

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5301756号
(P5301756)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013. 9. 25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013. 6. 28)

(51) Int. Cl. F 1
G 0 2 C 7/04 (2006. 01) G 0 2 C 7/04
C 0 8 G 18/10 (2006. 01) C 0 8 G 18/10

請求項の数 23 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-505871 (P2002-505871)	(73) 特許権者	504389991
(86) (22) 出願日	平成13年6月25日 (2001. 6. 25)		ノバルティス アーゲー
(65) 公表番号	特表2004-501997 (P2004-501997A)		スイス国 バーゼル リヒトシュトラッセ
(43) 公表日	平成16年1月22日 (2004. 1. 22)		35
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/007160	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開番号	W02002/000749		弁理士 津国 肇
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002. 1. 3)	(74) 代理人	100075225
審査請求日	平成20年4月3日 (2008. 4. 3)		弁理士 篠田 文雄
(31) 優先権主張番号	60/214, 649	(72) 発明者	カールソン, グレゴリー
(32) 優先日	平成12年6月26日 (2000. 6. 26)		アメリカ合衆国 イリノイ 60068
(33) 優先権主張国	米国 (US)		パーク リッジ ノース ハムリン 1
			アパートメント 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンヒドロゲルコンタクトレンズ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) プレポリマーであって、
 (a) 少なくとも 3 個のアミノ基、アルコール基またはイソシアネート基を含む少なくとも 1 種の多官能化合物と、
 (b) 少なくとも 1 種のジイソシアネートと、
 (c) 少なくとも 1 種のジオールと
 を含む混合物を反応させることによって製造され、
 前記ジオールが多くとも 7, 000 の重量平均分子量を有し、
 前記プレポリマーが、70℃で多くとも 100, 000 cps の粘度を有し、
 前記プレポリマーが、イソシアネート基を有し、過剰の水と反応させるとヒドロゲルポリマーを形成する、プレポリマーと、
 (ii) 水 (ここで、水：プレポリマーの重量比が、0.1 : 1 ~ 10 : 1)
 を反応させて得ることができるポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項 2】

多官能化合物 (a) がトリイソシアネートであり、
 ジオール (c) が多くとも 7, 000 の重量平均分子量を有するポリアルキレンオキシドであり、

混合物中のトリイソシアネート (a) : ジイソシアネート (b) : ポリアルキレンオキシド (c) のモル比が 0.9 ~ 1.1 : 1.8 ~ 3.3 : 1.2 ~ 3.3 である、請求項

10

20

1に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項3】

混合物中のトリイソシアネート（a）：ジイソシアネート（b）：ポリアルキレンオキシド（c）のモル比が0.97～1.03：1.94～2.06：1.94～2.06であり、

ポリアルキレンオキシドが1,000～2,000の重量平均分子量を有する、請求項2に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項4】

トリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー、2,4,6-トリエンントリイソシアネート、p, p', p''-トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの3官能トリマー（イソシアヌレート）およびヘキサメチレンジイソシアネートの3官能ビウレットからなる群から選択される、請求項2または3に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項5】

多官能化合物（a）がトリオールであり、

ジオール（c）が多くとも7,000の重量平均分子量を有するポリアルキレンオキシドであり、

混合物中のトリオール（a）：ジイソシアネート（b）：ポリアルキレンオキシド（c）のモル比が0.9～1.1：4.5～5.5：1.8～2.2である、請求項1に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項6】

混合物中の（a）：（b）：（c）のモル比が0.97～1.03：4.85～5.15：1.94～2.06であり、

ポリアルキレンオキシドが1,000～2,000の重量平均分子量を有する、請求項5に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項7】

トリオールが、グリセリン、トリメチロールプロパンおよびトリエタノールアミンからなる群から選択される、請求項5または6に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項8】

プレポリマーが、70℃で1,000～50,000cpsの粘度を有する、請求項3に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項9】

プレポリマーが70℃で1,000～50,000cpsの粘度を有する、請求項6に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項10】

ジイソシアネートが脂肪族ジイソシアネートである、請求項1から9のいずれか1項に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項11】

ジイソシアネートが、メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートからなる群から選択される、請求項10に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項12】

工程(ii)における水の量が、完全水和状態のコンタクトレンズを作成するのに十分である、請求項1～11のいずれか1項に記載のポリウレタンコンタクトレンズ。

【請求項13】

コンタクトレンズを作成する方法であって、以下の工程：

(i) 請求項1に記載のプレポリマーを準備する工程と、

(ii) プレポリマーと水とを、水：プレポリマー重量比0.1：1～10：1で混合する工程と、

(iii) 混合物(ii)をコンタクトレンズ型に適用する工程と、

10

20

30

40

50

(iv) 混合物をコンタクトレンズ型中でゲル化させてコンタクトレンズを作成する工程とを含んでなる方法。

【請求項 14】

プレポリマーが、

(a) 少なくとも 1 種のトリイソシアネートと、

(b) 少なくとも 1 種のジイソシアネートと、

(c) 少なくとも 1 種のポリアルキレンオキシドと

を含む混合物を反応させることにより製造され、

前記混合物中の (a) : (b) : (c) のモル比が 0.9 ~ 1.1 : 1.8 ~ 3.3 : 1.8 ~ 3.3 であり、

10

少なくとも 1 種のポリアルキレンオキシドが多くとも 7,000 の重量平均分子量を有する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

混合物中の (a) : (b) : (c) のモル比が 0.97 ~ 1.03 : 1.94 ~ 2.06 : 1.94 ~ 2.06 であり、

少なくとも 1 種のポリアルキレンオキシドが 1,000 ~ 2,000 の重量平均分子量を有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記プレポリマーが 70℃で 1,000 ~ 50,000 cps の粘度を有する、請求項 15 に記載の方法。

20

【請求項 17】

プレポリマーが、

(a) 少なくとも 1 種のトリオールと、

(b) 少なくとも 1 種のジイソシアネートと、

(c) 少なくとも 1 種のポリアルキレンオキシドと

を含んでなる混合物を反応させることにより製造され、

前記混合物中の (a) : (b) : (c) のモル比が 0.9 ~ 1.1 : 4.5 ~ 5.5 : 1.8 ~ 2.2 であり、

少なくとも 1 種のポリアルキレンオキシドが多くとも 7,000 の重量平均分子量を有する、請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 18】

混合物中の (a) : (b) : (c) のモル比が 0.97 ~ 1.03 : 4.85 ~ 5.15 : 1.94 ~ 2.06 であり、

少なくとも 1 種のポリアルキレンオキシドが 1,000 ~ 2,000 の重量平均分子量を有する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記プレポリマーが 70℃で 1,000 ~ 50,000 cps の粘度を有する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

トリオールが、グリセリン、トリメチロールプロパンおよびトリエタノールアミンからなる群から選択される、請求項 17 から 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 21】

前記ゲル化工程が、複数の成形ステーションを有する円形ターンテーブル装置を用いて行われる、請求項 13 から 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

前記ゲル化工程が、注型、熱成形、圧縮成形および射出成形からなる群から選択される 1 つの工程である、請求項 13 から 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

射出成形が反応射出成形である、請求項 22 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【0001】

背景

本発明は、ポリウレタンコンタクトレンズに関する。

【0002】

コンタクトレンズは、旋削および注型を含めた多様な方法で製造されている。旋削は、安価、かつ高速で大量生産するという要求に適合することができない。旋削に付随するコスト面の不利点を少なくしようとして、旋削と注型を組み合わせる方法が生み出された。例えば、レンズは、その一方の面を注型し、他方の面を旋削して作成し得る。この方法は旋削より安あがりではあるが、注型だけによる方法ほど安価ではない。

【0003】

注型は2つの相補的な型を必要とする。これらの型は多くの場合使い捨てであり、新しいレンズを作るたびに型を取り替えるのに要するコストは、最終的にレンズが出来あがるまでの総コストの重要な部分を占める。さらに、注型により作成されたレンズはまた、in situ重合時に、収縮により多数の品質欠陥が生じる。例えば、収縮が、表面の割目や、最終製品がレンズの設計に忠実でないことの原因になる。他に、収縮を排除し、それによって注型技術を改良しようとする試みもなされた。

【0004】

コンタクトレンズ業界において、射出成形法を用いて、ポリメチルメタクリレート（PMMA）からコンタクトレンズを作成することも試みられた。PMMAレンズは、硬質であり、酸素透過性ではない、すなわち、ヒドロゲルレンズの品質と同等ではない。したがって、プラスチック産業で典型的に用いられているような射出成形法は、高速、高出来高、一定品質で大量生産を行い得るが、それらのプラスチック製造法を利用し得る良好なコンタクトレンズ材料が存在しなかった。

【0005】

一般的なタイプのコンタクトレンズは、通常、37～75%の水を含有する架橋ヒドロキシエチルメタクリレートポリマーまたはコポリマーから作成される。これらのレンズは、良好な酸素輸送特性を有する軟質ゲルであり、一般に「ソフトレンズ」として知られている。これらのレンズは、装用者にとっては非常に快適であるが、理想的な光学特性を有してはいない。他のレンズは、これも軟質レンズ材料であるシリコーンゴム、または硬質の気体透過性（RPG）レンズを構成するシリコーンもしくはフッ素含有アクリルもしくはメタクリルエステルポリマーから作成された。これらのレンズは、装用者に対する快適さを低下させる疎水性表面を有し、そして製造も難しいであろう。

【0006】

コンタクトレンズには、ポリウレタンポリマーおよびコポリマーも用いられている。その例は、米国特許第3,786,034号、同第4,255,550号、同第4,359,558号、同第4,454,309号、同第4,886,866号、同第5,039,458号および同第5,674,942号、ならびに日本特許公報11255859号、PCT国際公開公報WO98/42497号および同WO98/00205号に記載されている。これらのうちには、ポリウレタンヒドロゲルを記載しているものもある。さらに、ポリウレタンヒドロゲルは、米国特許第4,118,354号、同第4,644,033号、同第4,668,564号および同第5,354,835号にも記載されている。

【0007】

経済的な面で最も有利である反応射出成形によりコンタクトレンズを反応成形するためのポリウレタンヒドロゲルが必要とされている。これらのレンズは、軟質であると共に、湿潤しうる表面、高い酸素透過性、および高い物理的強度を有していなければならない。さらに、これらのレンズは、オートクレーブ処理または化学物質により滅菌し得るものでなければならない。

【0008】

要旨

第1態様において、本発明は、（a）少なくとも1種の多官能化合物と、（b）少なく

10

20

30

40

50

とも1種のジイソシアネートと、(c)少なくとも1種のジオールとを含む混合物を反応させて製造されるプレポリマーである。ジオールは、多くとも7,000の重量平均分子量を有する。プレポリマーは、70℃で多くとも100,000cpsの粘度を有し、過剰の水と反応させると、ヒドロゲルポリマーを形成する。

【0009】

第2態様において、本発明は、(a)少なくとも1種のトリイソシアネートと、(b)少なくとも1種のジイソシアネートと、(c)少なくとも1種のポリアルキレンオキシドとを含む混合物を反応させて製造されるプレポリマーである。この混合物中の(a):(b):(c)のモル比は、0.9~1.1:1.8~3.3:1.8~3.3である。少なくとも1種のポリアルキレンオキシドは、多くとも7,000の重量平均分子量を有し、過剰の水と反応させると、ヒドロゲルポリマーを形成する。

10

【0010】

第3態様において、本発明は、(a)少なくとも1種のトリオールと、(b)少なくとも1種のジイソシアネートと、(c)少なくとも1種のポリアルキレンオキシドとを含む混合物を反応させて製造されるプレポリマーである。この混合物中の(a):(b):(c)のモル比は0.9~1.1:1.8~2.2:4.5~5.5である。少なくとも1種のポリアルキレンオキシドは、多くとも6,000の重量平均分子量を有し、過剰な水と反応させると、ヒドロゲルポリマーを形成する。

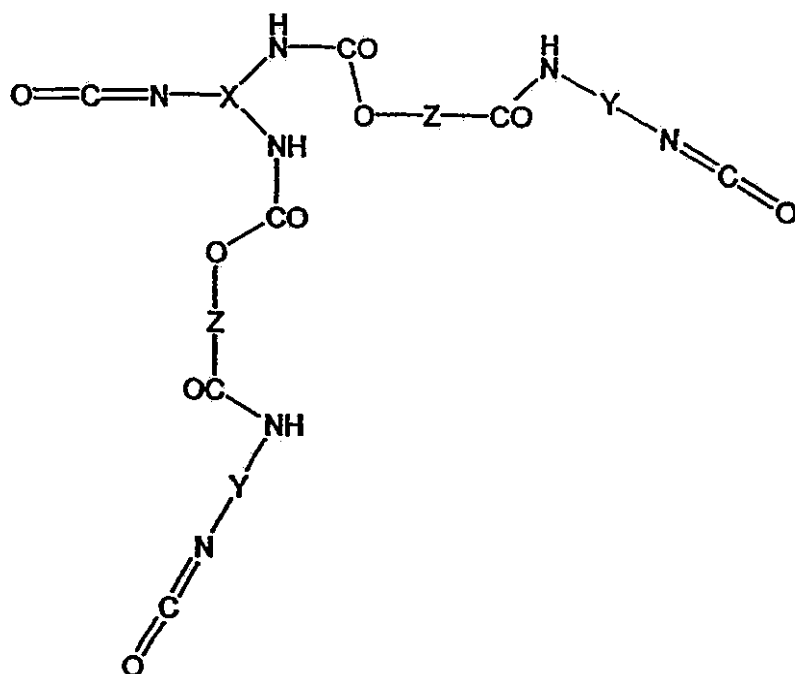
【0011】

第4態様において、本発明は、式I:

20

【0012】

【化7】



30

式 I

40

【0013】

〔式中、Xは、3~20個の炭素原子を含む3価の有機基であり、

Yは、3~20個の炭素原子を含む2価の有機基であり、

Zは、 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_2-CH_3)-CH_2-O)-$ および $-(CH(CH_3)-CH(CH_3)-O)-$ からなる群から選択されるモノマー単位からなるオリゴマーであり、

50

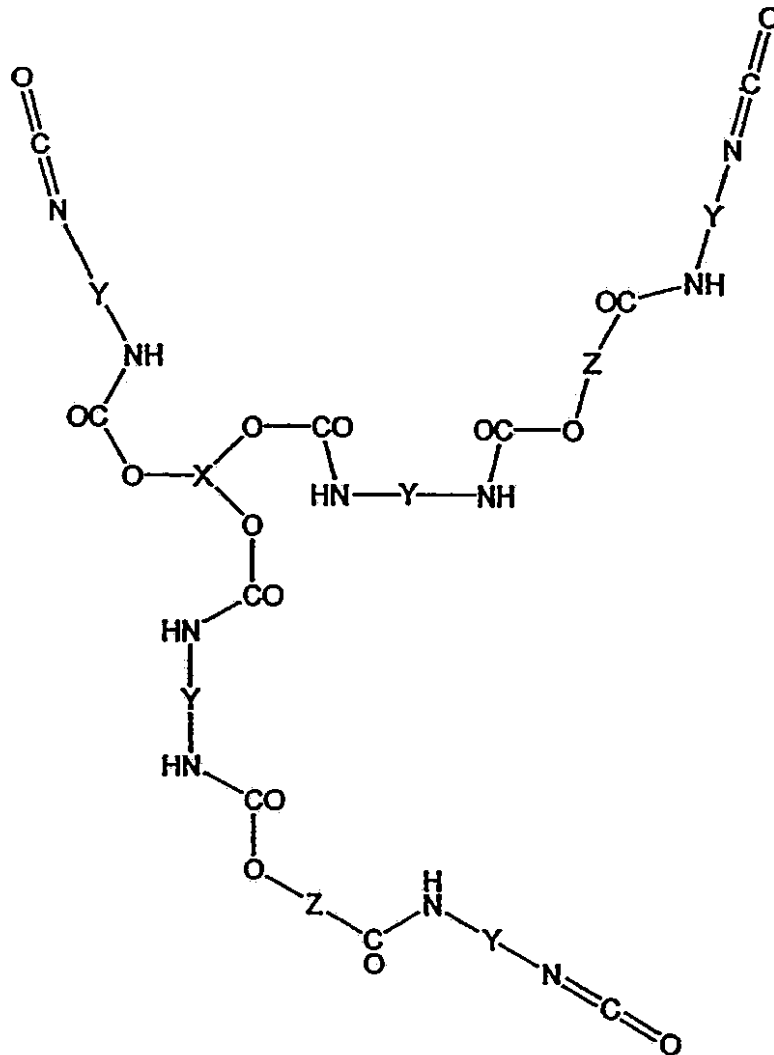
Zは、多くとも6,000の重量平均分子量を有する]のプレポリマーである。

【0014】

第5態様において、本発明は、式II：

【0015】

【化8】



式 II

【0016】

[式中、Xは、3～20個の炭素原子を含む3価の有機基であり、

Yは、3～20個の炭素原子を含む2価の有機基であり、

Zは、 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_2-CH_3)-CH_2-O)-$ および $-(CH(CH_3)-CH(CH_3)-O)-$ からなる群から選択されるモノマー単位からなるオリゴマーであり、

Zは、多くとも6,000の重量平均分子量を有する]のプレポリマーである。

【0017】

第6態様において、本発明は、(i)水および(ii)プレポリマーを含む混合物である。

【0018】

第7態様において、本発明は、プレポリマーと過剰の水とを反応させて製造されるポリ

10

20

30

40

50

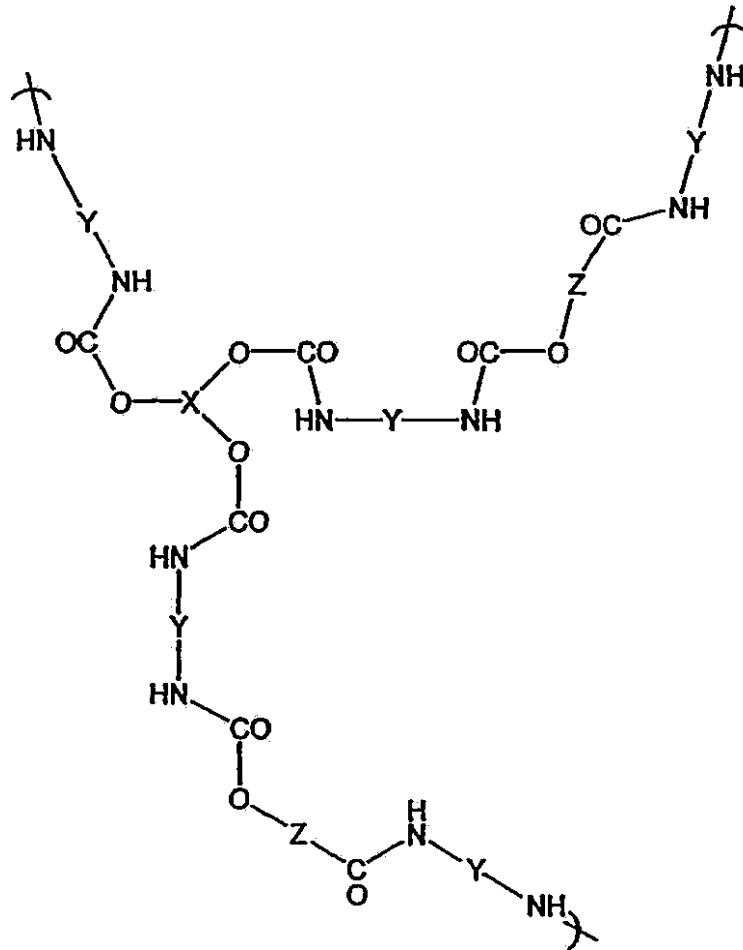
ウレタンヒドロゲルである。

【0019】

第8態様において、本発明は、式III：

【0020】

【化9】



式 III

【0021】

〔式中、Xは、3～20個の炭素原子を含む3価の有機基であり、

Yは、3～20個の炭素原子を含む2価の有機基であり、

Zは、 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_2-CH_3)-CH_2-O)-$ および $-(CH(CH_3)-CH(CH_3)-O)-$ からなる群から選択されるモノマー単位からなるオリゴマーであり、

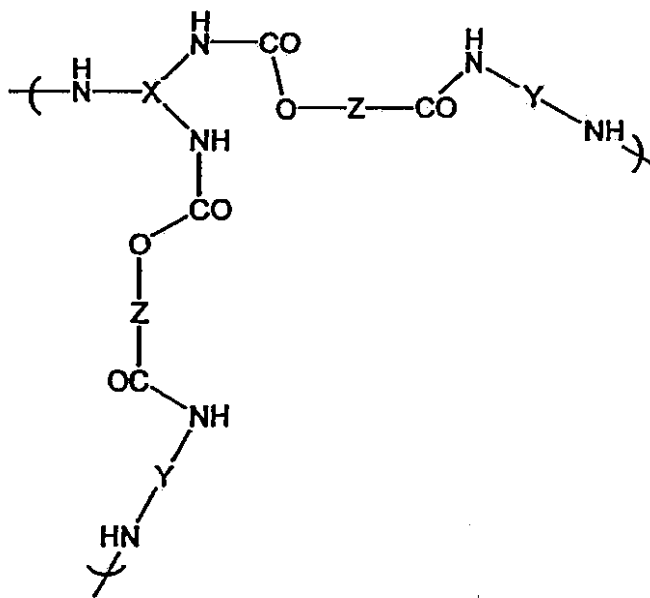
Zは、多くとも6,000の重量平均分子量を有する〕
の単位を含むポリウレタンヒドロゲルである。

【0022】

第9態様において、本発明は、式VI：

【0023】

【化 10】



式 VI

【0024】

〔式中、Xは、3～20個の炭素原子を含む3価の有機基であり、

Yは、3～20個の炭素原子を含む2価の有機基であり、

Zは、 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_2-CH_3)-CH_2-O)-$ および $-(CH(CH_3)-CH(CH_3)-O)-$ からなる群から選択されるモノマー単位からなるオリゴマーであり、

Zは、多くとも6,000の重量平均分子量を有する〕
の単位を含むポリウレタンヒドロゲルである。

【0025】

第10態様において、本発明は、ポリウレタンを含有するコンタクトレンズである。

【0026】

第11態様において、本発明は、コンタクトレンズを作成するために混合物を射出成形する工程を含む、コンタクトレンズ作成法である。

【0027】

第12態様において、本発明は、コンタクトレンズを作成するために（a）プレポリマーおよび（b）水を含む混合物を射出成形する工程を含むコンタクトレンズ作成法である。これらのコンタクトレンズは、ポリウレタンヒドロゲルを含有し、完全水和状態（fully hydrated state）で作成される。

【0028】

詳細な説明

本発明は、プレポリマー法により製造されるヒドロゲルポリウレタンを包含する。プレポリマー法においては、先ず、少なくとも1種のポリオールおよび／またはポリアミンと、少なくとも1種のポリイソシアネート（および、場合により触媒）とを反応させてプレポリマーを生成させる。次いで、該プレポリマーと、少なくとも1種の連鎖延長剤（および、場合により触媒）とを反応させてポリマーを生成させる。これは、少なくとも1種のポリオールおよび／またはポリアミンと、少なくとも1種のポリイソシアネートと、少なくとも1種の連鎖延長剤（および、場合により触媒）とを同時に混合してポリマーを生成させるワンショット法とは対照的である。通常、ワンショット法で製造されるポリマーの特性は、例えば、ポリオール、ポリイソシアネートおよび連鎖延長剤が同じであっても、プ

レポリマー法で製造されるポリマーとは異なる。

【0029】

該プレポリマーは、少なくとも1種の多官能化合物と、少なくとも1種のジイソシアネートと、少なくとも1種のジオールとから製造される。多官能化合物は、少なくとも3個の官能基を含むが、4個、5個またはそれ以上の官能基を有していてもよい。多官能化合物は3官能化合物（3官能基）であるのが好ましい。官能基は、アミン、アルコールまたはイソシアナト基から選択される。多官能化合物は、トリオールまたはトリイソシアネートであるのが好ましい。トリオールおよびトリイソシアネートの例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー、2, 4, 6-トルエントリイソシアネート、p, p', p''-トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの3官能トリマー、およびヘキサメチレンジイソシアネートの3官能ビウレットが挙げられる。

【0030】

該ジイソシアネートは、脂肪族ジイソシアネートであるのが好ましい。ジイソシアネートの例には、メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、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-ジイソシアネートとの混合物、エチレンジイソシアネート、エチリレ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、3, 3''-ジフェニル-4, 4''-ビ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、4, 4''-ジフェニルメタ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、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-プロモ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-エトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、5, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジイソシアナトジフェニルエーテル、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、ベンジジンジイソシアネート、4, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、9, 10-アントラセンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジベンジル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 6-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、2, 4-ジイソシアナトスチルベン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、1, 4-アントラセンジイソシアネート、2, 5-フルオレンジイソシアネート、1, 8-ナフタレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトベンズフラン、高分子 (polymeric) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、およびm-テトラメチルキシレンジイソシアネートが含まれる。

【0031】

該ジオールはポリアルキレンオキシドであるのが好ましい。ポリアルキレンオキシドは、多くとも7, 000、好ましくは600~6, 000、より好ましくは800~4, 000、最も好ましくは1, 000~2, 000の重量平均分子量を有する。例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのエポキシドのポリマーおよびオリゴマー、ならびにそれらのコポリマー（すなわち、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとブチレンオキシドとのランダムコポリマー）や、エチレングリコールとプロピレングリコールのコポリマーが挙げられる。ジオールは水溶性であるのが好ましい。

【0032】

該プレポリマーは、少なくとも1種の多官能化合物と、少なくとも1種のジイソシアネートと、少なくとも1種のジオールとを含む混合物を反応させて製造する。場合により、混合物には、反応中に、他の成分、例えば、ジオクチルスズジラウレートなどのジアルキルスズ触媒、または非プロトン性有機溶媒などの溶媒が存在していてもよい。生成されるプレポリマーは水と反応性であろうから、混合物を生成させる前に、多官能化合物およびジオールを乾燥させるのが好ましい。例えば、トリオールがトリメチロールプロパンであり、ジオールがポリ（エチレングリコール）である場合、先ず、これらを（約65℃に加熱して）溶融させ、モレキュラーシーブ上で貯蔵して乾燥させ得るが、この場合、トリメチロールプロパンとポリ（エチレングリコール）は、溶融させる前に、先ず所望の反応比で混合する。

10

【0033】

該プレポリマーは、イソシアネートを末端基とするプレポリマーであることが好ましく、したがって、未反応ヒドロキシル基を実質的に有さず、完全な反応を確実にするのに十分なジイソシアネートが用いられるのが好ましい。少なくとも1種の多官能化合物がトリオールしか含んでいない場合、プレポリマーを生成させるための混合物は、好ましくは0.9～1.1：1.8～2.2：4.5～5.5、より好ましくは0.97～1.03：1.94～2.06：4.85～5.15、最も好ましくは0.99～1.01：1.98～2.02：4.95～5.05、理想的には1：2：5の比率の多官能化合物：ジオール：ジイソシアネートを含有する。少なくとも1種の多官能化合物がトリイソシアネートしか含んでいない場合、プレポリマーを生成させるための混合物は、好ましくは0.9～1.1：1.8～3.3：1.8～3.3、より好ましくは0.97～1.03：1.94～2.06：1.94～2.06、最も好ましくは0.99～1.01：1.98～2.02：1.98～2.02、理想的には1：2：2の比率の多官能化合物：ジオール：ジイソシアネートを含有する。混合物は、完全に反応させるために、好ましくは50～100℃で、好ましくは1時間～4日間加熱する。反応は、遊離イソシアネート含有率が、実質的に完全な反応と一致する値に低下するまで継続するのが好ましい。

20

【0034】

プレポリマーは、50～70℃で、好ましくは多くとも100，000センチポアズ（cps）、より好ましくは1，000～50，000cpsの粘度を有する。プレポリマーは、好ましくは最大70℃、より好ましくは最大55℃の融点を有する。プレポリマーの最終遊離イソシアネート含有率は最大2.83％であるのが好ましい。というのは、遊離イソシアネートの量がこの値より大きいと、ポリマー生成時に、ポリマー中に泡が捕捉されるのに十分なCO₂放出が生ずることがあるからである。

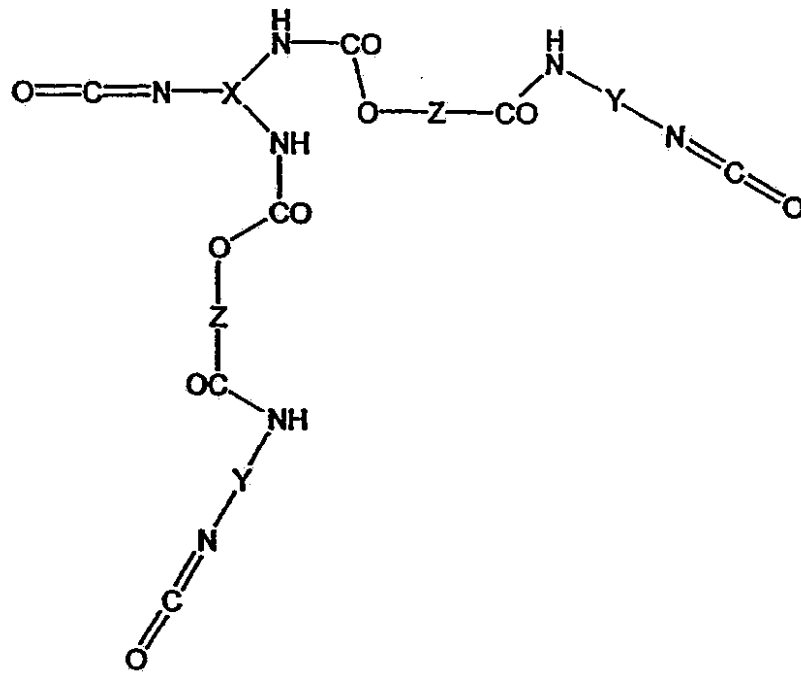
30

【0035】

プレポリマーの2種の実施態様は、以下の式IおよびIIで示される：

【0036】

【化 1 1】



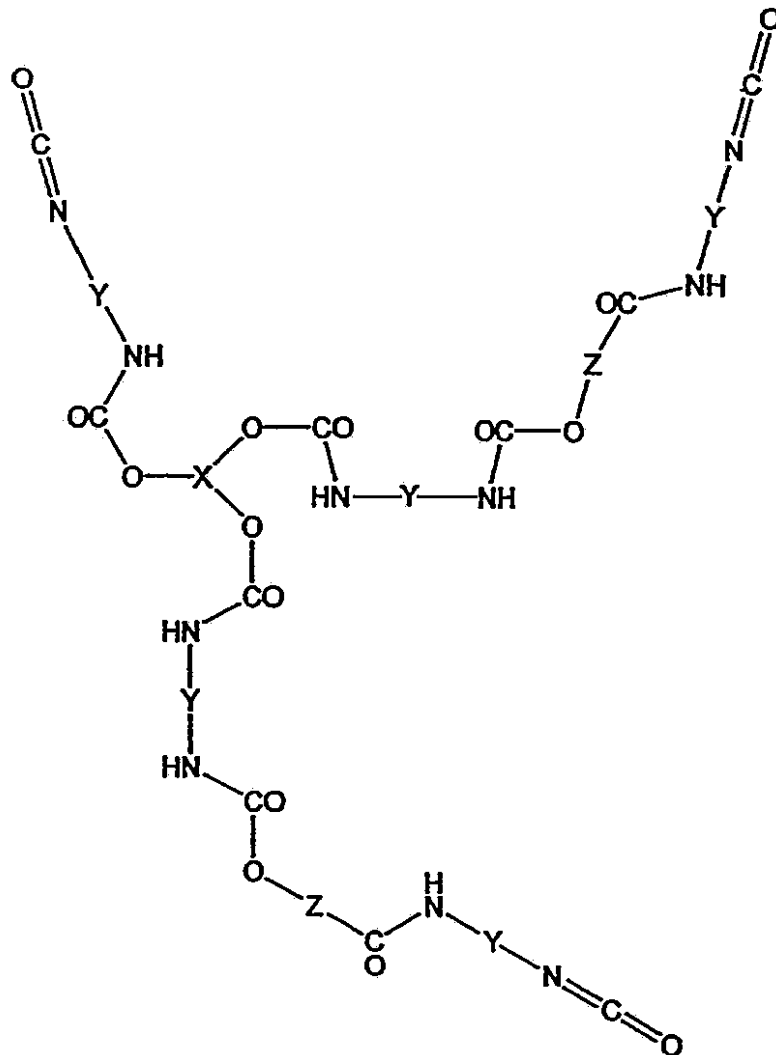
式 I

【 0 0 3 7 】

10

20

【化 1 2】



式 II

【0038】

式 I および II において、X は、3～20 個の炭素原子を含む 3 価の有機基（ここで、3 価とは、有機基が分子の残りの部分に 3 個の結合を介して結合していることを意味する）であり、Y は、3～20 個の炭素原子を含む 2 価の有機基（ここで、2 価とは、有機基が分子の残りの部分に 2 個の結合を介して結合していることを意味する）であり、Z は、 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_2-CH_3)-CH_2-O)-$ および $-(CH(CH_3)-CH(CH_3)-O)-$ からなる群から選択されるモノマー単位からなるオリゴマーであり、Z は多くとも 6、000 の重量平均分子

【0039】

Z は、好ましくは 600～6,000、より好ましくは 800～4,000、最も好ましくは 1,000～2,000 の重量平均分子量を有する。

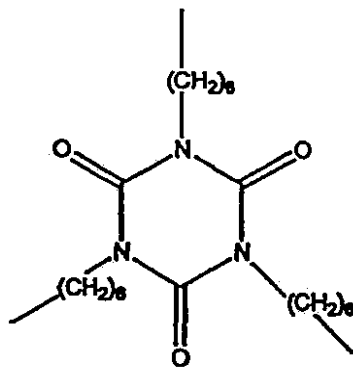
【0040】

X は、場合により、好ましくは酸素、窒素、硫黄およびハロゲンからなる群から選択され、より好ましくは酸素および窒素からなる群から選択されるヘテロ原子を含む有機基である。X は、環式または非環式基であってよく、飽和または非飽和であり得る。なお好ましくは、X は、枝分れ飽和非環式アルキル基、より好ましくは、第四級炭素原子を含む枝分れ飽和非環式アルキル基であり、さらに好ましくは、X は、 $CH_3CH_2-C-(CH_2$

一) ₃であり、さらに好ましくは、Xは、3～20個の炭素原子を含む環式アルキル、さらに好ましくは3～20個の炭素と、酸素および窒素からなる群から選択される少なくとも1個のヘテロ原子とを含む環式アルキル基であり、さらに好ましくは、Xは、少なくとも1個の窒素を含む6員環式アルキル基であり、さらに好ましくは、Xは、式(V)：

【0041】

【化13】



式(V)

10

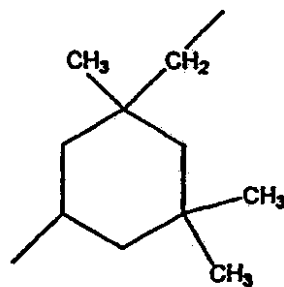
の基である。

【0042】

Yは、3～20個の炭素原子を含む有機基、より好ましくは少なくとも1個のシクロアルキル環を含む有機基、より好ましくは少なくとも1個のシクロヘキシル環を含む有機基である。なお好ましくは、Yは、式(VI)および(VII)：

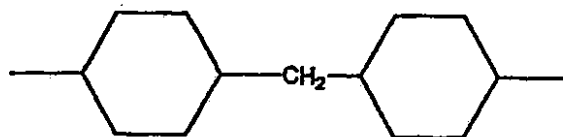
【0043】

【化14】



式(VI)

及び



式(VII)

30

40

からなる群から選択される。

【0044】

Zは、 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ 、 $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)-$ 、 $-$

50

($\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}$)—および—($\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$)—からなる群から選択されるモノマー単位からなるオリゴマーであり、かつZは多くとも7,000の重量平均分子量を有する。

【0045】

該ポリマーは、プレポリマーを少なくとも1種の連鎖延長剤と反応させて生成させる。連鎖延長剤には、ポリオール、ポリアミン、ポリ酸無水物、および水が含まれ、好ましいのは水である。ポリマーを形成させるためには、プレポリマーを、少なくとも1種の連鎖延長剤と、場合により少なくとも1種の溶媒と、また場合により少なくとも1種の触媒と共に、混合物または溶液を形成するのが好ましい。溶媒の存在は、眼と接触状態になるコンタクトレンズにポリマーを用いる前に除去する必要があるので、あまり好ましくない。この混合物または溶液は、容易に流動し、次いで急速にゲル化する。ゲル化は1分～1日で生じるのが好ましい。連鎖延長剤は過剰に用いるのが好ましく、連鎖延長剤として水を用いる場合、水とプレポリマーとの重量比は0.1:1～10:1であるのが好ましく、完全水和状態のポリマーを形成させるのに十分な量の水であるのが最も好ましい。

10

【0046】

溶媒は、好ましくは有機溶媒、より好ましくは非プロトン性有機溶媒である。添加する溶媒量が増えるにつれ、ゲル形成に必要な時間が長くなり、混合物または溶液の粘度が低下する。ゲルを形成させる前にポリマーを成形し得る。溶媒は、ゲルまたはポリマーを形成させた後で、蒸発させるか、水で洗浄して除去し得る。混合物または溶液の粘度は、50℃で、好ましくは15～500cps、より好ましくは85～115cpsである。溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジクロロメタン、アセトン、ブチロラクトン、アセトニトリルおよびメチルエチルケトン、またはそれらの混合物が挙げられる。溶媒はプレポリマー形成時に用いてもよい。

20

【0047】

該ポリマーはヒドロゲルであり、完全水和状態（すなわち、含水率が生理食塩水溶液と平衡になった状態で、通常、コンタクトレンズ形状のポリマー片の場合45分以内に達成される）では、20～85重量%、好ましくは37～75重量%の含水率を有する。ポリマーは、コンタクトレンズ形状のポリマー片に関して、35℃で、好ましくは少なくとも10バレル（Barrer）、より好ましくは10～100バレルの酸素透過度を有する。ポリマーは、完全水和状態で、好ましくは0～45°、より好ましくは0～15°の接触角を有する。親水性（接触角）は、ポリマーが生理食塩水溶液中に浸漬されたときに、ポリマーとポリマーの下に捕捉された気泡との間に形成される角度を測定して決定する。この角度はゴニオメーターで測定する。

30

【0048】

該ポリマーは、完全水和状態では、好ましくは光学的に透明であり、少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、最も好ましくは少なくとも99%の可視光線透過率を有する。このポリマーは、完全水和状態で、好ましくは少なくとも0.03N/mm²の引張強さを有する。完全水和ポリマーから作成されるコンタクトレンズは、通常、13～15.5mmの直径と、50～200μmの厚さを有する。

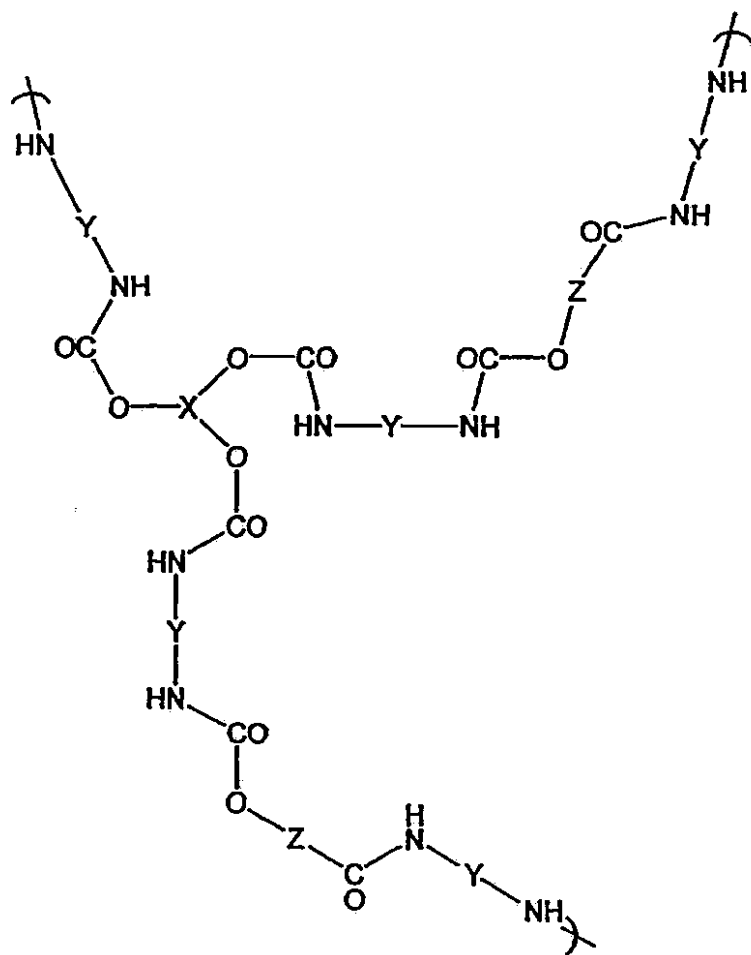
40

【0049】

該ポリマーの2種の実施形態は、以下の式IIIおよびIV：

【0050】

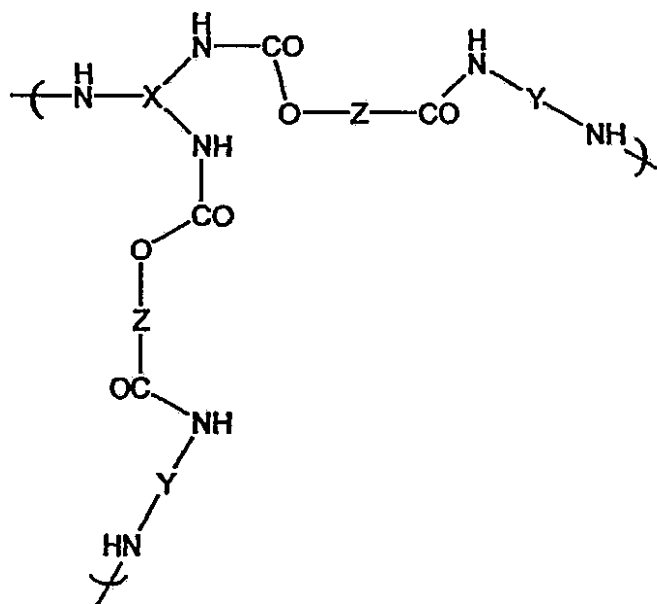
【化 1 5】



式 III

【0051】

【化 1 6】



式 IV

【0052】

(式中、X、YおよびZは、上記と同じ意味を有する)

10

20

30

40

50

に示されている単位から選択される単位を有する。ポリマー中のこれらの単位はC=O基を介して互いに結合しているであろう。

【0053】

該ポリマーは、好ましくは注型、熱成形、圧縮成形、または、より好ましくは射出成形により成形する。射出成形は反応射出成形であるのが最も好ましい。溶媒を用いず、混合物または溶液中に存在する水の量がポリマーを完全水和するのに十分であり、その結果、成形完了直後に、完全水和状態のポリマーが生成する、すなわち、生成した完全水和状態のポリマーと、生理食塩水溶液と平衡状態の同じポリマーとの寸法の違いが0.1%未満であるのが好ましい。

【0054】

射出成形の操作は、複数の成形ステーションを有する円形ターンテーブル装置を用いて行うのが好ましい。個々の型はクラム形状である。ターンテーブルを回転させるに従って、混合物または溶液は各型に射出され、ポリマーが硬化して、意図する構造を形成し、次いで、型を再使用し得るように成形品が取り出される。コンタクトレンズを作成する場合、本発明では、直接、型中で完全水和状態のレンズを作成することが可能であり、それによって水和工程が不要になる。複数の成形ステーションを有する円形ターンテーブル装置は、ポリウレタンから靴底を作成する業界では周知であり、最終コンタクトレンズ形状に応じた型形状を選択することにより、コンタクトレンズなどの他の構造物を作成するように適合させることができる。これらの靴底用装置の例は、ドイツ、アヒム所在のクレックナー D E S M A 製靴会社 (KLECKNER DESMA Schuhmaschinen GmbH, Achim, Germany) から入手可能であり、それらの装置には、D E S M A S 7 6 4 が含まれる。

【0055】

実施例

実施例 1

分子量 1,500 のポリエチレンオキシド (CARBOWAX 1450) 100 g と、イソホロンジイソシアネート 12.86 g と、LUXATETM HT 2000 (ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー) 16.16 g とを、70℃で、遊離イソシアネートが理論値 2.21% に低下するまで反応させた。このプレポリマーは、50℃で、10,000 cps 未満の粘度を有する。このプレポリマーは、上記温度で水と容易に混合する。次いで、この生成物に LIQUID CONTROLS CORP ORA ITON POS I - D O TTM ディスベンサー / ミキサー中で適当量の水を混合し、適当量の混合物をコンタクトレンズ型中に移した。混合物は硬化して、74% の含水率を有するコンタクトレンズ形状の水和ポリマーとなった。

【0056】

実施例 2

分子量 1,500 のポリエチレンオキシド (CARBOWAX 1450) 58.04 g と、分子量 8,000 のポリエチレンオキシド (CARBOWAX 8000) 11.187 g と、トリメチロールプロパン 2.971 g との混合物を、3 Å モレキュラーシーブ上で 1 週間乾燥させた。窒素パージした攪拌型反応器に、この配合物 71.131 g と共に 4.4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) 33.056 g を入れた。恒温浴中 55℃ で反応を実施した。260 分後、反応物は粘稠になった。この時点で、アセトニトリル 61.316 g を添加した。合計 22 時間の反応時間後、アセトニトリル 43.255 g を追加した。次いで、加熱浴から反応物を取り出した。

【0057】

このプレポリマー溶液のいくつかの区分に、蒸留水約 3.6 重量% を入れて攪拌した。混合物をポリプロピレン注型用カップに分配し、4 バッチの材料を用いて 300 個のカップを充填した。充填されたカップを室温下に一晚硬化させ、型を開いた。得られた架橋物質を注型用カップから取り出し、生理食塩水溶液に入れ、一晚水和させた。レンズをパッケージ液が入っているバイアルに移し、オートクレーブ中 121℃ で 1 時間滅菌した。こうすることによって、(STM # 358 に従って測定して) 71% の含水率を有し、許

10

20

30

40

50

容し得る透明度を有するコンタクトレンズを得た。

【0058】

実施例 3

Carbowax (約 1, 500 の分子量を有するポリエチレンオキシド) 100 g と、トリメチロールプロパン 4. 47 g とを合わせて溶融させ、メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート 43. 7 g と混合した。この混合物を 79℃ で約 100 時間加熱し、その間に、遊離イソシアネート含有率を測定すると、9. 46% の出発値から、すべてのヒドロキシル基がイソシアネートと反応したプレポリマーのイソシアネート理論含有率である 2. 84% まで低下していた。このプレポリマーを水と混合し、約 5 分間反応させて、約 70% の平衡含水率を有するヒドロゲルポリマーを生成させた。混合物を型に注入してコンタクトレンズを作成した。

【0059】

実施例 4

分子量 2, 500 g/mol を有する、75% エチレングリコールと 25% プロピレングリコールのランダムコポリマーである UCON 75-H-1400 23. 287 g に、Luxate HT 2000 (ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー) 4. 046 g とイソホロンジイソシアネート 3. 007 g を加えた。混合物を 70℃ で 144 時間加熱したが、この時点で、遊離イソシアネート濃度は理論値 4. 13% を下回る値に低下していた。このプレポリマーを水と混合し、コンタクトレンズ型に入れ、硬化させて、含水率 70% のコンタクトレンズを得た。

【0060】

実施例 5

以下のサンプルはすべて、典型的な Carbowax 配合物を表す。反応体を混合し、密閉容器中 70℃ で加熱した。単位はすべて重量 g である。

【0061】

【表 1】

表 3

実施例		1	2	3	4	5	6	7	9
	成分								
	CW-600	100							
	CW-1000		100						
	CW-1450			100	100	100	100		100
	CW-4000							100	
	TMP							3.3	4.47
	TPEG	55.5	56	55.5	56				
	DesW	87.3	87.3		69.8		15.18		43.7
	IPDI			59.2		12.36			
	HT2000					16.16	8.08		
	TMXDI							30.5	
反応時間(時間)		72	120	96	72	144	120	192	72
レンズ作成						あり			あり

【0062】

表 3 中、CW は Carbowax を表し、TMP はトリメチロールプロパンを表し、TPEG は 3 官能ポリエチレングリコール (ポリエチレングリコールトリオール) を表し、DesW はメチレンジシクロヘキシルジイソシアネートを表し、IPDI はイソホロンジイソシアネートを表し、HT2000 はヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマーを表し、TMXDI はテトラメチルキシリルジイソシアネートを表す。

【0063】

実施例 6

実施例 2 で作成したレンズをテストするために 1 つの研究を実施した。

【0064】

【表 2】

表4 研究の概略

研究のタイプ:	非調整, 内部, 片眼マスク, 片側のみ
最終被験者ベース:	10人; 10眼
研究レンズ:	ポリウレタン, 水 75% , B.C. 中央値 8.61 mm , 直径 中央値 14.7 mm , C.T. 中央値 0.102 mm , キヤリヤ中央厚中央値 0.151 mm , 度数 -2.72 (表5参照)
方法:	各被験者は一方の眼に1つのテストレンズを最短15分間、最長60分間装用した。 装用直後およびその後1時間の間15分毎に臨床的評点および主観的評点を記録した。
主要性能基準:	レンズ移動, プッシュアップテスト, レンズ位置, レンズラグ レンズ前涙液膜 (PLTF), ハンドリング評価及び快適さ評価

10

【0065】

20

主観的レンズハンドリング

テストレンズのハンドリング評点中央値は（10ポイントスケールで）9.0、特に良い～合格であり、「レンズは、ひとさしゆび上に凹形状が維持され、固着せず、レンズの着脱に問題がない」（表6参照）。被験者のうち9人はレンズハンドリングを「8、9または10」と評価し、残りの被験者はレンズハンドリングを「6」と評価した。全体的なレンズハンドリングから見て、研究レンズは100%が合格であった（表8参照）。

【0066】

主観的レンズ快適さ

レンズ装用直後には、テストレンズの快適さ評点中央値は（10ポイントスケールで）9.0、特に良い～完全に快適であり、レンズ意識がなく、「レンズを意識しようとしても実感できない」。装用してから15分、30分、45分および60分後のテストレンズの快適さ評点中央値は9.0である（表6参照）。全体的な快適さから見て、研究レンズは100%が合格であった（表8参照）。

30

【0067】

1人の被験者は、レンズ装用直後にレンズ快適さを「8」の合格と評価したが、装用30分後には、評価が「3」の不合格に低下した。この被験者は、「かゆみ」感覚を訴えたが、これは、その季節に通例の軽いアレルギー症状によるものであった。レンズを取り出し、その被験者を臨床評価からはずした。

【0068】

レンズのフィッティング性能

レンズ移動中央値は、レンズ装用直後には、最初の凝視で0.25mm、上方凝視で0.37mm、合格である。装用してから15分、30分、45分および60分後のレンズ移動中央値は、最初および上方凝視で0.25mm、合格であった（表6参照）。

40

【0069】

プッシュアップテストを行ってレンズの密着度を評価する。レンズ装用直後のプッシュアップ評点中央値は〔5ポイント（0～4）スケールで〕2.0であり、0.25～0.50mmの特に良い移動自由度であった。装用してから15分後のプッシュアップ評点中央値は1.50、合格である。着用後30分、45分および60分では、プッシュアップ評点中央値は2.0、合格であった（表6参照）。

【0070】

50

レンズ装用直後、装用してから15分、30分、45分および60分後のテストレンズのセントレーション評点中央値は、5.0、中央、0mmレンズ移動であった（表6参照）。

【0071】

レンズ装用直後と、装用してから15分、30分、45分および60分後のテストレンズのレンズラグ中央値は、眼の側方および上方移動時に角膜に関して最適レンズラグ、最小レンズ移動を示す1.0であった（表6参照）。

【0072】

レンズ前面湿潤度

レンズ装用直後と、装用してから15分、30分、45分および60分後のテストレンズのレンズ前涙液層（PLTF）特性評点中央値は0であり、すべてのレンズ表面に関して涙液層は整って平滑であり、レンズ前面に付着している破片はない（表6参照）。

【0073】

フィッティング前およびフィッティング後のスリットランプ実験（SLEX）

フィッティング前SLEX：全10人の被験者に関して、角膜および眼瞼結膜の組織は眼立たなかった。2人の被験者で、テストした眼に、微量（グレード1）の全体的球状結膜充血が見られたが、正常範囲内であった。残りの8人の被験者では、球状結膜は正常であった（表7参照）。

【0074】

フィッティング後SLEX：レンズを装用してから60分後、1人の被験者の右眼角膜組織の5～7時位置に微量の表在性微小点状しみが存在した。3時間後にその患者の角膜を再評価したが、組織は完全に回復していた。2人の被験者で、テストした眼に微量（グレード1）の全体的球状結膜充血がまだ見られたが、正常範囲内であった（表7参照）。

【0075】

この非調整研究から、球状ソフトレンズの性能は実験期間中のあらゆる主要性能基準に関して臨床上合格であることが判明した。レンズ着脱の点では、全被験者の実例から、研究レンズのハンドリングは合格であると評価された。10人の参加者のうち9人が、装用してから60分後にレンズの快適さを特に良い／完全に快適であると評価した。しかし、1人の被験者は、装用から30分後に、レンズの快適さを、並／いくらか快適、いくらか不快であり、臨床上不合格であるレンズ意識ありと評価した。この被験者の応答は軽度の季節性アレルギー症状によるものであった。

【0076】

全体的なフィッティング性能に関しては、レンズの大多数は、前方凝視および上方凝視において最適な0.25～0.37mmの移動を示した。これらのレンズは、プッシュアップ操作の間、特に良い移動自由度を示した。レンズセントレーションに関しては、100%が角膜縁に関して合格レンズ配置を示した。レンズラグに関しては、すべてのレンズが合格フィッティング／最適ラグを示した。最小レンズ移動が観察され、レンズは眼を横方向および縦方向に動かしている間、角膜に従った。すべてのテストレンズの前面に完全かつ安定した涙液膜が観察された。

【0077】

10

20

30

40

【表 3】

表5

レンズパラメータ	統計	ポリウレタン
ベースカーブ	中央値 平均値 標準偏差 n=レンズ	8.61 8.62 0.03 8
全直径	中央値 平均値 標準偏差 n=レンズ	14.7 14.75 0.02 10
度数	中央値 平均値 標準偏差 n=レンズ	-2.72 -2.76 0.06 10
中心厚	中央値 平均値 標準偏差 n=レンズ	0.102 0.103 0.003 10
断面	平均値 標準偏差 n=レンズ	0.151 0.002 6

10

20

表6 統計概要

基準	統計	0 分	15 分	30 分	45 分	60 分
快適さ評価 (主観的10ポイント スケール)	中央値	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	平均値	8.70	8.70	8.20	8.78	8.89
	標準偏差	1.16	1.16	2.04	0.97	0.78
	n NR	10 0	10 0	10 0	9 1	9 1
ハンドリング評価 (主観的10ポイント スケール)	中央値	9.00	NA	NA	NA	NA
	平均値	8.50	NA	NA	NA	NA
	標準偏差	1.08	NA	NA	NA	NA
	n NR	10 0	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA
移動 最初の凝視 (mm)	中央値	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	平均値	0.30	0.26	0.26	0.25	0.25
	標準偏差	0.14	0.11	0.11	0.11	0.13
	n NR	10 0	10 0	10 0	9 1	9 1
移動 上方凝視 (mm)	中央値	0.37	0.25	0.25	0.25	0.25
	平均値	0.36	0.31	0.31	0.29	0.28
	標準偏差	0.09	0.12	0.09	0.11	0.10
	n NR	10 0	10 0	10 0	9 1	9 1
プッシュアップ (5-ポイント (0-4)スケール)	中央値	2.00	1.50	2.00	2.00	2.00
	平均値	1.70	1.60	1.60	1.56	1.44
	標準偏差	0.82	0.70	0.70	0.73	0.73
	n NR	10 0	10 0	10 0	9 1	9 1
レンズセントレーション (5-ポイント (0-4)スケール)	中央値	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	平均値	4.70	4.80	4.80	4.78	4.78
	標準偏差	0.48	0.42	0.42	0.44	0.44
	n NR	10 0	10 0	10 0	9 1	9 1
レンズラグ (5-ポイント (0-4)スケール)	中央値	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	平均値	1.00	1.00	1.00	1.00	0.89
	標準偏差	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33
	n NR	10 0	10 0	10 0	9 1	9 1
レンズ前涙液膜 (5-ポイント (0-4)スケール)	中央値	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	平均値	0.10	0.20	0.10	0.11	0.11
	標準偏差	0.32	0.42	0.32	0.33	0.33
	n NR	10 0	10 0	10 0	9 1	9 1

10

20

30

表7 スリットランプ実験結果（眼の％）

スリットランプ結果	重篤度	フィッティング前	フィッティング後
水腫	無し	100.0%	100.0%
	微量	0.0%	0.0%
	軽度	0.0%	0.0%
	中程度	0.0%	0.0%
	重度	0.0%	0.0%
角膜血管新生	無し	100.0%	100.0%
	微量	0.0%	0.0%
	軽度	0.0%	0.0%
	中程度	0.0%	0.0%
	重度	0.0%	0.0%
角膜しみ	無し	100.0%	90.0%
	微量	0.0%	10.0%
	軽度	0.0%	0.0%
	中程度	0.0%	0.0%
	重度	0.0%	0.0%
充血	無し	80.0%	80.0%
	微量	20.0%	20.0%
	軽度	0.0%	0.0%
	中程度	0.0%	0.0%
	重度	0.0%	0.0%
瞼板異常	無し	100.0%	100.0%
	微量	0.0%	0.0%
	軽度	0.0%	0.0%
	中程度	0.0%	0.0%
	重度	0.0%	0.0%

表8 レンズの快適さおよびハンドリングの合格判定
（レンズは合格であると判明した）

評価	統計	0 分	15 分	30 分	45 分	60 分
快適さ 合格	レンズの％	100.0%	100.0%	90.0%	100.0%	100.0%
	レンズの数	10	10	9	9	9
	n	10	10	10	9	9
	NR	0	0	0	1	1
ハンドリング 合格	レンズの％	100.0%				
	レンズの数	10	NA	NA	NA	NA
	n	10				

【0078】

上記教示を考慮に入れば、本発明の多くの改良型および変型が可能であることは明らかである。したがって、添付クレームの範囲内で、本発明は本明細書に特定的に記載されているものとは別のやり方でも実施し得るものと解釈すべきである。

フロントページの続き

- (72)発明者 ブレア, エドガー・アラン
アメリカ合衆国 アリゾナ 86004 フラッグスタッフ イースト フリントウッド 454
0
- (72)発明者 ワクテル, ピーター
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07076 スコッチ プレインズ ロバーツ レーン 4
17
- (72)発明者 クイン, マイケル・エイチ
アメリカ合衆国 インディアナ 46383 バルパライソ ウォルデン レーン 4302
- (72)発明者 ウォーラック, ジョシュア
アメリカ合衆国 バージニア 23188 ウィリアムズバーグ ブフォード ロード 19

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 米国特許第4886866 (US, A)
米国特許第4810582 (US, A)
特開平05-103831 (JP, A)
特開平07-191008 (JP, A)
特開昭51-013891 (JP, A)
特開平01-249820 (JP, A)
特開昭60-006718 (JP, A)
特開平03-207357 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00- 18/87
C08L 75/00- 75/16
G02B 1/00- 1/12
G02C 7/04
CAplus/REGISTRY (STN)