

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6280552号
(P6280552)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018.2.14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/65	(2006.01)	C08G 18/65
C08J 3/075	(2006.01)	C08J 3/075 C F F
G02C 7/04	(2006.01)	G02C 7/04
C08G 18/61	(2006.01)	C08G 18/61
C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/48 O 3 3

請求項の数 14 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2015-531633 (P2015-531633)
(86) (22) 出願日	平成25年9月10日 (2013.9.10)
(65) 公表番号	特表2016-500708 (P2016-500708A)
(43) 公表日	平成28年1月14日 (2016.1.14)
(86) 国際出願番号	PCT/GB2013/000379
(87) 国際公開番号	W02014/041323
(87) 国際公開日	平成26年3月20日 (2014.3.20)
審査請求日	平成28年9月9日 (2016.9.9)
(31) 優先権主張番号	1216444.8
(32) 優先日	平成24年9月14日 (2012.9.14)
(33) 優先権主張国	英国(GB)
(31) 優先権主張番号	1308001.5
(32) 優先日	平成25年5月3日 (2013.5.3)
(33) 優先権主張国	英国(GB)

(73) 特許権者	512115922 オキュテック リミティド イギリス国、ベルズヒル エムエル4 3 エヌエックス、ベルズヒル インダストリ アル エステート、クラーク ウェイ 3
(74) 代理人	100149294 弁理士 内田 直人
(72) 発明者	ラシッド、アドル イギリス国、ベルズヒル エムエル4 3 エヌエックス、ベルズヒル インダストリ アル エステート、クラーク ウェイ 3 , オキュテック リミティド

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コンタクトレンズ用ポリマー

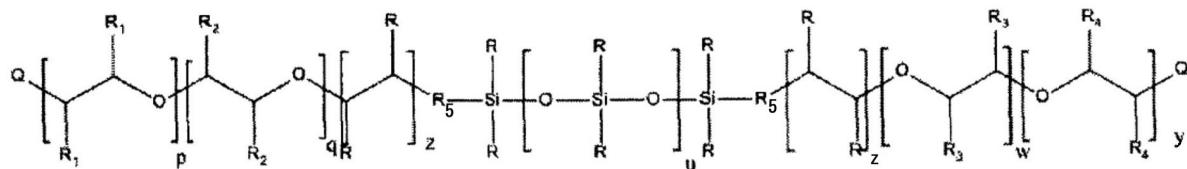
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種のイソシアネート、一般にジイソシアネート；

(b) 少なくとも 1 種の式 J のシリコーン含有化合物：

【化 1】



10

式 J

[式中、

R、R₁、R₂、R₃ および R₄ は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基（一般に低級アルキル基）または H を表わし；各 R₅ はヒドロカルビル基（一般に低級アルキル基）を表わし；

p は、0 ~ 40、適切には 1 ~ 10 の整数であり；

q は、0 ~ 40、適切には 1 ~ 10 の整数であり；

z は、1 ~ 50、一般には 1 ~ 10、適切には 1 ~ 3 の整数であり；

u は、1 ~ 100、適切には 10 ~ 40、典型的には 1 ~ 10 の整数であり；

20

Q基は、それぞれ独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHRまたはNCO基を表わし、典型的には、QはそれぞれOHを表わし；

ここで、少なくとも1個のR₁基はヒドロカルビル基を表わし、pは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₂基はヒドロカルビル基を表わし、qは1～40の整数を表わし；また、

少なくとも1個のR₃基はヒドロカルビル基を表わし、wは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₄基はヒドロカルビル基を表わし、yは1～40の整数を表わす]；

(c) 1個または複数のCOOH、OH、SHおよびNH₂末端基を含む少なくとも1種の鎖延長剤であって、前記鎖延長剤はPEG化合物であり、当該鎖延長剤は500以下の数平均分子量を有し；

(d) 1種または複数の600～20,000の数平均分子量を有するPEG化合物；

(e) COOH、OH、SH、NH₂、NHRおよび/またはNCO官能基[式中、Rはアルキル基を表わす]を含む、2以上の平均官能価を有する多官能性化合物、を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって、

ここで、反応物は実質的に無水条件下で反応させ、

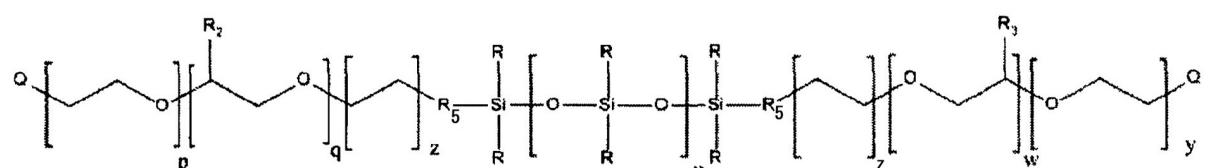
反応物の少なくとも95wt%は、2以下の平均官能価を有し、一般的には反応物の少なくとも99wt%が2以下の平均官能価を有し、

25wt%以上のシリコーン含量を有する、ポリウレタンキセロゲル。

【請求項2】

前記シリコーン含有化合物が、式Jiiの構造：

【化2】



式Jii

[式中、

pは、1～40の整数であり；

qは、1～40の整数であり；

wは、1～40の整数であり；

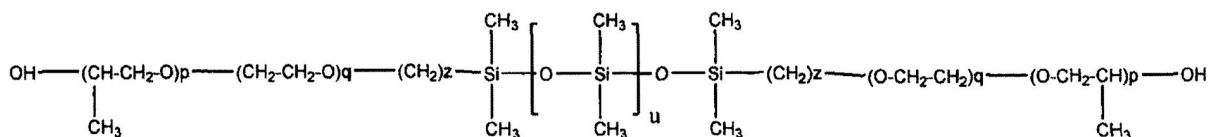
yは、1～40の整数である]

を有する、請求項1に記載のキセロゲル。

【請求項3】

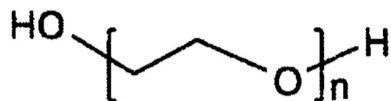
前記シリコーン含有化合物が、式B又は式Biの構造：

【化3】



式B

【化6】



D

[式中、nは、1～25、適切には1～10、より適切には1～4の整数]であり、好みしくは、前記ジオールが100～500の数平均分子量を有するPEG化合物、典型的にはトリエチレングリコール(TEG)またはテトラエチレングリコール(TTEG)である、請求項1から6のいずれか一項に記載のキセロゲル。

10

【請求項8】

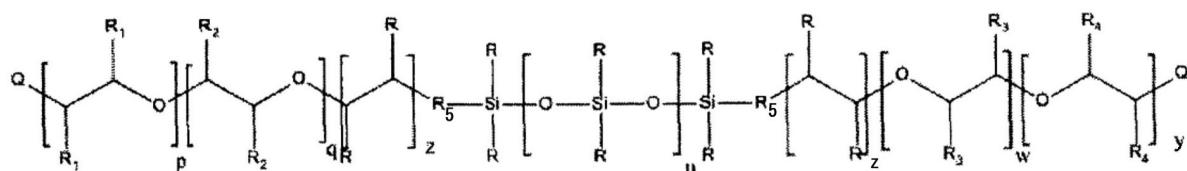
請求項1から7のいずれか一項に記載のポリウレタンキセロゲルを水和状態で含むポリウレタンヒドロゲル。

【請求項9】

(i) (a)少なくとも1種のイソシアネート、一般にジイソシアネート；

(b)少なくとも1種の式Jのシリコーン含有化合物：

【化7】



20

式J

[式中、

R、R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基(一般に低級アルキル基)またはHを表わし；

各R₅はヒドロカルビル基(一般に低級アルキル基)を表わし；

30

pは、0～40、適切には1～10の整数であり；

qは、0～40、適切には1～10の整数であり；

zは、1～50、一般には1～10、適切には1～3の整数であり；

uは、1～100、適切には10～40、典型的には1～10の整数であり；

Q基は、それぞれ独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHRまたはNCO基を表わし、典型的には、QはそれぞれOHを表わし；

ここで、少なくとも1個のR₁基はヒドロカルビル基を表わし、pは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₂基はヒドロカルビル基を表わし、qは1～40の整数を表わし；また、

少なくとも1個のR₃基はヒドロカルビル基を表わし、wは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₄基はヒドロカルビル基を表わし、yは1～40の整数を表わす]；

40

(c)1個または複数のCOOH、OH、SHおよびNH₂末端基を含む少なくとも1種の鎖延長剤であって、前記鎖延長剤はPEG化合物であり、当該鎖延長剤は500以下の数平均分子量を有し；

(d)1種または複数の600～20,000の数平均分子量を有するPEG化合物；

(e)COOH、OH、SH、NH₂、NHRおよび/またはNCO官能基[式中、Rはアルキル基を表わす]を含む、2以上の平均官能価を有する多官能性化合物、を含む混合物を調製するステップであって、

混合物中の反応物の少なくとも95wt%は2以下の平均官能価を有するステップと；

50

(i i) 実質的に無水条件下で、ステップ(i)で形成された混合物を反応させ、ポリウレタンキセロゲルを形成させるステップであって、当該ポリウレタンキセロゲルが、25 wt %以上のシリコーン含量を有するステップとを含む、
ポリウレタンキセロゲルの調製方法。

【請求項 10】

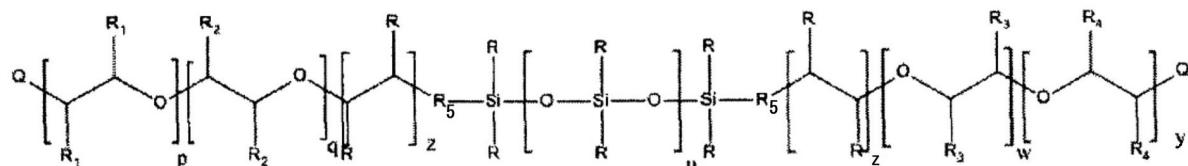
請求項 9 に記載のポリウレタンキセロゲルを調製するステップと、
水性媒体で前記ポリウレタンキセロゲルを水和してポリウレタンヒドロゲルを形成させる
ステップとを含む、ポリウレタンヒドロゲルの調製方法。

【請求項 11】

(i) (a) 少なくとも 1 種のイソシアネート、一般にジイソシアネート；

(b) 少なくとも 1 種の式 J のシリコーン含有化合物 :

【化 8】



式 J

「式中、

R、R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基（一般に低級アルキル基）またはHを表わし；

各 R₅ はヒドロカルビル基（一般に低級アルキル基）を表わし；

p は、0 ~ 40、適切には 1 ~ 10 の整数であり；

q は、 $0 \sim 40$ 、適切には $1 \sim 10$ の整数であり；

z は、1～50、一般には1～10、適切には1～3の整数であり；

u は、1 ~ 100、適切には 10 ~ 40、典型的には 1 ~ 10 の整数であり；

Q基は、それぞれ独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHRまたはNCO基を表わし、典型的には、QはそれぞれOHを表わし；

ここで、少なくとも 1 個の R_1 基はヒドロカルビル基を表わし、 p は 1 ~ 40 の整数を表わすか、または、少なくとも 1 個の R_2 基はヒドロカルビル基を表わし、 q は 1 ~ 40 の整数を表わし；また、

少なくとも 1 個の R_3 基はヒドロカルビル基を表わし、 w は 1 ~ 40 の整数を表わすか、または、少なくとも 1 個の R_4 基はヒドロカルビル基を表わし、 y は 1 ~ 40 の整数を表わす 1 ;

(c) 1個または複数のCOOH、OH、SHおよびNH₂末端基を含む少なくとも1種の鎖延長剤であって、前記鎖延長剤はPEG化合物であり、当該鎖延長剤は500以下の数平均分子量を有し；

(d) 1種または複数の600~20,000の数平均分子量を有するPEG化合物；

(e) COOH、OH、SH、NH₂、NHRおよび/またはNCO官能基[式中、Rはアルキル基を表わす]を含む、2以上の平均官能価を有する多官能性化合物、

を含む混合物を調製するステップであって、

混合物中の反応物の少なくとも 95 wt % は 2 以下の平均官能価を有するステップと、

(i i) 実質的に無水条件下で、ステップ(i)で形成された混合物を反応させ、ポリウレタンキセロゲルを形成させるステップであって、当該ポリウレタンキセロゲルが、25 w t %以上のシリコーン含量を有するステップと；

(i i i) ポリウレタンキセロゲルを処理して成形品を形成させるステップとを含む、成形品形態のポリウレタンキセロゲルの調製方法。

【請求項 12】

請求項1.1に記載の成形品形態のポリウレタンキセロゲルを調製するステップと、水性媒

体で前記成形品を水和してポリウレタンヒドロゲルを形成させるステップとを含む、成形品形態のポリウレタンヒドロゲルの調製方法。

【請求項 1 3】

成形品がコンタクトレンズなどの眼科用器具の形態である、請求項1_1又は1_2に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のポリウレタンキセロゲル、または請求項 8 に記載のポリウレタンヒドロゲルを含む製造品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明は、コンタクトレンズ技術の分野における用途を有する熱可塑性ポリウレタン系ポリマーに関する。特に、本発明は、シリコーン含有ポリウレタン系ポリマーに関する。また本発明は、こうした材料の調製方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ソフトコンタクトレンズは、視覚障害、例えば、近視、遠視および乱視などを矯正する眼鏡に対して代替利用可能な製品を提供する。Wichterle および Lím による先駆的研究以来、ヒドロゲルソフトコンタクトレンズは、近視、遠視および乱視の屈折矯正用の眼鏡に対して代替利用可能な製品となっている。世界で販売されているレンズの大部分を占めるヒドロゲルポリマーは、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) のコポリマーをベースとしている。しかし、これらのレンズはある程度快適性は提供するが、角膜低酸素症関連の問題を回避する十分な酸素透過性は提供していない。この問題に対処する試みとしては、HEMA を親水性モノマー、例えば、メタクリル酸アクリルアミド、ポリ(ビニルアルコール) および N - ビニルピロリドンなどの n - ビニルラクタムと共に重合させることが挙げられる。これらのポリマーは酸素透過性のレベルを向上させたが、これらのコモノマーを導入すると、さらにタンパク質および脂質の付着、角膜の乾燥、汚染、ならびにレンズの脱水などの問題も生じる。

20

【0 0 0 3】

さらに最近では、新世代のポリマーが酸素レベルをより高めるために開発されている。これらの材料は、シリコーンメタクリレートと親水性コモノマーとの共重合をベースとしている。しかし、酸素透過性をより高めることには成功したが、これらの新規材料は依然として脂質の結合および乾燥などの欠点を抱えており、こうした欠点はすべて、レンズの眼に対する快適性を低減する。

30

【0 0 0 4】

シリコーン含有ポリマーを使用することで、非常に高い酸素透過性を示すコンタクトレンズが得られた。しかし、シリコーンの導入は、別の不利な性能特性、例えば、表面湿潤性および不透明性などをもたらす可能性がある。

【0 0 0 5】

コンタクトレンズ技術に適するシリコーン含有材料は米国特許第 6,312,706 号に記載されており、(a) 重合性エチレン系不飽和有機基でエンドキャップされたポリシロキサン含有ウレタンプレポリマー、(b) 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、および (c) 親水性コモノマーを含む、コモノマー混合物の重合生成物であるヒドロゲル材料が開示されている。

40

【0 0 0 6】

米国特許第 4,136,250 号は、約 400 ~ 約 800 の分子量を有する、多量のジオレフィンまたはトリオレフィン系ポリシロキサンベースマクロマーと架橋されているモノオレフィンモノマーから形成されたポリマーを教示している。

【0 0 0 7】

米国特許第 4,962,178 号は、総ウレタン基に対して 50 ~ 80 % の - C - NH

50

- C O O - C - 基と 50 ~ 20 % の - C - N H - C O O - S i - 基を有し、(a) 80 ~ 95 重量 % のポリイソシアネートキャップされた直鎖状または分枝状ポリシロキサンブレポリマーと、(b) 20 ~ 50 重量 % の末端シロキサノール基を有する直鎖状ポリジアルキルまたはポリジフェニル - シロキサンジシラノールとの重合生成物から本質的になる、酸素透過性膜または眼科用器具としての使用に適したシロキサン - ウレタンポリマーを開示している。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 4 , 983 , 702 号は、(a) ジヒドロキシアルキルまたはポリヒドロキシアルキル置換アルキルポリシロキサンと、(b) 脂肪族、脂環式または芳香族のジイソシアネートまたはトリイソシアネートとの反応生成物から本質的になり、ここで、成分(a) のヒドロキシル基の総数が成分(b) のイソシアネート基の総数と化学量的に等しいが、ただし、(a) または(b) の有効的架橋量が存在し、3 以上の官能価を有することを条件とする、眼科用器具の形態の架橋型シロキサン - ウレタンポリマーを開示している。

【 0 0 0 9 】

米国特許第 4 , 711 , 943 号は、親水性であって、- C O - N - または - O - C O - N - から選択される側鎖官能基(たとえばアクリルアミド)を含む湿潤性を高めるための第 1 の部分と、シロキサンを含む酸素透過性を高めるための第 2 の部分を有するモノマーを含む、酸素透過性および安定性が改善された非纖維性ポリマーのコンタクトレンズ材料を開示している。

【 0 0 1 0 】

新規コンタクトレンズ材料にかなりの有望性があるポリマーの分類の 1 つは P E G 系ポリウレタンであり、コンタクトレンズの製造におけるシリコーン含有 P E G 系ポリウレタンの使用は公知である。特に、W O 2 0 1 1 / 0 5 5 1 0 8 は、コンタクトレンズの製造に有用であるポリウレタンポリマーの調製におけるシリコーン含有化合物の使用を開示している。得られたポリウレタンポリマーの酸素透過性を高めるためのシリコーン含有化合物の使用が開示されている。しかし、ポリウレタンポリマーの製造でシリコーン含有化合物が過度に使用されると、ポリマーは不透明または半不透明になり、そのポリマーはコンタクトレンズの分野では不適切となることがわかった。

【 0 0 1 1 】

本発明は、コンタクトレンズ産業での使用に適した新規シリコーン含有ポリウレタン系材料を提供しようとするものである。本発明のシリコーン含有ポリウレタン系材料は、特に、酸素透過性および光透過性において模範的な物理的特性を示す熱可塑性コポリマーである。有利には、本明細書に記載の熱可塑性材料は、従来の射出成形装置での使用に適しており、したがって、コンタクトレンズの高スループット生産が可能となる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

現在、コンタクトレンズは、キャスト成形熱硬化樹脂(主としてアクリル酸系)によって製造されている。これはコストが高く、時間を要する多段階方法である。したがって、キャスト成形レンズに類似した(好ましくは、それよりも優れた)物理的特性を有するコンタクトレンズへ熱処理可能な熱可塑性ヒドロゲル材料を生成することが望まれている。

【 0 0 1 3 】

高い関連酸素透過性、すなわち D K を有するコンタクトレンズは、眼の健康にとって重要な角膜低酸素症を抑制することが長い間認められてきた。したがって、理想的には 50 バーラー(Barrett)を超える高い D K のレンズ材料を有することが望ましいと考えられる。

【 0 0 1 4 】

文献で報告されているエチレングリコール系アクリルポリマーヒドロゲルは D K が低いことが知られている。これらの材料の D K は、ゲルの水相を介した酸素の拡散によるもの

10

20

30

40

50

である。D Kを40よりも高く増加させることは、含水率を増加させることによって達成されることが多い。しかし、これは、弾性率および強度などのゲル特性に悪影響を及ぼし、コンタクトレンズの製造における使用に適さなくなることが知られている。この問題を解消するため、シリコーン系化合物がこれらのポリマーへ導入されてきた。

【0015】

しかし、親水性ポリマー、例えばPEG系ポリウレタンポリマーへ疎水性シリコーンユニットを添加すると、相が分離し、マクロドメインを形成し、その結果、材料の透明性が不良となる材料が生成されることは知られている。したがって、得られた材料はコンタクトレンズの製造での使用には不適である。

【0016】

さらに、こうしたPEG系シリコーン含有材料から透明性が良好なコンタクトレンズを形成することは困難である。

【0017】

公知のシリコーン含有ポリウレタン材料は高い処理温度を示すことが判明しており、高い処理温度に供しない限り、溶融組成物は非常に粘性であることがわかった。これは、高い処理コストと煩雑性をもたらす。

【0018】

公知のシリコーン含有ポリウレタン材料は湿潤性が低いことが判明しており、このことは、こうした材料から形成された医療器具が、特に長期間装着した後の装着者の不快感の増加および感染リスクの増大に関連していることを意味している。

【0019】

ポリマー組成物の成形では、特にポリマー組成物が射出成形工程によって成形される場合、圧力を加える。特に、応力クラック発生は、多くの場合、公知のPEG系ポリウレタンポリマーの水和の際に出現する。公知のPEG系ポリウレタンポリマーから形成される製品の構造安定性は、特にポリウレタンポリマーがシリコーン含有化合物から形成される場合に低くなる可能性がある。

【0020】

公知のシリコーン含有ポリウレタン材料から形成される現在のコンタクトレンズは、生体適合性が低いことに関連していることが多い。生体分子、例えば、タンパク質、脂質、免疫グロブリンおよび補体タンパク質などがレンズ表面で結合する場合、そのようなレンズは異物反応を誘発する。これによって涙液膜の安定性が低下し、このことは、眼に乾燥感をもたらし、長期間装着後にコンタクトレンズに不快感を引き起こすことに関連しているので望ましくない。コンタクトレンズ表面の疎水性が高いほど、涙成分が吸着される可能性は高く、それ故、ドライスポットが形成される確率が高くなる。またこれにより不快感が高まり、感染のリスクが増大する。さらに、接触角がより大きくなり、コンタクトレンズ表面に関連した摩擦特性が高くなるほど、レンズの快適性は低くなり、眼の感染症を随伴するリスクが高くなる。

【課題を解決するための手段】

【0021】

驚いたことに、反応体を適切に選択することによって、本発明者らは、高レベルのシリコーンを導入するにもかかわらず、透明性が高く、関連DKの高い透明な材料を生成することができる。

【0022】

本発明の第1の態様は、
(a)少なくとも1種のイソシアネート、一般にジイソシアネート(これはブロックジイソシアネートの形態であってもよい)；
(b)少なくとも1種の式Jのシリコーン含有化合物

【0023】

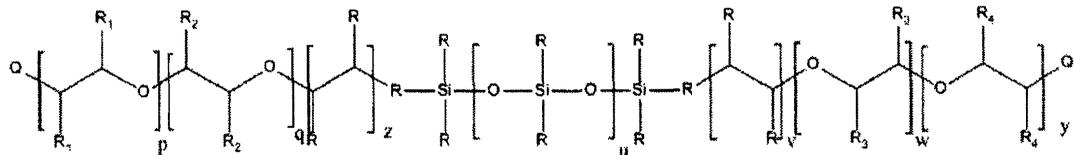
10

20

30

40

【化1】



[式中、

R、R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基（一般に低級アルキル基）またはHを表わし；

pは、0～40、適切には1～10の整数であり；

qは、0～40、適切には1～10の整数であり；

zは、1～50、一般には1～10、適切には1～3の整数であり；

uは、1～100、適切には10～40～20、よりさらに適切には1～10の整数であり；

Q基は、それぞれ独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHRまたはNCO基を表わし、典型的には、QはそれぞれOHを表わし；

また式中、少なくとも1個のR₁基はヒドロカルビル基を表わし、pは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₂基はヒドロカルビル基を表わし、qは1～40の整数を表わし；また、

少なくとも1個のR₃基はヒドロカルビル基を表わし、wは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₄基はヒドロカルビル基を表わし、yは1～40の整数を表わす]

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって；

ここで、イソシアネートおよびシリコーン含有化合物を実質的に無水条件下で反応させる、

ポリウレタンキセロゲルに関する。

【0024】

式Jのシリコーン含有化合物は、ヒドロカルビル基を表わす少なくとも2個のR₁、R₂、R₃およびR₄によるいくつかの分枝を含む。出願人は見解にとらわれることを望むものではないが、この分枝が、ポリマー鎖間の分子間相互作用を低下させ、ポリマー鎖のハードセグメント間の凝集（ドメイン）の発生およびサイズを低減し、その結果、得られたポリマーにおける相分離が低減すると考えている。したがって、分枝状シリコーン含有化合物を導入すると、得られたポリマーから形成される製造品の透明性が改善される。

【0025】

一般に、分枝状シリコーン含有化合物の使用は、これらが、ポリマー鎖間の分子間相互作用の低下に起因する、得られたポリマーにおける引張特性の低下に関連していることから、回避されている。しかし、驚いたことに、反応体を注意深く選択することで、本発明のポリマーは、コンタクトレンズなどの眼科用器具をはじめとする医療器具の製造に適するようになる特性を有する。

【0026】

一般に、R₁、R₂、R₃およびR₄の少なくとも2個は、ヒドロカルビル基、特にメチルなどの低級アルキル基を表わす。こうした実施形態において、シリコーン含有化合物は、少なくとも2個の反応性官能基を含む。

【0027】

あるいは、反応体混合物は、pおよびqの両方が0を表わす式Jのシリコーン含有化合物を含んでいてもよい。こうした実施形態においては、シリコーン含有化合物はPEG部分を含まず、反応体混合物は一般に別のPEG化合物を含んでいる。

【0028】

こうした実施形態によれば、

10

20

30

40

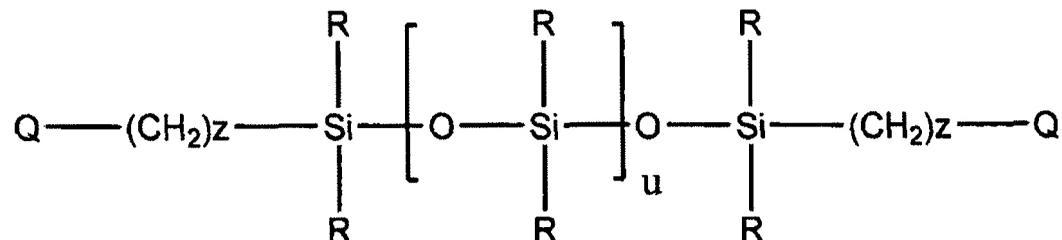
50

(a) 少なくとも 1 種のイソシアネート、一般にジイソシアネート（これはブロックジイソシアネートの形態であってもよい）；

(b) 少なくとも 1 種の式 C のシリコーン含有化合物

【0029】

【化 2】



10

[式中、

R 基は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基（一般に低級アルキル基）または H を表わし；

z は、1 ~ 50、一般には 1 ~ 10、適切には 1 ~ 3 の整数であり；

u は、1 ~ 100、適切には 10 ~ 40 ~ 20、よりさらに適切には 1 ~ 10 の整数であり；

Q 基は、それぞれ独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHR または NCO 基を表わし、典型的には、Q はそれ自身 OH を表わす]；

20

(c) 一般に PEG 化合物

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって、

ここで、イソシアネート、シリコーン含有化合物および典型的に PEG 化合物は、実質的に無水条件下で反応させる、

ポリウレタンキセロゲルが提供される。

【0030】

一般に、シリコーン含有化合物は、PEG 部分（典型的には、10 wt % 以上のシリコーン含有化合物である PEG 部分）を含み、および / または前記混合物は PEG 化合物を含む。

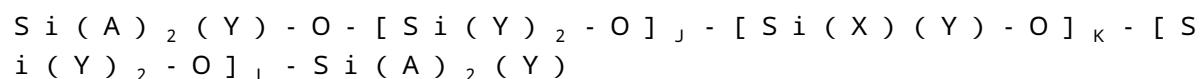
30

【0031】

一般に、シリコーン含有化合物は、少なくとも 1 種のエチレンオキシド単位と少なくとも 1 種のプロピレンオキシド単位を含む。

【0032】

本発明のさらなる態様によれば、式 I の化合物を含むポリウレタンキセロゲルが提供され、および / または式 I :



式 I

[式中、

A 基は、それぞれ独立して、置換されていてもよいヒドロカルビル基、典型的には、小さな置換されていてもよいアルキル、アリールまたはアルコキシ基、一般には低級アルキル基（すなわち、メチル、エチル、プロピル、ブチルなど）を表わし；

X は、エーテルを含有するヒドロカルビル基を表わし、

Y 基は、それぞれ独立して、X 基（上記で定義したとおりである）、または A 基（上記で定義したとおりである）を表わし、

J は、0 ~ 100、一般には 0 ~ 50 の整数を表わし、

K は、1 ~ 100、一般には 1 ~ 50 の整数を表わし、

L は、0 ~ 100、一般には 0 ~ 50 の整数を表わす]

のシリコーン含有化合物を含む混合物から調製される。シリコーン含有化合物は、ポリウ

40

50

レタンキセロゲルの硬化前および／または硬化後に添加することができる。

【0033】

式Iのシリコーン含有化合物は可塑剤として作用し、得られた組成物の弾性率を低下させ、処理を容易にし、および／または、得られた組成物から形成される製品の表面を変化させ、関連ぬれ角度を小さくすることができる。

【0034】

驚いたことに、ポリウレタンキセロゲルを硬化する前に式Iのシリコーン含有化合物を導入すると、得られた組成物の処理温度は下がり、RCM工程が容易になる。組成物の粘度は、より低温で処理できる適切なレベルまで下げられる。処理温度におけるこの低下は、例えば反応キャスト成形技術または射出成形技術による処理のコストと煩雑性を低減する。射出成形技術を使用して処理する場合、シリコーン含有化合物は、重合（硬化）後に得られる熱可塑性材料と混合することもできる。10

【0035】

一般に、本発明のポリウレタン組成物は、130～200 の関連処理温度を有する。式Iの化合物の添加によって、一般に、反応体混合物の粘度は低下し、より容易に処理することができる材料が得られる。

【0036】

さらに、式Iのシリコーン含有化合物の導入は、得られたポリマー組成物の表面特性を変化させるように作用する。特に、この導入によって、得られたポリマー組成物に関連した接触角が小さくなり、ヒトまたは動物の身体上または身体内での生体適合性および快適性が高くなる。接触角の縮小はまた、感染のリスクの低減にも関係している。あらゆる異物反応のリスクおよび程度が大幅に低減する。式Iのシリコーン含有化合物を導入すると、得られたポリマーの表面の親水性が増し、その関連摩擦特性は低下する。ポリマー材料がコンタクトレンズの形態である場合、接触角の縮小は、使用者にとっての快適性を高める良好な涙液膜安定性に関連している。20

【0037】

典型的には、本発明のポリウレタンポリマーの接触角は、30～70°、一般には30～50°である。

【0038】

一般に、ポリウレタンキセロゲルは、30
(a) 少なくとも1種のポリエチレングリコール；
(b) プロックイソシアネートの形態であってもよい、少なくとも1種のイソシアネート；
(c) 典型的には、(一般に上記式Jの)PEG部分を含む、少なくとも1種のシリコーン含有モノマー；
(d) 少なくとも1種の式Iのシリコーン含有化合物、
(d) 任意選択で、COOH、OH、SH、NH₂、NHRおよび／またはNCO官能基[式中、Rはアルキル基を表わす]を含む、3以上の平均官能価を有する多官能性化合物、
(e) 任意選択で、鎖延長剤40

を含む混合物であって、

ここで、ポリエチレングリコール、イソシアネート、シリコーン含有化合物、ならびに任意選択の多官能性化合物および／または鎖延長剤は、実質的に無水条件下で反応が完了するまで反応させ、

ここで、式Iのシリコーン含有化合物は、硬化前および／または硬化後(一般には硬化前)に添加することができる、

混合物から調製される。

【0039】

一実施形態によれば、ポリウレタンキセロゲルは熱可塑性であり、従来の熱可塑系技術(すなわち、射出成形、押出、圧縮成形など)を使用する処理に好適である。50

【0040】

一実施形態によれば、ポリウレタン組成物は、反応キャスト成形技術にも適している。

【0041】

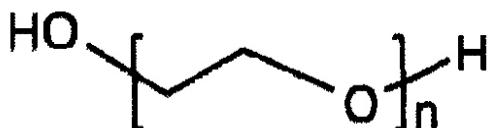
一般に、混合物中の反応体の少なくとも 95 wt % は、2 以下の平均官能価を有し；典型的には混合物中の反応体の少なくとも 99 wt %；適切には混合物中の反応体の少なくとも 99.5 wt %；より適切には混合物中の反応体の実質的に 100 wt % が 2 以下の平均官能価を有する。

【0042】

一実施形態によれば、本発明のポリウレタンキセロゲルの形成に使用される混合物は、1 個または複数の COOH、OH、SH および NH₂ 末端基を含んでいる鎖延長剤、一般には少なくとも 1 種のジオール、特に少なくとも 1 種の式 D のジオール

【0043】

【化 3】



D

20

[式中、n は 1 ~ 25、適切には 1 ~ 10、より適切には 1 ~ 4 の整数である] を含む。

【0044】

コンタクトレンズ産業では酸素透過性の高い材料に対して長年にわたる切実な要求がある。DK が 60 バーラーよりも高い材料が好適であり、適切には 80 バーラー以上、より適切には 100 バーラー以上、有利には 120 バーラー以上である。一般に、ポリウレタンポリマーの製造で使用されるシリコーン含有化合物が多くなるほど、DK は高くなる。しかし、あまりにも多量のシリコーン含有組成物がポリウレタンポリマーの製造で使用される場合、得られたポリマーに不透明度が生じ、しかも濃度と共に増加する可能性があり、そのポリマーをコンタクトレンズの製造で使用するのには不適切となる。ポリウレタンポリマーの製造におけるシリコーン含有成分の添加は、表面湿潤性の問題にも関連している。得られるポリマーが不透明または半不透明になる前に添加することができるシリコーン含有成分の量は、使用するシリコーン含有化合物によって決まる。

30

【0045】

一般に、得られるポリマーの透明性に悪影響を及ぼすことなく PEG 系ポリマーへシリコーン含有モノマーを加えることは困難である。その理由は、シリコーン含有モノマーが比較的疎水性であり、PEG が親水性であるからである。このミスマッチによってこの系に不透明性が生じる。しかし、変性させたシリコーンマクロマー（例えば、DBE C 25）は、PEG 系ポリマーに加えることができる。しかし、こうした変性材料の重量分率は、一般に、透明組成物が生じる約 6 % よりも低い（表 2 および表 3 の比較例を参照）。これらのレベルのシリコーン（PDMS）では、ポリマー組成物は、一般に、コンタクトレンズ産業で必要とされている高レベルの酸素透過性（DK > 50 以上）が得られない。

40

【0046】

驚いたことに、PDMS の約 25 ~ 35 wt % またはそれ以上のシリコーン含量が、約 50 バーラー以上の DK を示す PEG 系ポリマーの生成に必要であることがわかった。

【0047】

さらに驚いたことに、本発明の組成物は、良好な透明性の特性を維持しながら、35 wt % より多くのシリコーンを含むことができることもわかった。

50

【0048】

典型的には、本発明のポリマーは、70バーラーよりも高い、典型的には100バーラーよりも高い関連DKを有する。

【0049】

本発明の第2の態様は、水和形態の上記ポリウレタンキセロゲルを含むポリウレタンヒドロゲルに関する。

【0050】

本発明の第3の態様は、

(i) 上記の反応体混合物を調製するステップと；
(ii) 実質的に無水の材料を使用してステップ(i)で形成された混合物を反応させ、
ポリウレタンキセロゲルを形成させるステップ
とを含む、ポリウレタンキセロゲルの調製方法に関する。

【0051】

本発明の第4の態様は、上記方法によって得ることができるポリウレタンキセロゲルに関する。

【0052】

本発明の第5の態様は、上記ポリウレタンキセロゲルを調製するステップと、水性媒体で前記ポリウレタンキセロゲルを水和し、ポリウレタンヒドロゲルを形成させるステップとを含む、ポリウレタンヒドロゲルの調製方法に関する。

【0053】

本発明の第6の態様は、上記方法によって得ることができるポリウレタンヒドロゲルに関する。

【0054】

本発明の第7の態様は、

(i) 上記反応混合物を調製するステップと；
(ii) ステップ(i)で形成された反応混合物を実質的な無水条件下で反応させ、ポリ
ウレタンキセロゲルを形成させるステップと；
(iii) ポリウレタンキセロゲルを処理し、成形品を形成させるステップ
とを含む、成形品形態のポリウレタンキセロゲルの調製方法に関する。

【0055】

一般に、ポリウレタンキセロゲルを処理するステップは、ポリウレタンキセロゲルの射出成形を含む。

【0056】

本発明の第8の態様は、上記の成形品形態のポリウレタンキセロゲルを調製するステップと、水性媒体で前記成形品を水和して、ポリウレタンヒドロゲルを形成させるステップとを含む、成形品形態のポリウレタンヒドロゲルの調製方法に関する。

【0057】

本発明の第9の態様は、上記のポリウレタンキセロゲルまたはポリウレタンヒドロゲルを含む製造品に関する。

【0058】

本発明の第10の態様は、コンタクトレンズなどの眼科用器具の調製における上記のポ
リウレタンキセロゲルまたはポリウレタンヒドロゲルの使用に関する。

【発明を実施するための形態】**【0059】**

定義

化合物の官能価は、反応混合物中で反応し得る官能基の数を示すために使用する。こう
した場合、「ジオール」とは反応混合物中で反応し得る2個のヒドロキシル官能基を含む
化合物を意味し、「ジイソシアネート」とは反応混合物中で反応し得る2個のNCO官能
基を含む化合物を意味する。

【0060】

10

20

30

40

50

「DK」とは、バーラー単位で示される材料の酸素透過係数の測定値であり、この場合、 $1\text{ バーラー} = 10^{-11}\text{ cm}^2 \cdot \text{mL} \cdot \text{mmHg}$ である。

【0061】

用語「ヒドロゲル」は、10wt%以上の水を含むポリマーを示すために本明細書で使用する。一般に、水性媒体中のヒドロゲルは水を吸収し、元の乾燥形状を保持するが、大きくなる。ヒドロゲルは、有意に分解されない限り、水中に溶解され液体を形成することはない。

【0062】

用語「キセロゲル」は、十分な水と接触した際にヒドロゲルを形成し得るポリマー材料を示すために用いる。一般に、キセロゲルは乾燥しており、5wt%未満の水を含む。

10

【0063】

用語「実質的に無水」および/または「脱水」は、実質的に尿素基を含まないポリウレタン骨格が得られるように水の量が十分に少ない条件を示すために本明細書で使用する。適切には、反応混合物中の水の量は約0.3wt%未満であり、より適切には約0.1wt%未満であり、さらにより適切には約0.05wt%未満である。

【0064】

用語「カルビノール」は、炭素原子に結合されているヒドロキシル官能基を示すために使用する。その炭素原子は、炭素原子（特に、炭化水素基の炭素原子形成部）に結合していてもよいし、Si、NおよびOをはじめとする非炭素原子に結合していてもよい。

20

【0065】

用語「低級アルキル基」は、1~6個の炭素原子、典型的には1~4個の炭素原子の炭素骨格を有するアルキル基を意味する。

【0066】

本明細書で使用される用語「モノマー」は、重合することができる低分子量化合物（すなわち、典型的には700未満の数平均分子量を有するもの）を意味し、しかも、さらなる重合の可能な官能基を含有する、時にはマクロモノマーとも呼ばれる、中~高分子量化合物またはポリマー（すなわち、典型的には700より大きい数平均分子量を有するもの）を意味する。したがって、用語「シリコーン含有モノマー」には、モノマー、マクロモノマーおよびプレポリマーが含まれるものと理解する。プレポリマーは、部分的重合モノマー、またはさらなる重合が可能なモノマーである。

30

【0067】

「シリコーン含有」化合物またはモノマーは、モノマー、マクロマーまたはプレポリマー内に、少なくとも2つの[-Si-O-]反復単位を含有するものである。好ましくは、Siおよび結合しているOの合計は、シリコーン含有モノマーの全分子量の20重量パーセント、より好ましくは30重量パーセントよりも多くの量でシリコーン含有モノマー中に存在する。

【0068】

用語「低級アルキル基」は、1~6個の炭素原子、典型的には1~4個の炭素原子の炭素骨格を有するアルキル基を意味する。

【0069】

用語「部分的架橋」は、熱可塑性であるが、一部のポリマー鎖間に架橋を含み、および/または一部のポリマー鎖間に分枝を含む組成物を示すために使用する。一般に、架橋は共有結合であるが、ある程度、ポリマー鎖の絡み合いがあってもよい。一般に、部分的架橋された材料は、いくらかの共有結合性架橋を含む。典型的には、部分的架橋された組成物中の20%未満のポリマー鎖は、共有結合で架橋されている。

40

【0070】

用語「熱可塑性」は、分解する温度よりも低い温度で溶融する組成物を示すために使用する。

【0071】

用語「熱硬化性」は、分解する温度よりも高い温度で溶融する組成物を示すために使用

50

する。

【0072】

用語「反応キャスト成形」(RCM)は、反応体と一緒に混合するステップと、金型へ反応体混合物を分注するステップと、反応体混合物を(一般には、エネルギー、特に、熱エネルギーまたは放射線を用いて)反応および硬化させるステップとを含む成形技術を示すために使用する。

【0073】

用語「射出成形」(IM)は、反応体と一緒に混合するステップと、製品を形成する型穴へ分注する前に重合反応を完了させるステップとを含む成形技術を示すために使用する。熱可塑性組成物は、一般に、型穴へ流路または流体通路を介して一般に射出される。

10

【0074】

用語「ブロック(化)」化合物は、活性化される前は反応体混合物で反応させることができない1個または複数の官能基を有する化合物を示すために使用し、ここで、活性化は、一般に、公知の加熱条件および/または化学条件にブロック化合物を曝露させることにより起こる。活性化は、予測可能であり信頼できるものである。一般に、官能基は、ブロッキング化合物に化学的に結合されることによりブロックされる。ブロッキング化合物は、一般に、本発明のポリマーの形成に使用される反応条件下で、反応体混合物で反応しない。ブロッキング化合物は、所定条件下で、典型的には加熱条件および/または化学条件下で、確実におよび予想通りに除去することができる。ブロック官能基がイソシアネート基である場合、ブロッキング化合物は3,5-ジメチルピラゾール基(DMP)を含み得る。ブロック化合物は、反応体混合物の形成前に、反応体混合物の混合中に、または混合を実施した後に活性化させることができる。

20

【0075】

「物理的相互作用」または「物理的な力」は、ポリマー鎖の分子絡み合いおよび水素結合を含む、非共有結合的相互作用を示すために使用する。

【0076】

ポリマー材料

高い関連酸素透過性またはDKを有するコンタクトレンズは眼における快適性が良好であると長く認識されてきた。しかし、DKが約40バーラーよりも高くなると、ポリウレタン材料から形成される商品の透明性を悪化させ、その材料はコンタクトレンズの製造での使用に適さなくなることがわかった。驚いたことに、特定の分類のシリコーン含有材料を使用することによって、DKが極めて高く、付随して良好な透明性を有するポリマーを形成させることができることが今回わかった。

30

【0077】

一般に、シリコーン含量が6wt%を超える公知のポリウレタン材料から形成された商品は、不透明または半不透明である。典型的には、関連DKが40バーラーを超える公知のポリウレタン材料から形成された商品は、不透明または半不透明である。

【0078】

驚いたことに、本発明のポリウレタン材料は、80バーラー、典型的には100バーラー、適切には120バーラーを超える関連DKを有するが、良好な透明性を維持する。一般に、本発明のポリマーは、6wt%を超える、典型的には25wt%以上、適切には約40wt%以上のシリコーン含量を有する。

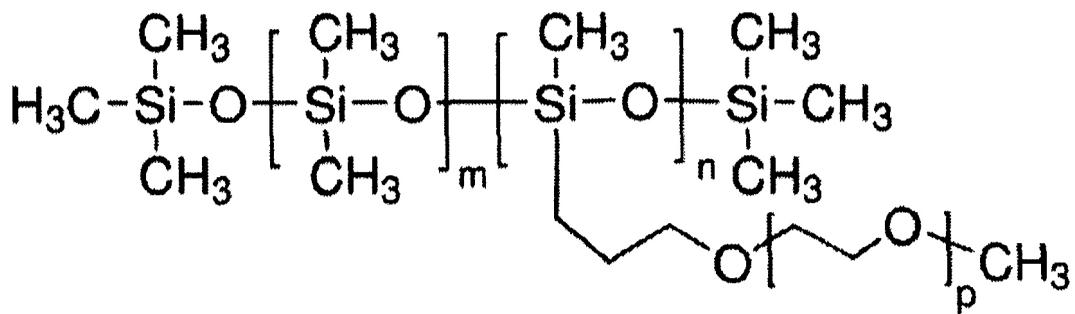
40

【0079】

こうした実施形態において、反応体混合物は、一部または全部の末端基が一般に重合条件下で反応しない、1種または複数の式Iのシリコーン含有化合物を含んでいてもよい。一般に、末端基の全部が重合条件下で反応しない。適切には、末端基の一部または全部はキャップされたアセトキシである。一実施形態によれば、反応体混合物は、構造：

【0080】

【化4】



10

を有する1種または複数のシリコーン含有化合物を含む。

【0081】

あるいは、本発明のポリマーの組成物は、0.2~5wt%、典型的には0.2~2wt%、適切には0.3~1wt%の低級シリコーン濃度を有していてもよい。適切には、本発明のポリマー材料は熱可塑性であり、すなわち、ポリマーは熱および圧力に暴露した場合に軟化し流動し得る。本明細書に記載の熱可塑性ポリマーは、反応キャスト成形による方法と比較した場合、大規模でレンズをコスト効率よく製造することができるので、コンタクトレンズ産業での使用に理想的である。

【0082】

20

さらに、水の非存在（実際に達成可能な限り）は、ポリマー骨格中の尿素基の形成を最小限にし、それによって、コンタクトレンズ産業にとって好ましい、低級で、より望ましい弾性率値を有する材料を生成することができる。

【0083】

したがって、得られたP D M S含有ポリマーは、高い熱安定性と耐酸化分解反応性を示す。適切には、本組成物は水に不溶性であるが、水性媒体の存在下で膨潤し得る。

【0084】

適切には、本発明のポリウレタンキセロゲルは、コンタクトレンズの形態である。

【0085】

30

式Iのシリコーン含有化合物は、少なくとも1種のエーテルを含有するヒドロカルビル基を含む。一実施形態によれば、これは、ポリウレタンキセロゲルの硬化に使用される重合反応に関与し得る官能基で末端化されていてよい。適切な官能基としては、COOH、OH、SH、NH₂、NHRおよび/またはNCO官能基（式中、Rはアルキル基を表わす）が挙げられる。一実施形態によれば、エーテルを含有するヒドロカルビル基はヒドロキシルで末端化されており、適切にはカルビノールで末端化されている。

【0086】

一実施形態によれば、ポリウレタンキセロゲルの形成に使用される反応体混合物は、少なくとも1種の式Iのシリコーン含有化合物を含む。

【0087】

40

一実施形態によれば、式Iのシリコーン含有化合物は、ポリウレタンキセロゲルの形成に使用される重合反応に関与し得る官能基を含有していない。いかなる官能基も、適切には、重合反応における反応を回避するために、例えば、アルキル基でキャップされ得る。

【0088】

シリコーン含有化合物は、ポリウレタンキセロゲルの硬化前および/または硬化後に添加することができる。

【0089】

シリコーン含有化合物が硬化前に添加される場合、融解温度、すなわち、処理温度は適切に下げられる。このため、成形方法のコストおよび煩雑性は低減される。

【0090】

R C M方法によって成形される熱硬化性組成物については、反応体混合物は周囲温度で

50

、または周囲温度付近で金型へ分注されるのが有利であり、式Iのシリコーン含有化合物の添加によって反応体混合物の融点を低下させ、その結果、反応体混合物を金型へ分注する温度を下げることができる。有利には、一実施形態において、反応体混合物は約20～約40の金型へ分注することができるが、ここで、少なくとも1種の式Iのシリコーン含有化合物を加える。

【0091】

ポリウレタン組成物の形成後に添加される場合、式Iのシリコーン含有化合物は任意の官能基を含んでいてもよい。官能基が親水性である場合には、ポリウレタン組成物に有益な特性、例えば、ぬれ角の低下を付与する。式Iの化合物は、1個または複数のCOOH、OH、SH、NH₂およびOR官能基（式中、Rはアルキル基を表わす）を含んでいてもよい。10

【0092】

ポリウレタン組成物が射出成形される場合には、少なくとも1種の式Iの化合物をその成形前にポリウレタン組成物と混合させることができる。

【0093】

シリコーン含有化合物がポリウレタン組成物の形成後に添加される場合、得られた組成物およびそれから形成された製造品の表面の親水性は一般に高くなり、したがってそれらの生体適合性が向上する。その上、得られた組成物から形成された物品の表面の接触角は、一般に小さくなる。体液（例えば、血液、尿、涙および汗など）は、接触角の小さい表面により容易に受容される。水性フィルムをより容易に形成することができ、一度形成されるとこうした表面上でより容易に維持される。したがって、得られたポリウレタン組成物は、高い親水性および/または低い接触角が快適性を高めることから、ヒトまたは動物の身体内または身体上での適合性が要求される用途に適する。こうした使用は、高い快適性レベルと感染リスクの低減をもたらすことが期待される。特に、本発明の材料は、涙液膜安定性の高いコンタクトレンズを提供し、それによって、装着者がより良好な快適性を得ることが予想される。一実施形態によれば、本発明の材料は、60°以下、典型的には50°以下、適切には約40°の付随する接触角を有する。20

【0094】

シロキサン系ヒドロゲルは接触角が高く、約80～90度を有する。1種または複数の式Iのシリコーン含有化合物を導入すると、一般に、接触角が70度未満、理想的には60度未満に低下する。30

【0095】

本発明のポリマーの組成物は、一般に、成形品を形成するために使用され、ポリマー組成物の成形は圧力を加える。物品が射出成形工程によって成形される場合、加えられる圧力は特に注意が払われる。特に、応力クラック発生は、多くの場合、公知のPEG系ポリウレタンポリマーの水和の際に出現する。1種または複数の式Iの化合物を熱可塑性ポリマーへ導入すると、成形サイクルによって導入された圧力が大幅に低減または除去されるようである。圧力は消散される。このことは、本発明のポリマー材料から形成される成形品の構造上の完全性を著しく高める。特に、成形品の形状は、一般に保存時には変化せず、また応力クラックも成形品の水和の際に形成されない。40

【0096】

本発明の製品は、一般に、水和および/または保存の際に、寸法的におよび構造的に安定している。

【0097】

特に、本発明の成形品の寸法の変化は、一般に、水和および/または1か月以上の保存の後に、2%未満；典型的には1.0%未満；適切には0.5%未満である。

【0098】

成形品が形成されるポリマー材料の化学構造は、水和および/または保存後に、変化しないか、または感知され得るほど分解されない。

【0099】

10

20

30

40

50

反応体混合物が1種または複数の式Iのシリコーン含有化合物を含む場合、反応体混合物は、一般に、2～30wt%の式Iのシリコーン含有化合物を含み、典型的には5～25wt%、適切には5～20wt%の式Iのシリコーン含有化合物を含む。

【0100】

反応体混合物が式Iのシリコーン含有化合物を含まない場合、ポリウレタンキセロゲルは、硬化後に、式Iのシリコーン含有化合物と混合される。一般に、ポリウレタンキセロゲルと式Iのシリコーン含有化合物の混合物が形成される。この混合物は、2～30wt%の式Iのシリコーン含有化合物を含み、典型的には5～25wt%、適切には5～20wt%の式Iのシリコーン含有化合物を含み得る（ここで、混合物の残りはポリウレタンキセロゲルである）。式Iの化合物は、重合前に反応体に添加される場合、いかなる反応性官能基も存在しない。しかし、その後、重合後に添加される場合、式Iの化合物は、ポリウレタン組成物を形成するために使用される重合条件下で反応し得る1種または複数の官能基を有していてもよい。その理由は、この段階では、重合ステップが既に行なわれているからである。この官能基／親水基は、得られたポリウレタン組成物および／またはそれから製造される製品に有利な効果を提供することができる。10

【0101】

一実施形態によれば、反応体混合物は、式Iのシリコーン含有化合物と、反応後にポリウレタン組成物を形成する他の反応性成分とを含む。さらに、1種または複数の式Iの化合物は、その形成後に、組成物に添加することができる。こうした実施形態については、反応体混合物は、一般に、2～30wt%の式Iのシリコーン含有化合物を含み、典型的には5～25wt%、適切には5～20wt%；より適切には、15～20wt%の式Iのシリコーン含有化合物を含有する。20

【0102】

一実施形態によれば、得られた組成物は、比較的高いシリコーン含量、一般に30～4wt%を有する。こうした実施形態において、反応体混合物は、50～70wt%の少なくとも1種の式Jのシリコーン含有モノマーを含み得る。

【0103】

一実施形態によれば、得られた組成物は、比較的低いシリコーン含量、一般に0.2～1wt%を有する。こうした実施形態において、反応体混合物は、0.5～2wt%の少なくとも1種の式Jのシリコーン含有モノマーを含み得る。30

【0104】

式Iの化合物が硬化後に添加される実施形態では、ポリウレタンキセロゲルおよび式Iのシリコーン含有化合物の混合物は、式Iのシリコーン含有化合物を2～30wt%含み、典型的には式Iのシリコーン含有化合物を1～10wt%含み得る（一方、混合物の残りはポリウレタンキセロゲルである）。

【0105】

ポリウレタンキセロゲルの硬化前および硬化後に式Iのシリコーン含有化合物を添加すると、驚いたことに、得られたポリマーでは接触角が小さい。

【0106】

イソシアネート

本発明のポリウレタンキセロゲルは、少なくとも1種のイソシアネート、適切には少なくとも25wt%の少なくとも1種のイソシアネートを含む反応体混合物から調製される。一般に、イソシアネートはジイソシアネート、例えば、有機ジイソシアネートである。40

【0107】

一実施形態によれば、反応体混合物は25～40wt%のイソシアネート；一般に25～35wt%のイソシアネート；典型的には27～32wt%を含む。

【0108】

イソシアネート化合物は、1種または複数のブロックイソシアネート基を含んでいてよい。

【0109】

10

20

30

40

50

イソシアネートは、多数の異なる機能を発揮する。第1に、それはポリ(エチレングリコール)またはポリオール成分に対するカップリング剤として作用し、ソフトセグメントを生じさせる。第2に、それはカップリング剤として作用し、ウレタン高含有ハードセグメントを生じさせる。第3に、それはソフトセグメントおよびハードセグメントに対するカップリング剤として作用し、得られたポリマーの分子量を増大させる。

【0110】

イソシアネートは、一般にはジイソシアネートであり、典型的には有機ジイソシアネートであり、適切には脂肪族ジイソシアネートである。周囲温度で流動性の脂肪族ジイソシアネートは特に適切である。

【0111】

適切には、ジイソシアネートは式OCN-R₁-NCO[式中、R₁は直鎖もしくは分枝状C₃~C₁₈-アルキレン、未置換もしくはC₁~C₄-アルキル置換もしくはC₁~C₄-アルコキシ置換C₆~C₁₀-アリーレン、C₇~C₁₈-アラルキレン、C₆~C₁₀-アリーレン-C₁~C₂-アルキレン-C₆~C₁₀-アリーレン、C₃~C₈-シクロアルキレン、C₃~C₈-シクロアルキレン-C₁~C₆-アルキレン、C₃~C₈-シクロアルキレン-C₁~C₆-アルキレン-C₃~C₈-シクロアルキレンまたはC₁~C₆-アルキレン-C₃~C₈-シクロ-アルキレン-C₁~C₆-アルキレンである]のものである。

【0112】

典型的なジイソシアネートの例としては、ヘキサンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキシリジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネートとトルエン-2,6-ジイソシアネートの混合物、エチレンジイソシアネート、エチリデンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、クメン-2,4-ジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、2,5-フルオレンジイソシアネート、ポリマー-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

【0113】

一実施形態によれば、ジイソシアネートはDesmodur W(メチレンビス(4-シクロヘキシリジイソシアネート)、MW=262.5)である。

【0114】

さらなる実施形態によれば、ジイソシアネートはヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0115】

適切には、ジイソシアネートは反応体の約0.05~約55%、より適切には約10~約40%、より適切には約10~約20wt%、一般には約10~約17wt%の量で使用される。任意の所定の組成物のジイソシアネートの量を調節して、関連するコンタクトレンズの特性/属性を変更することができる。

【0116】

一実施形態によれば、イソシアネートは、部分的にまたは完全にブロック化されていてもよく、また熱を使用することにより重合の際に適切に活性化することができる。

【0117】

典型的には、ブロックイソシアネート基またはそれぞれのブロックイソシアネート基は、化学的刺激または温度的刺激によって、典型的には熱活性化によって活性化することができる。

【0118】

一部のまたは全部のイソシアネート基を反応体の混合中に活性化させて、本発明のポリマーの調製に使用される混合物を形成することができる。

【0119】

適切なブロックイソシアネート化合物は、商品名TriexeneでBexendexにより販売されている（例えば、Triexene B1795およびB17960を参照）。

【0120】

一実施形態によれば、イソシアネートは部分的にまたは完全にブロック化されていてもよい。モノマーは、熱の使用によって（すなわち、Bexendex; 's range of thermally reversible blocked isocyanate - Triexene B1795, B17960で説明されているようにして）重合中に活性化させることができ、反応性イソシアネートが生成される。

【0121】

反応混合物の化学量論比(OH/NCO比)は、得られるポリマーの特性を決定するのに重要な役割を果たし、例えば、材料の分子量/弾性率は1:1のNCO:OH化学量論比の場合比較的より高いことが予測され、またこうした材料は、非化学量論比（例えば、OH基>NCO基）を有する組成物により得られるポリマーよりも比較的低い水和時含水率が得られることが予測される。したがって、当業者には、所望の弾性率を有し、ある程度の含水率を有する材料が得られるようNCO:OH化学量論比を調節することができるることは明らかであろう。適切には、化学量論比を使用して、熱安定性と保存安定性を強化することもできる。

【0122】

特に好ましい一実施形態において、ポリエチレングリコール、鎖延長剤およびジイソシアネートを、全体としてのNCO/OH比が1.2未満、適切には0.8～約1.1、より適切には約0.85～約0.99、より適切には約0.80～約0.90となるような比率で用いる。

【0123】

適切には、反応は触媒の存在下で行う。触媒は、重合反応を加速するために使用することができ、当業者によって通常使用されているすべての触媒が使用できる。例えば、適切な触媒としては、ジブチルスズジラウレート、FeCl₃、オクタン酸第一スズ、トリエチルアミンなどの第三級アミンなどが挙げられる。非常に好ましい一実施形態において、触媒はジブチルスズジラウレート(DBTDL)である。

【0124】

適切には、触媒は、反応体の約0.01wt%～約2.0wt%、または約0.01wt%～約1.0wt%、より適切には約0.03～約0.8wt%、さらにより適切には約0.05wt%～約0.5wt%、より一層適切には約0.05wt%～約0.2wt%、より適切には約0.05wt%～約0.1wt%の量で使用される。非常に好ましい一実施形態において、触媒は、反応体の約0.05wt%の量で使用される。

【0125】

適切には、反応混合物は乾燥混合物の形態であり、すなわち、混合物は実質的に無水であり、実質的に水を排除している。適切には、反応混合物の成分は、全体として周囲温度で液体である。

【0126】

本発明の反応は、ジイソシアネートがランダムにシリコーン含有化合物および他の共反応剤、例えばPEGおよび鎖延長剤の反応基と反応して進行し、最終的に熱可塑性ポリマーマトリックス/材料を形成する。有利なことには、得られたポリマーマトリックスでは酸素流束が高くなり、高DKレンズが得られる。

【0127】

式Jのシリコーン含有化合物

10

20

30

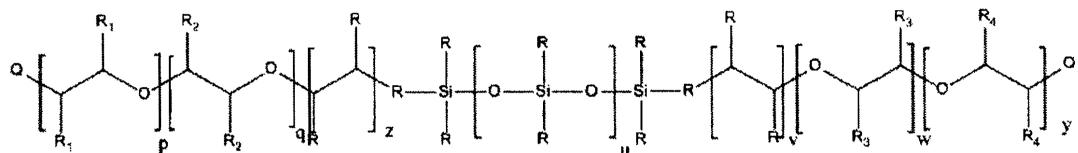
40

50

本発明のポリマー材料は、少なくとも1種の式Jのシリコーン含有化合物

【0128】

【化5】



[式中、

10

R、R₁、R₂、R₃およびR₄基は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基（一般に低級アルキル基）またはHを表わし；

pは、0～40、適切には1～10の整数であり；

qは、0～40、適切には1～10の整数であり；

zは、1～50、一般には1～10、適切には1～3の整数であり；

uは、1～100、適切には10～40～20、よりさらに適切には1～10の整数であり；

Q基は、それぞれ独立して、COOH、OH、SH、NH₂、NHRまたはNCO基を表わし、典型的には、QはそれぞれOHを表わし；

また式中、少なくとも1個のR₁基はヒドロカルビル基を表わし、pは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₂基はヒドロカルビル基を表わし、qは1～40の整数を表わし；また、

少なくとも1個のR₃基はヒドロカルビル基を表わし、wは1～40の整数を表わすか、または、少なくとも1個のR₄基はヒドロカルビル基を表わし、yは1～40の整数を表わす]

から調製される。

【0129】

一般に、R、R₁、R₂、R₃およびR₄基は、それぞれ独立して、Hまたはアルキル基（適切には、低級アルキル基、例えば、メチル、エチルまたはプロピル基）を表わす。

【0130】

30

典型的には、少なくとも1個のR₁基および少なくとも1個のR₄基は、ヒドロカルビル基を表わし；pは1～40の整数を表わし、yは1～40の整数を表わす。

【0131】

適切には、少なくとも1個のR₂基および少なくとも1個のR₃基は、ヒドロカルビル基を表わし；qは1～40の整数を表わし、wは1～40の整数を表わす。

【0132】

一般に、シリコーン含有化合物は対称的であるが、非対称構造を持つシリコーン化合物も使用することができる。

【0133】

一実施形態によれば、R₁および/またはR₂がヒドロカルビル基を表わす場合、pおよびqは、独立して、1～5の整数をそれぞれ表わし、wおよびyは、独立して、1～10の整数、一般には5～10の整数をそれぞれ表わす。

【0134】

一実施形態によれば、R₃および/またはR₄がヒドロカルビル基を表わす場合、wおよびyは、独立して、1～5の整数をそれぞれ表わし、pおよびqは、独立して、1～10の整数、一般には5～10の整数をそれぞれ表わす。

【0135】

一般に、QはOHまたはNH₂を表わし、典型的にはOHである。

【0136】

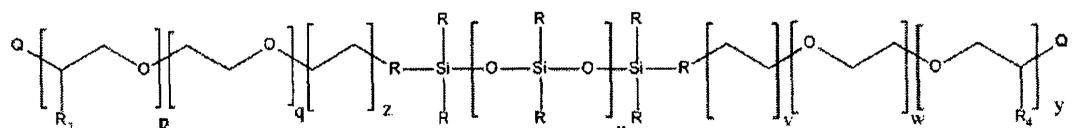
一実施形態によれば、シリコーン含有化合物は式J i：

40

50

【 0 1 3 7 】

【化 6】



「式中、

R_1 および R_4 は、ヒドロカルビル基、一般にはアルキル基、典型的には低級アルキル基、例えば、メチル、エチルまたはプロピルを表わし；

pは、1～40、典型的には1～10の整数を表わし；

y は、1～40、典型的には1～10の整数を表わし；

q は、1～40、一般には5～10の整数を表わし；

wは、1～40、一般には5～10の整数を表わし；

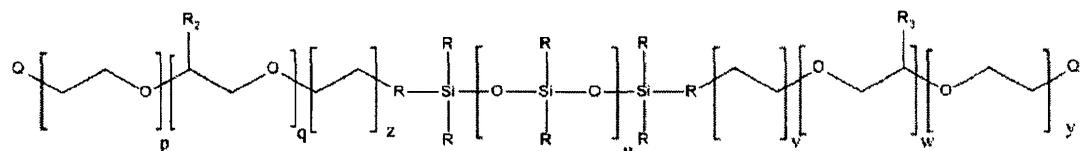
Q、z、R、uおよびvは、上記で定義したとおりである]の化合物である。

〔 0 1 3 8 〕

さらなる実施形態によれば、シリコーン含有化合物は、式 J i i :

【 0 1 3 9 】

【化 7】



「式中、

R_2 および R_3 は、ヒドロカルビル基、一般にはアルキル基、典型的には低級アルキル基、例えば、メチル、エチルまたはプロピルを表わし：

q は、1 ~ 40、典型的には1 ~ 10の整数を表わし；

wは、1～40、典型的には1～10の整数を表わし；

pは、1～40、一般には5～10の整数を表わし；

y は、1～40、一般には5～10の整数を表わし；

Q、z、R、uおよびvは、上記で定義したとおりである]の化合物である。

【 0 1 4 0 】

典型的には、シリコーン含有化合物は、式 J_ii_i の構造：

$$\text{H O} - (\text{C H}(\text{R}_1)\text{C H}_2\text{O})_p - (\text{C H}_2\text{C H}_2\text{O})_q - (\text{C H}_2)_z - \text{Si}(\text{R}_1)_2 - (\text{OSi}(\text{R}_1)_2)_u - \text{O} - \text{Si}(\text{R}_1)_2(\text{C H}_2)_v - (\text{O C H}_2\text{C H}_2)_w - (\text{O C H}_2\text{C H}(\text{R}_1))_y - \text{OH}$$

[式中、R₁基は、それぞれアルキル基であり、典型的には低級アルキル基である]を有する。

[0 1 4 1]

適切な化合物は、Silitech Corporationから商品名Silsurfで購入することができる。Silsurf（一例としてSilsurf 2510）は、R₁基がそれぞれメチル基を表わし、zが25であり、pが10であり、yが10である、上記の式Jiiiの化合物である。

【 0 1 4 2 】

あるいは、p、q、wおよびyはともにゼロを表わす。こうした実施形態において、シリコーン含有化合物はPEG部分を含んでおらず、反応体混合物は、一般に別のPEG化

合物を含む。

【0143】

一般に、シリコーン含有化合物は500～5000、適切には500～3500、典型的には800～3000の数平均分子量を有する。

【0144】

典型的には、組成物は1～5種のシリコーン含有化合物、適切には2～4種、より適切には3種のシリコーン含有化合物を含む。

【0145】

一実施形態によれば、組成物は、2種以上の式J_ii_iのシリコーン含有化合物を含む。

10

【0146】

適切には、すべてのシリコーン含有化合物は、500未満、一般には3000未満、典型的には1200未満の数平均分子量を別々に有する。

【0147】

一般に、組成物は、600～900、適切には700～850、より適切には約800の数平均分子量を有する第1のシリコーン含有化合物を含む。

【0148】

典型的には、組成物は、800～1000、適切には850～950、より適切には約900の数平均分子量を有する第2のシリコーン含有化合物を含む。

20

【0149】

適切には、組成物は、900～1100、適切には950～1050、より適切には約1000の数平均分子量を有する第3のシリコーン含有化合物を含む。

【0150】

さらなる実施形態によれば、使用されるシリコーン含有化合物はすべて、1000～5000、典型的には1500～3000よりも少ない数平均分子量を別々に有する。

【0151】

一般には、組成物は、1700～2000、適切には1800～1900、より適切には約1850～1900の平均数分子量を有する第1のシリコーン含有化合物を含む。

【0152】

典型的には、組成物は、1900～2100、適切には1950～2050、より適切には約2000の数平均分子量を有する第2のシリコーン含有化合物を含む。

30

【0153】

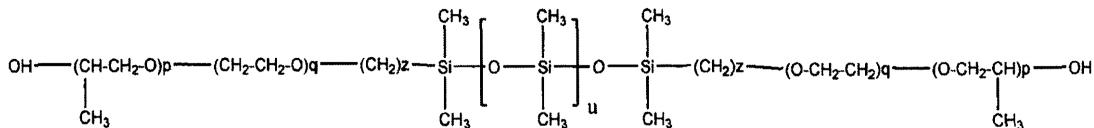
適切には、組成物は、2800～3200、適切には2900～3100、より適切には約3000の数平均分子量を有する第3のシリコーン含有化合物を含む。

【0154】

一実施形態によれば、1種のシリコーン含有化合物、または複数のシリコーン含有化合物の1種は、式Bの構造：

【0155】

【化8】



40

[式中、

pは、1～40の整数を表わし；

qは、0～40の整数を表わし；

zは、1～50、一般には1～10、適切には1～3の整数であり；

uは、1～100、適切には10～40、典型的には1～10の整数である]

を有する。

50

あるいは、シリコーン含有化合物は、(O - CH₂ - CH(CH₃))基が(CH₂ - CH₂ - O)基で配置置換される上記構造の化合物であってもよい。

【0156】

一実施形態によれば、シリコーン含有化合物は、pおよびqが0である式Bの化合物である。こうした実施形態において、シリコーン含有化合物はPEG部分を含んでおらず、反応体混合物は、一般に、別のPEG化合物を含んでいる。

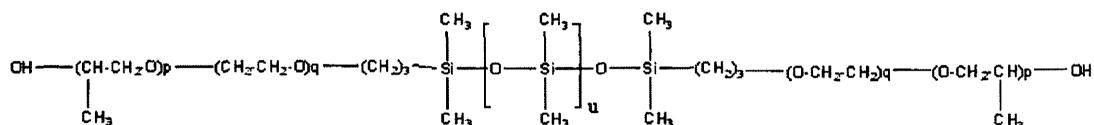
【0157】

有利には、1種または複数のシリコーン含有化合物は、式Biの構造：

【0158】

【化9】

10



[式中、pおよびqは、独立して、1～10の整数を表わす]
を有する。

【0159】

適切には、反応体混合物は、1～5種の式Bのシリコーン含有化合物を含み、適切には1～3種の式Biのシリコーン含有化合物を含む。

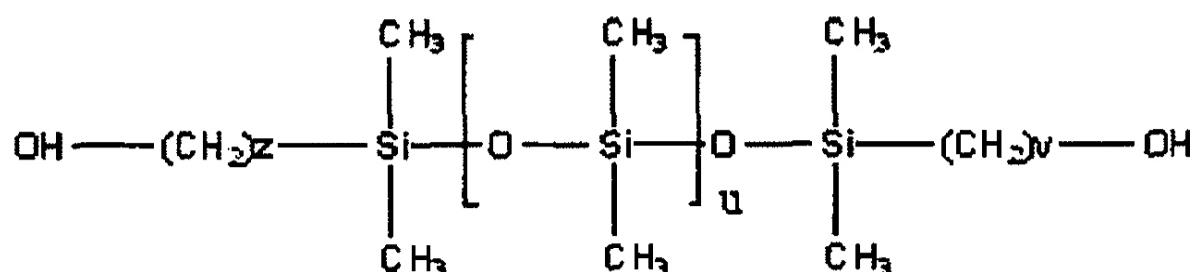
20

【0160】

あるいは、またはさらには、1種のシリコーン含有化合物、または複数のシリコーン含有化合物の1種は、式Cの構造：

【0161】

【化10】



30

【式中、

zおよびvは、独立して、1～50、一般には1～10、適切には1～3の整数を表わし；

uは、1～100、適切には10～40、典型的には1～10の整数を表わす]
を有していてもよい。

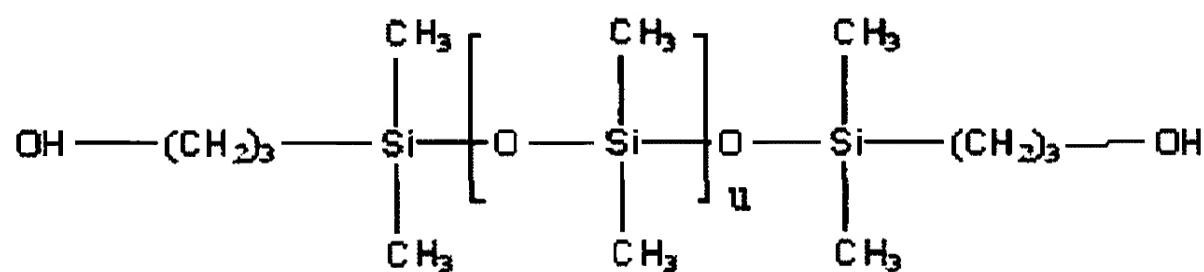
【0162】

40

有利には、1種または複数のシリコーン含有化合物は、式Ciの構造：

【0163】

【化11】



50

[式中、 u は、1～100、適切には10～40、典型的には1～10の整数を表わす]を有する。

【 0 1 6 4 】

適切には、反応体混合物は、1種の式Cのシリコーン含有化合物と、1～3種の式Bのシリコーン含有化合物を含む。

【 0 1 6 5 】

一般には、シリコーン含有化合物は500～10000、典型的には1000～7000の分子量を有する。

【 0 1 6 6 】

典型的には、シリコーン含有化合物のアルキル基は低級アルキル基である。一実施形態によれば、シリコーン含有化合物はポリジアルキルシロキサンジオールであり、典型的にはポリジメチルシロキサンジオールである。

【 0 1 6 7 】

一般に、シリコーン含有化食の非シロキサン含量は 10~60 wt % 以上である。

【 0 1 6 8 】

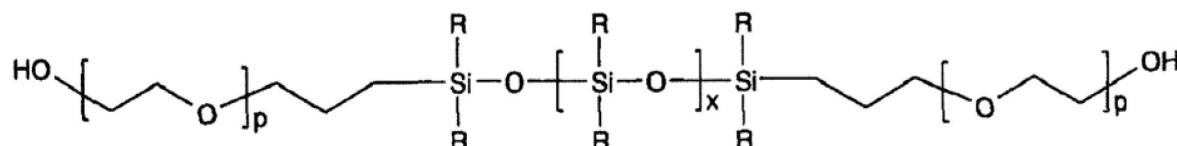
式 A のシリコーン含有化合物に加えて、反応体混合物は、1種または複数の追加のシリコーン含有化合物、特に1種または複数のジメチルシロキサン - エチレンオキシドブロック / グラフトコポリマー、エチレンオキシド - デシメチルシロキサン - エチレンオキシドブロックポリマー、およびカルビノール（モノ）末端ポリジメチルシロキサンジ化合物を含んでいてもよい。

【 0 1 6 9 】

一実施形態によれば、式Jのシリコーン含有化合物に加えて、反応体混合物は、1種または複数の式Vまたは式VIの化合物：

【 0 1 7 0 】

【化 1 2】

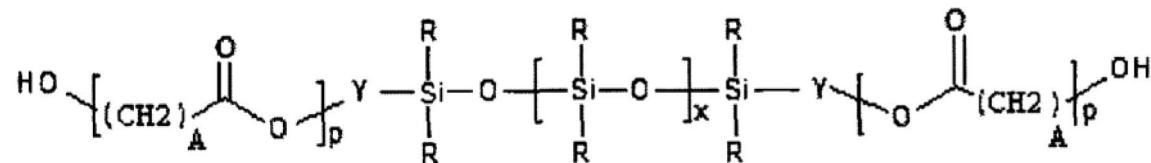


式Y

[式中、Rはアルキルであり、pは1～1～110の整数であり、xは1～324の整数である]

【 0 1 7 1 】

【化 1 3】



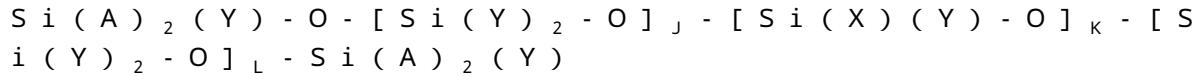
式 VI

[式中、Rは低級アルキル基、典型的にはメチルを表わし、Yはアルキル基を表わし、pは1～110の整数であり、xは1～324の整数であり、Aは1～25の整数である]も含む。

【0172】

式Iのシリコーン含有化合物

一実施形態によれば、本発明のポリウレタンキセロゲルは、式Iの化合物を含み、および／または式I：



[式中、A基は、それぞれ独立して、置換されていてもよいヒドロカルビル基、典型的には、小さな置換されていてもよいアルキル、アリールもしくはアルコキシ基、一般には低級アルキル基（すなわち、メチル、エチル、プロピル、ブチルなど）、またはアセトキシ基を表わし；

10

Xは、エーテルを含有するヒドロカルビル基を表わし、

Y基は、それぞれ独立して、X基（上記で定義したとおりである）、またはA基（上記で定義したとおりである）を表わし、

Jは、0～100、一般には0～50の整数を表わし、

Kは、1～100、一般には1～50の整数を表わし、

Lは、0～100、一般には0～50の整数を表わす]

のシリコーン含有化合物を含む混合物から調製される。

【0173】

X基は、-(CH₂)_mO-の反復単位を含んでいてもよく、式中、mは、典型的には1～50、適切には1～20、一般には1～10の整数を表わす。適切には、XはPEG基を表わし、これは、PEG基をシロキサン骨格に結合するための低級アルキル基、例えばプロピル基などを含んでいてもよい。

20

【0174】

X基は、ポリウレタンキセロゲルの硬化に使用される重合反応に関与し得る官能基で末端化されていてもよい。適切な官能基としては、COOH、OH、SH、NH₂、NHRおよび／またはNCO官能基（式中、Rはアルキル基を表わす）が挙げられる。一般には、XはOHまたはNH₂基で、典型的にはOH基で末端化されている。

【0175】

一実施形態によれば、X基は末端ヒドロキシル基を含む。あるいは、末端ヒドロキシル基は、例えば、低級アルキル基、典型的にはメチルでキャップされていてもよい。そのようなものとして、X基は末端エーテル基を含んでいてもよい。

30

【0176】

一般に、式IのA基の少なくとも95%は、独立して、置換されていてもよい低級アルキル基（すなわち、メチル、エチル、プロピル、ブチルなど）を表わし；典型的には少なくとも99%；適切には、式Iの全部のA基は、置換されていてもよい低級アルキル基を表わす。

【0177】

一実施形態によれば、YはAを表わす。

【0178】

あるいは、Y基の一部または全部はXを表わす。

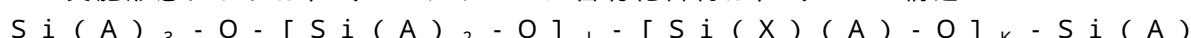
40

【0179】

一般に、式Iの化合物は、Y基の0～2個がXを表わす、1～3個のエーテルを含有するヒドロカルビル基を含む。適切には、式Iの化合物は、1または2個のエーテルを含有するヒドロカルビル基を含む。

【0180】

一実施形態によれば、式Iのシリコーン含有化合物は、式IIの構造：



3

[式中、A、X、J、KおよびLは、上記で定義したとおりである]
を有する。

50

【0181】

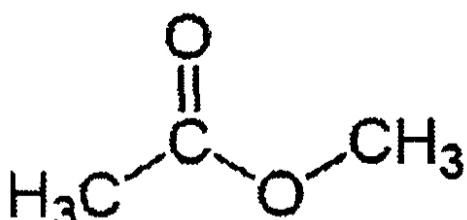
一般に、A基は、それぞれ、低級アルキル基、特にメチル、エチルまたはプロピルを表わす。

【0182】

あるいは、A基は、それぞれ、アセトキシ基：

【0183】

【化14】



10

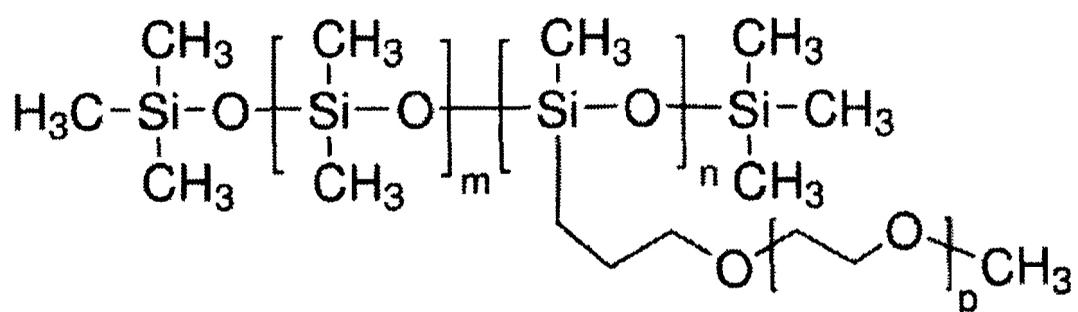
を表わし得る。

【0184】

一実施形態によれば、式Iのシリコーン含有化合物は、構造：

【0185】

【化15】



20

を有する。

【0186】

一実施形態によれば、式Iのシリコーン含有化合物は、100～7000、適切には300～1000、典型的には500～700、一般には約600の数平均分子量を有する。

【0187】

式Iの構造を有する適切なシリコーン含有モノマーは、商品名D B E 7 1 2、キャップド「(ジメチルシロキサン)-(エチレンオキシド)ブロックコポリマー」で販売されており、Gelest Incorporatedから購入することができる。

40

【0188】

典型的には、組成物は、1～5種の式Iに記載のシリコーン含有化合物を含み、適切には1～3種、より適切には1種の式Iに記載のシリコーン含有化合物を含む。

【0189】

適切には、式Iに記載のすべてのシリコーン含有化合物は、100～1500の数平均分子量をそれぞれ有する。

【0190】

一般に、シリコーン含有モノマー化合物のシリコーン含量パーセンテージは10～50wt%、一般には20～40wt%である。

【0191】

50

ポリエチレングリコール

本発明は少なくとも1種のポリ(エチレングリコール)(PEG)化合物の使用を含み得る。

【0192】

適切には、ポリエチレングリコールは、約200～約20,000、より適切には約500～約8000、より一層適切には約600～約3500の分子量を有する。

【0193】

あるいはまたはさらに、ポリ(エチレングリコール)化合物は、約500～約8000、適切には約4000～約8000の数平均分子量を有し得る。

【0194】

種々の分子量のポリエチレングリコールは市販されており、それらを使用して本発明のポリマー材料を得ることができる。2つ以上の異なる分子量のポリエチレングリコールの混合物も使用することができる。

【0195】

一実施形態によれば、2種以上の異なる分子量のポリエチレングリコールが使用される。典型的には、本発明のポリマーの形成に使用されるポリエチレングリコールの分子量は、8000未満であり、一般には4000未満である。適切には、本発明のポリマーの形成に使用されるポリエチレングリコールの分子量は、約100～約6000であり、一般には約200～約3500である。

【0196】

反応体混合物は、典型的には1000未満の数平均分子量を有する低分子量のPEG化合物と、典型的には5000以上の数平均分子量を有する高分子量のPEG化合物を含んでいてもよい。

【0197】

一実施形態によれば、本発明の反応体混合物は、4000～6500、一般には5000～6000の数平均分子量を有する第1のPEG化合物と、100～500、一般には100～300、適切に約200の数平均分子量を有する第2のPEG化合物を含んでいる。反応体混合物はまた、一般には2500～4500、一般には3000～4000、適切には3000～3500、典型的には約3350の数平均分子量を有する第3のPEG化合物を含んでいてもよい。

【0198】

組成物中に複数の分子量を有するPEG化合物の使用は、シリコーン含有成分をはじめとする、組成物の様々な成分の適合性を保つことができる。

【0199】

最後に、組成物内の比較的高い分子量のPEG(すなわち、PEG5000～6000)は、レンズの含水率を調整することができる。これは、ヒトまたは動物の身体上または身体内に装着される製造品の動きに極めて重要な役割を果たし、装着者に対する快適性を高める特性をもつ。第2に、組成物内で高い分子量のPEG化合物を使用すると、材料の弾性率を制御および調整できるようになる。

【0200】

一実施形態において、反応体混合物は、PEG5500～6000(典型的にはPEG5767)、PEG100～300(典型的にはPEG200)およびPEG3000～4000(典型的にはPEG3350)の数平均分子量をそれぞれ有する3種のPEG化合物を含む。

【0201】

一般に、シリコーンヒドロゲルをベースとしたレンズは、シリコーンの凝集エネルギー密度が低いことから、ノンシリコーンヒドロゲルベースのものよりも強度的に弱い。さらに、直鎖状シリコーンヒドロゲルポリマーから調製されたレンズは、架橋ポリマーよりも相対的に弱い。これは、直鎖状ポリマーにおいては、その強度がほとんど、共有化学結合によって得られたものよりもはるかに弱い、主として相互作用する基の間の水素結合に基

10

20

30

40

50

づく分子間／分子内の相互作用によるものだからである。これらの相互作用する基には、ポリマー骨格内のウレタンセグメントが含まれる。ポリマー骨格内のウレタンセグメントが高濃度になるほど強くなる。したがって、低分子量のPEGを使用する場合、イソシアネートとの反応後に、高濃度ウレタンセグメントが得られ、その結果、適切な強度を有するレンズを得ることができる。しかしさらに、高濃度ウレタンハードセグメントは結合してソフトセグメントマトリックスで凝集体（ドメイン）を形成する可能性があり、これはまたこのプロセスでさらに自己結合を起こす。これらの現象は、ポリウレタン中に検出可能な異相形態をもたらし、ドメインサイズが光の波長よりも大きくなれば、水和型ポリマーに不透明性を生じ得る。しかし、本発明においては、驚いたことに、ドメイン形成による不透明性は、低分子量のPEGとイソシアネートとの反応の結果生じる高濃度のウレタン基にもかかわらず、発生しない。

【0202】

組成物に複数の分子量を有するPEG化合物を使用すると、シリコーン含有成分をはじめとする、組成物の各種成分の適合性を保つことができる。

【0203】

最後に、組成物中の比較的高い分子量のPEG（すなわち、PEG 3350）は、レンズの含水率を調整することができる。これは、眼の上に装着された場合にレンズの動きに非常に重要な機能を果たし、装着者に快適性を提供すると考えられる。第2に、組成物内で高分子量のPEG化合物を使用すると、材料の弾性率を制御および調整できるようになる。さらに、組成物中の高分子量PEGは、得られたキセロゲルへの強度の付与に重要な役割を果たす結晶化度をもたらす。この特性は、例えば射出成形方法において、所定の型穴からレンズを取り出すことができるようになる。

【0204】

さらに、本発明において数種類のシリコーン含有モノマー（すなわち、様々なPDMS分画を有する式Jの化合物）を使用すると、適合性が得られると同時に、全体的なシリコーン含量を、適切には高DKをはじめとする、所望の材料特性を有する最終ポリマーが得られるレベルまで増加させることができる。

【0205】

一実施形態によれば、PEGはPEG3350およびPEG2100から選択される。

【0206】

適切には、ポリエチレングリコールは、反応体の約5～約80wt%の量で、より適切には反応体の約10～約70wt%、より適切には約20～約60wt%、より一層適切には約25～約50wt%の量で使用される。一実施形態によれば、ポリエチレングリコールは、反応体の約10～約25wt%、適切には約15～約25wt%以上の量で使用される。

【0207】

反応体混合物が式Jのシリコーン含有化合物を含む場合、反応体混合物中のPEG化合物の量は、反応体混合物の30wt%以下、典型的には25wt%以下、一般には15～約25wt%であり得る。

【0208】

一般に、シリコーンヒドロゲルをベースとしたレンズは、シリコーンの凝集エネルギー密度が低いことから、ノンシリコーンヒドロゲルベースのものよりも強度的に弱い。さらに、直鎖状シリコーンヒドロゲルポリマーから調製された製品は、架橋ポリマーよりも相対的に弱い。これは、直鎖状ポリマーにおいては、その強度がほとんど、（化学結合よりもはるかに弱い）相互作用する基の間の水素結合によるものだからである。これらの相互作用する基には、ポリマー骨格内のウレタンセグメントが含まれる。ポリマー骨格内のウレタン結合が多くなるほど強くなる。したがって、低分子量のPEGを使用する場合、イソシアネートとの反応後に、高濃度のウレタンセグメントが得られ、その結果、適切な強度を有するレンズを得ることができる。しかしさらに、高濃度ウレタンハードセグメントは結合してソフトセグメントマトリックスで凝集体（ドメイン）を形成する可能性があり

10

20

30

40

50

、これはまたこのプロセスでさらに自己結合を起こす。これらの現象は、ポリウレタン中に検出可能な異相形態をもたらし、ドメインサイズが光の波長よりも大きくなれば、水和型ポリマーに不透明性を生じ得る。しかし、本発明においては、驚いたことに、ドメイン形成による不透明性は、低分子量のPEGとイソシアネート化合物との反応の結果生じる高濃度のウレタン基にもかかわらず、発生しない。

【0209】

組成物に複数の分子量を有するPEG化合物の使用は、シリコーン含有成分をはじめとする、組成物の各種成分の適合性を確実に維持することができる1種の手法となり得る。

【0210】

さらに、本発明の反応体混合物は適合性を付与するとともに、良好な透明性および光透過率の特性を維持しつつも、全シリコーン含量を驚くほど高くすることができる。比較的高い最終ポリマーのシリコーン含量によって、典型的には、眼の健康に要求される比較的高いDKをはじめとする、所望の材料特性を最終ポリマーが有することができるようになる。

10

【0211】

多官能性化合物

多官能性化合物は、少なくとも2、一般には2.5以上、典型的には2.7以上、適切には3以上、より適切には3~4の平均官能価を有する。一般に、多官能性化合物は約3の平均官能価を有する。

【0212】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、1500以下、典型的には1000以下；一般には500以下の数平均分子量を有する。

20

【0213】

多官能性化合物は、90~1500；一般には90~1000；典型的には90~700の分子量を有し得る。一般に、多官能性化合物は300未満の数平均分子量を有し得る。

【0214】

多官能性化合物は、重合で反応し得る3種以上の官能基を含み；典型的には、多官能性化合物は、重合で反応し得る3種の官能基を含む。多官能性化合物は、ヒドロキシル、イソシアネートおよびアミンなどの官能基を含み得る。一実施形態によれば、多官能性化合物は、以下のタイプの1種または複数の官能基：COOH、OH、SH、NH₂、NHR（式中、Rはアルキル基、特に低級アルキル基、適切にはメチルを表わす）およびNCOを含む。あるいはまたはさらに、重合反応の条件下で共反応物と反応し得る任意の他の基である。

30

【0215】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、イソシアネートおよび/またはヒドロキシル官能基を含み；一般にはヒドロキシル官能基を含む。

【0216】

一般に、多官能性化合物は、3個の同一官能基を含む。

【0217】

40

一般に、多官能性化合物は、3個のヒドロキシル官能基を含む。

【0218】

あるいは、多官能性化合物は、異なる官能基の混合物を含んでいてもよい。

【0219】

従来の架橋剤を多官能性化合物として使用することができ、例えば、アルカン、（トリオール、トリチオール、トリアミン、トリアミド、トリカルボン酸）、アルケン、（トリオール、トリチオール、トリアミン、ドリアミド、トリカルボン酸）、および/またはアルキン（トリオール、トリチオール、トリアミン、トリアミド、トリカルボン酸）である。

【0220】

50

適切な多官能性化合物の例としては、限定するものではないが、アルカントリオール、例えば、ヘキサントリオール(HT)、トリメチロールプロパン(TMP)、グリセロールおよび多官能性イソシアネート、典型的にはトリイソシアネートが挙げられる。

【0221】

一実施形態によれば、多官能性化合物はTMPである。

【0222】

さらなる実施形態によれば、多官能性化合物はHTである。

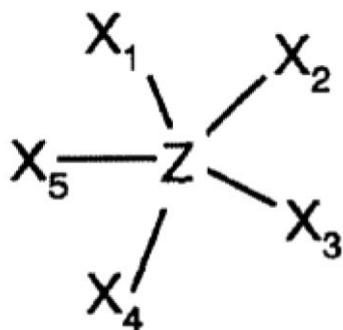
【0223】

多官能性化合物は、式A:

【0224】

【化16】

10



20

式 A

[式中、少なくとも3つのX₁、X₂、X₃、X₄およびX₅は、それぞれ独立して、OH、NH₂、COOH、SH、NHR(式中、Rはアルキル基、特に低級アルキル基、適切にはメチルを表わす)であり、好ましくはOH-またはNH₂-末端基であり、残りのX₁、X₂、X₃、X₄およびX₅は、それぞれ独立して、Hであるか、存在せず、Zは、中央の結合ユニットである]

30

の化合物であってもよい。典型的には、少なくとも3つのX₁、X₂、X₃、X₄およびX₅は、それぞれ独立して、OH-またはNH₂-末端ポリオキシアルキレン基である。

【0225】

ポリオールは、一般には本質的に炭化水素である、中央の結合基に結合されているヒドロキシル基から始まるこことを含む成分である。最終的に生成される中央の結合成分Zは、一般には、活性水素原子、すなわち重合を開始することができる水素原子を有していない。Zは、NCO基との反応に対して不活性である基または重合もしくは共重合されるポリオキシアルキレン鎖を含有していてもよい。一般に、Z基は1500以下の分子量を有する。

【0226】

40

一般に、多官能性化合物は90~500g mol⁻¹、典型的には90~200g mol⁻¹の分子量を有する。

【0227】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、3個のヒドロキシル官能基を有するポリオールである。

【0228】

一実施形態によれば、多官能性化合物はポリオール、たとえば、グリセロール、トリメチルプロパン(TMP)またはヘキサントリオール(HT)などである。ポリオールは、一般に、周囲温度またはわずかに上回る温度(20~40)で液体(例えばHT)または固体(例えばTMP)である。

50

【0229】

多官能性化合物は、三官能性イソシアネートであってもよい。

【0230】

特に、本発明のポリマー組成物は、少なくとも1種のポリイソシアネート、すなわち、3個以上の機能性反応基を有するものを使用して調製することができる。典型的には、ポリイソシアネートは有機ポリイソシアネートである。こうした実施形態において、多官能性化合物は、一般にポリイソシアネートである。また反応体混合物は、一般にジイソシアネート化合物も含む。

【0231】

ポリイソシアネートは、多数の異なる機能を果たす。第1に、それはジオール成分に対するカップリング剤として作用し、ソフトセグメントを生じさせる。第2に、それはカップリング剤として作用し、ウレタン高濃度のハードセグメントを生じさせる。第3に、それはソフトセグメントおよびハードセグメントに対するカップリング剤として作用し、得られたポリマーの分子量を増加させる。さらに、それは架橋剤として作用することができる、この場合、ジイソシアネートおよびポリイソシアネートは反応体混合物に含まれ得る。

10

【0232】

本発明の組成物での使用に適切なポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネートの三官能性トリマー（イソシアヌレート）、ヘキサメチレンジイソシアネートの三官能性トリマー（イソシアヌレート）およびポリマー-4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

20

【0233】

より適切には、ポリイソシアネートは脂肪族である。典型的には、ポリイソシアネートは周囲温度で液体である。

【0234】

ポリイソシアネートは、部分的にまたは完全にブロックされていてもよく、熱刺激および/または化学的刺激を使用することによって *in situ* で活性化することができる。適切なブロックイソシアネート化合物は、商品名 Triexene で Baxenden から販売されている（例えば、Triexene B1795 および B17960 を参照）。

30

【0235】

一実施形態によれば、多官能性化合物のすべての官能基は、反応体混合物の形成前にブロック化されていてもよい。

【0236】

さらなる実施形態によれば、多官能性化合物の基の一部の官能基は、反応体混合物の形成前にブロック化される。

【0237】

官能基は、官能基の活性化前に、本発明のポリマー形成で一般に使用される反応条件下で関連の官能基の反応を防ぐ適切な任意の化合物によりブロック化することができる。典型的には、活性化は、熱および/または化学活性化剤に多官能性化合物を曝露することができる。一般に、ブロック官能基は、熱活性化によって活性化される。

40

【0238】

一般に、ポリイソシアネートは、約 0.04 ~ 約 5 wt %、適切には約 0.05 ~ 約 3 wt % の量で使用される。任意の組成物中のポリイソシアネートの量を調節し、得られたポリウレタン組成物の特性/属性を変更することができる。

【0239】

一般に、多官能性化合物は、300未満、典型的には 250 未満、適切には 200 未満の数平均分子量を有する。

【0240】

一実施形態によれば、多官能性化合物はシリコーンを含み得る。典型的には、これは少なくとも1種のシリコーン基を含み得る。

50

【0241】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、反応体混合物の重合に使用される反応条件下で重合する基で末端化されている、少なくとも3個のヒドロカルビル置換基を含むアルキル末端シリコーンであってもよい。一般に、ヒドロカルビル基は、COOH、OH、SH、NH₂またはNCOまたはNC_{HR}基（式中、Rはアルキル、適切には低級アルキル基を表わす）で、典型的にはOHまたはNH₂基で、適切にはOH基で末端化されている。

【0242】

一実施形態によれば、多官能性化合物は3個のヒドロキシル、アミンまたはイソシアネート官能基を含む。

【0243】

一般に、多官能性化合物の非シリコーン含量は10～60wt%である。

10

【0244】

一般に、多官能性化合物の官能基（一般にヒドロキシル基）は、ウレタン基を形成するイソシアネート基と反応する。多官能性化合物の多官能性は、架橋ポリマーマトリックスまたは分枝状ポリマーマトリックスを生じる。一般に、得られる材料の架橋密度の全体的な程度は、得られる材料の関連材料強度を決定する。

【0245】

一般に、本発明のポリマーの形成に使用される反応体混合物は、5wt%以下の多官能性化合物を含み；典型的には4wt%以下；一般には3wt%以下の多官能性化合物を含む。一実施形態によれば、多官能性化合物は、反応体混合物の0.05～2wt%、一般には0.5～1.5wt%の量で存在する。

20

【0246】

一実施形態によれば、本発明のポリマーの形成に使用される反応体混合物は、2wt%以下の多官能性化合物を含む。

【0247】

ポリマーの形成に使用される反応体混合物は、一般に0.5～2wt%の多官能性化合物を含む。

【0248】

本発明のポリマーの形成に使用される反応体混合物は、一般に、3以上の平均官能価を有する（典型的には3または4の官能価を有する）5wt%以下の任意の化合物を含む。一般に、反応体混合物は、3以上の平均官能価を有する3wt%以下の任意の化合物を含み；典型的には、3以上の平均官能価を有する2wt%以下の任意の化合物を含む。

30

【0249】

一般に、多官能性化合物は、3以上の平均官能価を有する反応体混合物中の唯一の種である。

【0250】

一実施形態によれば、多官能性化合物は、同一のまたは異なる平均官能価をそれぞれ有していてもよい、2種以上の化合物を示し得る。

【0251】

一般に、本発明の成形品は、少なくとも5Pa、典型的に7Pa以上、適切には8Pa以上の関連引裂強度を有する。典型的には、本発明の成形品は、少なくとも50バーラーの関連DKを有し、典型的には10wt%よりも高い含水率を有する。

40

【0252】

反応体混合物内へ多官能性化合物を導入することによって、得られた組成物に架橋が生じる。一般に、架橋された熱硬化性組成物は、それらの融解温度よりも低い温度で分解する。架橋された熱硬化性組成物が、組成物の分解が生じることなく、流動することは不可能であり、したがって、架橋度の高い組成物は熱可塑性ではなく、射出成形技術に適切ではない。本発明のポリウレタン組成物は、熱硬化性であってもよいし、または熱可塑性であってもよい。本発明のポリウレタン組成物は、完全にまたは部分的に架橋されていてもよい。

50

【0253】

一般に、本発明のポリウレタン組成物は、部分的に架橋されている。

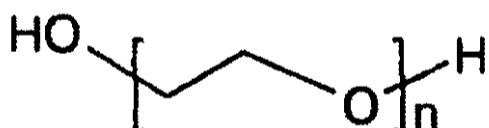
【0254】

鎖延長剤

本発明のポリマー組成物は、1個または複数のCOOH、OH、SHおよびNH₂末端基を含む少なくとも1種の鎖延長剤、一般には少なくとも1種のジオール、特に少なくとも1種の式Dのジオール：

【0255】

【化17】



D

[式中、nは、1～25、適切には2～25、適切には2～10、より適切には2～4の整数である]

を使用して調製することができる。nが2以上である場合、ジオールは1個または複数のエーテル基を含んでいる。こうしたエーテル基の存在は、得られた組成物の親水性を高める。

【0256】

一実施形態において、ジオールはエチレングリコール(EG)(すなわち、nは1である)であり、またはジエチレングリコール(DEG)(すなわち、nは2である)である。

【0257】

一実施形態において、ジオールはトリエチレングリコール(TEG)(すなわち、nは3である)である。有利には、TEGから誘導される組成物は、完全な水膨潤状態で高い光透過率を示す熱成形可能なポリマーを生じる。

【0258】

一実施形態において、ジオールは、適切には500以下、適切には100～300、一般には約200の分子量を有するPEG化合物である。こうしたPEG化合物はテトラエチレングリコール(TTEG)(すなわち、nは4である)に類似している。

【0259】

典型的には、反応体混合物は、反応体の2～約20wt%、一般には約2～約15wt%の鎖延長剤を含む。

【0260】

一般に、鎖延長剤は、反応体の2～約15wt%、より適切には反応体の約2～約13wt%の量で使用される。

【0261】

ジオールがEGである場合、鎖延長剤は、反応体の約2～約10wt%、一般には反応体の約2～約6wt%の量で使用することができる。

【0262】

ジオールがDEGである場合、鎖延長剤は、反応体の約5～約20wt%、一般には反応体の約10～約16wt%の量で使用することができる。

【0263】

ジオールがTEGである場合、鎖延長剤は、反応体の約8～約45wt%、一般には反

10

20

30

40

50

応体の約 14 ~ 約 30 w t %、典型的には反応体の約 15 ~ 約 25 w t % の量で使用することができる。

【 0 2 6 4 】

ジオールが T T E G である場合、鎖延長剤は、反応体の約 1 ~ 20 w t %、一般には反応体の約 2 ~ 約 13 w t % の量で使用することができる。

【 0 2 6 5 】

一実施形態によれば、反応体混合物は 2 種以上の鎖延長剤化合物を含んでいてもよい。

【 0 2 6 6 】

適切には、鎖延長剤はアルカンジオールまたはトリオール化合物である。アルカンジオールのアルカン基は、適切には、2 ~ 10 個の炭素原子、一般には 2 ~ 5 個の炭素原子の炭素骨格を有し得る。10

【 0 2 6 7 】

一実施形態によれば、反応体混合物はブタンジオール化合物を含む。

【 0 2 6 8 】

反応体混合物がアルカンジオール化合物を含む場合、それは、反応体混合物の 1 ~ 10 w t %、典型的には 1 ~ 5 w t % の量で存在し得る。

【 0 2 6 9 】

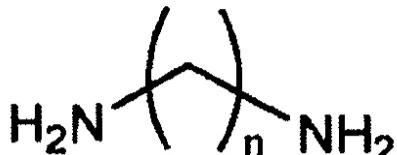
反応体混合物は、アミン末端鎖延長剤を含んでいてもよい。これは、得られたポリマーにおける尿素基の生成の促進に特に適切である。反応体混合物にアミン末端鎖延長剤を導入すると、得られたポリマー中の水素結合のレベルを高めることができる。したがって、得られたポリマー中の共有結合の架橋レベルは低下し得る。20

【 0 2 7 0 】

適切には、アミン末端鎖延長剤は、構造：

【 0 2 7 1 】

【 化 1 8 】



30

[式中、n は、2 ~ 50、一般には 2 ~ 20、典型的には 2 ~ 12 の整数を表わす] を有していてもよい。

【 0 2 7 2 】

一実施形態によれば、アミン末端鎖延長剤はエチレンジアミンである。上記の構造において、1 個の NH₂ 基は他の官能基、例えば、モノエタノールアミンなどにおける OH 基と置換することができる。

【 0 2 7 3 】

あるいはまたはさらに、アミン末端鎖延長剤は、アミン末端ポリ(エチレングリコール)またはアミン末端ポリ(プロピレングリコール)化合物であってもよい。40

【 0 2 7 4 】

一実施形態によれば、鎖延長剤は 2 個の異なる末端基、例えば 1 個のアミン基と 1 個のヒドロキシル基を含んでいてもよい。

【 0 2 7 5 】

鎖延長剤は、構造：

【 0 2 7 6 】

【化19】



[式中、 n は、2～50、一般には2～20、典型的には2～12の整数を表わす]
を有していてもよい。

10

【0277】

所定の組成物内のジオールの割合はまた、材料の特性に影響を及ぼすことができる。ジオールをNCO基（例えば、Desmodur W）と反応させ、得られるポリマーマトリックス内に、材料に強さ（引張特性）を付与する「ハード」ブロックを形成させる。したがって、当業者には、所定のジオールの割合を調整して、得られる材料の引張特性および他の特性を微調整できることは明らかであろう。

【0278】

追加成分

一実施形態において、組成物は1種または複数の酸化防止剤をさらに含む。適切な抗酸化剤は、ポリウレタンに一般に使用されるものを含む。特に、BHA（ブチル化ヒドロキシルアニソール）、BHT（ブチル化ヒドロキシトルエン）およびアスコルビン酸などをはじめとするポリシロキサンウレタンを挙げることができる。適切には、酸化防止剤はBHAである。

20

【0279】

適切には、酸化防止剤は任意の所定の組成物中の反応体の約0.01wt%～約1.0wt%、より適切には反応体の約0.1～約5wt%、さらにより適切には約0.2～約1wt%の量で使用される。

【0280】

本発明の一実施形態によれば、酸化防止剤は反応体の約1.0～約3.0wt%の量で存在する。

30

【0281】

本発明の一実施形態において、組成物は、1種または複数の追加成分、例えば、弾性率調節剤、可塑剤、潤滑剤、潤滑剤、加工助剤、粘度低下剤、相容性改良剤および/またはポリマーマトリックス構造改質剤をさらに含む。適切には、追加成分は、反応体の0～約2.0wt%、より適切には約2.5～約1.0wt%、よりさらに適切には約4～約6wt%の量で存在する。

【0282】

適切な弾性率調節剤としては、ポリウレタンの弾性率特性を変化させ、酸素透過特性も変化させ得る成分が挙げられる。一実施形態において、追加成分はポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(P EG D ME)であり、これは弾性率調節剤、可塑剤、潤滑剤/潤滑剤、加工助剤、粘度低下剤、相容性改良剤およびポリマーマトリックス構造改質剤として作用し得る。様々な分子量（例えば、250、500、1000、2000）のP EG D MEは市販されており、本発明での使用に適している。一般に、本発明の目的においては、P EG D MEは1000の分子量を有する（例えば、P EG D ME-1000）。代替として、ポリエチレングリコールジブチルエーテルを使用することもできる。弾性率調節剤は、末端OCH₃基を有するポリオキシアルキレン基を含むP D M S系化合物、例えば、式Bのポリジアルキルシロキサン化合物であってもよい。

40

【0283】

有利には、本発明のポリマー組成物にP EG D MEを導入すると、弾性率が小さいレンズが得られる。典型的には、本発明のポリマー組成物から調製されたレンズの弾性率は

50

約0.1～約1.2MPa、一般には約0.3～約0.8MPa、適切には約0.4～約0.5MPaである。

【0284】

一実施形態において、本発明の組成物は1種または複数の着色剤をさらに含む。例として、コンタクトレンズ産業で通常使用される適切な着色剤として次のものが挙げられる：ベンゼンスルホン酸、4-(4,5-ジヒドロ-4-((2-メトキシ-5-メチル-4-((2-(スルホオキシ)エチル)スルホニル)フェニル)アゾ-3-メチル-5-オキソ-1H-ピラゾール-1-イル)；[2-ナフタレンスルホン酸、7-(アセチルアミノ)-4-ヒドロキシリ-3-((4-((スルホ-オキシエチル)スルホニル)フェニル)アゾ)-]；[5-((4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ-4-ヒドロキシリ-3-((1-スルホ-2-ナフタレニル)アゾ-2,7-ナフタレン-ジスルホン酸、三ナトリウム塩)]；[銅、29H,31H-フタロシアニнат(2-)N₂₉,N₃₀,N₃₁,N₃₂)-,スルホ((4-((2-スルホオキシ)エチル)スルホニル)フェニル)アミノ)スルホニル誘導体]；および[2,7-ナフタレンスルホン酸、4-アミノ-5-ヒドロキシリ-3,6-ビス((4-((2-(スルホオキシ)エチル)スルホニル)フェニル)アゾ)-四ナトリウム塩]。

【0285】

本発明における使用のための適切な着色剤としては、フタロシアニン顔料、例えばフタロシアニンブルーおよびフタロシアニングリーンなど、クロム-アルミナ-コバルト酸化物、酸化クロム、および、赤色、黄色、褐色および黒色用の各種酸化鉄、クロモフタールバイオレットおよびクロモフタール酸化物グリーンが挙げられる。有機顔料の使用、特にフタロシアニン顔料、特にさらに銅フタロシアニン顔料、よりさらに特に銅フタロシアニンブルー顔料（例えば、カラーインデックスピグメントブルー15、構造番号74160）の使用が好ましい。二酸化チタンなどの不透明化剤も加えることができる。特定の用途においては、着色剤の混合物は、自然な虹彩の外観のより優れたシミュレーションに用いることができる。

【0286】

一実施形態において、着色剤はリアクティブブルー4などのハンドリング着色剤である。

【0287】

一般には、着色剤の重量百分率は約0.0001%～約0.08%、より適切には、0.0001%～約0.05%である。一実施形態において、着色剤は、約0.005～0.08wt%の量で存在する。一実施形態において、着色剤の重量百分率は反応体の約0.0001%～約0.04%、一般には約0.0001%～約0.03wt%である。

【0288】

一実施形態において、本発明の組成物は1種または複数のUV遮蔽剤またはUV吸収剤をさらに含む。UV吸収剤は、例えば、約320～380ナノメートルの範囲のUV-A範囲において比較的高い吸収値を示すUV強力吸収剤であってよい。しかし、それは約380nmを超えると比較的透明である。一般には、UV遮蔽剤は、市販のUV遮蔽剤、例えば、AEB（アクリルオキシエトキシヒドロキシベンゾフェノン；C₁₈H₁₆O₅）などである。

【0289】

一般的に言えば、UV吸収剤は、存在する場合、反応体の約0.5wt%～約1.5wt%またはそれ以上の量で提供される。一般に、組成物は、反応体の約0.6wt%～約1.0wt%、より適切には約1.0wt%のUV吸収剤を含んでいる。

【0290】

着色剤および/またはUV遮蔽剤は、射出成形/圧縮成形によりレンズを形成した後、重合後のレンズ水和段階でレンズに入れられる。あるいは、添加剤（例えば、着色剤、UV遮蔽剤など）は、溶融ポリマーと混合され、ペレット化の前に押出成形され得る。

【0291】

10

20

30

40

50

特定組成物

一実施形態によれば、

- (a) 1500～3500の分子量を有する少なくとも1種のポリエチレングリコール；
- (b) 少なくとも1種のジイソシアネート、適切にはヘキサンジイソシアネート；
- (c) 少なくとも1種の式Jのシリコーン含有化合物、典型的には1～3種の式Bのシリコーン含有化合物；

- (d) 少なくとも1種の式Dのジオール

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって、

ここで、ポリエチレングリコール、ジイソシアネート、シリコーン含有化合物およびジオールを実質的に無水条件下で反応させる、

ポリウレタンキセロゲルが提供される。

10

【0292】

さらなる実施形態によれば、

- (a) 1000～6000、一般には2000～2200、典型的には2050～2150の分子量を有する少なくとも1種のポリエチレングリコール；

- (b) 少なくとも1種のジイソシアネート、適切にはヘキサンジイソシアネート；

- (c) 少なくとも1種の式Jのシリコーン含有化合物、適切には1～3種の式Bのシリコーン含有化合物；

- (d) 典型的にはnが3～4の整数である、少なくとも1種の式Dのジオール、

- (e) 任意選択で、触媒、例えばDBTDL

20

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって、

ここで、ポリエチレングリコール、ジイソシアネート、シリコーン含有化合物およびジオールを実質的に無水条件下で反応させる、

ポリウレタンキセロゲルが提供される。

【0293】

一実施形態によれば、

- a) 少なくとも1種の式Jのシリコーン含有モノマー；

- b) 少なくとも1種のPEG化合物、特に高分子量PEG化合物（一般に5000～7000の数平均分子量を有するもの）および典型的には3000～4000の数平均分子量を有する第2のPEG化合物；

30

- c) 任意選択で、少なくとも1種の式I、一般には式IIのシリコーン含有化合物；

- d) 1500以下の数平均分子量を有する多官能性化合物、一般にはTMPまたはHTなどのトリオール、典型的にはTMP；

- e) 少なくとも1種の鎖延長剤、典型的にはジオール、一般には低分子量PEG化合物（一般には100～500の数平均分子量を有するもの）；

- f) 少なくとも1種のジイソシアネート、適切にはジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(DMDI)

を含む混合物から調製されるポリウレタンキセロゲルであって、

ここで、反応体混合物の成分を、硬化が可能な実質的に無水条件下で反応させ、ここで、式Iのシリコーン含有化合物は反応体混合物に含まれており、および/または硬化後に添加される、

40

ポリウレタンキセロゲルが提供される。

【0294】

本発明の例示的な組成物の形成に使用される反応体混合物は、

- a . 25～50wt%の少なくとも1種のジイソシアネート、適切にはジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(DMDI)；

- b . 40～60wt%の少なくとも1種の式Jのシリコーン含有モノマー；

- c . 10～20wt%の低分子量PEG化合物（一般には100～500の数平均分子量を有するもの）；

- d . 1～10wt%の高分子量PEG化合物（一般には5000～7000の数平均分子

50

量を有するもの) ;

e . 0 ~ 5 w t % の第3のPEG化合物(一般には3000~4000の数平均分子量を有するもの) ;

f . 任意選択で、2~20 w t %、一般には15~20 w t %の少なくとも1種の式I、一般には式IIのシリコーン含有化合物；

g . 0 . 5 ~ 2 w t % の多官能性化合物、一般にはTMPまたはHTなどのトリオール；

h . 0 . 5 ~ 5 w t % の少なくとも1種の鎖延長剤、典型的にはジオール；

i . 0 ~ 0 . 5 w t % の触媒

を含み、

ここで、反応体混合物の成分を、硬化が可能な実質的に無水条件下で反応させ、ここで、式Iのシリコーン含有化合物は反応体混合物に含まれてあり、および/または硬化後に添加される。式Iのシリコーン含有化合物が硬化後にのみ添加される場合、それはポリウレタン組成物の2~20 w t %の量で添加される。

【0295】

一実施形態によれば、得られる組成物は比較的低い、一般には0 . 2 ~ 1 w t %のシリコーン含量を有する。こうした実施形態において、本発明の例示的な組成物の形成に使用される反応体混合物は、

a . 20 ~ 30 w t % の少なくとも1種のジイソシアネート、適切にはジシクロヘキシリメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート(DMDI)；

b . 0 . 5 ~ 2 w t % の少なくとも1種の式Jのシリコーン含有モノマー；

c . 20 ~ 40 w t % の第1のPEG化合物(一般には5000~7000の数平均分子量を有するもの)；

d . 20 ~ 40 w t % の第2のPEG化合物(一般には3000~5000の数平均分子量を有するもの)；

e . 5 ~ 15 w t % の少なくとも1種の鎖延長剤、典型的にはジオール；

f . 0 . 5 ~ 2 w t % の多官能性化合物、一般にはTMPまたはHTなどのトリオール；

g . 0 ~ 0 . 5 w t % の触媒

を含む。

【0296】

一実施形態によれば、得られる組成物は比較的高い、一般には30 ~ 40 w t %のシリコーン含量を有する。こうした実施形態において、本発明の例示的な組成物の形成に使用される反応体混合物は、

a . 10 ~ 20 w t % の少なくとも1種のジイソシアネート、適切にはDesmodur Wまたはジシクロヘキシリメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート(DMDI)；

b . 50 ~ 70 w t % の少なくとも1種の式Jのシリコーン含有モノマー；

c . 5 ~ 15 w t % の第1のPEG化合物(一般には3000~5000の数平均分子量を有するもの)；

d . 1 ~ 10 w t % の第2のPEG化合物(一般には1000~3000の数平均分子量を有するもの)；

e . 1 ~ 5 w t % の少なくとも1種の鎖延長剤、典型的にはジオール、例えば、100 ~ 300の数平均分子量を有するPEG化合物；

f . 0 ~ 2 w t % の多官能性化合物、一般にはTMPまたはHTなどのトリオール；

g . 0 ~ 0 . 5 w t % の触媒

を含む。

【0297】

一般に、この場合、上記のいずれかの反応体混合物に記載されている成分は、100 w t %の反応体混合物を形成する。

【0298】

あるいは、上記の成分は90 w t %以下の反応体混合物を形成し、残りの反応体混合物は本明細書に記載の追加成分から形成され得る。

10

20

30

40

50

【0299】

別の実施形態において、ヒドロキシル含有反応体（触媒を含む）は、一緒に脱水させ、実質的に無水条件下でイソシアネートと反応させることができる。

【0300】

別の実施形態において、この製造方法は規模拡大することができるとともに、上記で詳述した脱水ヒドロキシル含有反応体をイソシアネート含有化合物と反応させることができ、二軸スクリュー押出法を使用することができる。

【0301】**方法**

本発明の別の態様は、

10

(i) 上述の反応体混合物を調製するステップと；

(ii) 実質的に無水条件下で、ステップ(i)で形成された混合物を反応させ、ポリウレタンキセロゲルを形成させるステップ

とを含む、ポリウレタンキセロゲルの調製方法に関する。

【0302】

一般に、次いで、ポリウレタンキセロゲルはコンタクトレンズなどの成形品を形成するために処理される。適切な加工技術としては、キャスト成形、射出成形、圧縮成形、スピニキャスト成形およびラッチングが挙げられる。さらに、ポリマー材料のシートを製造し、器具を打ち抜くことができる。材料のシートは2枚のプレート（例えば、Teflonプレート）の間に熱可塑性材料を圧縮することにより、また、有機溶媒中の材料の溶液から製造することができる。後者の場合には、溶媒を蒸発させる必要がある。

20

【0303】

有利には、本発明の方法は、反応体としての水を添加することなく、実質的に無水条件下で反応体を反応させ、ポリウレタンキセロゲルを形成させることを含む。これにより、当技術分野で公知の方法とは異なり、尿素基が実質的に含まれないポリウレタン骨格が得られる。水が存在しないと（実施可能な限り）、膨潤水弾性率がコンタクトレンズにとって望ましくない程度にまで増加し得る尿素基の有意な生成が抑制される。

【0304】

本明細書で使用される場合、用語の「実質的に無水」とは、尿素基を実質的に含まないポリウレタン骨格が得られるように水の量が十分に少ない条件を意味する。

30

【0305】

典型的には、反応は、実質的に達成可能な限り少量の水で行われる。一般には、反応は実質的に達成可能な限り少量の水で行われる。適切には、反応混合物中の水の量は、約0.3%未満、より適切には約0.1%未満、さらにより適切には、約0.05%未満である。

【0306】

本発明のさらなる態様は、上記の方法により得ることができるポリウレタンキセロゲルに関する。

【0307】

本発明の別の態様は、上記のポリウレタンキセロゲルを調製することと、水性媒体で前記ポリウレタンキセロゲルを水和し、ポリウレタンヒドロゲルを形成させることを含む、ポリウレタンヒドロゲルの調製方法に関する。

40

【0308】

本発明のさらなる別の態様は、上記の方法により得ることができるポリウレタンヒドロゲルに関する。

【0309】

好ましい一態様において、触媒は反応混合物に添加される。適切な触媒（適切な量に関する教示を含む）は上記のとおりである。非常に好ましい一実施形態において、触媒は、ジブチルスズジラウレート（DBTDL）である。

【0310】

50

追加の成分、例えば、上記の弹性率調節剤、可塑剤、湿润剤、潤滑剤、加工助剤、粘度低下剤、着色剤、相容性改良剤および／またはポリマーマトリックス構造改質剤も反応混合物中に存在していてもよい。

【0311】

上述のように、重合反応は実質的に無水条件下で行われる。一般には、反応体は、真空中で脱水され、可能な限り含水率を減らす。適切には、反応体（例えば、ジオール成分およびPEG成分など）を、ロータリーエバボレーターを使用して真空下の高温で脱水される。典型的には、反応体は、真空下において少なくとも80℃、より適切には少なくとも95℃の温度で脱水される。一般には、反応体は少なくとも1時間、典型的には少なくとも2時間、適切には少なくとも4時間以上、高温の真空下で脱水される。この脱水ステップの後に、カールフィッシュナーによって測定される反応体の含水率は典型的には<0.050%、適切には<0.035%である。脱水プロセスの条件およびタイミングは、使用される装置および脱水される材料の重量に依存し、一般には、材料が多いと脱水による時間が長くかかる。場合により、他の方法、例えば、凍結乾燥などを使用して脱水することもできる。

10

【0312】

好ましい一実施形態において、脱水したジヒドロキシ反応体（ならびに、任意選択で、抗酸化剤および／または可塑剤）をビーカーへ加え搅拌する。ビーカーは、循環する酸素非含有の乾燥窒素を入れた加熱器に置く。適切には、次いで、触媒（例えば、ジブチルスズジラウレート）の必要量を混合物に加え、カールフィッシュナー滴定を使用して含水率を測定する。典型的には、温度は、約73℃+/-2℃になるようにする。次いで、ビーカーを換気フード内に移し、内容物を激しく搅拌して均質な混合物を得る。その後、ジイソシアネート（例えば、ヘキサンジイソシアネート）の必要量を混合物に加え、透明になるまで搅拌する。次いで、典型的には、蓋で密閉される予備加熱したポリプロピレンタブ槽へ混合物を注ぎ入れ、通風室に置かれた加熱器内で完了するまで反応させる。

20

【0313】

好ましい一実施形態において、反応は約70℃～約120℃、より適切には約80℃～約110℃の温度で行う。非常に好ましい一実施形態において、反応は約90℃～約100℃の温度で行う。

【0314】

30

適切には、混合物は、約0.5～約24時間、より適切には約3～約12時間反応させる。さらにより適切には、混合物は、少なくとも約5～約18時間、より適切には約8時間反応させる。得られる生成物のFTIRスペクトルにおける2260cm⁻¹でのNCO吸收帯の消失は、反応が完了していることを示す。

【0315】

製品は周囲温度まで冷却し、必要に応じて低温に冷却した後に、離型される。

【0316】

適切には、製品は加熱器から取り出され、周囲温度まで冷却させる。

【0317】

好ましい一実施形態において、製品は、金型から取り出す前に、約-30℃～約-120℃の温度まで冷却する。

40

【0318】

場合によっては、製品はフリーザーで冷却して離型される。

【0319】

離型製品は続いて、適切には周囲温度で粒状化され、これによって射出成形機への供給に適した顆粒が得られる。

【0320】

さらに別の態様は、コンタクトレンズの製造における、本発明によるポリウレタンキセロゲルまたはポリウレタンヒドロゲルの使用に関する。

【0321】

50

成形品の調製方法

本発明の別の態様は、

- (i) 上記の反応混合物を調製するステップと；
- (ii) ステップ(i)で形成された反応混合物を実質的に無水条件下で反応させ、ポリウレタンキセロゲルを形成させるステップと；
- (iii) ポリウレタンキセロゲルを処理して、成形品を形成させるステップとを含む、成形品形態のポリウレタンキセロゲルの調製方法に関する。

【0322】

一般に、ポリウレタンキセロゲルは、射出成形(IM)技術によりステップ(iii)に従って処理される。

10

【0323】

あるいは、ポリウレタンキセロゲルは、反応キャスト成形(RCM)技術によりステップ(iii)に従って処理することができる。

【0324】

一実施形態において、ステップ(ii)で形成されたポリウレタンキセロゲルを、射出成形前に、粉碎またはペレット形成により粒状化し(典型的には、射出成形に適したペレットを形成するために押出し、細断することにより)、場合により、射出成形前に真空中で乾燥させる。射出成形は、適切には、当業者にはよく知られている従来の射出成形装置(例えば、BOY 50M)を使用して行う。

【0325】

20

本発明のさらなる態様は、上記の成形品形態のポリウレタンキセロゲルを調製することと、水性媒体で前記成形品を水和し、ポリウレタンヒドロゲルを形成させることを含む、成形品形態のポリウレタンヒドロゲルの調製方法に関する。

【0326】

製造品

本発明の別の態様は、上記のポリマーを含む製造品に関する。

【0327】

成形品は、身体内または身体上で使用するための医療器具の形態であつてよい。医療器具の例として挙げられるのは、決して限定するものではないが、尿路器具(尿管ステントおよび尿道カテーテルを含む)、眼部用器具(コンタクトレンズおよび眼内レンズシャーター器具を含む)、眼内レンズ、整形外科用器具、呼吸用器具(気管内挿入管を含む)、心臓血管用器具、歯科用器具、神経科用器具、胃腸用器具、聴覚用器具、外科用器具、例えば、外科用手袋、フットケア用器具、創傷治癒用器具、コンドーム類アフェレーシス装置、血液バック；血液投与チューブ；体外式膜型人工肺装置；透析および腹膜排液バッグ；尿収集バッグ；泌尿器科用カテーテル；創部排液バッグおよびチューブ；経腸栄養装置；経鼻胃管；静脈内カテーテル、点滴チャンバー、チューブおよび溶液バッグ；非経口完全栄養バッグ；血液透析チューブおよびカテーテル；フィルムラップ；グローブ；気管内チューブ；気管切開チューブ；食道用チューブ；加湿器；義眼；または滅菌水バッグおよびチューブである。

30

【0328】

40

一実施形態によれば、医療器具は、コンタクトレンズなどのレンズ、カテーテル、または眼内レンズシャーター器具である。

【0329】

一般に、製造品はコンタクトレンズの形態である。

【0330】

コンタクトレンズは、レンズが通常の角膜の代謝を促進するために酸素透過性でなければならない。一般に、本発明のポリマー組成物を使用して調製されるコンタクトレンズは、少なくとも60バーラー、典型的には少なくとも70バーラー、適切には少なくとも80バーラーのDK値を示し、より適切にはレンズは少なくとも約85バーラー以上のDKを有する。

50

【0331】

これまで、良好な透明性および酸素透過性と、40バーラーよりも高い関連DKを有するPEG系熱可塑性材料を得ることはできなかった。眼に装着した快適性と関連していることが知られているとおり、高い酸素透過性を有するコンタクトレンズの製造で使用する材料が長い間求められていた。しかし、数多く試みられたものの、こうした材料はこれまで得ることができなかつた。

【0332】

上述の成分の特定の組み合わせを使用することによって、透明性を維持しつつ、コンタクトレンズの製造で使用されている公知の熱可塑性PEG系材料よりもはるかに大きな酸素透過性レベルを得ることができる。特に、特許請求の範囲に記載した分類のシリコーン含有化合物を使用することが特に重要であると出願人は考えている。さらに、一般に5000未満の分子量を有するPEG化合物を使用すると、親水性の増強および良好な透明性の利点も得ることができる。10

【0333】

好みの一実施形態において、レンズは約60～約90バーラー、より適切には約70～約90バーラー以上のDKを有する。

【0334】

コンタクトレンズは、視覚上の障害の矯正で有効に機能するように、可視領域の光を透過させることができなければならない。適切には、本発明のポリマー組成物を使用して調製したコンタクトレンズは、光透過率が少なくとも80%、一般には少なくとも90%、典型的には少なくとも95%または97%を示す。適切には、光透過率は、約90～約100%、より適切には約95～約100%であり、よりさらに適切には100%である。20

【0335】

一般に、本発明のポリマー組成物を使用して調製したコンタクトレンズは、弾性率が約0.1～約1.50MPaであり、典型的には約0.25～約0.75MPaである。

【0336】

コンタクトレンズの弾性率は、ソフトコンタクトレンズの機械的特性を調節するのに重要な役割を果たす。さらに、眼での装着性能は弾性率により直接的に影響を受ける。1.25MPaよりも高い値は角膜汚染を引き起こす可能性があり、一方、0.1MPaよりも低い弾性率は取り扱い特性が良好でないレンズになる可能性がある。30

【0337】

驚いたことに、本発明の材料から形成された製造品の弾性率は、比較的高含量のポリジメチルシロキサン(PDMS) /シリコーンの使用にもかかわらず、一般に0.25～0.75MPaである。

【0338】

一般に、本発明のポリマー組成物を使用して調製したコンタクトレンズは、含水率が10～約90重量%、典型的には約20～約80重量%、適切には約25～約75重量%、より適切には約30～約70重量%、よりさらに適切には約30～約50重量%である。

【0339】

レンズの平衡含水率は材料特性の関数であり、レンズのバルク特性、機械的特性および物理的特性を決定する上で重要な役割を果たす。水は酸素を通過させる媒体を提供し、弾性率はレンズの眼への装着特性 / 性能を制御する。さらに、水は、眼に装着した場合、レンズの動きに重要な役割も果たし、有利には、本発明のレンズが必要とする最適なレベル、すなわち、約30wt%以上を提供する。40

【0340】

下記の非限定的な実施例を参照し、添付の図面を参照して、本発明をさらに説明する：図1は、ポリウレタン組成物中で提供される式Iの化合物の濃度とポリウレタン組成物に関連した接触角との間の関係を示すグラフを提供し；

図2は、ポリウレタン組成物中に提供される異なる式Iの化合物の濃度とポリウレタン組成物に関連したMVR [溶解物体積流量率]との間の関係を示すグラフを提供し；50

図3は、ポリウレタン組成物中に提供される式Iの化合物の濃度とポリウレタン組成物に関連したMVRとの間の関係を示すグラフを提供し；

表4は、殺菌後の本発明の組成物から形成されたレンズの安定性および透明性を詳述しており；

表5は、異なる式Iのシリコーン含有化合物を含む本発明の組成物から形成されたレンズの接触角の詳述を提供する。

【実施例】

【0341】

D B E C 2 5 は、エチレンオキシド - ジメチルシロキサン - エチレンオキシドプロックポリマー（上記の式VI）を表わし、
10

S i l m e r O H は、上記の本発明の式Cの化合物（M w t = 1 0 0 0 、 S i l t e c h C o r p o r a t i o n から入手可能）を表わし、

S i l s u r f 1 0 1 0 は、約 8 0 0 の数平均分子量を有する式B_iの化合物を表わし、

S i l s u r f 1 5 0 8 は、約 9 0 0 の数平均分子量を有する式B_iの化合物を表わし、

S i l s u r f 2 5 1 0 は、約 1 0 0 0 の数平均分子量を有する式B_iの化合物を表わし、

H D I は、ヘキサメチレンジイソシアネートを表わし、

D B T D L は、触媒ジブチルスズジラウレートを表わし、B H A は、抗酸化剤ブチル化ヒドロキシルアニソールを表わし、
20

P E G 2 0 0 、 P E G 6 0 0 、 P E G 2 1 0 0 、 P E G 3 3 5 0 および P E G 6 0 0 0 は、約 2 0 0 、 6 0 0 、 2 1 0 0 、 3 3 5 0 および 6 0 0 0 の数平均分子量をそれぞれ有するポリ（エチレングリコール）化合物を表わし、

D B E 7 1 2 は、式Iの（ジメチルシロキサン） - （エチレンオキシド）ブロックコポリマーを示すために使用され、

P E G d m e 1 0 0 0 は、1 0 0 0 の数平均分子量を有するポリ（エチレングリコール）ジメチルエーテル化合物を示すために使用され、

D E S . W および D M D I は、ジイソシアネート D e s m o d u r W を示すために使用され、
30

M D I は、メチレンジイソシアネートを示すために使用され、

T E G は、トリエチレングリコールを示すために使用され、

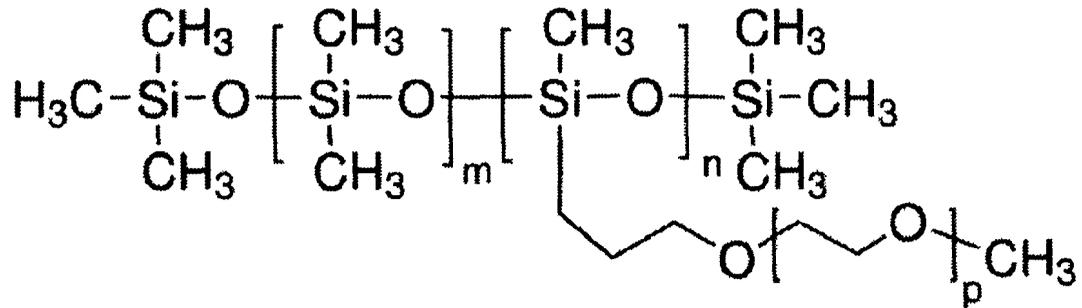
T M P は、トリメチロールプロパンを示すために使用され、

シリコーンマクロマー 1 5 8 0 は、式Vの化合物を示すために使用され、

A 0 0 8 A C - U P は、特に、1個または複数の末端基がキャップされたアセトキシである、構造：

【0342】

【化20】



を有するシリコーン含有化合物を表わす。

【0343】

10

20

30

40

50

比較例1：シリコーンマクロマー-1580の調製

成分および実際の重量を下記に定める。

- 水素化物末端ポリジメチルシロキサン (Aldrich 423785)
- ポリエチレングリコールモノアリル (ポリグリコールA500およびA1100、Clarariant)
- キシレン中の白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体溶液、Pt約2% (Aldrich 479519) (白金触媒)

20.050gの水素化物末端ポリジメチルシロキサンを3つ口フラスコに加え、オイルバスに入れた。次いで、白金触媒を添加した。内容物の温度が50のときに、ポリエチレングリコールモノアリルA500 (34.527g) を50分間にわたりシリンジ針によって滴下添加し、その間、フラスコの内容物をマグネットイックスターラーで攪拌した。反応混合物の温度は65に上昇し、その温度を維持した。モノアリルポリエチレングリコールを添加した後、反応温度を65に維持し、さらに2時間反応を継続した。その後、フラスコをオイルバスから持ち上げて出し、放置し周囲温度まで冷却した。
10

【0344】

比較例2：シリコーンマクロマー-1580をベースとするPEG-Si IMポリマーの製造方法

ポリ(エチレングリコール)のPEG 6000 (Clarariant)を95の真空下で4時間脱水し、その数平均分子量(M_n)を末端基分析により測定した。分析により数平均分子量 $M_n = 6088$ を得た。同様に、使用した他のポリエチレングリコールについても数平均分子量を測定し、下記の表で表示した実施例で言及した。
20

【0345】

ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)、テトラエチレングリコール(TTEG)およびエチレングリコール(Aldrich)は、それらの含水率をカールフィッシャーによりチェックし、含水率が<0.035%であるならば、これらの材料は実質的に無水状態であると考え、それ以上の脱水は行わずに使用し、さもなければ、ロータリーエバボレーターを使用して95で最低2時間、これらを真空下で脱水した。ClariantからのPEG3350 ($M_n = 3350$)は、4時間95の真空下で脱水するか、または、典型的には<0.050%の低レベル含水率が得られるまで脱水を行った。
30

【0346】

Mettler Toledo (AG 285) 天秤を使用して、BHA (0.1836g) を秤量ポート上で秤量し、クイックフィット250mlフラスコに入れ、次いで、シリコーンマクロマー-1580 (14.1421g) を同フラスコに加えた。フラスコに栓をして、加熱器内に95で15分間置き、BHAを溶解させた。脱水したTEG (16.186g) をフラスコに加え、バス温度が95のロータリーエバボレーターに接続し、フラスコの内容物を脱気し、慎重に回転させ、気泡の大部分が消失するまで最初に1または2回転させ、その後、約5分間にわたって回転させて完全に脱気した。脱気を終えた後、シリンドリと微細な針によってDBTDL (0.0576g) を加え、フラスコの内容物を渦旋回させることにより混合した。脱水させた溶融PEG3350 (30.48g) をフラスコに加え、それを約5分間再度脱気した。最後に、Desmodur W (33.316g) を適量含むシリンドリによってフラスコに加えた。フラスコに栓をし、フラスコを穏やかに回転させることにより内容物を混合し、気泡の生成を抑制した。
40

【0347】

次いで、この混合物を通常の方法によりレンズ金型に分配し、閉じた。別に、残りの材料を、予熱したポリプロピレンカップに分配し、それをスクリューキャップ蓋で覆った。レンズ金型およびポリプロピレンカップを95の加熱器に入れ、5時間反応させた。得られた生成物はキャスト成形されたレンズの形態であり、-80のフリーザー中で30分間冷却することによりポリプロピレンカップから離型した。塩類溶液を含むガラスバイアルにレンズを直接入れた。
50

【0348】

これらのレンズは、水和の24時間後、透明に見え、550nmのUV透過率が>95%であった。またこれらのレンズを使用して、弾性率を測定した。ポリプロピレンカップからの生成物は、SG造粒機（例えば、Shinai Plastic Technology Inc. 製）を使用して粒状化した。これらの粒状物を市販の成形機（BOY 50M）に装填し、標準レンズ金型ツールを使用して雌型部品へ成形した。これらの成形品は、水和の際に透明が維持された。

【0349】

また粒状物を使用して、圧縮成形により幾つかのレンズ成形品を製造した。これらのレンズ状成形品を使用して材料のDKを測定した。

10

【0350】

これらの結果は材料の熱可塑性を示す。成形品の含水率も測定した。

【0351】**比較例3**

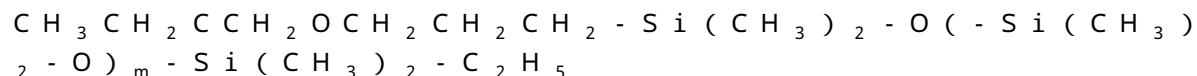
表1、表2および表3に示した値に応じて反応体の量を変えた以外は、上記と同様の方法を使用してこれらの組成物を製造した。

【0352】

DBE821は、ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロック/グラフトコポリマー（上記の式V）を表わす。

DBEC25は、エチレンオキシド-ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックポリマー（上記の式VI）を表わす。

20

MRC61は、構造：

を有するジカルビノール（モノ）末端ポリジメチルシロキサンを表わす。

【0353】

表3に詳述した組成物はすべて、40バーラー未満の関連DKを有していた。材料のシリコーン含量が5~6wt%未満であった場合にのみ透明な系が得られた。表3に詳述したすべての組成物に関し、その系は、シリコーン含量が6wt%よりも高い場合に不透明であった。

30

【0354】**実施例4**

表4に示した値に応じて反応体の量を変えた以外は、上記と同様の方法を使用し、これらの組成物を製造した。

【0355】

驚いたことに、表4で詳述したすべての材料から形成された商品は透明であった。

【0356】**実施例5**

表Jで詳述した反応体混合物を形成させた。Silisurf 1010は、式Jの化合物を示すために使用する。反応体混合物は、1.423:1の関連NCO:OH比を有していた。この組成物から形成されたコンタクトレンズの特性は表Kで詳述している。

40

【0357】**実施例6**

表6で詳述した反応体混合物を形成させた。反応体混合物は、1.423:1の関連NCO:OH比を有していた。この組成物から形成されたコンタクトレンズの特性は表7で詳述している。

【0358】**実施例7**

表8で詳述した反応体混合物を形成させた。反応体混合物は、1.423:1の関連NCO:OH比を有していた。この組成物から形成されたコンタクトレンズの特性は表9で

50

詳述している。

【0359】

実施例8

表10で詳述した反応体混合物を形成させた。反応体混合物は、1.423:1の関連NCO:OH比を有していた。

【0360】

実施例9

表11で詳述した反応体混合物を形成させた。反応体混合物は、1.423:1の関連NCO:OH比を有していた。この組成物から形成されたコンタクトレンズの特性は表12で詳述している。

【0361】

実施例10

表13で詳述した反応体混合物を形成させた。反応体混合物は、1.10~1.40:1の関連NCO:OH比を有していた。この組成物から形成されたコンタクトレンズの特性は表14で詳述している。

【0362】

実施例11

表15で詳述した反応体混合物を形成させた。反応体混合物は、1.10~1.40:1の関連NCO:OH比を有していた。

【0363】

実施例12

表16~25に詳述した組成物を形成させた。上記の表で詳述した反応体混合物を形成させ、次いで、下記の表で詳述した成分と混合した後、反応キャスト成形技術を使用して成型した。異なる組成物から形成させたコンタクトレンズの特性を試験し、結果を表26にまとめた。

【0364】

実施例13

表Xで詳述した反応体混合物を形成させた。異なる量の式Iに記載のシリコーン含有化合物を添加し、6種の異なる組成物を形成させた。6種の異なる組成物から形成させたコンタクトレンズの特性は、表Yで詳述している。

【0365】

得られた組成物の接触角を評価し、結果を図1および図5に示している。接触角は、式Iのシリコーン含有化合物の量が増加するにつれて減少することに注意されたい。得られた組成物のMVRを試験し、結果を図3に示している。組成物から形成させたレンズの安定性および透明性を試験し、結果を図4に示している。

【0366】

表Xの組成物は、異なる式Iのシリコーン含有化合物を使用して形成させた。得られた組成物のMVRを試験し、結果を図2に示す。組成物から形成させたレンズの安定性および透明性を試験し、結果を図4に示す。得られた組成物の接触角を評価し、結果を図5に示す。

【0367】

含水率

含水率は、次式：

$$\text{含水率} (\%) = (W_{\text{水和レンズ}} - W_{\text{乾燥レンズ}}) / W_{\text{水和レンズ}} \times 100$$

を使用し、レンズの乾燥重量および水和重量の測定後に計算する。

【0368】

過剰な表面水分を除去した5つの水和レンズを分析用天秤で個別に秤量し、平均値をW_{水和レンズ}とした。次いで、レンズを75の乾燥器で2時間乾燥させ、再度個別に秤量した。平均値をW_{乾燥レンズ}とした。

【0369】

10

20

30

40

50

透過率%

透過率%は、ダブルビームUV分光光度計（Jasco V530）を使用し、ISO 8599の指示の下で測定した。標準塩類溶液を入れたキュベット内にレンズを入れる。キュベットをサンプル区画に配置する。塩類溶液を入れた対照用キュベットをUV分光光度計の参照区画に配置し、スペクトルを透過率%として200~780nmで記録した。試験をさらに4回繰り返し、550nmでの平均値（透過率%）を記録した。

【0370】

DK測定

DK測定（すなわち、酸素透過係数）は、以下に簡単に記載したポーラログラフ技術により実施した。10個のレンズを 35 ± 0.5 に設定したガレンカンプインキュベーターに24時間入れた。10個の各レンズのそれぞれの中心厚（CT）をRehder ET-3電子厚みゲージにより測定し、これらのレンズを以下のとおりに積層した：単一レンズスタック、2層レンズスタック、3層レンズスタック、4層レンズスタック。各スタックのCTを3回測定し、それぞれの平均値を計算し、その方法に対して特に開発されたスプレッドシートに入れた。また、周囲圧力もスプレッドシートに記録した。レンズのスタックを、 35 ± 0.5 および湿度>98%に設定したインキュベーターに再度入れた。

10

【0371】

各スタックをそれぞれ電極上に置き（8.7mmの電極を有するRehder Permeometer）、レンズと電極との間に閉じ込められた気泡が存在しないことを確認した。電流がその最低点に達した場合、読み取り値をスプレッドシートの該当するセクションに記録した。この試験をすべてのスタックに対して繰り返した。

20

【0372】

酸素が電極を通過できない場合の測定装置の暗電流読み取り値（バックグラウンド）を記録し、すべての試験材料の電流値から差し引いた。酸素分圧および使用したポーラログラフセンサーの表面積を配慮してデータを分析し、最終的に縁効果を補正した。次いで、 DK/t 補正值対厚さ（cm）のグラフをプロットし、最良適合の傾きの逆数を取り、レンズ材料の透過係数（DK）を示した。これらの値は、DK（Ocutech）として本明細書に記載している。

30

【0373】

同時に、異なる研究所で、また異なる操作者により試験することから生じ得るあらゆる不一致を回避する。Ocutechは、上記の方法によって、標準の既知のDK製品についてDK値を測定し、検量線図（既知のDK値対Ocutech測定DK値）を作成し、このグラフを使用して、所定の組成物の対応するDK修正値を決定した。

【0374】

したがって、組成物に関する2つのDK値をいくつかの表（例えば、表5、表7、表9）で示すことができる。

【0375】

弾性率データ

Merlinソフトウェアを含むInstron 5842引張試験システムを使用し、引張試験により本発明に従って調製されたコンタクトレンズの弾性率データを測定した。

40

【0376】

基準／規制の相関：ISO 9001:2008（品質基準：Part 7.6；ISO 13485:2003 Medical Device Directive：Part 7.6；FDA Part 820 QS 規制サブパートG：検査、モニタリングおよび試験装置の制御 820.72）。

【0377】

サンプル調製

各レンズに対する厚さ読み取り値はET-3厚さゲージを使用して取得した。レンズを

50

切断マット上に平らにして置き、2つの長い試料片を、カミソリ刃を使用して平面レンズの中央付近から切断した。これらの切断片をサンプル皿に入れた塩水溶液中に入れた。慎重にピンセットを使用し、最初に頂部クランプに、次いで底部クランプに向くようにしサンプルをクランプに装着した。クランプ間のギャップは、目盛り付きノギスを使用して10 mmに設定した。設定したら、「リセットG L」ボタンを押し「ゲージの長さ」を設定した。サンプルを装着したら、バランス荷重を0.000 Nに設定し、コンソールコントロールを使用して試験を開始した。

【0378】

本発明の記載した態様の様々な変更および変形は、本発明の範囲および趣旨から逸脱することなく、当業者には明白であろう。本発明は、特定の好ましい実施形態に関して記載したが、特許請求されている本発明はこうした特定の実施形態に必要以上に限定されるべきではないことは理解されよう。実際、関連分野の当業者に明白である、本発明を実施するのに記載した実施形態の様々な変更は、以下の特許請求の範囲内に含まれるものとする。

10

【0379】

【表1】

表1.シリコーンマクロマー-1580をベースとしたPEG-SiIM組成物に関する比較例

組成物	PEG6088 Ø Wt(g)	PEG3 350 の Wt(g)	PEG1000 の Wt(g)	TEG Wt(g)	シリコーン マクロマー 1580 の Wt(g)	Desmodur W の重量 (g)	DBTDL の重量 (g)	BHA の Wt(g)	弾性率 (MPa)	DK (△-△-)	EWC (%)	水和サン プルの視 覚的外観
1	20.000			7.9060	10.0074	15.778	0.0416	0.0576				不透明
Wt% =	37.18			14.69	18.60	29.33	0.0773	0.10				
モル=	3.2851 $\times 10^{-3}$			0.0526	6.3337 $\times 10^{-3}$	0.0601						
3		30.33	13.56	14.1638	29.946	0.1000	0.1000					不透明
Wt% =		34.39	15.37	16.05	33.95	0.11	0.11	0.11				
モル=		0.0303	0.0903	8.9644 $\times 10^{-3}$	0.1141							

【表2】

表2.シリコーンマクロマー-DBE C25をベースとするPEG-SiIM組成物に関する比較例(Mwt=3500~4500=約4000平均)

組成物	PEG33 50の Wt(g)	PEG1000 00の Wt(g)	PEG15 00の Wt(g)	PEG60 0の Wt(g)	TEGの Wt(g)	シリコーンマ クロマー (DBEC25)の Wt(g)	Desmodur Wの重量 (g)	DBTDL の重量 (g)	BHAの Wt(g)	RB4の Wt(g)	PEG Dme1 000(g)	EWC (%)	水和サンプ ルの視覚的 外観
1 Wt% = モル=			10.073	12.751	6.672	26.279	0.1671	0.5546				31.2	不透明
5 Wt% = モル=			17.83	22.57	11.80	46.51	0.29	0.98					
9 Wt% = モル=			0.0167	0.0849	1.668x10 ⁻³	0.1001							
10 Wt% = モル=	10.0162			15.0408	8.1160	28.954	0.1976	0.6192				44.6	不透明
15.91 0.0100 5.02 10.52 1.5x10 ⁻³	15.91 0.0100 5.1 10.69 5.1x10 ⁻³		23.89 0.1001 10.3678 21.73 0.0690	12.89 2.3x10 ⁻³ 7.3770 15.46 1.84x10 ⁻³	46.00 0.1103 19.313 40.48 0.0735	0.31 0.98 0.1252 0.26 0.84							

【0 3 8 1】

10

20

30

40

50

【表3】

表3.PEG-SiIM 組成物に関する比較例

【0 3 8 2】

組成物	PEG 600 (g)	PEG 1000 (g)	PEG 1500 (g)	PEG 2000 (g)	PEG 3350 (g)	PEG 5761 (g)	TEG (g)	PTM 0 250 (g)	PTM 0 650 (g)	DBE C25 (g)	Desmodur W (g)	MC R- C61 (g)	DBE 821 (g)	シリコ ーン (%)	水和時の 透明性 (%)	EWC (%)	Ocutech 参照番 号		
1	10.073						12.575			6.672	26.279			4.75	不透明	31	1		
2	10.020						25.041			6.673	48.276			2.93	透明	22	2		
3	5.118						18.784			3.363	35.074			2.12	透明	4	3		
4	10.016						15.040			8.116	28.934			5.17	不透明	44	5		
5		10.017						30.074			8.069	55.307			3.34	透明	33	7	
6			10.26					20.230			5.338	36.807			2.9	透明	39	8	
*7				4															
*8					25.43		25.04		69.06		36.90	129.38			5.0	透明	47	10	
*9						10.22			20.46		27.195	39.18			10.6	不透明	47	SiHy3	
10							15.19		22.55		12.45	41.70			6.05	不透明		SiHy19	
*11							10.38			20.03		8.00	10.69	41.32		5.32	透明		SiHy22
*12								20.03		17.51		7.61	24.34	36.80		11.0	不透明		SiHy26
*13									19.99	10.42				3.47		不透明	53	SiHy34P	
									20.01	10.42				24.98	4.8	不透明	72	SiHy22B	

*PEG dmde1000は、この組成物において2wt%で使用した。

DBTDLは、すべての組成物において0.1wt%で触媒として使用した。

DBE821 ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロック/グラフトコポリマー

DBE C25 エチレンオキシド-ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックポリマー

MCR C61 ジカルビノール(モノ)末端ポリジメチルシロキサン

【表4-1】

原材料												分析						
組成物	PEG 200 (g)	PEG 2100 (g)	PEG 3350 (g)	TMP (g)	DBE C25 (g)	DBE 712 (g)	Silmer OH Di 10 (g)	Silsurf 1010 (g)	Silsurf 1508 (g)	Desmodur W 2510 (g)	HDI (g)	BHA (g)	DBTDL (g)	PEG dme 1000	弾性率 (MPa)	EWC (%)	DK ($\text{N}^- \text{--}\text{J}^-$)	Ocutec 参照番号
1	8.556														0.079		SHy313	
Wt % =	12.30						30.75	28.75			28.20			1.00	0.10			
モル×10 ⁻³	42.78						21.39	10.70			74.87						SHy314	
2	8.556	2.099						21.390	20.000			20.870		0.696	0.069	10.6		
Wt % =	11.73	2.88					29.34	27.43			28.62			1.00	0.10			
モル×10 ⁻³	42.78	1.00					21.39	10.70			75.86						SHy315	
3	8.556	2.246			0.287			21.390	20.000			21.478		0.696	0.069	9.5		
Wt % =	11.57	3.04			0.39			28.92	27.04			29.04		1.00	0.10			
モル×10 ⁻³	42.78	1.07			2.14		21.39	10.70			78.07						SHy316	
4	3.209	5.615		0.144	10.695		10.695	10.000	10.695		11.489			0.696	0.069			
Wt % =	5.13	8.98		0.23	10.10		17.10	15.99	17.10		18.37			1.00	0.10			
モル×10 ⁻³	16.04	2.67		1.07	2.67		10.70	5.35	5.35		43.85							
5	10.695	22.460		0.144				20.000	21.390		37.433			15.771	0.491	0.049		
Wt % =	9.07	19.05		0.12				8.48	18.14		31.75			13.38	1.00	0.10		
モル×10 ⁻³	53.48	10.70		1.07			5.35	10.70	12.48		93.76						SHy318	
6	10.695	22.460		0.144				20.000	21.390		37.433			16.670	0.491	0.049		
Wt % =	8.30	17.44		0.11			15.53	16.61	29.06		12.94			1.00	0.10			
モル×10 ⁻³	53.48	10.70		1.07			10.70	10.70	12.48		99.11						SHy319	
7	5.000	26.250		0.671				20.000	45.000		50.435			0.928	0.093			
Wt % =	2.70	14.20		0.36			10.32	24.24	20.29		27.28			1.00	0.10			
モル×10 ⁻³	25.00	12.50		5.00			25.00	50.00	75.00		192.50						SHy320	
8	2.500	13.125		0.335				10.000	22.500		18.750			16.399	0.232	0.023		
Wt % =	2.99	15.70		0.40				11.96	26.91	22.43				19.61	1.00	0.10		
モル×10 ⁻³	12.50	6.25		2.50				12.50	25.00	37.50				97.50			SHy321	
9	2.500	13.125		0.335				10.000	22.500		18.750			25.545		0.232	0.023	
Wt % =	2.70	14.15		0.36				10.78	24.26	20.21				72.46		0.10		
モル×10 ⁻³	12.50	6.25		2.50				12.50	25.00	37.50				97.50			SHy322	
10	2.500	13.125		0.335					10.000	22.500		18.750			16.399	0.232	0.023	
Wt % =	2.99	15.70		0.40					11.96	26.91	22.43				19.61	1.00	0.10	
モル×10 ⁻³	12.50	6.25		2.50					12.50	25.00	37.50				97.50			SHy323
11	2.000		2.000							10.000	14.000				7.222	0.420	0.042	
Wt % =	4.14		4.14							20.69	28.96				17.26	1.00	0.10	
モル×10 ⁻³	10.00	0.95	0.60							12.50	15.56				49.61			SHy324
12	2.000		2.000							10.000	14.000				8.866	0.349	0.035	
Wt % =	3.93		7.86							19.66	27.52				17.43	1.00	0.10	
モル×10 ⁻³	10.00	0.95	1.19							12.50	15.56				52.71			SHy325
13	2.000		2.000							10.000	14.000				10.000	8.972	0.349	0.035
Wt % =	3.78		11.33							18.88	26.43				16.94	1.00	0.10	
モル×10 ⁻³	10.00	0.95	1.79							12.50	15.56				53.34			

【0 3 8 3 3】

10
20
30

40

【表 4 - 2】

【 0 3 8 4 】

10

20

30

40

【表 4 - 3】

表 4

それぞれ 1870、2000 および 3000 の SiHy 313～SiHy 318 の Mwt 値を使用した。SiHy 319 以降、800、900 および 1000 の Mn 値にえた。

【表5】

表5

蒸気殺菌

ポリマー	オートクレーブ前			オートクレーブ後		
	直径	BC	CT	直径	BC	CT
SiHy 337E	14.45	9.1	0.115	14.55	9.05	0.101
SiHy 337F	14.7	9.15	0.120	14.7	9.45	0.105
SiHy 359	14.9	9.5	0.117	14.9	9.5	0.127

10

【0386】

【表6】

UV殺菌

ポリマー	PUV 前			PUV 後		
	直径	BC	CT	直径	BC	CT
SiHy 337E	14.5	9.05	0.113	14.6	9.05	0.115
SiHy 337F	14.6	9.25	0.111	14.6	9.45	0.122
SiHy 359	14.7	9.5	0.102	14.7	9.5	0.117

20

焦点は、殺菌前および殺菌後のいずれにおいても良好なままであった。

【0387】

【表7】

材料	*Mn	% Si	質量	モル数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1692.56	47	15	0.0089	24.3042	
Silsurf 1508	1761.66	54	20	0.0114	32.4055	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.2028	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2406	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2406	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4811	
HDI	168.2		8.718	0.0518	14.1253	
DBTDL	0.100%		0.0617			
BHA	1.000%		0.6172			
合計			61.718			38.64

表J

【0388】

10

20

30

40

【表8】

表K 表Jで詳述した組成物の特性の詳述

測定	結果
Dk (Ocutech) バーラー)	64.5
Dk (調節されたもの) (バーラー)	92.1
Dk R ²	0.99
弾性率(MPa)	1.12 +/- 0.3
引裂強度(g/mm)	8.89
550nm での UV 透過率(%)	97.3 +/- 0.6
接触角(°)	90.6 +/- 4.7
含水率(%)	40.09 +/- 1.8

各表中で示される Mn 値は、表中で詳述されている組成物の成分の計算に使用された。

【0389】

【表9】

材料	Mn	% Si	質量	モル数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
DBTDL	0.100%			0.0618		
DBE 712	15.000%			9.2688		
合計			61.792			38.60

表6

【0390】

10

20

30

40

【表10】

表7 表6の組成物の特性の詳述

測定	結果
Dk (Ocutech) バーラー)	75.72
Dk (調節されたもの) (バーラー)	111.84
Dk R ²	0.99
弾性率(MPa)	0.64 +/- 0.07
引裂強度(g/mm)	8.89
550nm での UV 透過率(%)	96.91 +/- 0.55
接触角(°)	55.55 +/- 4.36
含水率(%)	41.10 +/- 0.64

【0391】

【表 1 1】

材料	Mn	% Si	質量	モル数	Wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
DBTDL	0.100%		0.0618			
DBE 712	20.000%		12.3585			
合計			61.792			38.60

表 8

【0 3 9 2】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

表 9 表 8 の組成物の特性の詳述

測定	結果
Dk (Ocutech) バーラー)	78.10
Dk (調節されたもの)(バーラー)	116.09
Dk R ²	0.98
弾性率(MPa)	0.78 +/- 0.13
引裂強度(g/mm)	6.59
550nm での UV 透過率(%)	97.65 +/- 0.16
接触角(°)	52.97 +/- 2.41
含水率(%)	41.64 +/- 0.65

10

【 0 3 9 3 】

【表 1 3】

材料	Mn	% Si	質量	モル数	Wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
DBTDL	0.100%		0.0618			
PEGdme 1000	5-20%					
合計			61.792			38.60

表 10

【0 3 9 4】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

材料	Mn	% Si	質量	モル数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	15	0.0091	24.2749	
Silsurf 1508	1756.14	54	20	0.0114	32.3665	
Silsurf 2510	2462.15	60	10	0.0041	16.1833	
PEG 200	200		2	0.0100	3.2367	
PEG 2100	2100		2	0.0010	3.2367	
PEG 3350	3350		4	0.0012	6.4733	
HDI	168.2		8.792	0.0523	14.2288	
DBTDL	0.100%		0.0618			
A008AC-UP	5-20%					
合計			61.792			38.60

表 11

【0 3 9 5】

10

20

30

40

50

【表 15】

表 12 表 11 の組成物の特性の詳述

測定	結果
Dk (Ocutech) バーラー)	56.36
Dk (調節されたもの) (バーラー)	78.32
Dk R ²	0.99
弾性率(MPa)	0.57 +/- 0.15
引裂強度(g/mm)	
550nm での UV 透過率(%)	97.54
接触角(°)	47.43 +/- 1.52
含水率(%)	39.61 +/- 1.07

【0396】

【表 1 6】

材料	Mn	% Si	質量	モル数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	22.5	0.0137	54.8453	
PEG 200	200		3	0.0150	7.3127	
PEG 2100	2100		3	0.0014	7.3127	
PEG 3350	3350		6	0.0018	14.6254	
HDI	168.2		6.525	0.0388	15.9039	
DBTDL	0.100%	0.0410				
A008AC-UP	5-20%					
合計			41.025			25.78

表 13

【0 3 9 7】

10

20

30

40

50

【表17】

表14 表13の組成物の特性の詳述

測定	結果
Dk (Ocutech) バーラー)	51.45
Dk (調節されたもの)(バーラー)	70.18
Dk R ²	0.99
弾性率(MPa)	0.59 +/- 0.11
引裂強度(g/mm)	
550nm での UV 透過率(%)	
接触角(°)	54.06 +/- 7.14
含水率(%)	61.05 +/- 1.14

【0398】

【表 1 8】

材料	Mn	% Si	質量	モル数	wt %	% Si
Silsurf 1010	1641.56	47	22.5	0.0137	42.1673	
Silsurf 1508	1756.14	54	10	0.0057	18.7410	
PEG 200	200		3	0.0150	5.6223	
PEG 2100	2100		3	0.0014	5.6223	
PEG 3350	3350		6	0.0018	11.2446	
HDI	168.2		8.859	0.0527	16.6024	
DBTDL	0.100%	0.0534				
A008AC-UP	0-20%					
合計			53.359		29.94	

表 15

【0 3 9 9】

10

20

30

40

50

【表 19】

材料	Mn	% Si	質量	質量(*6.3)	実際(g)	モル数	モル数($\times 10^{-3}$)	wt %	% Si
Silsurf 2510	2259.364	60	22	138.6	138.6	0.0097	9.7373	52.2622	
PEG 200	200	6	37.8	37.82	0.0300	30.0000	14.2533		
PEG 6000	5767	1.5	9.45	9.46	0.0003	0.2601	3.5633		
PEG 3350	3350	0.5	3.15	3.16	0.0001	0.1493	1.1878		
DPG	134.17	0.7	4.41	4.41	0.0052	5.2173	1.6629		
TMP	134.17	0.6	3.78	3.7900	0.0045	4.4719	1.4253		
DMDI	262.5	13.3955		13.4001	0.0521	52.0718	31.8216		
DBTDL	0.05%	0.0210	0.132600714	0.1278					
DBE-712	0.00%	35	0.0000						
合計				42.0955				31.36	

表 X

【0400】

10

20

30

40

【表 20】

表 Y

組成物	SBSiHy 89 + DBE-712 wt %	接觸角 (°)
SBSiHy 89	0	86.44+/-1.95
SBSiHy 90	2	74.20+/-1.77
SBSiHy 91	5	66.30+/-6.06
SBSiHy 92	10	52.42+/-3.00
SBSiHy 93	15	43.78+/-5.86
SBSiHy 94	20	38.56+/-3.15

【0401】

10

20

30

【表 2 1】

低 Si	材料	Mn	% Si	質量	質量	質量(*4.5)	実際	モル数	モル%	wt %	% Si
Silsurf 1010		1887.6	47	0.18	1.8000	8.10		0.0001		1.0417	
PEG 6000		6000	0	2	20.0000	90.00		0.0003	0.9%	11.5743	
PEG 600		600		10.1163	101.1630	455.23		0.0169	46.0%	58.5443	
TEG		150.17		0.00	0.0000	0.00		0.0000	0.0%	0.0000	
TMP		134.17		0.1131	1.1310	5.09		0.0008	2.3%	0.6545	
DES W		262.5		4.870	48.7033			0.0186	50.6%	28.1852	
DBTDL		0.05%		0.0086	0.0864	0.39		0.0367			
	合計			17.280	172.8837					0.49	
100% NCO											
コード	マスター/バッチ 重量	実際	PEG DME 1000	実際	Des W	実際					
B601 (1% PEG DME 1000)	37.23		0.408		14.61		0.48				
B602 (2% PEG DME 1000)	37.23		0.816		14.61		0.48				
B603 (3% PEG DME 1000)	37.23		1.224		14.61		0.48				

【 0 4 0 2 】

16

【表 2 2】

低 Si 材料	Mn	% Si	質量	質量(*4.5)	実際	モル数	モル%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.4308	1.94	0.0074		0.8101	
PEG 6000	6000	0	600	18.4615	83.08	0.1000	3.1%	34.7179	
PEG 3350	3350		640	19.6923	88.62	0.1910	5.9%	37.0325	
TEG	150.17		200.00	6.1538	27.69	1.3318	40.8%	11.5726	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00	0.0000	0.0%	0.0000	
MDI	168.2		274.214	8.4374		1.6303	50.0%	15.8669	
DBTDL	0.05%		0.8641	0.0266	0.12	3.2606			
合計			1728.214	53.2024				0.38	

125~140%メチレンジイソシアネートは、MDI が 1:1 の NCO:OH 化学量論比の 25~40%過剰であることを示す。

コード	マスター・バッチ 重量	実際	HDI	実際	シリジンジ オーリー	%Si
B598 (125% MDI)	44.76		10.55		2	0.38
B599 (130% MDI)	44.76		10.97		2	0.38
B600 (140% MDI)	44.76		11.81		2	0.38

MDI=メチレンジイソシアネート
Diisocyanate
Si=シリカサン

【0 4 0 3】

表 17

【表 2 3】

【 0 4 0 4 】

表 18

【表24】

低 Si 材料	Mn	% Si	質量	質量	質量(*9)	実際	モル数	モル%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.51	1.527	0.0074		0.9309	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	64.62	64.6242	0.1000	2.5%	39.8936	
PEG 3350	3350		640	9.8462	68.92	68.9223	0.1910	4.9%	42.5532	
TEG	150.17		250.00	3.8462	26.92	26.942	1.6648	42.4%	16.6223	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00		0.0000	0.0%	0.0000	
HD	168.2		0.000	0.0000			1.9632	50.0%	0.0000	
DBTDL	0.05%		0.7520	0.0116	0.08	0.0120	3.9265			
合計			1504.000	23.1500						0.44
110~130%メチレンジイソイアナート										
コード	マスターbatch 重量	実際	MDI	実際	%Si					
B592 (110% MDI)	46.306	46.294	11.177	11.265	0.35					
B593 (120% MDI)	46.306	46.324	12.193	12.226	0.35					
B594 (130% MDI)	46.306	46.307	13.209	13.241	0.35					

110%は、MDIが1:1のNCO:OH化学量論比の10%過剰であることを示す。

表19

【表 25】

低 Si 材料	Mn	% Si	質量	質量(*4.3)	実際	モル数	モル/%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.98	0.0074		0.6933	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	83.08	0.1000	2.5%	29.7125	
PEG 3350	3350		640	9.8462	88.62	0.1910	4.9%	31.6934	
TEG	150.17		250.00	3.8462	34.62	34.622	42.4%	12.3802	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00	0.0000	0.0%	0.0000	
DMDI	262.5		515.351	7.9285		1.9632	50.0%	25.5206	
DBTDL	0.05%		1.0097	0.0155	0.14	0.1420	3.9265		
合計			2019.351	31.0825				0.33	
100%NCOは、1:1のNCO:OH化学量論比を示す									
コード	マスター/バッチ 重量	実際	TMP	実際	DES W	実際	RCM 成形	%Si	%TMP
B589	46.3	46.321	0.55	0.5519	19.1	19.17	36	0.31	1.66
B590	46.3	45.297	0.65	0.6505	19.68	19.71	36	0.3	1.95
B591	46.3	45.298	0.75	0.7491	20.28	20.643	36	0.3	2.2

【0 4 0 6】

表 20

【表26】

低 Si 材料	Mn	% Si	質量	質量	質量(*9)	実際	モル数	モル%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.51	1.52	0.0074		0.8922	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	64.62	64.62	0.1000	4.4%	38.2358	
PEG 3350	3350		640	9.8462	68.92	68.92	0.1910	8.4%	40.7849	
TEG	150.17		125.00	1.9231	13.46	13.46	0.8324	36.8%	7.9658	
TMP	134.17		0	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.0%	0.0000	
HDI	168.2		190.209	2.9263			1.1309	50.0%	12.1213	
DBTDL	0.05%		0.7846	0.0121	0.08	0.0880	2.2617			
合計			1569.209	24.1538					0.42	

110~150%メチレンジイソシアネートは、MDI が 1:1 の NCO:OH 化学量論比の 10~50%過剰であることを示す。

コード	マスター バッチ 重量	実際	HDI	実際	シリジンジ %Si	オトトリーブ*
B586 (110%)	42.455	42.446	6.44	6.48	2	0.42
B587 (130%)	42.455	42.461	7.61	7.618	2	0.42 あり
B588 (150%)	42.455	42.452	8.78	8.748	2	0.42 あり

【0407】

表21

【表 27】

低 Si 材料	Mn	% Si	質量	質量	質量(*9)	実際	モル数	モル%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.94	0.0074			0.8354	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	83.08	0.1000	4.4%	35.8028		
PEG 3350	3350		640	9.8462	88.62	0.1910	8.4%	38.1896		
TEG	150.17		125.00	1.9231	17.31	0.8324	36.8%	7.4589		
TMP	134.17		0	0.0000	0.00	0.0000	0.0%	0.0000		
DMDI	262.5		296.849	4.5669		1.1309	50.0%	17.7133		
DBTDL	0.05%		0.8379	0.0129	0.12	0.1290	2.2617			
合計			1675.849	25.7952				0.39		
100% NCO は、1:1 の NCO:OH 比を示す										
コード	マスター バッチ 重量	実際	TMP	実際	DES W	実際	RCM 成形	%Si	%TMP	
B582	42.455	42.45	0.86	0.8651	11.66	11.72	36	0.38	1.5	
B583 (MDI)	42.455	42.455	0.86	0.8609	9.11	9.121	36	0.38	1.5	迅速ゲル 形成
B584	42.455	42.447	1.3	1.3016	12.97	13.063	36	0.36	2.1	
B585	42.455	42.457	1.72	1.7242	14.19	14.337	36	0.35	3	

【0 4 0 8】

表 22

【表 28】

低 Si 材料	Mn	% Si	質量	質量(*4.3)	実際	モル数	モル%	wt%	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	1.94	1.949	0.0074	0.7630	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	83.08	83.088	0.1000	2.5%	32.7010
PEG 3350	3350		640	9.8462	88.62	88.624	0.1910	4.9%	34.8811
TEG	150.17		250.00	3.8462	34.62	34.618	1.6648	42.4%	13.6254
TMP	134.17		0	0.0000	0.00		0.0000	0.0%	0.0000
DMDI	168.5		330.806	5.0893			1.9632	50.0%	18.0295
DBTDL	0.05%		0.9174	0.0141	0.13	0.1310	3.9265		
合計			1834.806	28.2419				0.36	
100%NCO (は、1:1 の NCO:OH 比を示す)									
コード	マスター/バッチ 重量	実際	TMP	実際	DES W	実際	RCM 成形	%Si	%TMP
B578	46.3	46.312	0.86	0.8656	18.38	18.447	36	0.31	1.5
B579 (MDI)	46.3	46.298	0.86	0.8611	11.8	11.85	36	0.23	1.5
B580	46.3	46.306	1.3	1.3	19.66	19.712	36	0.3	2.1
B581	46.3	46.299	1.72	1.7218	20.92	20.978	36	0.29	3

【0 4 0 9】

表23

【表29】

低 Si	材料	Mn	% Si	質量	質量	質量(*4.3)	実際	モル数	モル%	wt %	% Si
Silsurf 1010		1887.6	47	14	0.2154	0.9262	0.9544	0.0074		0.4986	
PEG 6000		6000	0	600	9.2308	39.6923	39.6918	0.1000	1.3%	21.3700	
PEG 3350		3350		640	9.8462	42.3385	42.3369	0.1910	2.5%	22.7947	
TEG		150.17		536.8682	8.2595	35.5159	35.8235	3.5751	46.1%	19.1215	
TMP		134.17		0	0.0000	0.0000		0.0000	0.0%	0.0000	
DMDI		262.5		1016.802	15.6431			3.8735	50.0%	36.2151	
DBTDL		0.05%		1.4038	0.0216	0.0929	0.0950	7.7471			
合計				2807.670	43.2165					0.23	
100%NCO は、1:1 の NCO:OH 比を示す											
コード	マスター・バッチ	重量	実際	TMP	実際	DES W	実際	RCM 成形	%Si	%TMP	
B574	27.574	27.574	0	0	15.64	15.718	36	0.23	0	0.25	
B575	27.574	27.577	0.108	0.113	15.96	15.995	36	0.23	0.25	0.5	
B576	27.574	27.569	0.2154	0.218	16.28	16.36	36	0.23	0.23	0.5	
B577	27.574	27.526	0.43	0.431	16.91	16.95	36	0.23	0.23	1	

表 24

【表 3 0】

低 Si 材料	Mn	% Si	質量	質量(*4.3)	実際	モル数	モル%	wt %	% Si
Silsurf 1010	1887.6	47	14	0.2154	0.9262	0.0074		0.4938	
PEG 6000	6000	0	600	9.2308	39.6923	0.1000	1.3%	21.1624	
PEG 3350	3350		640	9.8462	42.3385	0.1910	2.4%	22.5733	
TEG	150.17		536.8682	8.2595	35.5159	3.5751	45.4%	18.9357	
TMP	134.17		7	0.1077	0.4631	0.0522	0.7%	0.2469	
DMDI	262.5		1037.345	15.9592		3.9518	50.2%	36.5879	
DBTDL	0.05%		1.4176	0.0218	0.0938	7.8775			
合計			2835.213	43.6405			0.23		
100%NCO は、1:1 の NCO:OH 比を示す									
コード	マスター バッチ 重量	実際	TMP	実際	DES W	実際	RCM 成形	%Si	%TMP
B570	45.56		0		15.64		36	0.23	0
B571	45.56		0.108		15.96		36	0.23	0.25
B572	45.56		0.2154		16.28		36	0.23	0.75
B573	45.56		0.43		16.91		36	0.23	1.5

【0 4 1 1】

表 25

【表 3 1】

バッチ	EWC		弾性率		引裂強度 g/mm	コメント
	%	SD	Mpa	SD		
B580 (表 23)	59.90	0.56	2.31	0.42	19.86	
B581 (表 23)	57.79	0.24	2.84	0.12	21.236	
B582 (表 22)	74.68	0.65	0.87	0.12		
B584 (表 22)	65.80	0.33	1.52	0.10		
B585 (表 22)	61.80	2.37	2.42	0.12		
B587 (表 21)	75.28	0.74				
B589 (表 20)	75.28/68.68	0.74/0.24				EWC について(は二重試験
B590 (表 20)	67.15	0.33				
B591 (表 20)	67.63	0.27				
B593 (表 19)	74.50	0.91				
B594 (表 19)	64.38	1.50				
B598 (表 17)	69.45	0.69				

10

20

30

40

表 26

フロントページの続き

(72)発明者 フレーザー , ジョン
イギリス国 , ベルズビル エムエル4 3エヌエックス , ベルズビル インダストリアル エステート , クラーク ウェイ 3 , オキュテック リミティド

(72)発明者 ハニーマン , ゴードン
イギリス国 , ベルズビル エムエル4 3エヌエックス , ベルズビル インダストリアル エステート , クラーク ウェイ 3 , オキュテック リミティド

(72)発明者 ムハマド , ムサラット
イギリス国 , ベルズビル エムエル4 3エヌエックス , ベルズビル インダストリアル エステート , クラーク ウェイ 3 , オキュテック リミティド

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平10-101766 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 08 G 18 / 65
C 08 G 18 / 48
C 08 G 18 / 61
C 08 J 3 / 075
G 02 C 7 / 04