



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 33 460 T2** 2005.09.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 154 287 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **G02B 1/10**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 33 460.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 112 562.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **17.11.1995**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.09.2005**

(30) Unionspriorität:

**28316994**      **17.11.1994**      **JP**

**23962395**      **19.09.1995**      **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

**Menicon Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP**

(72) Erfinder:

**Nakada, Kazuhiko, Aichi-ken, JP; Saito, Naomi, Aichi-ken, JP; Nishibayashi, Misako, Aichi-ken, JP; Nakamura, Atsuyuki, Aichi-ken, JP; Hishida, Yasuhito, Aichi-ken, JP**

(74) Vertreter:

**LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München**

(54) Bezeichnung: **Sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse mit hydrophiler Oberfläche und Verfahren zur Herstellung derselben**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft im Allgemeinen eine hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse und ein Verfahren zur Herstellung Letzterer. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf eine hydrophile Kontaktlinse, deren Erscheinungsbild durch eine Oberflächenbehandlung für einen hohen Grad an hydrophiler Eigenschaft der Linsenoberfläche nicht beeinträchtigt wird und die in der Lage ist, die hohe hydrophile Eigenschaft über eine lange Zeitspanne hinweg aufrechtzuerhalten, sogar nach wiederholtem Waschen oder Säubern der Kontaktlinse mittels eines Wasserstrahls. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung solch einer hydrophilen Kontaktlinse.

## Besprechung des Stands der Technik

**[0002]** Gewöhnlich wurden durch Wasser nicht quellbare oder nicht wasserabsorbierende Kontaktlinsen wie harte Kontaktlinsen aus einem Polymer, das im Wesentlichen aus Methylmethacrylat besteht, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinsen aus einem Polymer, das im Wesentlichen aus Siloxanymethacrylat und/oder Fluoralkylmethacrylat besteht, oder beispielsweise eine durch Wasser nicht quellbare oder nicht wasserabsorbierende weiche Kontaktlinse, die hauptsächlich aus einem Siliconkautschuk, der im Wesentlichen aus Polydimethylsiloxan besteht, oder aus einem Butylkautschuk, der im Wesentlichen aus Butylacrylat besteht, gebildet wird, eingesetzt. Die Oberfläche dieser nicht wasserabsorbierenden Kontaktlinsen ist hydrophob. Insbesondere weist die sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse, die erst jüngst das Interesse der Konsumenten erweckte, eine hochgradige hydrophobe Eigenschaft auf. Um die Sauerstoffdurchlässigkeit einer Kontaktlinse zu verbessern, wird tendenziell ein Material zur Herstellung der Kontaktlinsen eingesetzt, das eine erhöhte Menge an Silicium- oder Fluor-hältigen Komponenten enthält. In anderen Worten enthält eine Kontaktlinse, die einen höheren Grad an Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist, eine vergleichsweise große Menge an Silicium- oder Fluor-hältigen Komponenten. Demgemäß weist die Oberfläche der so gebildeten Kontaktlinse mit höherem Grad an Sauerstoffdurchlässigkeit eine beträchtlich hochgradige hydrophobe Eigenschaft auf.

**[0003]** Im Allgemeinen wird die zuvor beschriebene, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse während Transport oder Aufbewahrung in eine Aufbewahrungs- oder Konservierungslösung eingetaucht. Hierbei ist es möglich, dass Bakterien in der Aufbewahrungslösung entstehen oder dass die Aufbewahrungslösung während des Verfahrens der Herstellung oder des Transports der Kontaktlinse ausläuft. Um diesem Nachteil beizukommen, wird erwogen, die Kontaktlinse aufzubewahren oder zu transportieren, ohne sie permanent in die Aufbewahrungslösung zu tauchen, in anderen Worten, die Kontaktlinse in trockenem Zustand zu halten. Wird die sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse jedoch für relativ lange Zeit in trockenem Zustand gehalten, bevor sie im menschlichen Auge getragen wird, so neigt die Linse aufgrund ihres niedrigen Grades an Hydrophilie dazu, übermäßig auszutrocknen. Demgemäß neigt die Kontaktlinse, die wie zuvor beschrieben in trockenem Zustand gehalten wurde dazu, die Sicht eines Linsenträgers zu verschleiern, wenn die Linse anfänglich im Auge des Benutzers getragen wird und die Tränenflüssigkeit rasch von der Oberfläche der Kontaktlinse zurückweicht, wodurch die Sehkraft des Linsenträgers in gewisser Weise variieren kann.

**[0004]** Um dieses Problem zu lösen, wurden verschiedene Versuche gemacht, um die Hydrophilie der sauerstoffdurchlässigen Linsen zu verbessern. Die JP-A-4-104.220 beispielsweise offenbart ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche einer Kontaktlinse mit einer hydrophilen Verbindung. Genauer beschrieben wird ein wasserlösliches Polymer mit einer Aminogruppe durch einen geeigneten Vernetzer vernetzt und wird anschließend auf die Linsenoberfläche aufgetragen, um der Linsenoberfläche eine hydrophile Beschichtung zu verleihen. Die Kontaktlinse, deren Oberfläche mit der hydrophilen Verbindung gemäß dem zuvor genannten Verfahren beschichtet wurde, ist jedoch nicht in der Lage, die hydrophile Eigenschaft über längere Zeit hinweg auf einem zufrieden stellenden Niveau zu halten, und die hydrophile Eigenschaft der Kontaktlinse verschlechtert sich leicht, wenn die Kontaktlinse wiederholt mittels eines Wasserstrahls gewaschen oder gereinigt wird.

**[0005]** Die US-A-5.002.582 beschreibt die Beschichtung der Kontaktlinsenoberfläche mit einer Anzahl an verschiedenen Polymeren, umfassend derivatisiertes Collagen, insbesondere Collagen vom Human-Placenta-Typ IV gebunden an photomarkierte Polymere.

**[0006]** Als ein anderer Versuch, die Hydrophilie der sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinsen zu verbessern, wird vorgeschlagen, dass die sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinsen einer Plasmaoberflächenbehandlung un-

terzogen werden. Die Kontaktlinsen, die solch einer Plasmaoberflächenbehandlung unterzogen wurden, würden jedoch keine zufrieden stellende hydrophile Eigenschaft an ihren Linsenoberflächen aufweisen, wenn die Kontaktlinse längere Zeit in trockenem Zustand aufbewahrt werden, bevor sie vom Benutzer getragen werden. Hierbei tritt eine in Folge der Plasmabehandlung an der Linsenoberfläche gebildete Schicht unerwünschterweise in die Zusammensetzung der Kontaktlinse ein. Somit besteht schon seit langem der Wunsch, eine sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse zu bilden, die ausgezeichnete Dauerhaftigkeit ihrer hydrophilen Eigenschaften an ihrer Linsenoberfläche sicherstellt.

**[0007]** Es wurde ebenfalls vorgeschlagen, Plasmapolymerisation eines hydrophilen Monomers zur Verbesserung der Hydrophilie der Kontaktlinse durchzuführen. Gemäß diesem Vorschlag wird eine Plasma-polymerisierte Schicht an der Oberfläche der Linse gebildet, wodurch die Kontaktlinse verbesserte Hydrophilie aufweist. Es ist jedoch im Allgemeinen schwierig, die Bildung der Plasma-polymerisierten Schicht an der Linsenoberfläche zu steuern. Die Linsenoberfläche neigt beispielsweise dazu, übermäßig Plasma-polymerisiert zu werden, um den erwünschten Grad an Hydrophilie an der Linsenoberfläche zu erhalten. Folglich erhält die Kontaktlinse eine ungünstige Färbung, oder ein verbleibendes Monomer irritiert das Auge des Linsenträgers. So ist die gemäß diesem Verfahren hergestellte Kontaktlinse nicht für den Gebrauch geeignet.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0008]** Daher ist ein erstes Ziel der vorliegenden Erfindung, eine hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse bereitzustellen, bei der die zuvor genannten Probleme mittels Beschichten einer Linsenoberfläche mit einem geeigneten Beschichtungsmaterial umgangen oder vermindert werden können. Durch die Erfindung kann dies erreicht werden, ohne das Erscheinungsbild der Kontaktlinse zu beeinträchtigen, sodass die Kontaktlinse über längere Zeit hinweg, und auch nach wiederholtem Waschen oder Reinigen mit einem Wasserstrahl, eine hochgradige hydrophile Eigenschaft aufweist und somit in trockenem Zustand aufbewahrt oder transportiert werden kann.

**[0009]** Ein zweites Ziel der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung solch einer hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse bereitzustellen.

**[0010]** Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse nach Anspruch 1 bereitgestellt.

**[0011]** Bei der hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse der Erfindung ist zumindest die Vorderfläche der Linse mit einem geeigneten Material, das hydrophile Eigenschaft verleiht, beschichtet. Wird die Kontaktlinse vom Benutzer getragen, so ist die Vorderfläche der Kontaktlinse umgebender Luft ausgesetzt und trocknet demgemäß in Abwesenheit einer erforderlichen wässrigen Flüssigkeit aus. Angesichts dessen ist die Vorderfläche der Kontaktlinse mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, beschichtet, um der Vorderfläche ausreichend Hydrophilie zu verleihen, sodass die Vorderfläche der Kontaktlinse gute Benetzbarkeit aufweist.

**[0012]** Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird hier ein Verfahren zur Herstellung einer hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse nach Anspruch 2 bereitgestellt.

**[0013]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des zweiten Aspekts der Erfindung kann die wässrige Lösung, die das hydrophile Eigenschaft verleihende Material enthält, weiters Alkohol, vorzugsweise Ethanol, enthalten. Der in der wässrigen Lösung enthaltene Alkohol, der vorzugsweise Ethanol ist, ist wirksam, um die erforderliche Zeit für das zuvor beschriebene Trocknungsverfahren zu reduzieren.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

**[0014]** Die obigen und optionale Ziele, Eigenschaften und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden, detaillierten Beschreibung der vorliegend bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung besser verstanden werden.

**[0015]** Die sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse, deren Vorderfläche mit dem geeigneten Beschichtungsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung zu beschichten ist, wird geeigneterweise aus jeglichen bekannten Kontaktlinsen ausgewählt. Eine sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse, die beispielsweise aus einem Polymer gebildet ist, das Komponenten laut der U.S.P. Nr. 4.594.401 (JP-B-62-55.122) enthält, wird geeigneterweise eingesetzt. Genauer beschrieben wird die dort offenbarte, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse aus dem Polymer gebildet, das durch Copolymerisieren eines Silicium-hältigen Monomers, wie nachstehend angegeben, mit einem

anderen Monomer, wie z. B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat, erhalten wird. Beispiele für Silicium-hältige Monomere umfassen: Trimethylsilylstyrol, Pentamethylsiloxanylstyrol, Tris[trimethylsiloxy]silylstyrol, Trimethylsilylacrylat, Trimethylsilylmethacrylat, Pentamethylsiloxanylacrylat, Pentamethylsiloxanylmethacrylat, Pentamethylsiloxanylpropylacrylat, Pentamethylsiloxanylpropylmethacrylat, Tris[trimethylsiloxy]silylpropylacrylat, Tris[trimethylsiloxy]silylpropylmethacrylat.

**[0016]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die wie zuvor beschrieben gebildete, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse mit dem Hydrophilie verleihenden Material in Form des denaturierten Collagenderivats beschichtet.

**[0017]** Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte denaturierte Collagen ist hydrophil und hat ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 400~100.000. Beispiele für solch denaturiertes Collagen umfassen: wasserlösliches Collagen, erhalten durch Extrahieren von unlöslichem Collagen mittels einer geeigneten Säure; Atelocollagen, erhalten durch Hydrolysieren und Entfernen von Telopeptid; Geratin; hydrolysiertes Collagen; und ein durch Zersetzung von methyliertem Collagen, das chemisch modifiziert ist, erhaltenes Produkt. Liegt das mittlere Molekulargewicht des denaturierten Collagens unter 400, so ist es schwierig, einen erwünschten Grad an Hydrophilie für die Kontaktlinse zu erhalten. Liegt das mittlere Molekulargewicht über 100.000, so ist die Viskosität der Beschichtungsflüssigkeit zu hoch und verschlechtert die Arbeitseffizienz beim Beschichten der Linse mit der Beschichtungsflüssigkeit. Die hierin verwendete Bezeichnung "denaturiert" bedeutet im Allgemeinen, dass die Eigenschaft oder der Zustand einer Substanz aufgrund von unterschiedlichen Faktoren so verändert wird, dass die biologische Aktivität der Substanz reduziert wird oder ganz verloren geht. Genauer beschrieben wird das Collagen aufgrund physikalischer Faktoren, wie Hitze oder Druck, oder aufgrund chemischer Faktoren, in anderen Worten durch eine chemische Substanz wie Säuren, Basen, Aceton, Alkohol oder Acetamid, denaturiert.

**[0018]** Als denaturiertes Collagen wird eine oberflächenaktive Substanz vom Collagentyp in der vorliegenden Erfindung eingesetzt, um bessere Benetzbarkeit der Kontaktlinse sicherzustellen sowie die Arbeitseffizienz im Beschichtungsverfahren zu verbessern. Die oberflächenaktive Substanz vom Collagentyp ist ein Derivat von wasserlöslichem Collagen oder hydrolysiertem Collagen, insbesondere ein Derivat, das durch Umsetzen einer Seitenkettenaminogruppe oder einer Seitenkettencarboxygruppe des wasserlöslichen Collagens mit Carbonsäureanhydrid oder Alkohol erhalten wird, oder ein Derivat (acyliertes Peptid), erhalten durch chemisches Binden einer endständigen Aminogruppe des hydrolysierten Collagens an ein Fettsäurechlorid unter Einsatz von Alkali.

**[0019]** Zumindest die Vorderfläche der hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung (die nicht mit der Hornhaut des menschlichen Auges in Kontakt stehen soll, wenn die Kontaktlinse im Auge getragen wird) wird mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, wie zuvor beschrieben beschichtet, wodurch die Vorderfläche der Kontaktlinse eine ausgezeichnete hydrophile Eigenschaft aufweist.

**[0020]** Die hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse wird günstigerweise auf folgende Weise gemäß dem obigen, zweiten Aspekt der Erfindung hergestellt.

**[0021]** Zuerst wird eine wässrige Lösung, die das hydrophil machende Material enthält, durch Lösen oder Dispergieren des Hydrophilie verleihenden, denaturierten Collagenmaterials in einem wässrigen Medium wie destilliertem Wasser, enthärtetem Wasser oder Reinwasser hergestellt, sodass die wässrige Lösung eine Konzentration von 0,05~25 Gew.-% des Materials, das Hydrophilie verleiht, aufweist. In einem Versuch, die erforderliche Zeit für das Trocknungsverfahren zum Trocknen der Kontaktlinse, das später durchzuführen ist, zu verkürzen, kann der wässrigen Lösung ein Alkohol wie Methanol oder Ethanol zugesetzt werden. Insbesondere wenn der wässrigen Lösung Ethanol zugesetzt wird, kann die Kontaktlinse von der antibakteriellen Aktivität des Ethanols profitieren. Die Konzentration des Materials, das Hydrophilie verleiht, in der wässrigen Lösung wird hinsichtlich der Tatsache, dass es schwierig sein würde, die Linsenoberfläche gleichförmig mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, zu beschichten, wenn die Konzentration nicht in diesen Bereich fällt, im Bereich von 0,05~25 Gew.-% gehalten.

**[0022]** Die so hergestellte wässrige Lösung, die das Material, das Hydrophilie verleiht, enthält, wird auf die wie zuvor beschrieben hergestellte, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse aufgetragen, sodass zumindest die Vorderfläche der Kontaktlinse mit dem Material der vorliegenden Erfindung, das Hydrophilie verleiht, beschichtet ist. Die Art des Auftragens der wässrigen Lösung des Materials, das Hydrophilie verleiht, kann aus allen bekannten Verfahren ausgewählt werden, solange die Kontaktlinse gleichförmig mit dem Material, das Hydro-

philie verleiht und in der wässrigen Lösung enthalten ist, beschichtet werden kann. Die Kontaktlinse kann beispielsweise in die wässrige Lösung eingetaucht werden. Alternativ dazu kann die wässrige Lösung auf die Kontaktlinse, die gedreht wird, gesprüht oder getropft werden.

**[0023]** Anschließend wird die sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse, deren Vorderfläche mit einem Film oder einer Schicht des Materials, das Hydrophilie verleiht, beschichtet wurde, getrocknet, um unnötige wässrige Komponenten, die auf der Linsenoberfläche zurückgehalten wurden, zu entfernen. Dieses Trocknungsverfahren der Kontaktlinse vereinfacht das Herstellungsverfahren der Kontaktlinse insgesamt und stellt eine gleichförmige Beschichtung mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, über die gesamte Fläche der Kontaktlinsenvorderfläche sicher. Die Kontaktlinse kann auf verschiedene bekannte Arten getrocknet werden. Beispielsweise kann sie in der Umgebungsluft oder unter einem Luftstrom oder auch unter Einsatz eines geeigneten Trocknungsmittels getrocknet werden. Es ist insbesondere vorzuziehen, die Kontaktlinse in der Umgebungsluft zu trocknen, um das Herstellungsverfahren der Kontaktlinse zu vereinfachen und um zu ermöglichen, dass das Material, das Hydrophilie verleiht, gleichförmig über die gesamte Linsenoberfläche verteilt wird.

**[0024]** Die Kontaktlinse kann vor dem obigen Trocknungsverfahren mit ultravioletten Strahlen bestrahlt werden. Das denaturierte Collagen wird durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen polymerisiert, wodurch das denaturierte Collagen wirksam eng an die Kontaktlinsenfläche gebunden oder fixiert wird.

**[0025]** Aus der obigen Beschreibung geht deutlich hervor, dass die hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse mit ausgezeichneter Beständigkeit gemäß dem vorliegenden Verfahren auf einfache Weise erhalten werden kann.

**[0026]** Die sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse wird mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren direkt beschichtet. Die Kontaktlinse kann jedoch verschiedenen Vorbehandlungen, die herkömmlich durchgeführt wurden, unterzogen werden, wie beispielsweise einer Koronaentladungsbehandlung, einer Plasmaentladungsbehandlung oder einer Behandlung unter Einsatz einer starken Säure wie Salzsäure oder Salpetersäure, bevor sie mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, beschichtet wird. Die hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse kann noch weitere ausgezeichnete hydrophile Eigenschaften und Beständigkeit aufweisen, sofern solch eine Vorbehandlung in Kombination mit der Beschichtungsbehandlung der Linsenoberfläche mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, durchgeführt wird.

**[0027]** Wird die Plasmaentladungsbehandlung als Vorbehandlung angewandt, wird diese Behandlung in geeigneter Atmosphäre wie Umgebungsluft, Stickstoff, Argon, Helium oder einem Gasgemisch durch Vermischen dieser Gase unter einem Druck von 0,1–10 Torr durchgeführt. Die wie zuvor beschrieben durchgeführte Plasmaentladungsbehandlung stellt eine weitere wirksame Beschichtung der Kontaktlinsenoberfläche mit dem Material, das Hydrophilie verleiht, und verbesserte Beständigkeit der hydrophilen Eigenschaft der Linsenoberfläche sicher.

**[0028]** Um das Prinzip der vorliegenden Erfindung noch deutlicher darzulegen, werden nun einige Beispiele der Erfindung beschrieben. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die Details der veranschaulichten Beispiele beschränkt, sondern kann mit zahlreichen anderen Veränderungen, Modifikationen und Verbesserungen ausgeführt werden, die den Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung einfallen könnten, ohne jedoch über den Schutzzumfang der Erfindung hinauszugehen.

**[0029]** In den Beispielen werden manche andere Materialien von den Erfindern der vorliegenden Beschreibung vorgeschlagen und sind hierin zum Vergleich eingebunden.

#### BEISPIELE

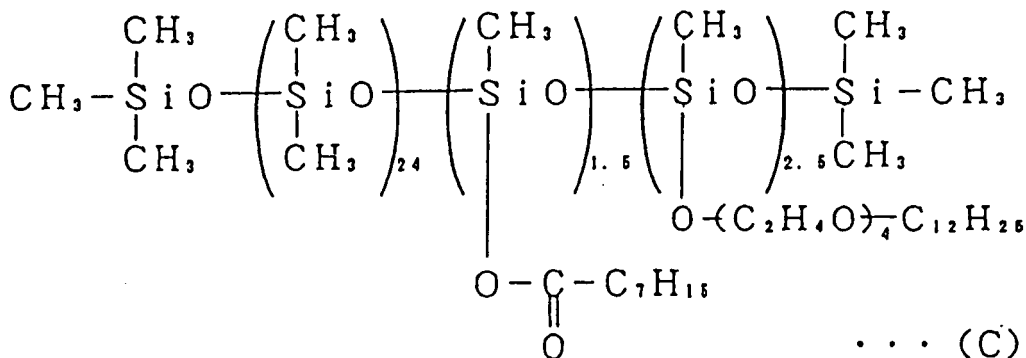
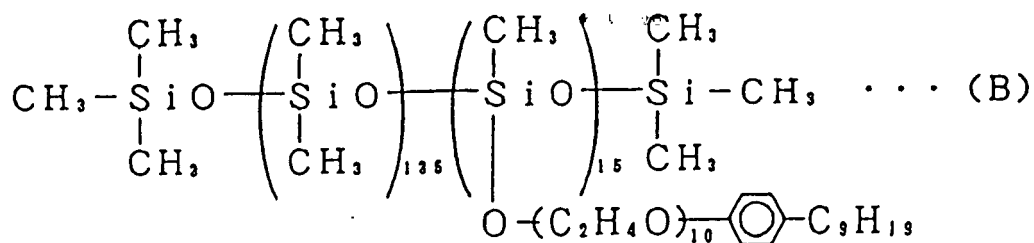
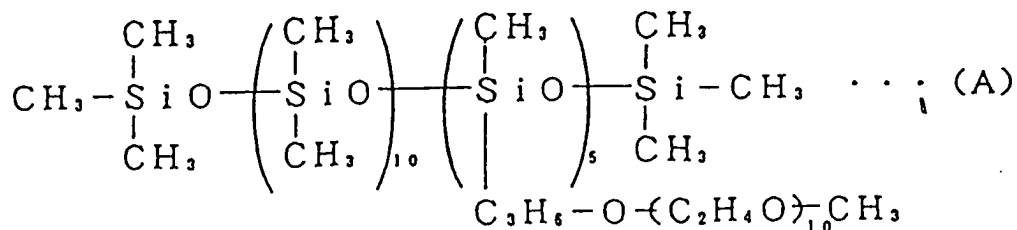
**[0030]** Zuerst wurde jedem der verschiedenen Materialien, die Hydrophilie verleihen und die in der folgenden Tabelle angegeben sind, destilliertes Wasser zugesetzt, um Muster von wässriger Lösung bereitzustellen, die die jeweiligen hydrophil machenden Materialien enthielten, sodass jedes Muster der wässrigen Lösung eine wie in der Tabelle angegebene Konzentration (Gew.-%) des hydrophil machenden Materials aufweist. In Muster Nr. 9 wurde anstelle des destillierten Wassers eine 70%ige Ethanollösung eingesetzt. Anschließend wurde jedes Muster der wässrigen Lösung einer Saugfiltration unter Einsatz eines Membranfilters mit einer Porengröße von 0,45 µm etwa 19 Stunden lang bei einer Temperatur von 35°C unterzogen. Das Muster Nr. 9 wurde einer Saugfiltration unter einem Druck von 2 atm unterzogen.

**[0031]** In der Zwischenzeit wurde eine Vielzahl an Silicium-hältigen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinsen

hergestellt, die alle aus einem Polymer gebildet wurden, das durch Copolymerisation von Tris[trimethylsilyl]silylstyrol als eine sauerstoffdurchlässige Komponente mit Acrylmonomer produziert wurde.

**[0032]** Die hergestellten Silicium-hältigen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinsen wurden in die zuvor hergestellten Muster der wässrigen Lösung, die das jeweilige, hydrophil machende Material enthielten, eingetaucht. Dann wurden die Kontaktlinsen an Luft getrocknet, sodass die Proben Nr. 1–11 der hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinsen erhalten wurden. Die Kontaktlinse der Probe Nr. 10 wurde mit ultravioletten Strahlen eine Minute lang bestrahlt, wobei die Kontaktlinse 15 cm von der Ultraviolet-Entkeimungslampe entfernt angeordnet wurde. Die Probe Nr. 11 wurde nicht mit dem hydrophil machenden Material beschichtet.

**[0033]** Die für die Proben Nr. 1–5 eingesetzten, hydrophilen Siliconöle (A), (B) und (C) sind jeweils durch die folgenden Formeln (A)–(C) dargestellt.



**[0034]** Die Viskositätswerte dieser hydrophilen Siliconöle (A), (B) und (C) bei einer Temperatur von 20°C lagen bei 100 cp, 700 cp bzw. 40 cp. Das mittlere Molekulargewicht des für die Probe Nr. 10 eingesetzten denaturierten Collagens belief sich auf 1.000.

**[0035]** Jede Probe der so erhaltenen, hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinsen wurde auf das äußere Erscheinungsbild durch visuelles Betrachten hinsichtlich der Transparenz der Kontaktlinse und der Gleichförmigkeit der Beschichtung durch das hydrophil machende Material an der Linsenoberfläche geprüft. Die Ergebnisse der Bewertung sind ebenfalls in der Tabelle ersichtlich. Die Transparenz der Kontaktlinse wurde als "⊙" (hoch transparent), als "O" (verhältnismäßig transparent) und "x" (nicht transparent) bewertet, während die Gleichförmigkeit der Beschichtung aus dem hydrophil machenden Material als "⊙" (sehr gleichförmig), "O" (fast gleichförmig) und "x" (nicht gleichförmig) bewertet wurde.

**[0036]** Jede Probe der erhaltenen hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse wurde unter einem Wasserstrahl abgespült und anschließend auf Benetzbarkeit der Kontaktlinsenoberfläche überprüft. Die Ergebnisse sind auch in der Tabelle angegeben.

**[0037]** Die Benetzbarkeit wurde als "⊙" (ausgezeichnet), "O" (gut) und "x" (unzulänglich) bewertet.

**[0038]** Nach der Bewertung der Benetzbarkeit wurde jede Probe der sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse an Luft getrocknet. Hiernach wurde ein Kontaktwinkel in Bezug auf die Linsenoberfläche jeder Probe mittels eines Tröpfchen- oder Titrierverfahrens unter Einsatz einer Messvorrichtung CA-A, erhältlich bei Kyowa Kagaku Kaisha, Japan, gemessen, und die Ergebnisse der Messung sind in der Tabelle ersichtlich.

TABELLE

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
hydrophil machendes Material	hydrophiles Siliconöl										
	A	B	B	B	C	Polysaccharid (Gummiarabikum*1)					
Konzentration (Gew.-%)	5	5	1	0,5	5	5	1	0,5	0,5	15	—
Erscheinungsbild	⊙	○	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	—
	○	○	○	○	○	○	⊙	⊙	⊙	○	—
Benetzbarkeit nach Spülen	○	⊙	○	○	○	○	⊙	⊙	⊙	○	x
Kontaktwinkel (°), gemessen durch Tröpfchenverfahren	90~	20~	20~	50~	30~	40~	90~	100~	10~	40~	110
	100	30	30	55	40	50	100	105	20	50	—

\*1: erhältlich bei SUZU FUNMATSU YAKUJIN KABUSHIKI KAISHA, JAPAN

\*2: PROSOFT KL-30T, erhältlich bei KYOEISHA YUSHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, JAPAN

[0039] Es ist im Allgemeinen erforderlich, dass die hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse transparent ist und dass die Oberfläche der Kontaktlinse gleichförmig mit dem hydrophil machenden Material beschichtet ist. Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen hydrophilen, sauerstoff-

durchlässigen Kontaktlinsen ein gutes Erscheinungsbild auf, in anderen Worten, sie weisen einen hohen Grad an Transparenz auf, und die Oberfläche der vorliegenden Kontaktlinse ist gleichförmig mit dem hydrophil machenden Material beschichtet. Weiters weist die vorliegende Kontaktlinse eine gute Benetzbarkeit auf, nachdem sie unter einem Wasserstrahl gespült wurde, wodurch die Kontaktlinse eine ausgezeichnete hydrophile Eigenschaft an der Linsenoberfläche über eine lange Zeit hinweg sicherstellt. In der vorliegenden hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse ist der gemessene Kontaktwinkel der Linse, die an Luft getrocknet wurde, relativ gering. Dies bedeutet, dass sich die hydrophile Eigenschaft der Kontaktlinse, nachdem sie mit Wasser gespült und an Luft getrocknet wurde, nicht verschlechtert hat, sondern tatsächlich über lange Zeit aufrechterhalten wurde.

**[0040]** An der vorliegenden hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse ist zumindest die Vorderfläche der Kontaktlinse mit dem besonderen, hydrophil machenden Material gemäß der vorliegenden Erfindung beschichtet, was der Vorderfläche der Kontaktlinse eine ausgezeichnete hydrophile Eigenschaft verleiht, ohne das Erscheinungsbild der Linse zu beeinträchtigen. Die hydrophile Eigenschaft der Vorderfläche der Kontaktlinse kann für relativ lange Zeit, nachdem die Kontaktlinse mit dem hydrophil machenden Material beschichtet wurde, wirksam aufrechterhalten werden, wodurch weiters, sogar nachdem die Kontaktlinse wiederholt gespült wurde, die Beständigkeit der hydrophilen Eigenschaft der Kontaktlinsenoberfläche wirksam verbessert werden kann. So ist die vorliegende Kontaktlinse in der Lage, die hydrophile Eigenschaft in ausreichendem Ausmaß aufzuweisen und weist keineswegs schlechte Eigenschaften wie Verschleiern oder Eintrüben auf und weist auch nicht die Tränenflüssigkeit von der Linsenoberfläche ab, wie dies herkömmlich bei anfänglichem Tragen der Kontaktlinse am Auge des Benutzers erfahren werden musste, sogar wenn die Kontaktlinse vor dem ersten Tragen über eine relativ lange Zeit in trockenem Zustand gelagert wurde.

**[0041]** Darüber hinaus ermöglicht das vorliegende Verfahren zur Herstellung der hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse, die zuvor beschriebene hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse mit ausgezeichneter und gleichförmiger Qualität einfach herzustellen.

### Patentansprüche

1. Hydrophile, sauerstoffdurchlässige Kontaktlinse mit einer Vorderfläche, die nicht mit der Hornhaut eines menschlichen Auges in Kontakt stehen soll, wenn die Kontaktlinse getragen wird, wobei zumindest die Vorderfläche der Linse mit einem Material beschichtet ist, das die Vorderfläche hydrophil macht, wobei das Material entweder ein denaturiertes, wasserlösliches Collagenderivat, worin eine Seitenkettenaminogruppe oder eine Seitenkettencarboxylgruppe des wasserlöslichen Collagens mit Carbonsäureanhydrid oder Alkohol umgesetzt worden ist, oder ein acyliertes Peptidderivat von hydrolysiertem Collagen ist, worin eine endständige Aminogruppe an ein Fettsäurechlorid gebunden worden ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht des Materials im Bereich von 400 bis 100.000 liegt.

2. Verfahren zur Herstellung einer hydrophilen, sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse mit einer Vorderfläche, die nicht mit der Hornhaut eines menschlichen Auges in Kontakt stehen soll, wenn die Kontaktlinse getragen wird, die folgenden Schritte umfassend:

(i) Herstellung einer wässrigen Lösung, die als Material, das die Vorderfläche hydrophil macht, 0,05 bis 25 Gew.-% eines denaturierten Collagenderivats, worin eine Seitenkettenaminogruppe oder eine Seitenkettencarboxylgruppe des wasserlöslichen Collagens mit Carbonsäureanhydrid oder Alkohol umgesetzt worden ist, oder eines acylierten Peptidderivats von hydrolysiertem Collagen, worin eine endständige Aminogruppe an ein Fettsäurechlorid gebunden worden ist, umfasst, wobei das mittlere Molekulargewicht des Materials im Bereich von 400 bis 100.000 liegt.

(ii) Beschichtung zumindest der Vorderfläche einer sauerstoffdurchlässigen Kontaktlinse mit dem denaturierten Kollagen durch Kontaktieren der Kontaktlinse mit der wässrigen Lösung, die das denaturierte Kollagen enthält;

(iii) Bestrahlung der Kontaktlinse, deren Vorderfläche mit dem denaturierten Kollagen beschichtet wurde, mit Ultraviolettstrahlen; und

(iv) Trocknung der Kontaktlinse, die mit den Ultraviolettstrahlen bestrahlt wurde.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin die wässrige Lösung, die das Material enthält, das die Vorderfläche hydrophil macht, außerdem Alkohol enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Alkohol Ethanol ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, das außerdem vor Schritt (ii) einen Schritt der Durchführung einer Vorbehandlung der Linse umfasst, die aus einer Coronaentladungsbehandlung, einer Plasmaentla-

DE 695 33 460 T2 2005.09.15

dungsbehandlung und einer Behandlung unter Verwendung einer starken Säure ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen