

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-505000
(P2025-505000A)

(43)公表日 令和7年2月19日(2025.2.19)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 290/14 (2006.01)	C 0 8 F 290/14	2 H 0 0 6
G 0 2 C 7/04 (2006.01)	G 0 2 C 7/04	4 J 1 0 0
C 0 8 F 299/08 (2006.01)	C 0 8 F 299/08	4 J 1 2 7
C 0 8 F 230/08 (2006.01)	C 0 8 F 230/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全45頁)

(21)出願番号	特願2024-546037(P2024-546037)	(71)出願人	522110555
(86)(22)出願日	令和5年1月31日(2023.1.31)		ボシュ + ロム アイルランド リミテッド
(85)翻訳文提出日	令和6年8月1日(2024.8.1)		アイルランド国 ディー 2 4 ダブリン
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/052343		レイク ドライヴ 3 0 1 3 シティウエ
(87)国際公開番号	WO2023/148171		スト ビジネス キャンパス
(87)国際公開日	令和5年8月10日(2023.8.10)	(74)代理人	110000855
(31)優先権主張番号	63/305,728		弁理士法人浅村特許事務所
(32)優先日	令和4年2月2日(2022.2.2)	(72)発明者	アワスティー、アロク クマル
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国 1 4 5 3 4 ニューヨー
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW), EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES, FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV 最終頁に続く		ク、ピッツフォード、デランシー コート 3 6
		(72)発明者	シー、フェン - ヤン
			アメリカ合衆国 1 4 6 1 2 ニューヨー
			ク、ロチェスター、ラッタ ロード 4 2 7、アパートメント 9 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多官能性架橋剤及びそれから形成される眼科用デバイス

(57)【要約】

多官能性架橋剤は、シロキサニル基又はシリル－アルキル－シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位と、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基と、を含む。少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうち的一方は、(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基であり、他方は、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である。眼科用デバイスは、多官能性架橋剤のうち1つ以上、多官能性架橋剤の(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する1つ以上の第1の眼科用デバイス形成モノマー、及び多官能性架橋剤のアリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する1つ以上の第2の眼科用デバイス形成モノマーを含有するモノマー混合物の重合生成物から形成される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シロキサニル基又はシリル－アルキル－シロキサニル基の 1 つ以上の繰り返し単位と、少なくとも 2 つのエチレン系不飽和反応性末端基と、を含む、多官能性架橋剤であって、前記少なくとも 2 つのエチレン系不飽和反応性末端基のうち的一方が、（メタ）アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基であり、前記少なくとも 2 つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの他方が、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である、多官能性架橋剤。

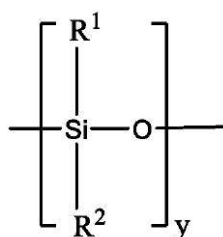
【請求項 2】

前記シロキサニル基の 3 ～約 300 個の繰り返し単位を含む、請求項 1 に記載の多官能性架橋剤。

10

【請求項 3】

前記 1 つ以上の繰り返し単位が、以下の構造によって表されるシロキサニル基を含み、
【化 1】



20

式中、 R^1 及び R^2 が、独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 芳香族基であり、 y が、3 ～約 300 である、請求項 1 に記載の多官能性架橋剤。

【請求項 4】

前記 1 つ以上の繰り返し単位が、1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 4-ジシラ-5-オキサシクロペンタンを含む段階的アニオン性重合反応に由来するシロキサニル基を含む、請求項 3 に記載の多官能性架橋剤。

30

【請求項 5】

前記シリル－アルキル－シロキサニル基の 1 ～約 100 個の繰り返し単位を含む、請求項 1 に記載の多官能性架橋剤。

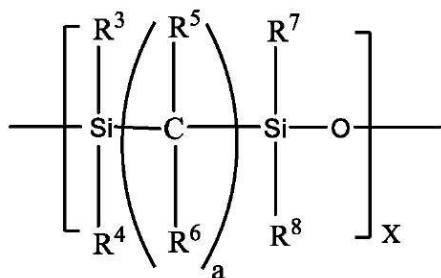
【請求項 6】

前記シリル－アルキル－シロキサニル基のアルキル基が、2 ～約 4 個の炭素原子を有する、請求項 5 に記載の多官能性架橋剤。

【請求項 7】

前記 1 つ以上の繰り返し単位が、以下の構造によって表されるシリル－アルキル－シロキサニル基を含み、
【化 2】

40



式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 が、独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アル

50

キル基、ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族基であり、 a が、 $2 \sim 4$ であり、 x が、 $1 \sim$ 約 100 である、請求項1に記載の多官能性架橋剤。

【請求項8】

前記1つ以上の繰り返し単位が、ヘキサメチルシクロトリシロキサンを含む段階的アニオン性重合反応に由来するシリル-アルキル-シロキサニル基を含む、請求項7に記載の多官能性架橋剤。

【請求項9】

前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基及びアリル含有反応性末端基を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の多官能性架橋剤。

10

【請求項10】

前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基が、アクリルアミド含有反応性末端基及びアリル含有反応性末端基を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の多官能性架橋剤。

【請求項11】

前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基及びビニル含有反応性末端基を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の多官能性架橋剤。

20

【請求項12】

前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基が、アクリルアミド含有反応性末端基及びビニル含有反応性末端基を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の多官能性架橋剤。

【請求項13】

眼科用デバイスであって、

(a) シロキサニル基又はシリル-アルキル-シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位と、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基と、を含む、1つ以上の多官能性架橋剤であって、前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの一方が、

(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基であり、前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの他方が、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である、1つ以上の多官能性架橋剤と、

30

(b) 前記多官能性架橋剤の前記(メタ)アクリレート含有反応性末端基又は前記アクリルアミド含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第1の眼科用デバイス形成モノマーと、

(c) 前記多官能性架橋剤の前記アリル含有反応性末端基又は前記ビニル含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第2の眼科用デバイス形成モノマーと、を含む、モノマー混合物の重合生成物である、眼科用デバイス。

【請求項14】

前記1つ以上の多官能性架橋剤が、前記シロキサニル基の3～約300個の繰り返し単位を含む、請求項13に記載の眼科用デバイス。

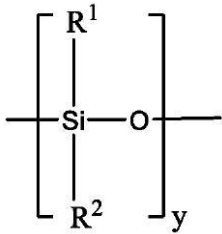
40

【請求項15】

前記1つ以上の多官能性架橋剤が、以下の構造によって表される前記シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含み、

50

【化 3】



式中、 R^1 及び R^2 が、独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 芳香族基であり、 y が、 $3 \sim \text{約 } 300$ である、請求項 13 に記載の眼科用デバイス。

10

【請求項 16】

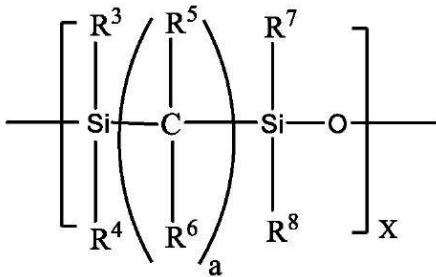
前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、前記シリル-アルキル-シロキサニル基の $1 \sim \text{約 } 100$ 個の繰り返し単位を含み、前記シリル-アルキル-シロキサニル基のアルキル基が、 $2 \sim \text{約 } 4$ 個の炭素原子を有する、請求項 13 に記載の眼科用デバイス。

【請求項 17】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、以下の構造によって表される前記シリル-アルキル-シロキサニル基の 1 つ以上の繰り返し単位を含み、

20

【化 4】



式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 が、独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 芳香族基であり、 a が、 $2 \sim 4$ であり、 x が、 $1 \sim \text{約 } 100$ である、請求項 13 に記載の眼科用デバイス。

30

【請求項 18】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基及びアリル含有反応性末端基を含む、請求項 13 ～ 17 のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

【請求項 19】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、アクリルアミド含有反応性末端基及びアリル含有反応性末端基を含む、請求項 13 ～ 17 のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

40

【請求項 20】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基及びビニル含有反応性末端基を含む、請求項 13 ～ 17 のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

【請求項 21】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、アクリルアミド含有反応性末端基及びビニル含有反応性末端基を含む、請求項 13 ～ 17 のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

【請求項 22】

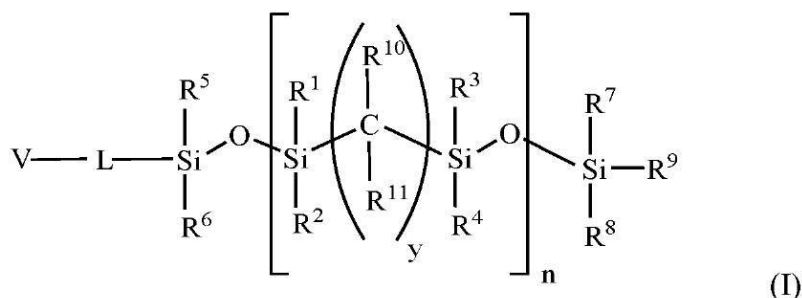
前記 1 つ以上の第 1 の眼科用デバイス形成モノマーが、1 つ以上のシリコン含有モノマーを含む、請求項 13 ～ 21 のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

50

【請求項 23】

前記 1 つ以上のシリコン含有コモノマーが、式 I の構造によって表されるシリコン含有コモノマー：

【化 5】

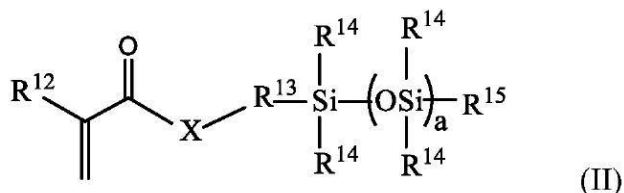


10

(式中、V は、エチレン系不飽和重合性基であり、L は、リンカー基又は結合であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、独立して、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 芳香族基であり、 R^{10} 及び R^{11} は、独立して、H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基であり、 R^{10} 及び R^{11} のうちの少なくとも 1 つは、水素であり、y は、2～7 であり、n は、1～100 である)、式 I の構造によって表されるシリコン含有コモノマー：

20

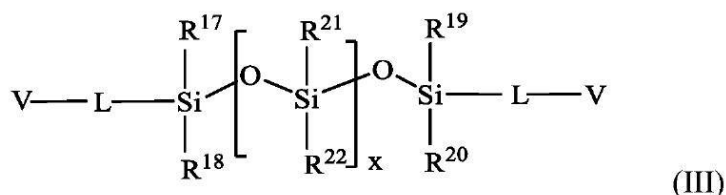
【化 6】



(式中、 R^{12} は、H 又はメチルであり、X は、O 又は NR^{16} であり、 R^{16} は、H、又は 1 つ以上のヒドロキシル基で任意に置換された、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基から選択され、 R^{13} は、エーテル基、ヒドロキシル基、カルバメート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される基で任意に官能化された、二価アルキル基であり、各 R^{14} は、独立して、フェニル基、又はフッ素、ヒドロキシル基、若しくはエーテル基で任意に置換された、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、 R^{15} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、a は、2～50 である)、式 II の構造によって表されるポリシロキサンプレポリマー：

30

【化 7】

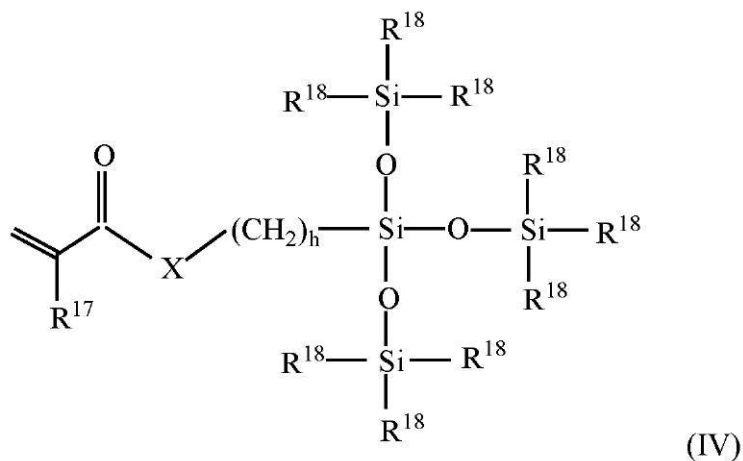


40

(式中、各 V は、独立して、反応性官能性末端基であり、 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{22}$ は、独立して、直鎖又は分岐鎖、置換又は非置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基、置換又は非置換 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ シクロアルキル基、置換又は非置換 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{30}$ シクロアルキルアルキル基、置換又は非置換 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ シクロアルケニル基、置換又は非置換 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリール基、及び置換又は非置換 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アリールアルキル基であり、L は、独立して、連結基である)、式 IV の構造によって表されるシリコン含有コモノマー：

50

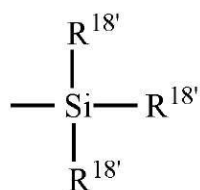
【化 8】



10

(式中、Xは、 $-O-$ 又は $-NR^{19}-$ を表し、 R^{19} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、各 R^{17} は、独立して、水素又はメチルを表し、各 R^{18} は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、フェニル基、又は以下によって表される基を表し、

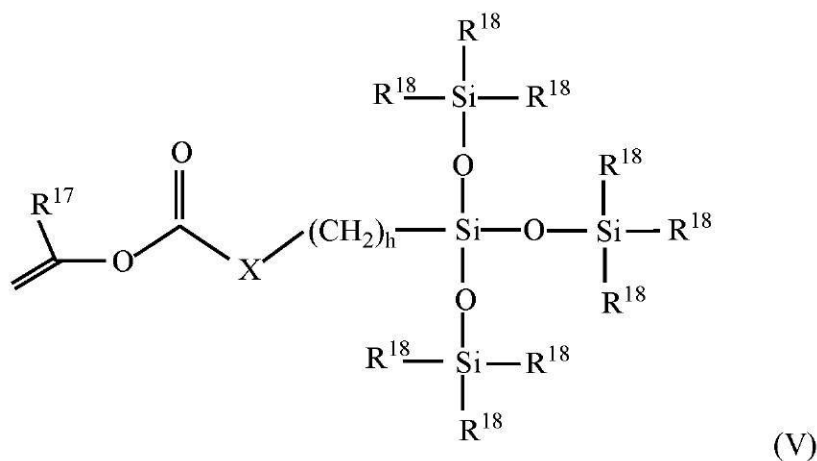
【化 9】



20

各 $R^{18'}$ は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、又はフェニルラジカルを表し、hは、1～10である)、及び式Vの構造によって表されるシリコン含有コモノマー：

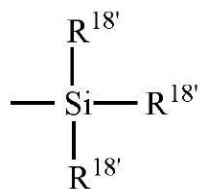
【化 10】



30

(式中、Xは、 $-NR^{19}-$ を表し、 R^{19} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、 R^{17} は、水素又はメチルを表し、各 R^{18} は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、フェニル基、又は以下によって表される基を表し、

【化 11】



40

50

各 $R^{18'}$ は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又はフェニル基を表し、 h は、1～10である）からなる群から選択される、請求項22に記載の眼科用デバイス。

【請求項24】

前記1つ以上の第2の眼科用デバイス形成モノマーが、親水性モノマーである、請求項13～23のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

【請求項25】

前記親水性モノマーが、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルピペリドン、 N -ビニル- ϵ -カプロラクタム、 N -ビニルイミダゾリドン、 N -ビニルスクシンイミド、 N -ビニルフォラミド、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項24に記載の眼科用デバイス。

【請求項26】

前記親水性モノマーが、アクリルアミドである、請求項24に記載の眼科用デバイス。

【請求項27】

前記アクリルアミドが、 N ， N -ジメチルアクリルアミド、 N ， N -ジメチルメタクリルアミド、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項26に記載の眼科用デバイス。

【請求項28】

前記モノマー混合物が、

前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約0.1重量%～約50重量%の前記1つ以上の多官能性架橋剤と、

前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約1重量%～約80重量%の前記1つ以上の第1の眼科用デバイス形成モノマーと、

前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約1重量%～約80重量%の前記1つ以上の第2の眼科用デバイス形成モノマーと、を含む、請求項13～27のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

【請求項29】

コンタクトレンズ及びソフトヒドロゲルのうちの1つである、請求項13～28のいずれか一項に記載の眼科用デバイス。

【請求項30】

眼科用デバイスを作製するための方法であって、

(a) モノマー混合物を鋳型中で硬化させることであって、前記モノマー混合物が、

(i) 1つ以上のシロキサニル単位又は1つ以上のシリル-アルキル-シロキサニル単位の1つ以上の繰り返し単位と、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基と、を含む、1つ以上の多官能性架橋剤であって、前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの一方が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基であり、前記少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの他方が、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である、1つ以上の多官能性架橋剤、

(ii) 前記多官能性架橋剤の前記(メタ)アクリレート含有反応性末端基又は前記アクリルアミド含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第1の眼科用デバイス形成モノマー、及び

(iii) 前記多官能性架橋剤の前記アリル含有反応性末端基又は前記ビニル含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第2の眼科用デバイス形成モノマー、を含む、硬化させることと、

(b) 前記眼科用デバイスを前記鋳型から乾燥離型することと、を含む、方法。

【請求項31】

前記モノマー混合物が、

前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約0.1重量%～約50重量%の前記1つ以上の多官能性架橋剤と、

10

20

30

40

50

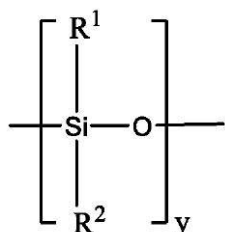
前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約 1 重量%～約 80 重量%の前記 1 つ以上の第 1 の眼科用デバイス形成モノマーと、

前記モノマー混合物の総重量に基づいて、約 1 重量%～約 80 重量%の前記 1 つ以上の第 2 の眼科用デバイス形成モノマーと、を含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、以下の構造によって表される前記シロキサニル基の 1 つ以上の繰り返し単位を含み、

【化 12】



10

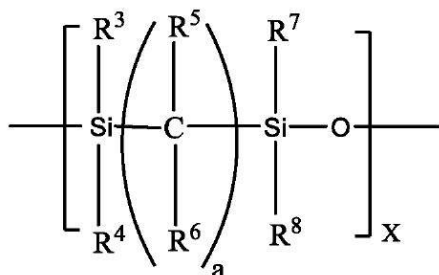
式中、 R^1 及び R^2 が、独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 芳香族基であり、 y が、3～約 300 である、請求項 30 又は 31 に記載の方法。

20

【請求項 33】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、以下の構造によって表される前記シリル-アルキル-シロキサニル基の 1 つ以上の繰り返し単位を含み、

【化 13】



30

式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 が、独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクロアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 芳香族基であり、 a が、2～4 であり、 x が、1～約 100 である、請求項 30 又は 31 に記載の方法。

【請求項 34】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基及びアリル含有反応性末端基を含む、請求項 30～33 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 35】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、アクリルアミド含有反応性末端基及びアリル含有反応性末端基を含む、請求項 30～33 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 36】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基及びビニル含有反応性末端基を含む、請求項 30～33 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 37】

前記 1 つ以上の多官能性架橋剤が、アクリルアミド含有反応性末端基及びビニル含有反応性末端基を含む、請求項 30～33 のいずれか一項に記載の方法。

50

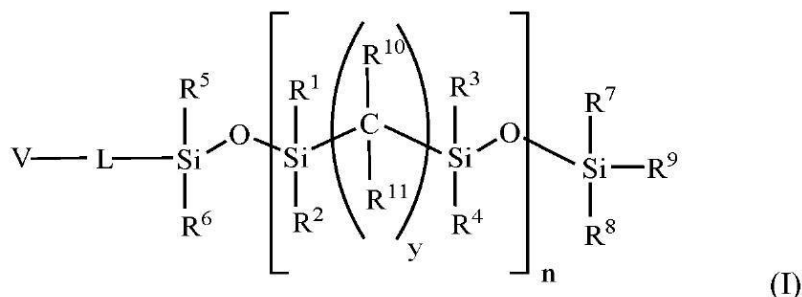
【請求項 38】

前記 1 つ以上の第 1 の眼科用デバイス形成モノマーが、1 つ以上のシリコン含有モノマーである、請求項 30～37 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 39】

前記 1 つ以上のシリコン含有モノマーが、式 I の構造によって表されるシリコン含有モノマー：

【化 14】

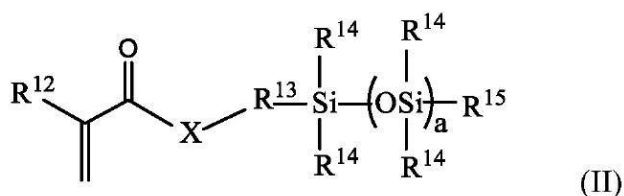


10

(式中、V は、エチレン系不飽和重合性基であり、L は、リンカー基又は結合であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族基であり、 R^{10} 及び R^{11} は、独立して、H 又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、 R^{10} 及び R^{11} のうちの少なくとも 1 つは、水素であり、y は、2～7 であり、n は、1～100 である)、式 I の構造によって表されるシリコン含有モノマー：

20

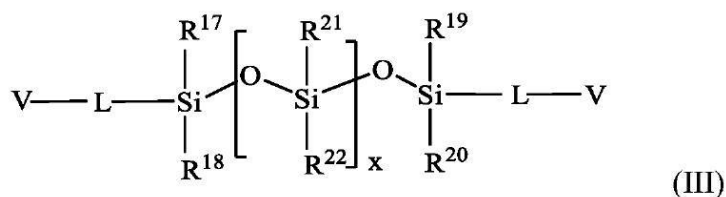
【化 15】



30

(式中、 R^{12} は、H 又はメチルであり、X は、O 又は NR^{16} であり、 R^{16} は、H、又は 1 つ以上のヒドロキシル基で任意に置換された、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基から選択され、 R^{13} は、エーテル基、ヒドロキシル基、カルバメート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される基で任意に官能化された、二価アルキル基であり、各 R^{14} は、独立して、フェニル基、又はフッ素、ヒドロキシル基、若しくはエーテル基で任意に置換された、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、 R^{15} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、a は、2～50 である)、式 II の構造によって表されるポリシロキサンプレポリマー：

【化 16】

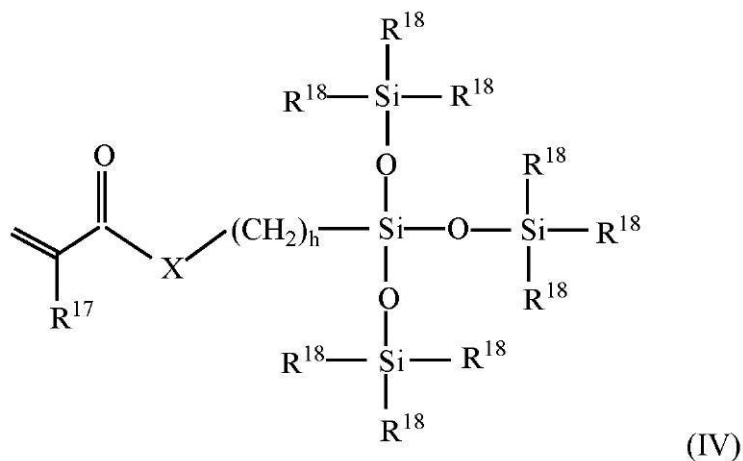


40

(式中、各 V は、独立して、反応性官能性末端基であり、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、独立して、直鎖又は分岐鎖、置換又は非置換 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、置換又は非置換 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキル基、置換又は非置換 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキルアルキル基、置換又は非置換 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基、置換又は非置換 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基、及び置換又は非置換 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基であり、L は、独立して、連結基である)、式 IV の構造によって表されるシリコン含有モノマー：

50

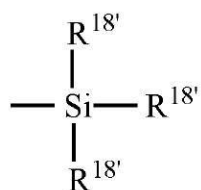
【化 17】



10

(式中、 X は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^{19}-$ を表し、 R^{19} は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、各 R^{17} は、独立して、水素又はメチルを表し、各 R^{18} は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、フェニル基、又は以下によって表される基を表し、

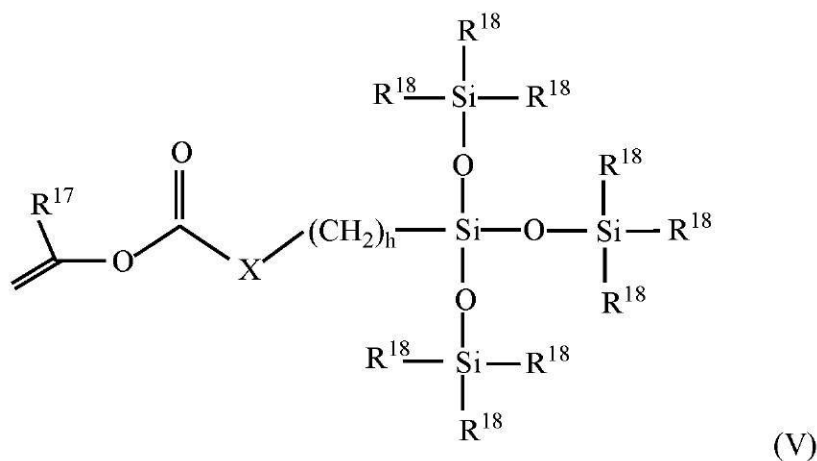
【化 18】



20

各 $\text{R}^{18'}$ は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、又はフェニルラジカルを表し、 h は、 $1 \sim 10$ である)、及び式 V の構造によって表されるシリコン含有コモノマー：

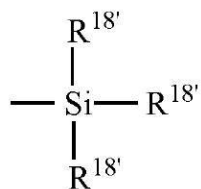
【化 19】



30

(式中、 X は、 $-\text{NR}^{19}-$ を表し、 R^{19} は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を表し、 R^{17} は、水素又はメチルを表し、各 R^{18} は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、フェニル基、又は以下によって表される基を表し、

【化 20】



40

50

各 $R^{18'}$ は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、又はフェニル基を表し、 h は、 $1 \sim 10$ である）からなる群から選択される、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記 1 つ以上の第 2 の眼科用デバイス形成モノマーが、親水性モノマーである、請求項 30 ～ 39 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 41】

前記親水性モノマーが、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルピペリドン、 N -ビニル- ϵ -カプロラクタム、 N -ビニルイミダゾリドン、 N -ビニルスクシンイミド、 N -ビニルフォラミド、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 40 に記載の方法。

10

【請求項 42】

前記アクリルアミドが、 N ， N -ジメチルアクリルアミド、 N ， N -ジメチルメタクリルアミド、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 43】

前記眼科用デバイスが、コンタクトレンズ及びソフトヒドロゲルのうちの 1 つである、請求項 30 ～ 42 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権の主張

20

本出願は、2022 年 2 月 2 日に提出され、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、「Multifunctional Crosslinking Agents and Ophthalmic Devices Formed Therefrom」と題された、米国仮特許出願第 63 / 305, 728 号の優先権を主張する。

【背景技術】

【0002】

コンタクトレンズなどの眼科用デバイスは、硬質ガス透過性材料、軟質エラストマー材料、及び軟質ヒドロゲル材料を含む、様々なポリマー材料で作製される。今日販売されているコンタクトレンズの大部分は、軟質ヒドロゲル材料で作製される。ヒドロゲルは、水、典型的には 10 ～ 80 重量パーセントを吸収し、保持する架橋ポリマー系である。ヒドロゲルレンズは、一般的には、レンズ形成モノマー混合物を重合することによって調製される。シリコンヒドロゲルレンズの場合、シリコン含有モノマーは、親水性モノマーと共重合される。

30

【0003】

眼科用デバイスの分野では、例えば、酸素透過性、濡れ性、材料強度、及び安定性などの様々な物理的及び化学的特性は、使用可能なコンタクトレンズを提供するために慎重にバランスをとらなければならない要因のうちのいくつかである。例えば、角膜は、大気との接触からその酸素供給を受けるため、酸素透過性は、ある特定のコンタクトレンズ材料にとって重要な特徴である。濡れ性は、レンズが十分に濡れていない場合、潤滑されたままではないため、眼に快適に着用できないという点でも重要である。したがって、最適なコンタクトレンズは、少なくとも優れた酸素透過性及び優れた涙液濡れ性の両方を有するであろう。

40

【発明の概要】

【0004】

例示的な実施形態によれば、多官能性架橋剤は、シロキサニル基又はシリル-アルキル-シロキサニル基の 1 つ以上の繰り返し単位と、少なくとも 2 つのエチレン系不飽和反応性末端基と、を含み、少なくとも 2 つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの一方は、(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基であり、少なくとも 2 つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの他方は、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である。

50

【0005】

別の例示的な実施形態によれば、モノマー混合物の重合生成物である眼科用デバイスは、

【0006】

(a) シロキサニル基又はシリル-アルキル-シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位と、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基と、を含む、1つ以上の多官能性架橋剤であって、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうち的一方が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基であり、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうち他方が、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である、1つ以上の多官能性架橋剤と、

10

【0007】

(b) 多官能性架橋剤の(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第1の眼科デバイス形成モノマーと、

【0008】

(c) 多官能性架橋剤のアリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第2の眼科用デバイス形成モノマーと、を含む。

【0009】

また別の例示的な実施形態によれば、眼科用デバイスを作製するための方法は、

20

【0010】

(a) モノマー混合物を鑄型中で硬化させることであって、モノマー混合物が、

【0011】

(i) シロキサニル基又はシリル-アルキル-シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含み、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基を含有する、多官能性架橋剤であって、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうち的一方が、(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基であり、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうち他方が、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である、多官能性架橋剤と、

【0012】

30

(ii) 多官能性架橋剤の(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第1の眼科用デバイス形成モノマーと、

【0013】

(iii) 多官能性架橋剤のアリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第2の眼科用デバイス形成モノマーと、を含む、硬化させることと、

【0014】

(b) 眼科用デバイスを鑄型から乾燥離型することと、を含む。

【発明を実施するための形態】

40

【0015】

本明細書に記載される様々な例示的な実施形態は、多官能性架橋剤、及びコンタクトレンズなどの眼科用デバイスを形成する際のそれらの使用を対象とする。

【0016】

コンタクトレンズなどの眼科用デバイスは、レンズ形成モノマー混合物を重合することによって調製される。従来のポリマー製剤は、2つの異なる反応性を有する2つ以上のフリーラジカルモノマー、及び2つのモノマーが本質的に2つのホモポリマーとして共存するポリマーを提供することができる単一の架橋剤を含む。重合反応の初期段階中に、1つのモノマーは、架橋剤と優先的に反応し、そのモノマーがほぼ消費された後にのみ、第2のモノマーが架橋剤と反応し始める。いくつかの事例では、架橋剤及び第2のモノ

50

ノマーの反応性の大きな差は、次いでポリマーから抽出されなければならない、比較的少量の未反応の第2のコモノマー又はオリゴマーを有するポリマーを提供することができる。

【0017】

例えば、N-ビニル-2-ピロリドン（NVP）などのN-ビニルラクタムは、アクリレート又はメタクリレートモノマーと共重合することができる。しかしながら、N-ビニルラクタムは、より一般的なアクリレート、メタクリレート、及びアクリルアミド系モノマーの多くとのフリーラジカル重合反応において悪名高くも緩慢であることが知られている。このようなコポリマーは、NVPのN-ビニル基と、アクリレート又はメタクリレートモノマーのアクリロイル基又はメタクリロイル基との間の重合反応速度の違いのため、均質な制御された方式で合成することが困難である。1つのこのような問題は、1つのモノマーのアリル又はビニル基と別のモノマーのメタクリレート又はアクリルアミド基との間の重合速度の違いが、メタクリレートモノマーが完全に反応される間にアリル又はビニルモノマーが完全に消費されないことをもたらし得る。したがって、未反応モノマーは、レンズ精製ステップにおいて困難を引き起こし、レンズ特性に関するレンズ製剤の制御を低減し得る。

10

【0018】

加えて、このタイプの反応では、典型的には、相分離及びポリマーレンズ材料の透明度の対応する低下が観察されるか、又はレンズが水を吸収するにつれてレンズ材料の機械的特性が劣化する。これは、製造コスト（収率）の観点から非常に非効率的であり、材料特性に有害であり得る。また、このような可変反応条件下で、ある製造バッチから別の製造バッチへとポリマーを調製し、設計仕様内に留めることは多くの場合困難である。したがって、異なる反応性を有する少なくとも2つのモノマーを共重合することに関連する問題を克服する、改善された眼科用デバイスが必要である。

20

【0019】

本明細書に記載される眼科用デバイスは、異なる反応性を有するモノマーを多官能性架橋剤と反応させることによって前述の問題を有利に克服し、多官能性架橋剤の不在下で形成された眼科用デバイスよりも比較的低レベルの抽出物材料を有する眼科用デバイスをもたらす。したがって、眼科用デバイス形成モノマー混合物中の多官能性架橋剤の使用は、眼科用デバイスを形成した後の抽出ステップを回避する。

30

【0020】

非限定的な例示的な実施形態では、多官能性架橋剤は、1つ以上のシロキサニル基又は1つ以上のシリル-アルキル-シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含み、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基を含有し、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの一方は、（メタ）アクリレート含有反応性末端基又は（メタ）アクリルアミド含有反応性末端基であり、少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの他方は、アリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基である。

【0021】

本明細書で使用する場合、「（メタ）」という用語は、任意選択のメチル置換基を表す。したがって、「（メタ）アクリレート」などの用語は、メタクリレート又はアクリレートのいずれかを表し、「（メタ）アクリルアミド」は、メタクリルアミド又はアクリルアミドのいずれかを表す。

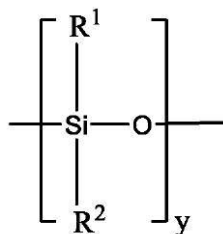
40

【0022】

非限定的な例示的な実施形態では、多官能性架橋剤は、シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含む。1つの例示的な実施形態では、多官能性架橋剤は、シロキサニル基の約3～約300個の繰り返し単位を含む。別の例示的な実施形態では、多官能性架橋剤は、シロキサニル基の約3～約90個の繰り返し単位を含む。1つの例示的な実施形態では、シロキサニル基は、以下の構造によって表され、

50

【化 1】



R¹ 及び R² は、独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂ハロアルキル基、C₃～C₁₂シクロアルキル基、C₃～C₁₂ヘテロシクロアルキル基、C₂～C₁₂アルケニル基、ハロアルケニル基、又はC₆～C₁₂芳香族基であり、yは、3～約300又は3～約90である。

10

【0023】

例示的な実施形態では、シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含む多官能性架橋剤は、段階的アニオン性重合反応で得ることができる。例えば、1つの例示的な実施形態では、シロキサニル基の繰り返し単位は、第1のステップにおいて、1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 4-ジシラ-5-オキサシクロペンタン(EDS)と、EDSと反応するための第1の反応性官能基、例えば、ヒドロキシシル基、及び任意に有機触媒の存在下で少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの1つである第2の反応性官能基を有する第1のモノマーとの開環重合反応によって誘導することができる。

20

【0024】

例示的な実施形態では、反応の第1のステップは、約0～約100℃の範囲の温度で約1分～約24時間の範囲の期間にわたって実施される。例示的な実施形態では、第1のモノマーは、混合物の総重量に基づいて、約2～約20重量%の範囲の量で反応混合物に添加される。例示的な実施形態では、EDSは、混合物の総重量に基づいて、約5～約95重量%の範囲の量で反応混合物に添加される。

【0025】

EDS化合物と反応するための好適な第1のモノマーとしては、例えば、アリルアルコールなどのようなアリルC₁～C₆アルカノール；アリルオキシメタノール、アリルオキシエタノール、アリルオキシプロパノールなどのようなアリルオキシC₁～C₆アルカノール；(ヒドロキシジメチルシリル)メチルメタクリレート、(ヒドロキシジメチルシリル)エチルメタクリレート(ヒドロキシジメチルシリル)プロピルメタクリレートなどのような(ヒドロキシジメチルシリル)C₁～C₆アルキルメタクリレート；カリウムリルジメチルシラノレートなどのようなアルカリ金属アリルジメチルシラノレートが挙げられる。

30

【0026】

好適な有機触媒としては、例えば、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)、1, 3ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾール-2-イリデン、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン、及び1, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾール-2-イリデンが挙げられる。例示的な実施形態では、有機触媒は、混合物の総重量に基づいて、約0.01～約20重量%の範囲の量で反応混合物に添加される。

40

【0027】

次に、第1のステップで得られた開環重合反応生成物は、開環重合反応生成物と反応させるための第1の反応性官能基及び少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの他方である第2の反応性官能基を有する第2のモノマーと反応させて、多官能性架橋剤を形成する。好適な第2のモノマーとしては、例えば、3-(ジメチルクロロシリル)メチルメタクリレート、3-(ジメチルクロロシリル)エチルメタクリレート、3-(ジメチルクロロシリル)プロピルメタクリレートなどのような(ジメチルクロロシリル)ア

50

ルキルメタクリレート、アリルジメチルクロロシランなどが挙げられる。

【0028】

例示的な実施形態では、反応の第2のステップは、約0～約100℃の範囲の温度で約1分～約24時間の範囲の期間にわたって実施される。例示的な実施形態では、第2のモノマーは、混合物の総重量に基づいて、約2～約20重量%の範囲の量で反応混合物に添加される。例示的な実施形態では、開環重合反応生成物は、混合物の総重量に基づいて、約5～約95重量%の範囲の量で反応混合物に添加される。

【0029】

シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含む多官能性架橋剤を得るための様々な合成スキームを以下に示す。

10

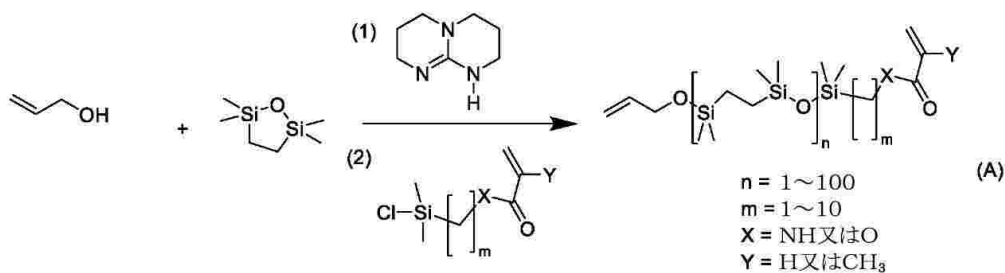
20

30

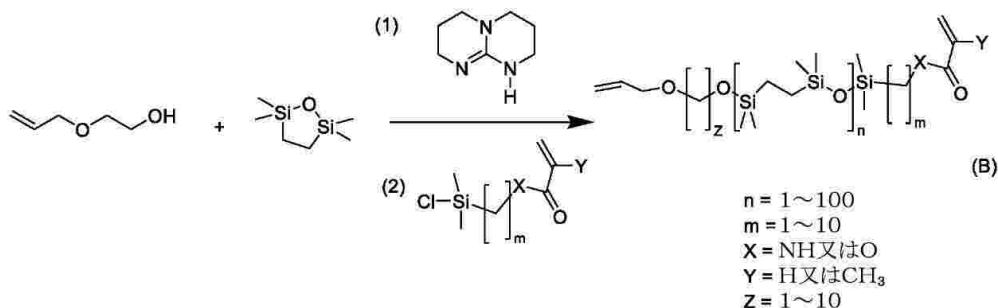
40

50

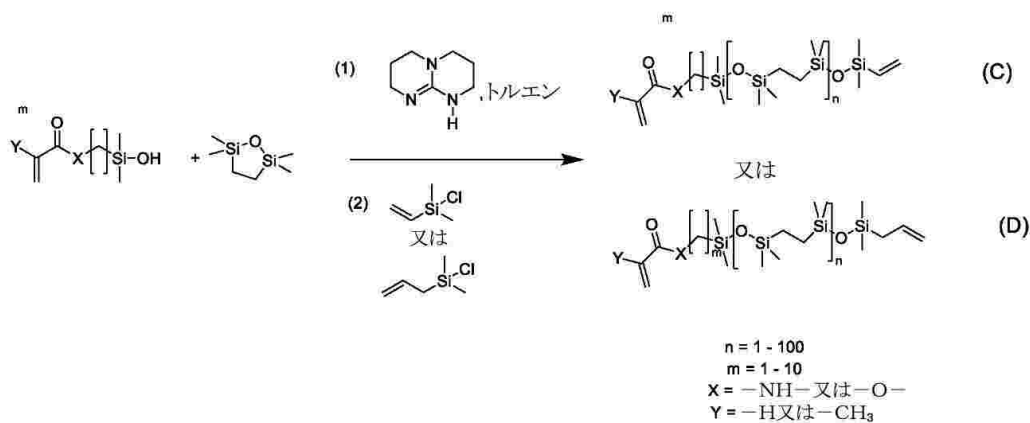
【化 2】



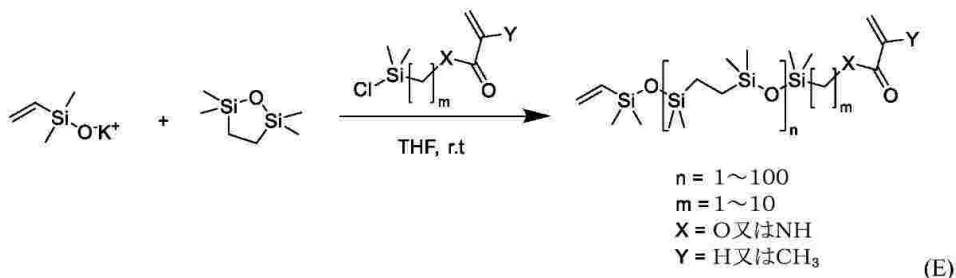
10



20



30



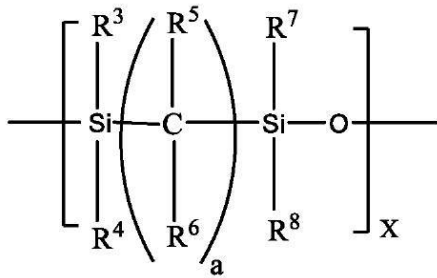
40

【0030】

非限定的な例示的な実施形態では、多官能性架橋剤は、シリル-アルキル-シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含む。1つの例示的な実施形態では、多官能性架橋剤は、シリル-アルキル-シロキサニル基の約1～約100個の繰り返し単位を含む。別の例示的な実施形態では、多官能性架橋剤は、シリル-アルキル-シロキサニル基の約1～約30個の繰り返し単位を含む。シリル-アルキル-シロキサニル基のアルキル基は、2～約4個の炭素原子又は約2個の炭素原子を有するアルキル基であり得る。1つの例示的な実施形態では、シリル-アルキル-シロキサニル基は、以下の構造によって表され、

50

【化 3】



R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は、独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル基、ハロアルキル基、C₃～C₁₂シクロアルキル基、C₃～C₁₂ヘテロシクロアルキル基、C₂～C₁₂アルケニル基、ハロアルケニル、又はC₆～C₁₂芳香族基であり、aは、2～4であり、xは、1～約100又は1～約30である。

【0031】

例示的な実施形態では、シリル-アルキル-シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含む多官能性架橋剤は、上記のような段階的アニオン性重合反応で得ることができる。例えば、1つの例示的な実施形態では、シリル-アルキル-シロキサニル基は、第1のステップにおいて、ヘキサメチルシクロトリシロキサンの、ヘキサメチルシクロトリシロキサンと反応するための第1の反応性官能基、例えば、ヒドロキシ基、及び任意に有機触媒の存在下で少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの1つである第2の反応性官能基を有する第1のモノマーとの開環重合反応によって誘導することができる。

【0032】

第1のモノマー及び有機触媒並びに反応において使用されるこれらの量は、本明細書において上で考察されたものと同じであり得る。加えて、第1のステップの反応条件は、本明細書において上で考察されたものと同じであり得る。

【0033】

例示的な実施形態では、反応混合物に使用されるヘキサメチルシクロトリシロキサンの量は、混合物の総重量に基づいて、約10～約95重量%の範囲であり得る。

【0034】

次に、第1のステップで得られた開環重合反応生成物は、開環重合反応生成物と反応させるための第1の反応性官能基及び少なくとも2つのエチレン系不飽和反応性末端基のうちの他方である第2の反応性官能基を有する第2のモノマーと反応させて、多官能性架橋剤を形成する。

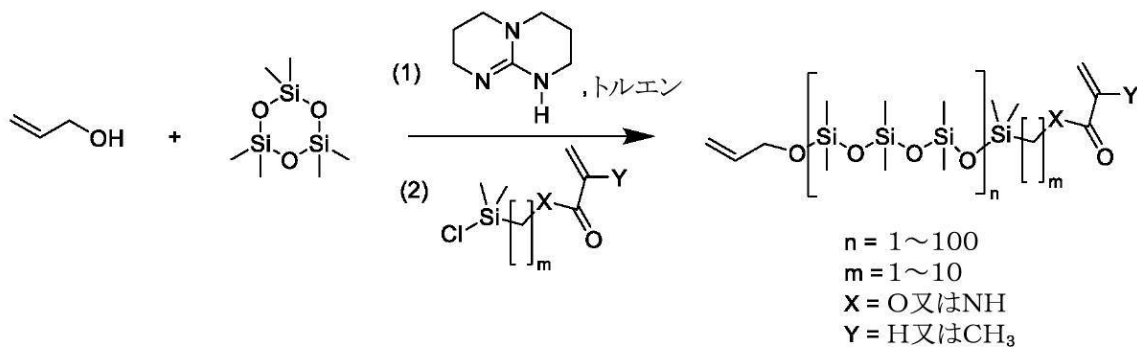
【0035】

好適な第2のモノマー及び使用される量、並びに反応中の開環重合反応生成物のこれらの量は、本明細書において上で考察されたものと同じであり得る。加えて、第2のステップの反応条件は、本明細書において上で考察されたものと同じであり得る。

【0036】

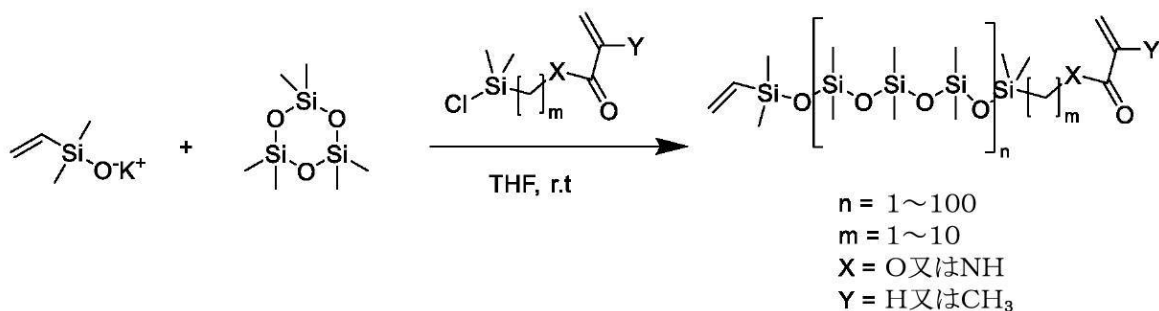
シリル-アルキル-シロキサニル基の1つ以上の繰り返し単位を含む多官能性架橋剤を得るための様々な合成スキームを以下に示す。

【化 4】



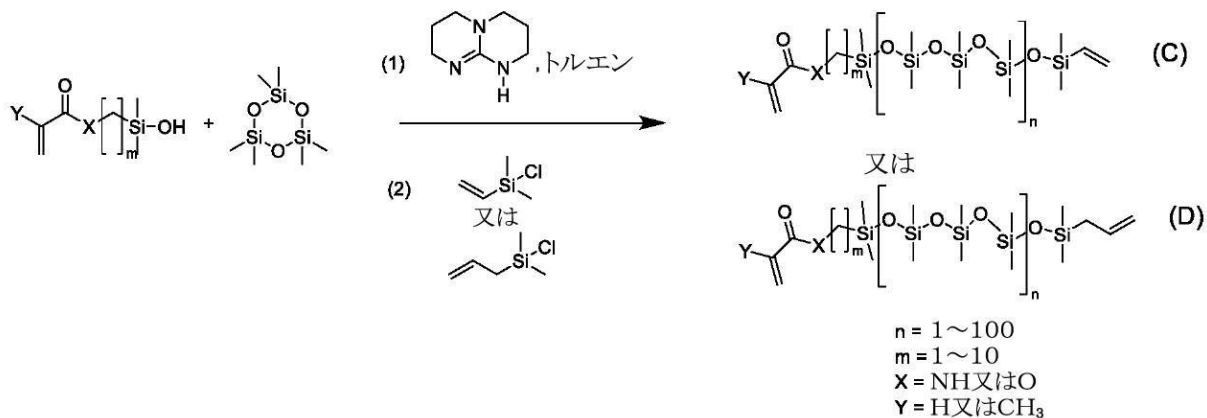
10

A)



20

(B)



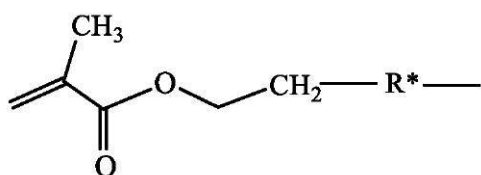
30

【0037】

例示的な実施形態では、エチレン系不飽和反応性末端基としては、例として、(メタ)アクリレート末端基、ビニル末端基、アクリルアミド末端基などが挙げられる。一実施形態では、エチレン系不飽和反応性末端基は、メタクリレート含有反応性末端基である。好適なメタクリレート含有反応性末端基は、以下の構造によって表されるものであり得、

40

【化 5】



R*は、連結基又は結合である。好適な連結基としては、例えば、任意の二価炭化水素ラジカル又は部分、例えば、独立して直鎖又は分岐鎖、置換又は非置換C₁～C₆アルキル基、置換又は非置換C₃～C₁₂シクロアルキル基、置換又は非置換C₄～C₁₂シクロ

50

アルキルアルキル基、置換又は非置換 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルケニル基、置換又は非置換 $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、置換又は非置換 $C_7 \sim C_{12}$ アリールアルキル基、及び置換又は非置換エーテル含有基が挙げられる。

【0038】

別の例示的な実施形態によれば、モノマー混合物の重合生成物である眼科用デバイスは、

【0039】

(a) 本明細書に記載される多官能性架橋剤の1つ以上と、

【0040】

(b) 多官能性架橋剤の(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第1の眼科デバイス形成モノマーと、

10

【0041】

(c) 多官能性架橋剤のアリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基と優先的に反応する少なくとも1つの反応性基を有する、1つ以上の第2の眼科デバイス形成モノマーと、を含む。

【0042】

本明細書に記載される眼科用デバイスは、体組織又は体液と直接接触することを意図する。本明細書で使用される場合、「眼科用デバイス」という用語は、眼の中及び眼の上に存在するデバイスを指す。これらの眼科用デバイスは、光学補正、創傷の治療、薬物送達、診断機能、又は美顔の向上若しくは効果、又はこれらの特性の組み合わせを提供することができる。有用な眼科用デバイスとしては、ソフトコンタクトレンズ、例えば、軟質ヒドロゲルソフトレンズ、軟質非ヒドロゲルソフトレンズなど、ハードコンタクトレンズ、例えば、硬質気体透過性レンズ材料など、眼内レンズ、オーバーレイレンズ(overlay lense)、眼内挿入物、光学挿入物などのような、眼科用レンズが挙げられるが、これらに限定されない。当業者によって理解されるように、レンズが壊れることなくそれ自体に折り返すことができる場合、レンズは「ソフト」とであるとみなされる。

20

【0043】

例示的な実施形態では、本明細書に記載される1つ以上の多官能性架橋剤は、眼科デバイス形成量でモノマー混合物中に存在する。一実施形態では、本明細書に記載される1つ以上の多官能性架橋剤は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約1～約50重量%の量でモノマー混合物中に存在する。別の実施形態では、本明細書に記載される1つ以上の多官能性架橋剤は、モノマー混合物の総重量に基づいて、約1～約30重量%の量でモノマー混合物中に存在する。

30

【0044】

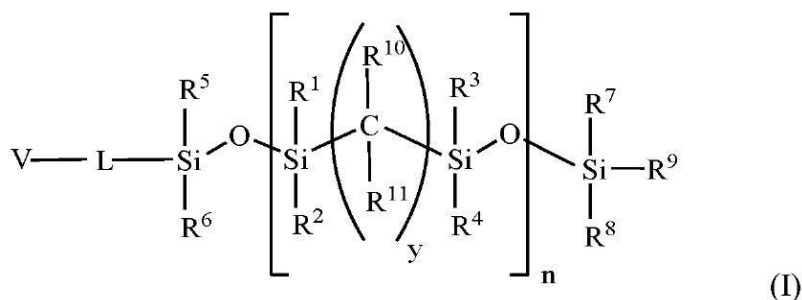
例示的な実施形態では、第1の眼科デバイス形成モノマーは、(メタ)アクリレート含有反応性末端基又はアクリルアミド含有反応性末端基と優先的に反応することができる少なくとも1つの反応性基を有する眼科デバイス形成モノマーである。非限定的な例示的な実施形態では、第1の眼科デバイス形成モノマーは、1つ以上のシリコーン眼科デバイス形成モノマーである。

40

【0045】

例示的な実施形態では、好適なシリコーン眼科デバイス形成モノマーは、式Iの構造によって表される化合物：

【化 6】



10

(式中、Vは、エチレン系不飽和重合性基であり、Lは、リンカー基又は結合であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、ハロアルキル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、ハロアルケニル基、又は $C_6 \sim C_{12}$ 芳香族基であり、 R^{10} 及び R^{11} は、独立して、H又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、 R^{10} 及び R^{11} のうちの少なくとも1つは、水素であり、yは、2～7であり、nは、1～100、又は1～20である)を含む、有機ケイ素含有モノマーである。

【 0 0 4 6 】

好適なエチレン系不飽和重合性基としては、例えば、（メタ）アクリレート、ビニルカーボネート、O-ビニルカルバメート、N-ビニルカルバメート、及び（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

20

【 0 0 4 7 】

リンカー基は、任意の二価ラジカル又は部分であり得、例えば、置換又は非置換 $C_{1\sim C_{12}}$ アルキル基、アルキルエーテル基、アルケニル基、アルケニルエーテル基、ハロアルキル基、置換又は非置換シロキサン基、及び開環を伝播させることができるモノマーを含む。

【 0 0 4 8 】

一実施形態では、Vは、(メタ)アクリレートであり、Lは、C₁～C₁₂アルキレン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、独立して、C₁～C₁₂アルキル基であり、R¹⁰及びR¹¹は、独立して、Hであり、yは、2～7であり、nは、3～8である。

30

【 0 0 4 9 】

一実施形態では、Vは、(メタ)アクリレートであり、Lは、C₁～C₆アルキル基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、及びR⁹は、独立して、C₁～C₆アルキル基であり、R¹⁰及びR¹¹は、独立して、Hであり、yは、2～7であり、nは、1～20である。

【 0 0 5 0 】

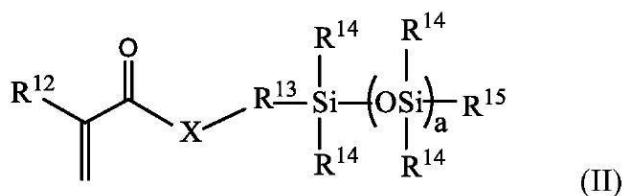
式Ⅰの構造によって表される非嵩高性有機ケイ素含有モノマーは、当該技術分野において既知であり、例えば、米国特許第7,915,323号、同第7,994,356号、同第8,420,711号、同第8,827,447号、及び同第9,039,174号を参照されたいが、これらの内容は参照により本明細書に組み込まれる。

40

【 0 0 5 1 】

例示的な実施形態では、好適なシリコン眼科用デバイス形成モノマーは、式IIの構造によって表される化合物を含む非嵩高性有機ケイ素含有モノマーであり、

【化 7】



式中、 R^{12} は、H 又はメチルであり、X は、O 又は NR^{16} であり、 R^{16} は、H、又は 1 つ以上のヒドロキシル基で更に置換され得る、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基から選択され、いくつかの実施形態では、H 又はメチルであり、 R^{13} は、エーテル基、ヒドロキシル基、カルバメート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される基で更に官能化され得る、二価アルキル基であり、別の実施形態では、エーテル、ヒドロキシル、及びこれらの組み合わせで置換され得る $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン基であり、また別の実施形態では、エーテル、ヒドロキシル、及びこれらの組み合わせで置換され得る C_1 又は $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ アルキレン基であり、各 R^{14} は、独立して、フェニル、又はフッ素、ヒドロキシル、若しくはエーテルで置換され得る $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、別の実施形態では、各 R^{14} は、独立して、エチル及びメチル基から選択され、また別の実施形態では、各 R^{14} は、メチルであり、 R^{15} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、a は、2 ～ 50 であり、いくつかの実施形態では、5 ～ 15 である。

【0052】

式 I I の構造によって表される非嵩高性有機ケイ素含有モノマーは、当該技術分野において既知であり、例えば、これらの内容が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 8, 703, 891 号、同第 8, 937, 110 号、同第 8, 937, 111 号、同第 9, 156, 934 号、及び同第 9, 244, 197 号を参照されたい。

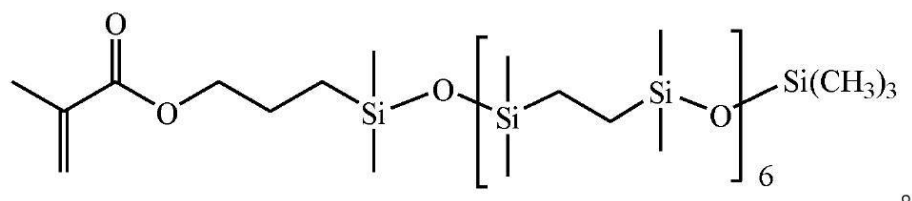
【0053】

式 I I の構造によって表される非嵩高性有機ケイ素含有モノマーの代表的な例としては、以下が挙げられる：

【0054】

M1EDS6：以下の構造を有し、Gelest から入手可能な化合物：

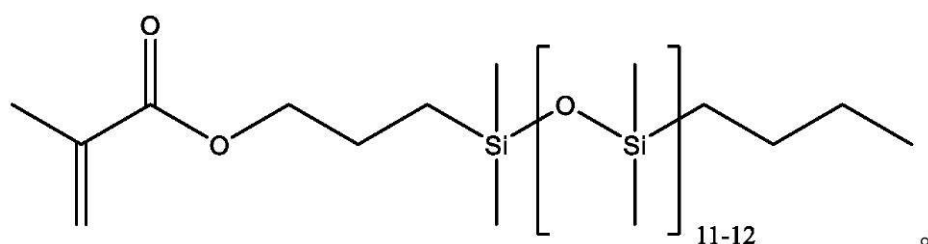
【化 8】



【0055】

MCR-M11：以下の構造を有する化合物：

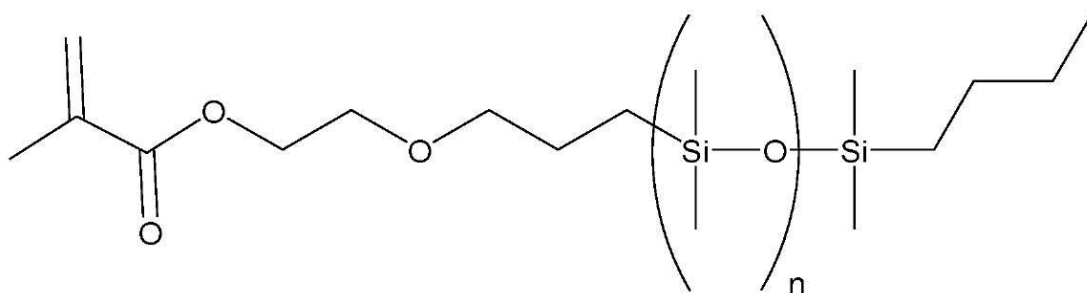
【化 9】



【0056】

M1-MCR-C12：以下の構造を有する化合物：

【化 1 0】



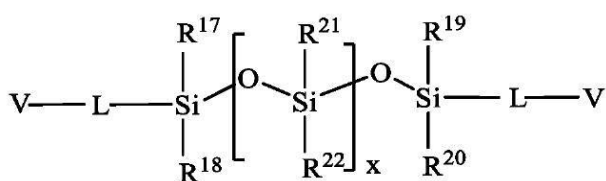
10

(n は、平均 12 である)。

【0057】

例示的な実施形態では、好適なシリコン眼科用デバイス形成モノマーは、式 I I I の構造によって表されるポリシロキサンプレポリマーであり、

【化 1 1】



(III)

20

式中、各 V は、独立して、反応性官能性末端基であり、例として、ヒドロキシル含有反応性官能性末端基、及びアミン含有反応性官能性末端基を含み、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、独立して、直鎖又は分岐鎖、置換又は非置換 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、置換又は非置換 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルキル基、置換又は非置換 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキルアルキル基、置換又は非置換 $C_3 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基、置換又は非置換 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基、及び置換又は非置換 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基を含み、L は、独立して、連結基である。

【0058】

本明細書における使用のためのヒドロキシル含有反応性官能性末端基は、一般式 $-OH$ の基である。本明細書における使用のためのアミン含有反応性官能性末端基の代表的な例としては、例として、以下の一般式 $-NHR^{23}$ を有するアミンが挙げられ、式中、 R^{23} は、独立して、水素又は本明細書において定義されるアルキル基、アリール基、及びシクロアルキル基などである。

30

【0059】

連結基 L は、独立して、直鎖又は分岐鎖アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エーテル、又はポリエーテル基、及び本明細書において定義されるエステル基である。

【0060】

本明細書で使用するためのアルキル基の代表的な例としては、例として、不飽和部の有無にかかわらず、分子の残部に対して、1～約 30 個の炭素原子又は 1～約 12 個の炭素原子又は 1～約 6 個の炭素原子の炭素及び水素原子を含有する直鎖又は分岐鎖アルキル鎖ラジカル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、1-メチルエチル (イソプロピル)、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、メチレン、エチレンなどが挙げられ、任意に、1 個以上のヘテロ原子、例えば、O 及び N を含有する。

40

【0061】

本明細書で使用するためのシクロアルキル基の代表的な例としては、例として、約 3～約 30 個の炭素原子又は 3～約 12 個の炭素原子又は 3～6 個の炭素原子の置換又は非置換非芳香族単環又は多環式環系、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ペルヒドロナフチル、アダマンチル、及びノルボルニル基、架橋した環式基又はスピロ二環式基、例えば、スピロ (4, 4) -ノナ-2-イルなどが挙げ

50

られ、任意に、1個以上のヘテロ原子、例えば、O及びNなどを含有する。

【0062】

本明細書で使用するためのシクロアルキルアルキル基の代表的な例としては、例として、アルキル基に直接結合し、次いで、アルキル基由来の任意の炭素でモノマーの主構造に結合して、安定な構造を形成する、約4～約30個の炭素原子又は3～約6個の炭素原子を含有する置換又は非置換環式環含有ラジカル、例えば、シクロプロピルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチルなどが挙げられ、環式環は、任意に、1個以上のヘテロ原子、例えば、O及びNなどを含有し得る。

【0063】

本明細書で使用するためのシクロアルケニル基の代表的な例としては、例として、約3～約30個の炭素原子又は3～約6個の炭素原子を含有し、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する、置換又は非置換環式環含有基、例えば、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニルなどが挙げられ、環式環は、任意に、1個以上のヘテロ原子、例えば、O及びNなどを含有し得る。

【0064】

本明細書で使用するためのアリール基の代表的な例としては、例として、約6～約30個の炭素原子又は約6～約12個の炭素原子を含有する置換又は非置換単環芳香族又は多環芳香族ラジカル、例えば、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インデニル、ビフェニルなどが挙げられ、任意に、1個以上のヘテロ原子、例えば、O及びNなどを含有する。

【0065】

本明細書で使用するためのアリールアルキル基の代表的な例としては、例として、本明細書で定義されるアルキル基に直接結合した、本明細書で定義される置換又は非置換アリール基、例えば、 $-CH_2C_6H_5$ 、 $-C_2H_4C_6H_5$ などが挙げられ、アリール基は、任意に、1個以上のヘテロ原子、例えば、O及びNなどを含有し得る。

【0066】

本明細書で使用するためのエステル基の代表的な例としては、例として、1～20個の炭素原子を有するカルボン酸エステルなどが挙げられる。

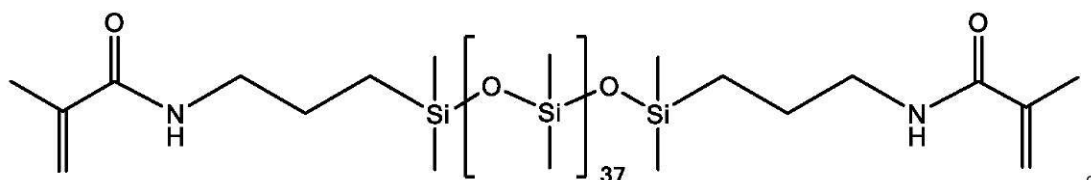
【0067】

本明細書で使用するためのエーテル又はポリエーテル含有基の代表的な例としては、例として、アルキルエーテル、シクロアルキルエーテル、シクロアルキルアルキルエーテル、シクロアルケニルエーテル、アリールエーテル、アリールアルキルエーテルが挙げられ、ここで、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、シクロアルケニル、アリール、及びアリールアルキル基は、本明細書で定義される通りである。例示的なエーテル又はポリエーテル含有基としては、例として、アルキレンオキシド、ポリ(アルキレンオキシド)、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(ブチレンオキシド)、及びこれらの混合物又はコポリマー、一般式 $-(R^{14}OR^{15})_t$ のエーテル又はポリエーテル基(式中、 R^{14} は、結合、本明細書において定義される置換又は非置換アルキル、シクロアルキル、又はアリール基であり、 R^{15} は、本明細書において定義される置換又は非置換アルキル、シクロアルキル、又はアリール基であり、 t は、少なくとも1である)などが挙げられる。

【0068】

ポリシロキサンプレポリマーの代表的な例は、以下の通りである。

【化12】



10

20

30

40

50

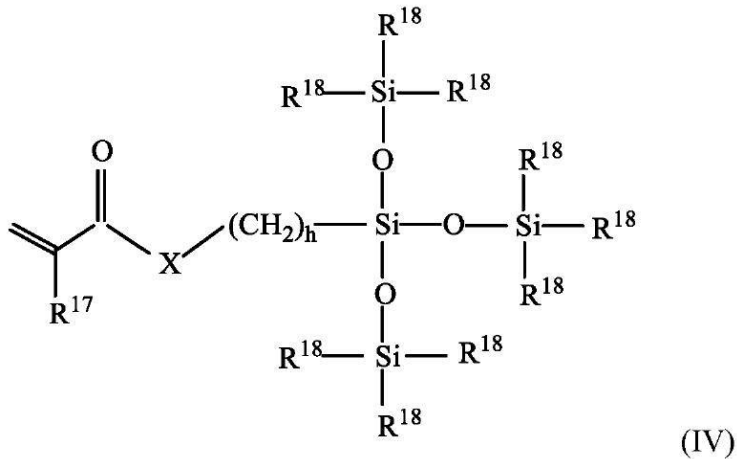
【0069】

本明細書に記載されるポリシロキサンプレポリマーを作製するための方法は、周知であり、当業者の範囲内である。加えて、ポリシロキサンプレポリマーは、例えば、Gelbst、Silar、Shin-Etsu、Momentive、及びSiltechなどの供給源からも市販されている。

【0070】

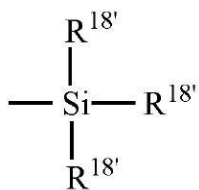
例示的な実施形態では、好適なシリコン眼科用デバイス形成モノマーは、式IVの構造によって表される嵩高性シロキサンモノマーであり、

【化13】



式中、Xは、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^{19}-$ を表し、 R^{19} は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、各 R^{17} は、独立して、水素又はメチルを表し、各 R^{18} は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルラジカルなどの低級アルキルラジカル、フェニルラジカル、又は以下によって表される基を表し、

【化14】



各 $\text{R}^{18'}$ は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルなどの低級アルキル、又はフェニルラジカルを表し、hは、1～10である。

【0071】

例示的な実施形態では、好適なシリコン眼科用デバイス形成モノマーは、式Vの構造によって表される嵩高性シロキサンモノマーであり、

10

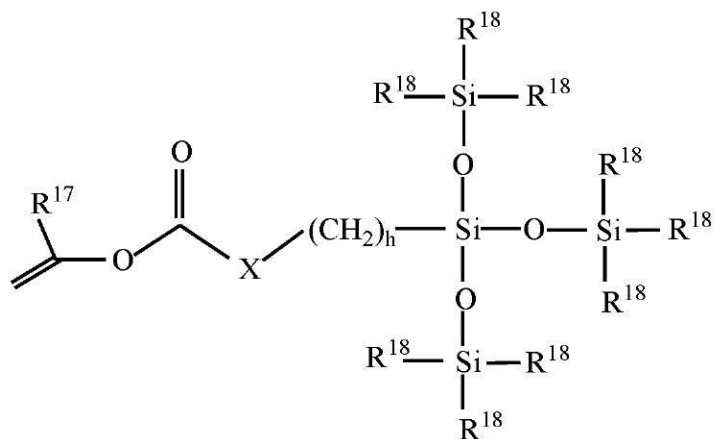
20

30

40

50

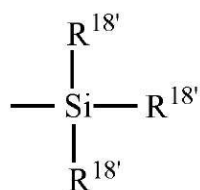
【化 1 5】



(V)

式中、Xは、 $-\text{NR}^{19}-$ を表し、 R^{19} は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を表し、 R^{17} は、水素又はメチルを表し、各 R^{18} は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルなどの低級アルキルラジカル、フェニルラジカル、又は以下によって表される基を表し、

【化 1 6】



各 $\text{R}^{18'}$ は、独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルなどの低級アルキル、又はフェニルラジカルを表し、hは、1～10である。

【0072】

1つ以上の嵩高性シロキサンモノマーの代表的な例としては、例えば、メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン（TRIS）、ペンタメチルジシロキサニルメチルメタクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）メタクリロキシプロピルシラン、フェニルトトラメチルジシロキサニルエチルアクリレート、メチルジ（トリメチルシロキシ）メタクリロキシメチルシラン、3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルビニルカルバメート（TRIS-VC）、3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルアリルカルバメート、3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルビニルカーボネート、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0073】

例示的な実施形態では、第1の眼科用デバイス形成モノマーは、モノマー混合物の総重量に基づいて、約1重量%～約80重量%の範囲の量でモノマー混合物中に存在し得る。例示的な実施形態では、第1の眼科用デバイス形成モノマーは、モノマー混合物の総重量に基づいて、約1重量%～約60重量%の範囲の量でモノマー混合物中に存在し得る。

【0074】

例示的な実施形態では、多官能性架橋剤のアリル含有反応性末端基又はビニル含有反応性末端基と優先的に反応することができる少なくとも1つの反応性基を有する第2の眼科用デバイス形成モノマーは、親水性眼科用デバイス形成モノマーである。したがって、1つの非限定的な例示的な実施形態では、親水性モノマーは、N-ビニルピロリドン（NVP）、N-ビニルピペリドン、及びN-ビニル-ε-カプロラクタム、及びこれらの混合物からなる群から選択されるN-ビニルラクタムである。他の好適な親水性ビニルモノマーとしては、N-ビニルイミダゾリドン、N-ビニルスクシンイミド、及びN-ビニルホルムアミドが挙げられる。例示的な実施形態では、第2の眼科用デバイス形成モノ

マーは、NVPである。

【0075】

他の非限定的な例示的な実施形態では、親水性モノマーは、不飽和カルボン酸、アミド、重合性アミン、ビニルカーボネート、ビニルカルバメート、オキサゾロンモノマー、これらのコポリマーなど、及びこれらの混合物のうちの1つ以上を含むことができる。有用なアミドとしては、アクリルアミド、例えば、N，N-ジメチルアクリルアミド及びN，N-ジメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。他の親水性モノマーの例としては、重合性基で官能化されたポリ（アルケングリコール）などの親水性プレポリマーが挙げられる。有用な官能化ポリ（アルケングリコール）の例としては、モノメタクリレート又はジメタクリレート末端キャップを含有する様々な鎖長のポリ（ジエチレングリコール）が挙げられる。実施形態では、ポリ（アルケングリコール）ポリマーは、少なくとも2つのアルケングリコールモノマー単位を含有する。また更なる例は、米国特許第5，070，215号に開示されている親水性ビニルカーボネートモノマー又はビニルカルバメートモノマー、及び米国特許第4，910，277号に開示されている親水性オキサゾロンモノマーである。他の好適な親水性モノマーは、当業者には明らかとなるであろう。

10

【0076】

例示的な実施形態では、第2の眼科用デバイス形成モノマーは、モノマー混合物の総重量に基づいて、約1重量%～約80重量%の範囲の量でモノマー混合物中に存在し得る。別の例示的な実施形態では、第2の眼科用デバイス形成モノマーは、モノマー混合物の総重量に基づいて、約1重量%～約60重量%の範囲の量でモノマー混合物中に存在し得る。

20

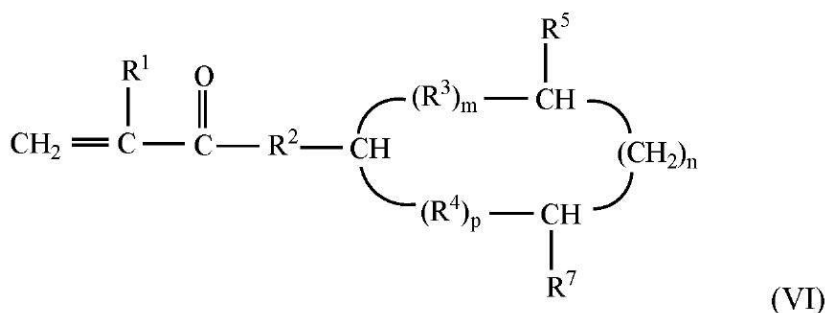
【0077】

非限定的な例示的な実施形態では、モノマー混合物は、1つ以上の疎水性モノマーを更に含み得る。好適な疎水性モノマーとしては、エチレン系不飽和疎水性モノマー、例えば、（メタ）アクリレート含有疎水性モノマー、N-アルキル（メタ）アクリルアミド含有疎水性モノマー、アルキルビニルカーボネート含有疎水性モノマー、アルキルビニルカルバメート含有疎水性モノマー、フルオロアルキル（メタ）アクリレート含有疎水性モノマー、N-フルオロアルキル（メタ）アクリルアミド含有疎水性モノマー、N-フルオロアルキルビニルカーボネート含有疎水性モノマー、N-フルオロアルキルビニルカルバメート含有疎水性モノマー、シリコン含有（メタ）アクリレート含有疎水性モノマー、（メタ）アクリルアミド含有疎水性モノマー、ビニルカーボネート含有疎水性モノマー、ビニルカルバメート含有疎水性モノマー、スチレン含有疎水性モノマー、及びポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート含有疎水性モノマーなど、並びにこれらの混合物が挙げられる。

30

【0078】

例示的な実施形態では、1つ以上の疎水性モノマーは、式VIの構造によって表され、
【化17】



40

式中、 R^1 は、メチル又は水素であり、 R^2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、 R^3 及び R^4 は、独立して、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHOH}-$ 、及び $-\text{CHR}^6-$ からなる群から選択される二価ラジカルであり、 R^5 及び R^6 は、独立して、分岐 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ アルキル基であり、 R^7 は、水素又は $-\text{OH}$ であり、 n は、少なくとも1の整数であり、 m 及び p は、独立し

50

て、0又は少なくとも1の整数であり、ただし、m、p、及びnの合計は、2、3、4、又は5である。

【0079】

式VIの構造によって表される1つ以上の疎水性モノマーの代表的な例としては、4-
t-ブチル-2-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート（TBE）、4-t-ブチル
-2-ヒドロキシシクロペンチルメタクリレート、4-t-ブチル-2-ヒドロキシシク
ロヘキシルメタクリルアミド（TBA）、6-イソペンチル-3-ヒドロキシシクロヘキ
シルメタクリレート、2-イソヘキシル-5-ヒドロキシシクロペンチルメタクリルアミ
ド、4-t-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、アダ
ムチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、ラ
ウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定され
ない。一実施形態では、1つ以上の疎水性モノマー（b）は、式VIの化合物を含み、式
中、R³は、-CH₂-であり、mは、1又は2であり、pは、0であり、m及びnの合
計は、3又は4である。

10

【0080】

例示的な実施形態では、1つ以上の疎水性モノマーは、モノマー混合物の総重量に基づ
いて、約0.5～約25重量%の範囲の量でモノマー混合物中に存在するであろう。別の
例示的な実施形態では、1つ以上の疎水性モノマーは、モノマー混合物の総重量に基づ
いて、約1～約10重量%の範囲の量でモノマー混合物中に存在するであろう。

【0081】

20

モノマー混合物は、必要に応じて、本開示の目的及び効果を損なわない範囲内で、抗酸
化剤、湿潤剤、強化剤などのような様々な添加剤、並びに当該技術分野で周知の他の添加
剤を更に含有し得る。

【0082】

好適な湿潤剤としては、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、単糖又は二糖、
ポリエチレングリコール、エトキシ化グルコース、及びこれらの組み合わせが挙げられ
る。一実施形態では、好適な湿潤剤は、ポリアクリル酸（PAA）を含有するポリマーな
どの、カルボン酸官能性を含有するポリマーであり得る。具体的なコーティング湿潤剤と
しては、P（ビニルピロリジノン）（PVP）-co-アクリル酸（AA）、P（メチ
ルビニルエーテル-アルト-マレイン酸）、P（アクリル酸-グラフト-エチレンオキシ
ド）、P（アクリル酸-co-メタクリル酸）、P（アクリルアミド-co-AA）、P
（アクリルアミド-co-AA）、P（AA-co-マレイン）、P（ブタジエン-マレ
イン酸）、及びP（N-ビニルピロリドン-co-ビニルアセテート）、並びにポリビ
ニルアルコールが挙げられる。

30

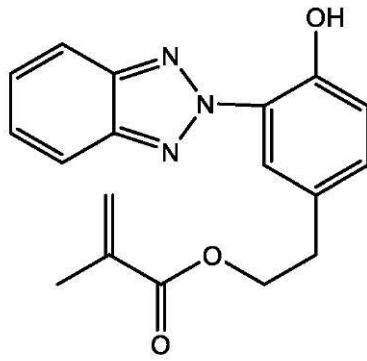
【0083】

別の例示的な実施形態では、モノマー混合物は、1つ以上の紫外線（UV）遮断剤を更
に含む。1つの例示的な実施形態では、好適なUV遮断剤は、例えば、以下の式：

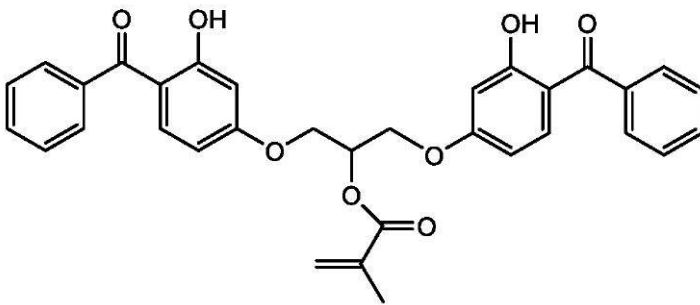
40

50

【化 1 8】



10



20

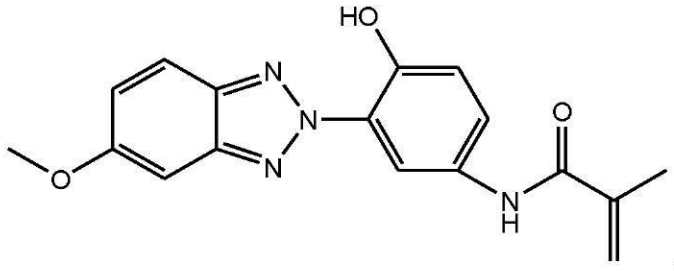
(2-プロペン酸, 2-メチル, 2-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ) -
1-[(4-ベンゾイル3-ヒドロキシフェノキシ)メチルエステル)、

30

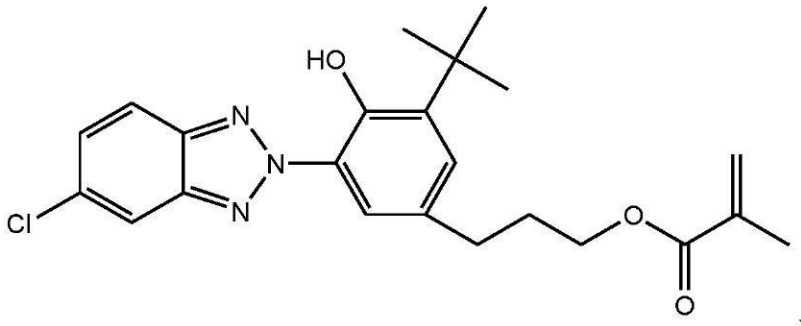
40

50

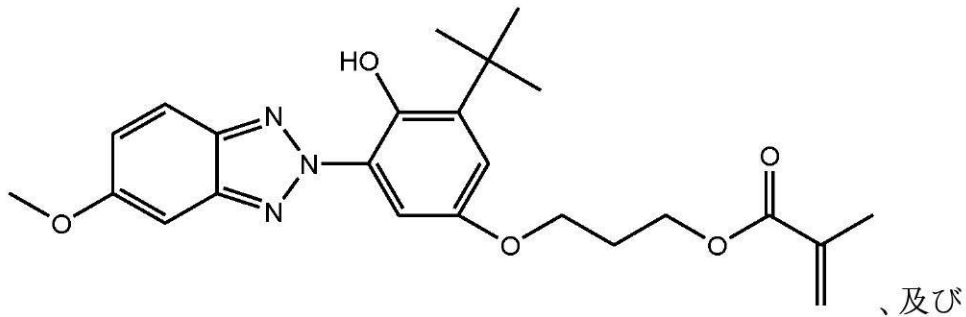
【化 1 9】



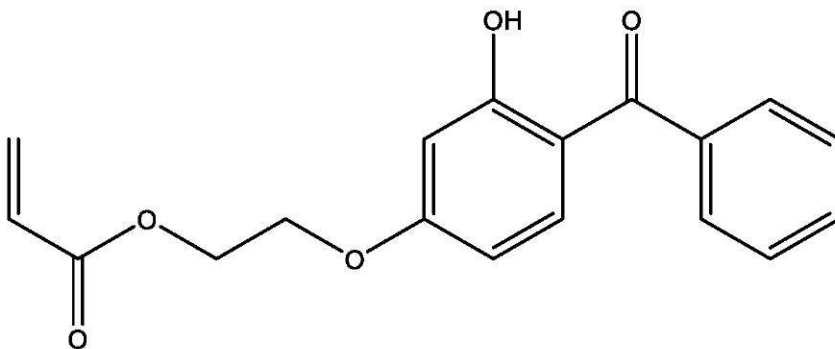
10



20



30



40

の1つ以上の化合物を含む。これらの化合物は、単なる例示であり、限定することを意図するものではない。任意の既知のUV遮断剤又はその後に開発されたUV遮断剤は、本明細書における使用のために企図される。

【0084】

例示的な実施形態の眼科用デバイス、例えば、コンタクトレンズ又は眼内レンズは、前述のモノマー混合物を重合させて、その後、例えば、旋盤加工、射出成形、圧縮成形、切断などによって適切な形状に形成することができる生成物を形成することによって調製することができる。例えば、コンタクトレンズを製造する際、初期混合物をチューブ内で重合させて竿状物品を提供してもよく、その後、これらをボタンに切断する。次いで、ボタ

50

ンをコンタクトレンズに旋盤加工してもよい。

【0085】

あるいは、コンタクトレンズなどの眼科用デバイスは、例えば、スピンキャスト法及びスタティックキャスト法によって、混合物から、鑄型、例えば、ポリプロピレン鑄型に直接注入されてもよい。スピンキャスト法は、米国特許第3,408,429号及び同第3,660,545号に開示され、スタティックキャスト法は、米国特許第4,113,224号、同第4,197,266号及び同第5,271,875号に開示されている。スピンキャスト法は、重合される混合物を鑄型に充填することと、混合物をUV光などの放射線源に曝露しながら、制御された方法で鑄型を回転させることと、を含む。スタティックキャスト法は、レンズの前側表面を形成するように成形された一方の鑄型部分とレンズの後側表面を形成するように成形された他方の鑄型部分とを有する2つの鑄型部分の間にモノマー混合物を充填することと、レンズを形成するために鑄型アSEMBリ内に保持された状態で混合物を硬化させ、例えば混合物のフリーラジカル重合によってレンズを形成することと、を含む。レンズ材料を硬化させるためのフリーラジカル反応技術の例としては、熱放射、赤外線放射、電子ビーム放射、ガンマ放射線、及び紫外線（UV）放射などが挙げられ、又はこのような技術の組み合わせが使用されてもよい。米国特許第5,271,875号は、後鑄型及び前鑄型によって画定される鑄型キャビティ内の完成したレンズの成形を可能にするスタティックキャスト法を記載している。追加の方法として、米国特許第4,555,732号は、レンズ前面及び比較的大きな厚さを有する成形物品を形成するために鑄型中でスピンキャストを施すことによって過剰なモノマー混合物を硬化させ、硬化したスピンキャスト物品の後部表面をその後ラッチして所望の厚さ及びレンズ後面を有するコンタクトレンズを提供するプロセスを開示している。

10

20

【0086】

重合は、モノマー混合物を熱、及び／又は紫外線、可視光、若しくは高エネルギー放射線などの放射線に曝露することによって促進され得る。重合開始剤は、重合ステップを促進するために混合物中に含まれてもよい。フリーラジカル熱重合開始剤の代表的な例としては、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、過酸化ステアロイル、過酸化ベンゾイル、ペルオキシピバレート、及びペルオキシジカーボネートなどの有機過酸化物が挙げられる。代表的なUV開始剤は、当該技術分野で既知のものであり、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、Darocure（登録商標）1173、1164、2273、1116、2959、3331（EM Industries）、並びにIrgacure（登録商標）651及び184（Ciba-Geigy）、2,2'アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）（VAZO 64）などを含む。一般に、反応開始剤は、全混合物の約0.01～約5重量パーセントの濃度でモノマー混合物中に使用されることになる。

30

【0087】

重合は、例えば、溶媒、例えば、テトラヒドロフラン又はトルエンを使用した溶液又は分散液などの、反応媒体中で実施することができる。代替的に、重合は、バルク重合であり得る。

【0088】

一般に、重合は、約15分間～約72時間、例えば、窒素又はアルゴンの不活性雰囲気で行うことができる。所望される場合、得られた重合生成物は、真空下で、例えば、約5～約72時間乾燥させるか、又は使用前に水溶液中に放置することができる。

40

【0089】

混合物の重合により、水和したときに、好ましくはヒドロゲルを形成するポリマーが得られる。ヒドロゲルレンズを製造するとき、混合物は、重合生成物が水和されて、ヒドロゲルを形成するときに最終的に水に置き換えられる、少なくとも1つの希釈剤を更に含んでもよい。一般に、ヒドロゲルの含水量は、本明細書において上で記載された通り、すなわち、少なくとも約45重量パーセント、又は少なくとも約50重量パーセントである。使用される希釈剤の量は、約50重量パーセント未満であるべきであり、ほとんどの場合

50

、希釈剤含有量は、約30重量パーセント未満であろう。しかしながら、特定のポリマー系では、実際の限界は、希釈剤中の様々なモノマーの溶解度によって決定されることになる。光学的に透明なコポリマーを生成するためには、コモノマーと希釈剤、又は希釈剤と最終コポリマーとの間に視覚的な不透明性をもたらす相分離が生じないことが重要である。

【0090】

更に、使用され得る希釈剤の最大量は、希釈剤が最終ポリマーに引き起こす膨潤の量によって異なるであろう。過度の膨潤は、希釈剤が水和時に水で置換されたときにコポリマーを崩壊するか、又は崩壊させる可能性がある。好適な希釈剤としては、エチレングリコール、グリセリン、液体ポリ（エチレングリコール）、アルコール、アルコール／水混合物、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックコポリマー、低分子量直鎖ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、乳酸のグリコールエステル、ホルムアミド、ケトン、ジアルキルスルホキシド、ブチルカルビトール、グリセロールのホウ酸エステルなどの多価アルコールのホウ酸エステルなど、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0091】

必要に応じて、周囲圧力で、若しくはそれに近い圧力で、又は真空下での蒸発によって達成することができる縁部仕上げ動作の前に、レンズから残留希釈剤を除去することが望ましい場合がある。高温を使用して、希釈剤を蒸発させるのに必要な時間を短縮することができる。溶媒除去ステップのための時間、温度、及び圧力条件は、当業者によって容易に決定することができるように、希釈剤及び特定のモノマー成分の揮発性などの要因に応じて変化するであろう。所望される場合、ヒドロゲルレンズを製造するために使用される混合物は、ヒドロゲル材料を作製するための先行技術において既知の架橋剤及び湿潤剤を更に含んでもよい。

【0092】

眼内レンズの場合、重合されるモノマー混合物は、得られる重合生成物の屈折率を増加させるためのモノマーを更に含んでもよい。このようなモノマーの例としては、芳香族（メタ）アクリレート、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、2-フェニルエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、及びベンジル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0093】

本明細書で得られるコンタクトレンズなどの眼科用デバイスに、任意選択の機械加工動作を施してもよい。例えば、他の任意選択の機械加工ステップは、レンズの縁部及び／又は表面のパフ加工又は研磨を含み得る。一般に、このような機械加工プロセスは、生成物が型部分から離型される前又は後に実施されてもよく、例えば、レンズは、真空ピンセットを用いてレンズを型から持ち上げることによって型から乾燥離型され、その後、レンズは、機械的ピンセットによって第2のセットの真空ピンセットに移され、表面又は縁部を滑らかにするために回転する表面に対して配置される。次いで、レンズの反対側を機械加工するために、レンズを裏返してもよい。

【0094】

次いで、レンズを、緩衝生理食塩水溶液を含有する個々のレンズパッケージに移送してもよい。生理食塩水は、レンズの移動前又は移動後のいずれかにパッケージに添加されてもよい。好適なパッケージデザイン及び材料は、当該技術分野において既知である。プラスチックパッケージは、フィルムで剥離可能に密封される。好適な密封フィルムは、当該技術分野において既知であり、箔、ポリマーフィルム、及びこれらの混合物を含む。次いで、滅菌生成物を確保するために、レンズを含有する密封されたパッケージを滅菌する。好適な滅菌手段及び条件は、当該技術分野において既知であり、例えば、オートクレーブを含む。

【0095】

当業者は容易に理解するであろうように、他のステップを上述の成形及び包装プロセス

に含めることができる。このような他のステップは、例えば、形成されたレンズをコーティングすること、形成中にレンズを表面処理すること（例えば、鑄型移送を介して）、レンズを検査すること、欠陥のあるレンズを廃棄すること、鑄型半部を洗浄すること、及び鑄型半部を再利用することなど、並びにこれらの組み合わせを含むことができる。

【0096】

以下の実施例は、当業者が本発明を実施することを可能にするために提供されるものであり、単なる例示である。実施例は、特許請求の範囲で定義される本発明の範囲を限定するものとして読まれるべきではない。

【0097】

実施例では、以下の略語が使用される。

【0098】

TBD：1，5，7－トリアザビシクロ〔4．4．0〕デカ－5－エン。

【0099】

EDS：1，1，4，4－テトラメチル－1，4－ジシラ－5－オキサシクロペンタン

。

【0100】

D3：ヘキサメチルシクロトリシロキサン。

【0101】

DMA：N，N－ジメチルアクリルアミド。

【0102】

HEMA：2－ヒドロキシエチルメタクリレート。

【0103】

NVP：N－ビニル－2－ピロリドン。

【0104】

EGDMA：エチレングリコールジメタクリレート。

【0105】

TRIS：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。

【0106】

UV416：2－（4－ベンゾイル－3－ヒドロキシフェノキシ）エチルアクリレート

。

【0107】

Irgacure 819：Sigma Aldrichから入手可能なフリーラジカル重合のための光開始剤。

【0108】

IMVT：1，4－ビス（4－（2－メタクリルオキシエチル）フェニルアミノ）アントラキノン。

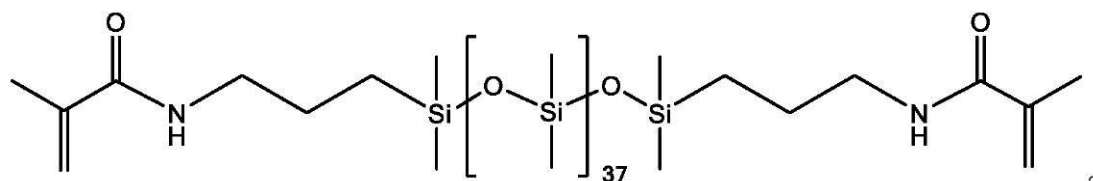
【0109】

IPA：イソプロピルアルコール。

【0110】

Ma2D37：以下の構造を有し、Shin-Etsu及びGelestから入手可能な化合物：

【化20】



【0111】

M1EDS6：以下の構造を有し、Gelestから入手可能な化合物：

10

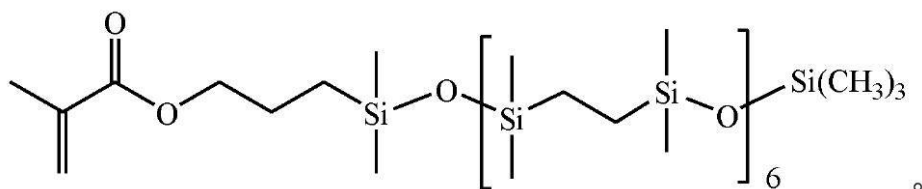
20

30

40

50

【化 2 1】



【0 1 1 2】

以下に考察されるように、様々な重合生成物を形成し、以下のような標準的な試験手順によって特徴付けた。

【0 1 1 3】

含水量%：水和された6個のレンズ又はフィルムの2セットを濾紙の片上でプロット乾燥させて余分な水を除去し、試料を秤量する（湿式重量）。次いで、試料を、乾燥剤を入れた瓶の中に入れ、電子レンジで10分間加熱する。次いで、試料を30分間静置して室温に平衡化し、再秤量する（乾燥重量）。湿重量及び乾燥重量から水分率を計算する。

【0 1 1 4】

接触角：キャプティブ気泡接触角データを、First Ten Angstroms FTA-1000 prop Shape Instrument上で収集した。全ての試料を、試料表面から包装溶液の成分を除去するために、分析の前にHPLCグレードの水中ですすいだ。データ収集の前に、全ての実験に使用される水の表面張力を、ペンダントドロップ法を使用して測定した。水が使用に適していると判断されるためには、70～72ダイン/cmの表面張力値が期待された。全てのレンズ試料を湾曲した試料ホルダー上に置き、HPLCグレードの水で満たされた石英セル中に水没させた。前進及び後退するキャプティブバブル接触角を、各資料について収集した。前進接触角は、気泡がレンズ表面から後退している（水が表面にわたって前進している）ときに水中で測定される角度として定義される。試料／気泡界面上に焦点を合わせた高速デジタルカメラを使用して、全てのキャプティブ気泡データを収集した。接触角は、試料／気泡界面にわたって接触線移動の直前に、デジタルフレームで計算した。後退接触角は、気泡が試料表面にわたって膨潤している（水が表面から後退している）ときに水中で測定される角度として定義される。

【0 1 1 5】

フィルム試料をホウ酸緩衝生理食塩水中に浸漬した、Instron（モデル4502）機器を用いて、ASTM 1708に従って、弾性率（g/mm²）を測定し、フィルム試料の適切なサイズは、ゲージ長22mm及び幅4.75mmであり、試料は、Instron機器のクランプによる試料の把持に対応するためのドッグボーン形状を形成する端部を更に有し、厚さ100±50ミクロンであった。

【0 1 1 6】

抽出物試験、PVP、及びシリコーン：得られたモノマー混合物を、モノマー混合物をポリプロピレン鑄型アセンブリに導入することによってコンタクトレンズに鑄造した。次いで、鑄型アセンブリ及びモノマー混合物を約0.5時間UV硬化させて、コンタクトレンズを形成した。レンズを乾燥離型し、抽出物試験に直接提出した。レンズを、高温IPAによって、ソックスレー抽出において24時間抽出した。収集されたIPAを濃縮し、HPLC測定に提出し、抽出物成分の重量比を特定した。

【0 1 1 7】

UV-Vis透過率：レンズを、コンタクトレンズ測定のために水平積分球上に個別に配置した。200nm～800nmの透過率スペクトルを得た。

【0 1 1 8】

実施例 1

アリル-（EDS）₁₀-M1（n=10）架橋剤の、以下の反応スキームによる調製。

10

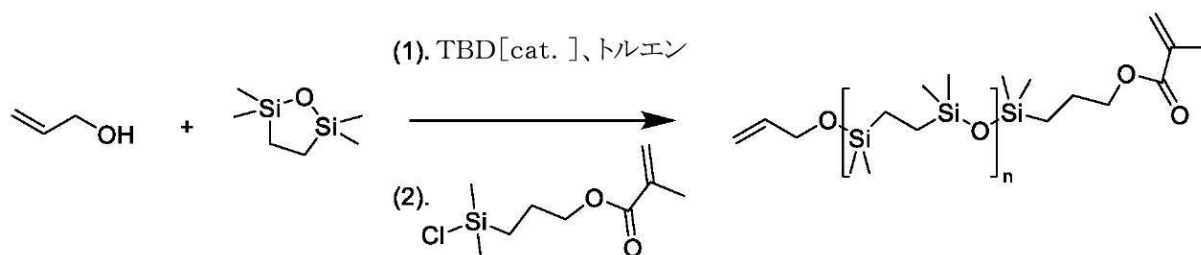
20

30

40

50

【化 2 2】



【0119】

攪拌器を備えた100mLフラスコを、ヒートガンを用いて真空下で乾燥させた。無水トルエン(40mL)を、シリンジを用いてフラスコに注入した。フラスコを、窒素充填グローブボックスに移した。次に、TBD(868mg、6.24mmol、1当量)及びアリルアルコール(434mg、7.48mmol、1.2当量)をグローブボックス中のフラスコに添加した。フラスコを、グローブボックスから取り出した。溶液を15分間攪拌した後、EDS(10g、62.4mmol、10当量)を、シリンジを用いて溶液に注入した。混合物を30分間攪拌した。次に、3-(ジメチルクロロシリル)プロピルメタクリレート(1790mg、8.1mmol、1.3当量)及び無水ピリジン(987mg、12.5mmol、2当量)を溶液に添加した。溶液を一晩攪拌した。溶液を10%重炭酸ナトリウム溶液(50mL)で洗浄し、有機層を収集し、濃縮した。濃縮された溶液をメタノール中に3回沈殿させ、底部層を収集し、真空下で乾燥させて、透明な粘性液体(8.5g)のアリルー(EDS)₁₀-M1を得た。

【0120】

実施例 2

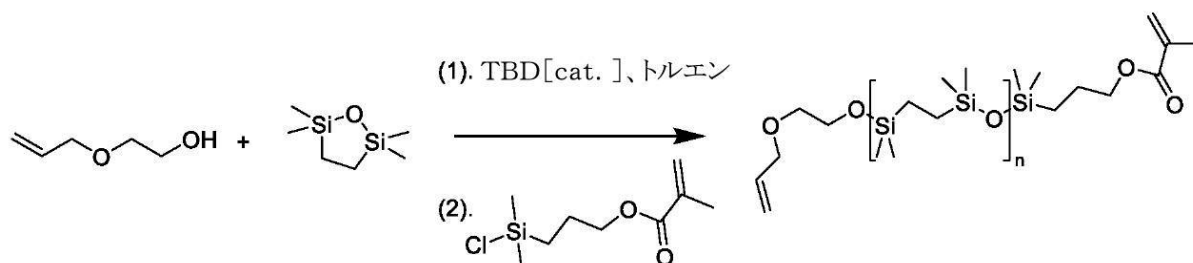
EDSモノマーをD3モノマーで置き換えたことを除き、実施例1の一般的な合成手順を使用して、アリルー(D3)₁₀-M1架橋剤を得た。

【0121】

実施例 3

アリルーEO1-(EDS)₁₀-M1(n=10)架橋剤の、以下の反応スキームによる調製。

【化 2 3】



【0122】

攪拌器を備えた100mLフラスコを、ヒートガンを用いて真空下で乾燥させた。無水トルエン(20mL)を、シリンジを用いてフラスコに注入した。フラスコを、窒素充填グローブボックスに移した。次に、TBD(556mg、4mmol、1当量)及び2-アリオキシエタノール(490mg、4.8mmol、1.2当量)をグローブボックス中のフラスコに添加した。フラスコを、グローブボックスから取り出した。溶液を15分間攪拌した後、EDS(6.4g、40mmol、10当量)を、シリンジを用いて溶液に注入した。混合物を30分間攪拌させた。次に、3-(ジメチルクロロシリル)プロピルメタクリレート(1148mg、5.2mmol、1.3当量)及び無水ピリジン(633mg、8mmol、2当量)を溶液に添加した。溶液を一晩攪拌した。溶液を、水(50mL)で洗浄し、有機層を収集し、濃縮した。濃縮された溶液をメタノール中に3回

沈殿させ、底部層を収集し、真空下で乾燥させて、透明な粘性液体（3.9 g）のアリル-E O 1 - (E D S) 10 - M 1 を得た。

【0123】

実施例 4

E D S モノマーを D 3 モノマーで置き換えたことを除き、実施例 3 の一般的な合成手順を使用して、アリル-E O 1 - (D 3) 10 - M 1 架橋剤を得た。

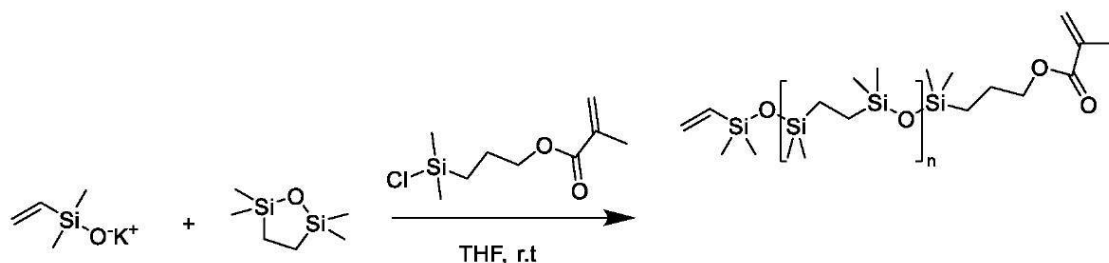
【0124】

実施例 5

V S - (E D S) 90 - M 1 (n = 90) 架橋剤の、以下の反応スキームによる調製。

【化 2 4】

10



【0125】

攪拌棒を備えた 200 mL フラスコを、ヒートガンを用いて真空下で乾燥させた。無水テトラヒドロフラン (THF) (100 mL) を、シリンジを用いてフラスコに注入した。フラスコを、窒素充填グローブボックスに移した。次に、カリウムビニルジメチルシラノレート (460 mg、4 mmol) 及び 18-クラウン-6 エーテル (1056 mg、4 mmol) を THF 溶液に添加した。溶液をグローブボックスから移し、室温で 20 分間攪拌した。1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 4-ジシラ-5-オキサシクロペンタン (6410 mg、40 mmol) を、シリンジを用いてフラスコに注入した。溶液を 30 秒間攪拌させ、3-(ジメチルクロロシリル) プロピルメタクリレート (971 mg、4.4 mmol) 及び無水ピリジン (380 mg、4.8 mmol) を、シリンジによって溶液に個別に注入して、重合を終了した。次いで、溶液を脱イオン水 (50 mL) で 1 回洗浄した。有機層を、メタノール中に 3 回沈殿させ、次いで底部層を収集し、一晚真空化して、V S - (E D S) 90 - M 1 (4.1 g) の透明な液体を得た。

20

30

【0126】

実施例 6

E D S モノマーを D 3 モノマーで置き換えたことを除き、実施例 5 の一般的な合成手順を使用して、V S - (D 3) 90 - M 1 架橋剤を得た。

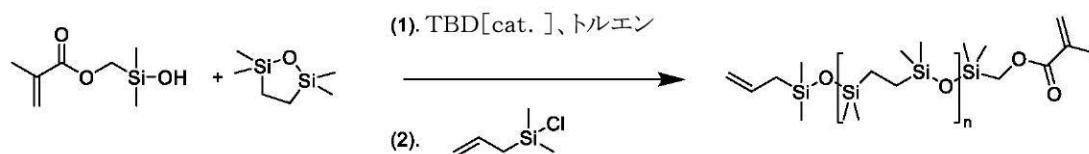
【0127】

実施例 7

A S - (E D S) 10 - M 1 (n = 10) 架橋剤の、以下の反応スキームによる調製。

【化 2 5】

40



【0128】

攪拌器を備えた 50 mL フラスコを、ヒートガンを用いて真空下で乾燥させた。無水トルエン (20 mL) を、シリンジを用いてフラスコに注入した。フラスコを、窒素充填グローブボックスに移した。次に、TBD (557 mg、4 mmol、1 当量) をフラスコに添加し、窒素下、室温で 20 分間攪拌した。真空乾燥させた 100 mL フラスコに、10 mL の無水トルエンを注入した。(ヒドロキシジメチルシリル) メチルメタクリレート

50

(835 mg、4.8 mmol、1.2 当量) 及び 1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 4-ジシラ-5-オキサシクロペンタン (10 g、62.4 mmol、10 当量) を、100 mL フラスコに添加した。TBD を無水トルエンに完全に溶解した後、溶液を、シリンジを用いて 100 mL フラスコに移した。溶液を、窒素下、室温で 40 分間攪拌した。アリルジメチルクロロシラン (700 mg、5.2 mmol、1.3 当量) 及び無水ピリジン (633 mg、8.0 mmol、2.0 当量) を、シリンジを用いて溶液に個別に注入した。溶液を 30 分間攪拌した。溶液をロトバップにおいて濃縮し、メタノール (50 mL) 中で 3 回沈殿させた。底部有機層を収集し、真空中で一晩乾燥させ、AS-E DS-M1 (4.76 g) の粘性透明液体を得た。

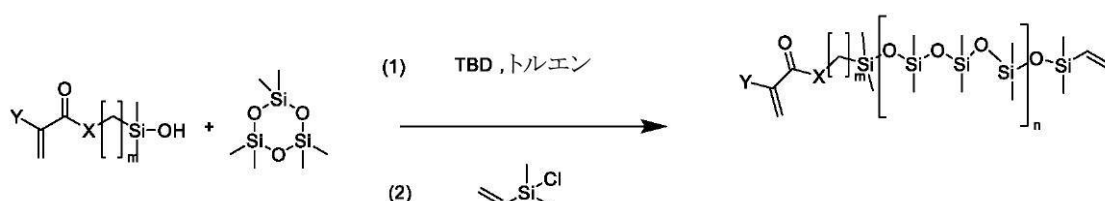
【0129】

10

実施例 8

VS-(D3)₁₀-M1 (X=O、Y=CH₃、n=10、m=1) 架橋剤の、以下の反応スキームによる調製。

【化26】



20

【0130】

攪拌器を備えた 25 mL フラスコを、ヒートガンを用いて真空下で乾燥させた。無水トルエン (15 mL) を、シリンジを用いてフラスコに注入した。フラスコを、窒素充填グローブボックスに移した。次に、TBD (696 mg、5 mmol、1 当量) をフラスコに添加し、窒素下、室温で 20 分間攪拌した。真空乾燥させた 50 mL フラスコに、10 mL の無水トルエンを注入した。次に、(ヒドロキシジメチルシリル)メチルメタクリレート (1044 mg、6.0 mmol、1.2 当量) 及びヘキサメチルシクロトリシロキサン (11.1 g、50 mmol、10 当量) を 50 mL フラスコに添加した。TBD を無水トルエンに完全に溶解した後、溶液を、シリンジを用いて 50 mL フラスコに移した。溶液を、窒素下、室温で 60 分間攪拌した。ビニルジメチルクロロシラン (784 mg、6.5 mmol、1.3 当量) 及び無水ピリジン (791 mg、1.0 mmol、2.0 当量) を、シリンジを用いて溶液に個別に注入した。溶液を 30 分間攪拌した。溶液をロトバップにおいて濃縮し、アセトニトリル (50 mL) 中で 1 回、メタノール (50 mL) 中で 2 回沈殿させた。底部有機層を収集し、真空中で一晩乾燥させ、VS-(D3)₁₀-M1 (10.2 g) の粘性透明液体を得た。

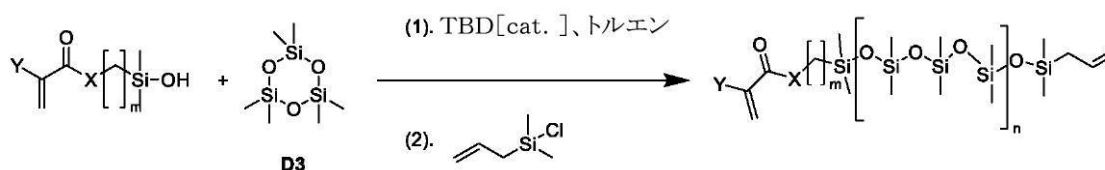
30

【0131】

実施例 9

AS-(D3)₁₀-M1 (X=O、Y=CH₃、n=10、m=1) 架橋剤の、以下の反応スキームによる調製。

【化27】



40

【0132】

攪拌器を備えた 25 mL フラスコを、ヒートガンを用いて真空下で乾燥させた。無水トルエン (15 mL) を、シリンジを用いてフラスコに注入した。フラスコを、窒素充填グ

50

ローブボックスに移した。次に、TBD（696mg、5mmol、1当量）をフラスコに添加し、窒素下、室温で20分間攪拌した。真空乾燥させた50mLフラスコに、10mLの無水トルエンを注入した。次に、（ヒドロキシジメチルシリル）メチルメタクリレート（1044mg、6.0mmol、1.2当量）及びヘキサメチルシクロトリシロキサン（11.1g、50mmol、10当量）を50mLフラスコに添加した。TBDを無水トルエンに完全に溶解した後、溶液を、シリンジを用いて50mLフラスコに移した。溶液を、窒素下、室温で60分間攪拌した。アリルジメチルクロロシラン（784mg、6.5mmol、1.3当量）及び無水ピリジン（791mg、1.0mmol、2.0当量）を、シリンジを用いて溶液に個別に注入した。溶液を30分間攪拌した。溶液をロトバップにおいて濃縮し、アセトニトリル（50mL）中で1回、メタノール（50mL）中で2回沈殿させた。底部有機層を収集し、真空中で一晩乾燥させ、VS-D3-M1（10.2g）の粘性透明液体を得た。

10

【0133】

実施例10～20

表1に列挙した以下の構成成分を重量当たりの量で混合することによってモノマー混合物を作製した。

【表1】

表1

製剤	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
TRIS	28	28	28	25	25	25	28	25	25	25	25
Ma2D37	6	7	8	9	10	4	6	8	10	12	14
M1EDS6	12	12	13	13	14	14	15	15	15	16	16
実施例3の Al-EO1-EDS-M1	3	3	3	3	3	6	6	6	9	9	9
NVP	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
EGDMA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
HEMA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DMA	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
ヘキサノール	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38
UV416	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50

20

30

40

【0134】

得られたモノマー混合物を、モノマー混合物をポリプロピレン鋳型アセンブリに導入することによってコンタクトレンズに鋳造した。次いで、鋳型アセンブリ及びモノマー混合物を約0.5時間UV硬化させて、コンタクトレンズを形成した。得られたコンタクトレンズを、鋳型アセンブリから取り外し、1回50／50IPA／水中で10分間、1回IPA中で30分間、1回50／50IPA／水中で10分間、2回100％水中で10分間ずつ抽出し、オートクレーブされる前にホウ酸化緩衝液（BBS）中に入れた。

【0135】

実施例21～23

50

表 2 に列挙した以下の構成成分を重量当たりの量で混合することによってモノマー混合物を作製した。

【表 2】

表 2

製剤	実施例21	実施例22	実施例23
TRIS	28	28	28
Ma2D37	6	6	6
M1EDS6	12	8	3
実施例5の VS-EDS-M1	3	7	12
NVP	34	34	34
EGDMA	0.1	0.1	0.1
HEMA	1	1	1
DMA	7	7	7
ヘキサノール	7.38	7.38	7.38
UV416	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.50	0.50	0.50

10

20

【0136】

得られたモノマー混合物を、モノマー混合物をポリプロピレン鋳型アセンブリに導入することによってコンタクトレンズに鋳造した。次いで、鋳型アセンブリ及びモノマー混合物を約 0.5 時間 UV 硬化させて、コンタクトレンズを形成した。得られたコンタクトレンズを、鋳型アセンブリから取り外し、1 回 50 / 50 IPA / 水中で 10 分間、1 回 IPA 中で 30 分間、1 回 50 / 50 IPA / 水中で 10 分間、2 回 100 % 水中で 10 分間ずつ抽出し、オートクレーブされる前にホウ酸化緩衝液 (BBS) 中に入れた。

30

【0137】

実施例 24 ~ 29

表 3 に列挙した以下の構成成分を重量当たりの量で混合することによってモノマー混合物を作製した。

40

50

【表 3】

表 3

製剤	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
TRIS	25	25	28.9	25	35	25
Ma2D37	10	10	14.74	20	10	20
M1EDS6	8	8	6.5	5	5	5
実施例8の VS-(D3) ₁₀ -M1	10	10	4.34	10	8.5	10
NVP	28	34	31	25.3	25	26.8
EGDMA	0	0.3	0.15	0	0.3	0
HEMA	5	0	2.64	5	0	0
DMA	7	3	3.82	0	7	7
ヘキサノール	5	8	6.47	8	8	5
UV416	1	1	1	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.70	0.70	0.45	0.70	0.20	0.20
テスト						
CBCA	-	36	36	37	41	35
弾性率	-	257	177	-	-	-

10

20

【0138】

30

得られたモノマー混合物を、モノマー混合物をポリプロピレン鋳型アセンブリに導入することによってコンタクトレンズに鋳造した。次いで、鋳型アセンブリ及びモノマー混合物を約3.0時間熱硬化させて、コンタクトレンズを形成した。得られたコンタクトレンズを、鋳型アセンブリから離型し、50/50IPA/水中で1回、100%IPA中で1回、50/50IPA/水中で1回、100%水中で2回、10分間ずつ抽出し、オートクレーブされる前にホウ酸化緩衝液(BBS)中に入れた。

【0139】

実施例30～32及び比較例A

表4に列挙した以下の構成成分を重量当たりの量で混合することによってモノマー混合物を作製した。

40

50

【表 4】

表 4

製剤	実施例30	実施例31	実施例32	比較例A
TRIS	28	28	28	28
Ma2D37	6	6	6	6
M1EDS6	12	8	3	15
実施例7の AS-EDS-M1	3	7	12	0
NVP	34	34	34	34
EGDMA	0.1	0.1	0.1	0.1
HEMA	1	1	1	1
DMA	7	7	7	7
ヘキサノール	7.38	7.38	7.38	7.38
UV416	1	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.50	0.50	0.50	0.50

【0140】

得られたモノマー混合物を、モノマー混合物をポリプロピレン鋳型アセンブリに導入することによってコンタクトレンズに鋳造した。次いで、鋳型アセンブリ及びモノマー混合物を約3.0時間熱硬化させて、コンタクトレンズを形成した。得られたコンタクトレンズを、鋳型アセンブリから離型し、50/50IPA/水中で1回、100%IPA中で1回、50/50IPA/水中で1回、100%水中で2回、10分間ずつ抽出し、オートクレーブされる前にホウ酸化緩衝液(BBS)中に入れた。

【0141】

実施例30～32及び比較例Aから作製されたコンタクトレンズについての試験結果を以下の表5に記載する。

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

製剤	実施例30	実施例31	実施例32	比較例A
含水量%	51.87	50.86	46.31	54
CBCA後進	34	34	35	-
CBCA前進	38	42	58	-
弾性率(g/mM1)	51	56	75	50
抽出物試験、PVP	42.9	41.2	33.1	51.3
抽出物試験、シリコーン	52.2	52.3	44.7	54.1
UV-Vis透過率% (316-380nm / 280-315 nm)	24.1	24.8	22	-

10

20

【0142】

簡潔性のために、本明細書に開示される様々な特色は、単一の実施形態の文脈において記載されるが、別個に、又は任意の好適な部分的組み合わせで提供されてもよい。実施形態の全ての組み合わせは、各々及び全ての組み合わせが個別かつ明示的に開示されているかのように、本明細書に開示される例示的な実施形態によって具体的に包含されている。加えて、そのような変形を説明する実施形態に列挙される全ての部分的組み合わせもまた、本製剤によって具体的に包含され、各々及び全ての組み合わせ個別かつ明示的に本明細書に開示されているかのように、本明細書に開示されている。

【0143】

本明細書に開示される実施形態に様々な修正を加えることができることが理解されるであろう。したがって、上記の説明は、限定的と解釈されるべきではなく、好ましい実施形態の例示としてのみ解釈されるべきである。例えば、上述され、本発明を動作させるためのベストモードとして実装される機能は、例示目的のみのためである。当業者であれば、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、他の構成及び方法を実装することができる。更に、当業者は、本明細書に追加される特徴及び利点の範囲及び趣旨内で他の修正を想定するであろう。

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/052343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G77/50 C08F283/14 G02B1/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G G02B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/019044 A2 (UNIV AKRON [US]; KENNEDY JOSEPH P [US]; ERDODI GABOR [US]) 14 February 2008 (2008-02-14)	1-8, 11, 13-17, 20, 22-24, 26-29
Y	pages 6, 9-13; figure 1	9, 10, 12, 18, 19, 21, 25, 30-43
Y	US 5 449 729 A (LAI YU-CHIN [US]) 12 September 1995 (1995-09-12) abstract columns 10-12	9, 10, 12, 18, 19, 21, 25, 30-43

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2023

Date of mailing of the international search report

09/05/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalet, Pierre

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/052343

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 486 579 A (LAI YU-CHIN [US] ET AL) 23 January 1996 (1996-01-23) columns 7-8 -----	9, 10, 12, 18, 19, 21, 25, 30-43

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/052343

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008019044 A2		14-02-2008	CA 2660172 A1	14-02-2008
			EP 2046865 A2	15-04-2009
			US 2010048818 A1	25-02-2010
			WO 2008019044 A2	14-02-2008

US 5449729 A		12-09-1995	AU 664401 B2	16-11-1995
			BR 9206886 A	11-04-1995
			CA 2121577 A1	13-05-1993
			DE 69220577 T2	18-12-1997
			EP 0611367 A1	24-08-1994
			ES 2104954 T3	16-10-1997
			HK 1001558 A1	26-06-1998
			JP 3490436 B2	26-01-2004
			JP H07500865 A	26-01-1995
			JP 2003082032 A	19-03-2003
			JP 2003176322 A	24-06-2003
			KR 940702838 A	17-09-1994
			SG 49093 A1	18-05-1998
			US 5310779 A	10-05-1994
			US 5449729 A	12-09-1995
			US 5512205 A	30-04-1996
			WO 9309084 A1	13-05-1993

US 5486579 A		23-01-1996	AU 3066392 A	07-06-1993
			BR 9206889 A	02-05-1995
			CA 2122251 A1	13-05-1993
			CN 1074450 A	21-07-1993
			DE 69211152 T2	02-01-1997
			EP 0611379 A1	24-08-1994
			ES 2090710 T3	16-10-1996
			HK 1001564 A1	26-06-1998
			JP 3354571 B2	09-12-2002
			JP H07505169 A	08-06-1995
			US 5486579 A	23-01-1996
			WO 9309154 A1	13-05-1993

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヴァタンカハ ヴァルノスファデラーニ、モハマド
アメリカ合衆国 1 4 6 2 5 ニューヨーク、ロチェスター、クリーク ストリート 1 6 7 8

(72)発明者 ディベラ、ジェイムズ アンソニー
アメリカ合衆国 1 4 5 0 2 ニューヨーク、メイスドン、ビュー ポイント ドライブ 3 5 5 1

(72)発明者 ラッセル、ジェイド ジェイ.
アメリカ合衆国 1 4 5 3 0 ニューヨーク、ペリー、メイン ストリート ノース 9 4

(72)発明者 ミス、マーク アール.
アメリカ合衆国 1 4 5 4 3 ニューヨーク、ラッシュ、ラッシュ ヘンリエッタ タウンライン ロード 1 2 2 6

F ターム (参考) 2H006 BB01 BB03 BB05 BB07 BC07
4J100 AL08Q AL08R AL08T AL09T AL66T AL74T AM19S AQ08P BA02T BA03T
BA08T BA12T BA72R BA77Q BA81R BA81T BC43T CA03 DA49 DA62 EA03
JA34
4J127 AA03 AA04 BB031 BB032 BB111 BB112 BB151 BB221 BB232 BB301
BC021 BC141 BC151 BC152 BD291 BD292 BE571 BE57Y BE591 BE59Y BF711
BF71Y BG381 BG38X BG38Y CB151 CB152 CB153 CB154 CB164 CB201 CB284
CC034 CC094 CC134 CC164 CC294 CC373 CC392 EA13 FA26