フォンブリン) ZD0L TX 1000) の製造

還流冷却器、温度計、攪拌器及び窒素導入管を備えた、100mlのフラスコ中で、4.46g (0.01mmol) の反応性光開始剤 (EP - A - 632329の例A1にしたがって調製された) を、10gの乾燥THFに溶かし、これを5.73g (0.005mmol) のFomblin ZD0L TX 1000、分子量 = 1,146 (Ausimont SpA、ミラノ、イタリー) と混合する。これに、2mgの触媒DBTDLを加え、40 で72時間攪拌する。この反応時間の経過後、IR - スペクトルによれば、未反応のイソシアネートは、もはや観察されない。室温に冷却した後、溶媒をロータリエバポレータを用いて、蒸発することにより除去する。粘稠性の高い無色の油状物質が得られるが、これを真空下で、微量の溶媒を除く。この精製物の構造は、¹H - NMRスペクトルによって、確認する。

C - 例：直鎖状のトリブロックマクロマーの製造

例C1

還流冷却器、攪拌器及びアルゴン導入管を備えた、褐色の丸底フラスコ中で、800mg (0.2mmol) のEP - A - 632329の例B6からのマクロ光開始剤を、アルゴン雰囲気下、乾燥THF4mlに溶かす。これに、2.95g (20mmol) の新たに蒸留した2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート (2 - HPMA) を加え、60分間、攪拌する。これらの内容物を含んだフラスコを、次に、10分間、液体窒素に浸し、凍結した溶液を15分間、減圧下 (0.004mbar) 下で脱ガスを行う。真空をアルゴンを用いて緩め、溶液を室温下で暖め、15分間アルゴンで処理する。0.45 μ mの口径を有するフィルターを通して濾過を行った後、溶液を、清浄にしたポリプロピレン型中に、窒素雰囲気下で満たし (型当り約200 μ lの溶液)、型を閉じて、そして20分間UV光 (12mW/cm²) を照射する。粘稠なポリマー溶液を含んだ型を、次に乾燥機に入れ、40 でTHFを除く。そうすると、透明で清澄な小円盤 (Disk) が得られるが、これはエタノールに溶解性である。トリブロックマクロマーの分子量をGPCで分析すると、18,700である。このことから、GPCは、トリブロックコポリマーが精製されていることを結論づけており、さらに添加したビニルモノマーのホモポリマーは、副生成物として何ら観察されない、ということに注目すべきである。

例C2

例C1と同様にして、EP - A - 632329にしたがったシロキサン - マクロ光開始剤B6 1.96g (0.5mmol) を、不活性ガス雰囲気下、4mlの乾燥THFに溶かす。これに、720mg (5mmol) の新たに蒸留した2 - HPMAを加え、60分間、攪拌する。この後の試料調製は、例C1と同様に行う。このトリブロックマクロマーの分子量は、GPC分析によれば7,800に相当する。このことは、GPCは、トリブロックコポリマーの生成のみを示しており、添加したビニルモノマーのホモポリマーは、副生成物として何ら観察されないことに注意する必要がある。

例C3 ~ C9

例C1に対応して、さらなるトリブロックマクロマーを種々のマクロ光開始剤 (B - 例を参照) を用い、種々の種類及び抗モノマーの組み合わせを用いて調製する。次に示す一覧表は重要なパラメータを含む (表中の略記号は、次の意味を有する : HEMA = 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - HPMA = 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、PME400 = ポリエチレングリコール (分子量400) メタクリレート、NVP = N - ビニル - 2 - ピロリドン) :

例C3

マクロ開始剤 (「 MI 」) : EP - A - 632329によるB10

10

20

30

40

50

モノマー	:HEMA	
MI/モノマーの割合 (mol/mol)	:1:13	
溶媒、濃度	:エタノール、33%	
照射時間 (分)	:20	
GPCによる生成物の分子量 (Mw)	:3,547	
<u>例C4</u>		
マクロ開始剤 (「MI」)	:EP - A - 632329によるB10	
モノマー	:PME400	
MI/モノマーの割合 (mol/mol)	:1:100	
溶媒、濃度	:THF、50%	10
照射時間 (分)	:25	
GPCによる生成物の分子量	:39,620	
<u>例C5</u>		
マクロ開始剤 (「MI」)	:EP - A - 632329によるB6	
モノマー	:HEMA	
MI/モノマーの割合 (mol/mol)	:1:10	
溶媒、濃度	:THF、50%	
照射時間 (分)	:25	
GPCによる生成物の分子量	:13,590	20
<u>例C6</u>		
マクロ開始剤 (「MI」)	:EP - A - 632329によるB2	
モノマー	:2 - HEMA	
MI/モノマーの割合 (mol/mol)	:1:35	
溶媒、濃度	:THF、35%	
照射時間 (分)	:20	
GPCによる生成物の分子量	:26,600	
<u>例C7</u>		
マクロ開始剤 (「MI」)	:EP - A - 632329によるB2	
モノマー	:PME400	
MI/モノマーの割合 (mol/mol)	:1:100	30
溶媒、濃度	:THF、50%	
照射時間 (分)	:25	
GPCによる生成物の分子量	:97,651	
<u>例C8</u>		
マクロ開始剤 (「MI」)	:B10	
モノマー	:2 - HPMA	
MI/モノマーの割合 (mol/mol)	:1:6	
溶媒、濃度	:THF、30%	
照射時間 (分)	:20	
GPCによる生成物の分子量	:1,900	40
<u>例C9</u>		
マクロ開始剤 (「MI」)	:B4	
モノマー	:NVP	
MI/モノマーの割合 (mol/mol)	:1:10	
溶媒、濃度	:エタノール、30%	
照射時間 (分)	:20	
GPCによる生成物の分子量	:2,960	
<u>例C10</u>		
例B3からのマクロ開始剤2.0gを、窒素気流下、3mlの乾燥THFに溶かす。得られた溶液2gを0.9g (8mmol) の新たに蒸留したNVPと混合し、30分間、窒素を用いて脱ガスを行う。次に		50

、この溶液を窒素気流下、清浄なポリプロピレン型に充填し（型当たり約200 μ lの溶液）、蓋を閉じ、10分間、UV光（12.5mW/cm²）を照射する。この粘稠なポリマー溶液を含む型を、次に乾燥棚に入れ、40℃でTHFを除く。精製した透明で淡黄色の小円盤（Disk）は、エタノールに可溶性である。その分子量は、GPCによれば約5,800である。

例C11

例C10と同じようにして、例B3からのマクロ開始剤2.0gと0.9g（8.15mmol）のジメチルアクリルアミド（DMA）の混合物から、透明ではあるがわずかに不透明のディスクを調製する。このトリブロックマクロマーの分子量は、GPCにより5,560に対応する。

D - 例：架橋ディスク又はレンズの製造

例D1

EP - A - 632329のB6にしたがったマクロ光開始剤2.0g（0.5mmol）を、20mlの丸底フラスコ中で、窒素雰囲気下、3mlのエタノールに溶かす。2.6g（0.02mol）のHEMA及び架橋剤としてのエチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）0.4g（8%）を、添加した後、反応混合物を2時間、窒素気流下、かき混ぜる。次に、この溶液を液体窒素を用いて凍結し、高真空下（0.004mbar）で15分間、脱ガスをを行う。試料調製並びに重合反応は、グローブボックス内で酸素を遮断して行われる。反応混合物を、まず15分間かき混ぜ、次にマイクロフィルター（0.45 μ mのフィルター）で濾過し、最後にプロピレンの型に充填する。コンタクトレンズ用の型のある小円盤（Disk）のための型も、ともに使用することができる。この閉じた型をそれに適したUVオープン中、20分間、UV光12.5mW/cm²で照射する。出来上がったディスク又はレンズを24時間エタノールで抽出し、40℃で高真空下、10⁻³Torrで乾燥する。このディスクは、2.1MPaのE - モジュール及び98barrerの酸素透過能を示す。

例D2

例D1と同様にして、EP - A - 632329にしたがったB6のマクロ開始剤2.0g（0.5mmol）、HEMA 1.3g（10mmol）、EGDMA0.23g（6.5%）及びイソプロパノール3mlから、レンズ及びディスクを製造する。

例D3

例D1と同様にして、EP - A - 632329にしたがう例B6のマクロ開始剤1g（0.25mmol）、DMA1g（10mmol）、EGDMA0.2g（9%）及びイソプロパノール2.2gからレンズを製造する。

例D4

例D1と同様にして、例B1からのマクロ開始剤3.45g、3 - [トリス（トリメチルシロキシ） - シリル] プロピルメタクリレート（TRIS）5.95g、NVP0.6g及びEGDMA0.5g（4.75%）から、レンズを調製する。ここで、TRIS及びNVPIは、対応するマクロ開始剤の溶媒として働く。

例D5

例D1と同様にして、例B3からのマクロ開始剤3.92g（8mmol）、PME400 3.92g（8mmol）及びEGDMA0.5g（6%）から、ディスクを製造する。THF（5ml）を溶媒として使用する。

例D6

例D1と同様にして、例B10からマクロ開始剤1.0g（0.5mmol）、NVP0.28g（2.5mmol）、EGDMA0.1g（7.2%）及びTFH1gからディスクを製造する。

次の一覧表は、得られたレンズ及びディスクの特性を示す：

10

20

30

40

例	吸水率 (%)	E-モジュール (MPa)	伸び率 (%)
D2	<u>25.2</u>	<u>2.8</u>	140
D3	<u>39.1</u>	<u>3.6</u>	69
D4	<u>5.2</u>	<u>0.1</u>	97.4
D5	<u>41.1</u>	<u>0.8</u>	144
D6	<u>4.0</u>	<u>3.0</u>	74

10

例D7

EP - A - 632329にしたがった例B5からのマクロ開始剤2.5g (0.3mmol) を、窒素下で、乾燥エタノール4mlに溶解させる。これに、新たに蒸留したHEMA2.4g (0.018mmol) 及び架橋剤EGDMA0.4g (7.5%) を加える。次に、反応混合物を30分間、窒素気流中でかき混ぜ、最後に15分間、窒素で脱ガスを行う。続いて、溶液をフラスコ中に濾過する(最高径0.45 μm)。窒素雰囲気下、正常なポリプロピレン型に溶液を充填し(型当たり200 μl)、この型を閉じ、25分間、UV光を用いて照射する。型を開け、レンズを含む型の半分をエタノール浴中に入れると、レンズは型の半分から離れる。次に、レンズをさらに24時間、エタノール中で抽出し、最後に高真空下(10⁻⁴Torr)乾燥する。オートクレーブにかけた後、レンズを分析する。このレンズは、酸素透過の91.3barrerを示し、60°(前進角)及び102°(後退角)の接触角を示す。

20

例D8

例B5からのマクロ開始剤0.16gを、DMSO中のN-メチルピロリドンの溶液(70:12)0.82gに溶解する。これに架橋剤EGDMA20 μgを加え、続いて20分間、窒素を用いて脱ガスを行う。次に、この溶液をフラスコ中に濾過する。(最高径0.45 μmを有するテフロンフィルター)。窒素気流下、この溶液を清浄なPP-型に充填する(型当たり180~200 μl)。次に、この型を閉じ、30分間、UV光を用いて照射する(12mW/cm²)。そしてこの型を開け、レンズを含んだ型の半分をエタノール浴に入れると、透明で淡黄色のレンズが型の半分から離れる。このレンズに続いて、さらに24時間、エタノール中で抽出し、最後に真空中で乾燥する。

30

例D9

例D8と同様にして、例B5からのマクロ開始剤0.1g、DMSO0.5g、NVP0.4g及びEGDMA20 μgから、コンタクトレンズを製造する。

例D10

例B8からのマクロ開始剤0.25gを、窒素気流中、乾燥DMSO0.5g中に溶かす。これに、HEMA0.25g及び架橋剤EGDMA20 μgを加える。最後に、30分間、窒素を用いて脱ガスを行う。次に、この溶液を濾過し(最高径0.45 μm)、窒素気流中、清浄なPP-型に充填する。これを例B8のようにして、照射し、処理を行う。

次の表は、このようにして得られたコンタクトレンズのパラメータに関する情報を示している(ここで、「ひずみ」(Strain)はまた、「伸び」とも言われる)：

40

例	吸水率 (%)	ひずみ (Strain) (%)	E-モジュール (MPa)
D8	178	490	0.04
D9	441	73	0.24
D10	19	67	0.52

例D11

次の組成を用いて、例D8と同様にして、重合反応を行う。その組成物とは、例B4のマクロ開始剤(20%)、DMA(20%)、TRIS(5%)及びEGDMA(5%)からなるものである。NM

50

P及びDMSOの代わりに、エタノール（40%）中で重合反応を行う。得られたレンズは、160%の吸水率及び0.34MPaのE - モジュールを示す。

例D12

中央部がポリシロキサンプロックからなり、末端部が2つのポリ - HEMA - ブロックからなる、例C5に記載されたトリブロックコポリマー2.5gを、乾燥窒素気流中で、3.5mlの乾燥THFに溶かし、これを2 - イソシアナトエチルメタクリレート（IEM）0.8g、並びにジブチル錫ジラウレート5mgと混合する。この混合物を、全てのIEMが反応してしまうまで（IR - スペクトルで測定）、24時間40℃でかき混ぜる。次に、DMA0.25g及び光開始剤としてのイルガキュア（Irgacure）184 150mgを加えることによって、コンタクトレンズ用組成物を用意する。例D1にしたがって、この組成物を柔軟なコンタクトレンズを製造するために使用する。オートクレーブ処理を行った後、このようにして得られたコンタクトレンズは、87barrerの酸素透過能を示す。

フロントページの続き

- (51) Int.Cl.⁷ F I
G 0 2 C 7/04 G 0 2 C 7/04
- (72)発明者 チャブレチェック,ペーター
オーストラリア国 ビクトリア 3 1 6 9 クレイトン スチュアート ロード 2 / 1 0
- (72)発明者 ローマン,ディーテル
スイス国 ツェーハー - 4 1 4 2 ミュンヘンスタイン ミッテルヴェーク 5 6
- (72)発明者 ディートゥリケル,クルト
スイス国 ツェーハー - 1 7 0 0 フライブルク アベニュー ジーン-マリー ミュジー 6

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平07-089925(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F293/00

C08F 2/50

C08F283/00