

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-15175

(P2010-15175A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02C 7/04 (2006.01)	G02C 7/04	2H006
A61L 27/00 (2006.01)	A61L 27/00	D 4C081
A61F 2/16 (2006.01)	A61F 2/16	4C097

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 59 頁)

(21) 出願番号	特願2009-235003 (P2009-235003)	(71) 出願人	500092561
(22) 出願日	平成21年10月9日 (2009. 10. 9)		ジョンソン・アンド・ジョンソン・ビジョ
(62) 分割の表示	特願2003-526448 (P2003-526448)		ン・ケア・インコーポレイテッド
原出願日	平成14年9月9日 (2002. 9. 9)		Johnson & Johnson V
(31) 優先権主張番号	60/318, 536		ision Care, Inc.
(32) 優先日	平成13年9月10日 (2001. 9. 10)		アメリカ合衆国、32256 フロリダ州
(33) 優先権主張国	米国 (US)		、ジャクソンビル、センチュリオン・パー
(31) 優先権主張番号	10/236, 538	(74) 代理人	100088605
(32) 優先日	平成14年9月6日 (2002. 9. 6)		弁理士 加藤 公延
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	マッケイビー・ケビン・ピー
			アメリカ合衆国、32256 フロリダ州
			、ジャクソンビル、ベイメドウズ・ロード
			10550-205

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内部湿潤剤を含有している生体医学装置

(57) 【要約】

【課題】 内部湿潤剤を含有しているシリコーン・ヒドロゲル、ならびに、これらの製造および使用のための方法に関する。

【解決手段】 本発明は一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有している一定の湿潤性の生物医学装置を含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

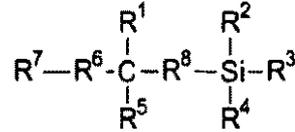
【請求項 1】

反応混合物から形成される生物医学装置であって、

前記反応混合物が、1乃至15重量%の、100,000ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクタム、および、28乃至68重量%の、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーを含み、

前記少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーが、化学式 I

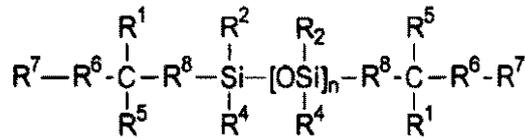
【化 1】



10

または、化学式 I I

【化 2】



20

[これらの式において、

nは、3乃至35の整数であり、

R¹は、水素であり、

R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、

R⁵は、ヒドロキシルであり、

R⁶は、二価のメチルであり、

R⁷は、メタクリレートであり、

30

R⁸は、C₁₋₆アルキルオキシC₁₋₆アルキルである。]

の化合物である、生物医学装置。

【請求項 2】

生物医学装置を調製する方法であって、

1乃至15重量%の、100,000ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクタム、および、28乃至68重量%の、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーを混合して、透明な溶液を形成することと、

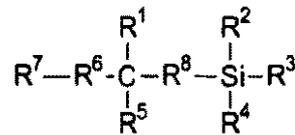
前記溶液を硬化することと、

を含み、

前記少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーが、化学式 I

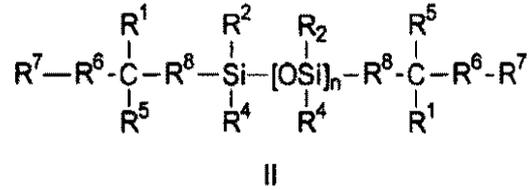
40

【化 3】



または、化学式 I I

【化4】



[これらの式において、

nは、3乃至35の整数であり、

R¹は、水素であり、

R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、

R⁵は、ヒドロキシルであり、

R⁶は、二価のメチルであり、

R⁷は、メタクリレートであり、

R⁸は、C₁₋₆アルキルオキシC₁₋₆アルキルである。]

の化合物である、方法。

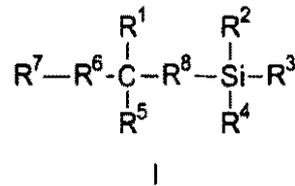
【請求項3】

反応混合物から形成されるシリコーン・ヒドロゲルであって、

前記反応混合物が、1乃至15重量%の、100,000ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクタム、および、28乃至68重量%の、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコーン含有モノマーを含み、

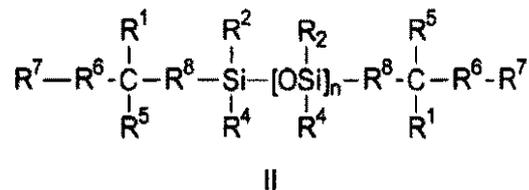
前記少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコーン含有モノマーが、化学式I

【化5】



または、化学式II

【化6】



[これらの式において、

nは、3乃至35の整数であり、

R¹は、水素であり、

R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、

R⁵は、ヒドロキシルであり、

R⁶は、二価のメチルであり、

R⁷は、メタクリレートであり、

R⁸は、C₁₋₆アルキルオキシC₁₋₆アルキルである。]

の化合物である、シリコーン・ヒドロゲル。

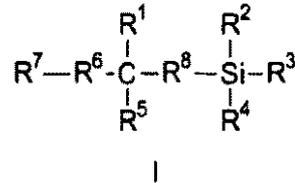
【請求項4】

方法であって、

(a) 1乃至15重量%の、100,000ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクトン、および、28乃至68重量%の、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーを含む反応性成分を混合する工程と、

(b) 前記工程(a)の生成物を硬化して、生物医学装置を形成する工程と、
を含み、

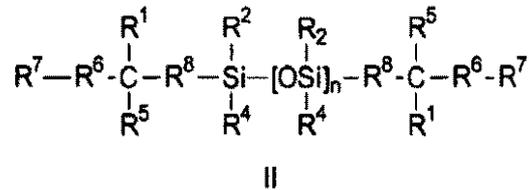
前記少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーが、化学式I【化7】



10

または、化学式II

【化8】



20

[これらの式において、

nは、3乃至35の整数であり、

R¹は、水素であり、

R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、

R⁵は、ヒドロキシルであり、

R⁶は、二価のメチルであり、

R⁷は、メタクリレートであり、

R⁸は、C₁₋₆アルキルオキシC₁₋₆アルキルである。]

30

の化合物である、方法。

【請求項5】

方法であって、

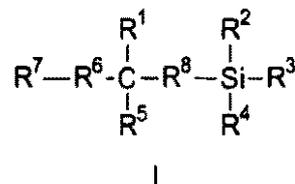
(a) 1乃至15重量%の、100,000ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクトン、および、28乃至68重量%の、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーを含む反応性成分を混合する工程と、

(b) 前記工程(a)の生成物を、最短のゲル化時間で、または、これを超える時間で硬化して、湿潤性の生物医学装置を形成する工程と、

を含み、

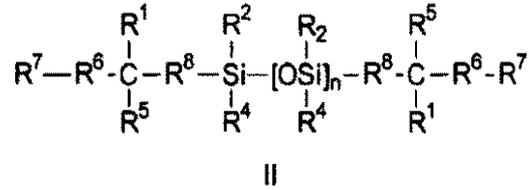
前記少なくとも1つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーが、化学式I【化9】

40



または、化学式II

【化 1 0】



[これらの式において、

n は、3 乃至 35 の整数であり、

R¹ は、水素であり、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、R⁵ は、ヒドロキシルであり、R⁶ は、二価のメチルであり、R⁷ は、メタクリレートであり、R⁸ は、C₁₋₆ アルキルオキシ C₁₋₆ アルキルである。]

の化合物である、方法。

【請求項 6】

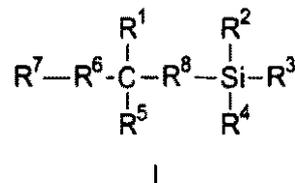
眼用装置であって、

前記眼用装置は、表面処理されておらず、80°よりも小さい前進性の動的接触角度を有し、

1 乃至 15 重量%の、100,000 ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクタム、および、28 乃至 68 重量%の、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーを含み、

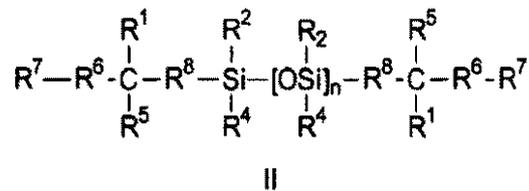
前記少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーが、化学式 I

【化 1 1】



または、化学式 II

【化 1 2】



[これらの式において、

n は、3 乃至 35 の整数であり、

R¹ は、水素であり、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、R⁵ は、ヒドロキシルであり、R⁶ は、二価のメチルであり、R⁷ は、メタクリレートであり、R⁸ は、C₁₋₆ アルキルオキシ C₁₋₆ アルキルである。]

の化合物である、眼用装置。

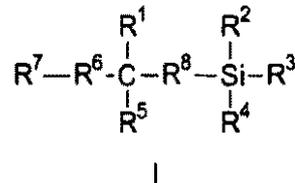
【請求項 7】

眼用装置であって、

前記眼用装置は、表面処理されておらず、ポリラクタムを含まない眼用装置における前進性の動的接触角度よりも少なくとも 10% 低い前進性の動的接触角度を有し、

1 乃至 15 重量%の、100,000 ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクタム、および、28 乃至 68 重量%の、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコーン含有モノマーを含み、

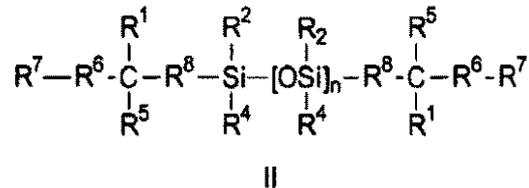
前記少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコーン含有モノマーが、化学式 I 【化 1 3】



10

または、化学式 I I

【化 1 4】



20

[これらの式において、

n は、3 乃至 35 の整数であり、

R¹ は、水素であり、

R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、

R⁵ は、ヒドロキシルであり、

R⁶ は、二価のメチルであり、

R⁷ は、メタクリレートであり、

R⁸ は、C₁₋₆ アルキルオキシ C₁₋₆ アルキルである。]

の化合物である、眼用装置。

30

【請求項 8】

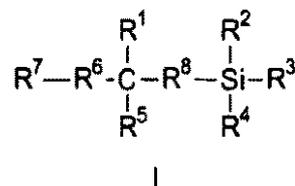
眼用装置であって、

前記眼用装置は、表面処理されておらず、装着の 1 日後における涙液膜分散時間が少なくとも 7 秒であり、

1 乃至 15 重量%の、100,000 ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクタム、および、28 乃至 68 重量%の、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコーン含有モノマーを含み、

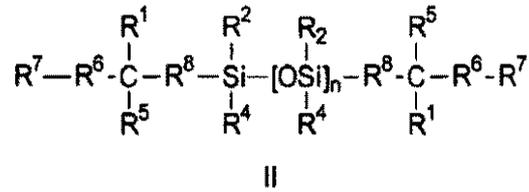
前記少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコーン含有モノマーが、化学式 I 【化 1 5】

40



または、化学式 I I

【化 1 6】



[これらの式において、

n は、3 乃至 35 の整数であり、

R¹ は、水素であり、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、R⁵ は、ヒドロキシルであり、R⁶ は、二価のメチルであり、R⁷ は、メタクリレートであり、R⁸ は、C₁₋₆ アルキルオキシ C₁₋₆ アルキルである。]

の化合物である、眼用装置。

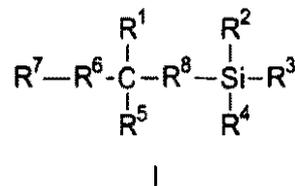
【請求項 9】

反応混合物から形成される眼用装置の湿潤性を改善するための方法であって、

前記反応混合物に、1 乃至 15 重量%の、100,000 ダルトン以上の重量平均分子量を有するポリラクタム、および、28 乃至 68 重量%の、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーを添加することを含み、

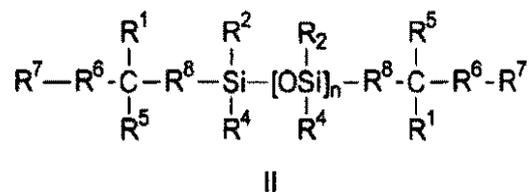
前記少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するシリコン含有モノマーが、化学式 I

【化 1 7】



または、化学式 I I

【化 1 8】



[これらの式において、

n は、3 乃至 35 の整数であり、

R¹ は、水素であり、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、メチル、または、トリメチルシロキシであり、R⁵ は、ヒドロキシルであり、R⁶ は、二価のメチルであり、R⁷ は、メタクリレートであり、R⁸ は、C₁₋₆ アルキルオキシ C₁₋₆ アルキルである。]

の化合物である、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の内容の開示】

【 0 0 0 1 】

関連特許出願

本特許出願は2001年9月10日に出願されている米国仮特許出願第60/318,536号の優先権を主張している。

【 0 0 0 2 】

発明の分野

本発明は内部湿潤剤を含有しているシリコーン・ヒドロゲル、ならびに、これらの製造および使用のための方法に関連している。

【 0 0 0 3 】

発明の背景

コンタクト・レンズは少なくとも1950年代から視力を改善するために商業的に用いられている。最初のコンタクト・レンズは種々の硬質の材料により作成されていたために、使用者に幾分不快感を与えていた。一方、現代のレンズは、一般的に種々のヒドロゲル、特にシリコーン・ヒドロゲル等のような、比較的軟質の材料により作成されている。これらのシリコーン・ヒドロゲルは水により膨潤しているポリマーの網状構造であり、この構造は高い酸素の透過性および親水性ではなく疎水性である表面を有している。これらのレンズは多くのレンズ装着者に対して一定の良好な程度の快感を与えるが、一部の使用者において不快感および過度の目に対する付着が経験されて、これらのレンズを使用する際に視力の鋭さの低下を引き起こす場合がある。このような不快感および付着はレンズ表面の疎水性の特性およびこれらの表面のタンパク質、脂質およびムチンに対する相互作用、および目における親水性の表面に起因すると考えられている。

10

20

【 0 0 0 4 】

別の研究において、上記シリコーン・ヒドロゲルのコンタクト・レンズの表面を、プラズマ被膜等のような、親水性の被膜により被覆することにより上記の問題を軽減することが試みられている。一方、表面への付着の低い発生率を有する無被覆状態のシリコーン・ヒドロゲル・レンズは開示されていない。

【 0 0 0 5 】

内部吸水剤（または湿潤剤）を反応混合物を含有している一定のマクロマー（macromer）の中に混合することが開示されている。しかしながら、全てのシリコーン含有のマクロマーが種々の親水性または吸水性のポリマーに対して相容性を示すとは限らない。また、一定の高分子の物品を形成するために使用する一定のモノマー混合物に対して重合可能な界面活性剤を添加することによる当該物品の表面の改質が開示されている。しかしながら、湿潤性における永続的な生体内の改善および表面の付着性の減少の可能性は少ない。

30

【 0 0 0 6 】

ポリビニルピロリドン（PVP）またはポリ-2-エチル-2-オキサゾリンが一定の内部浸透性の網状構造を形成するために一定のヒドロゲル組成物に添加されており、この網状構造は一定の低い表面の摩擦性、一定の低い脱水速度および一定の高い生体への付着に対する抵抗性を示している。しかしながら、これらの開示されているヒドロゲル配合物は従来のヒドロゲルであり、モノマーの相容性を失うことなく、シロキサン・モノマー等のような、種々の疎水性の成分を混合するための方法についての開示は全く無い。

40

【 0 0 0 7 】

種々のシリコーン・ヒドロゲル・レンズに内部湿潤剤として種々の高分子量のポリマーを混合することは可能であると考えられるが、これらのポリマーは種々のシリコーンを含有している反応混合物の中に溶解することが困難である。これらの湿潤剤を可溶性にするためには、種々のシリコーン・マクロマーまたはその他のプレポリマーを使用する必要がある。これらのシリコーン・マクロマーまたはプレポリマーは一定の分離している工程において調製した後にそのシリコーン・ヒドロゲル配合物における残りの成分と混合する必要がある。このような付加的な1個（または複数）の工程はその費用を高めて、上記のレンズを製造するための時間を増大している。さらに、これらの試みは一定の被膜を伴わないコンタクト・レンズとして一定の眼用装置を使用可能にする程度に十分な湿潤性を有す

50

る眼用装置を製造することができていない。

【0008】

それゆえ、種々のシリコーン・マクロマーまたはその他のプレポリマーを必要としない、一定の表面処理を伴わずに長期間の装着に適している一定のレンズ配合物を見出すことが有利であると考えられる。

【0009】

発明の概要

本発明は少なくとも1種類の高分子量親水性ポリマーおよび少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている一定の反応混合物により形成されている種々の湿潤性のシリコーン・ヒドロゲルに関連している。

10

【0010】

本発明はさらに一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている一定の反応混合物により形成されている種々の生物医学装置に関連している。

【0011】

本発明はさらに一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを混合して一定の透明な溶液を形成する工程、および当該溶液を硬化する工程を含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている一定の生物医学装置を調製する一定の方法に関連している。

20

【0012】

本発明はさらに(a)一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを混合する工程、および(b)上記工程(a)の生成物を硬化して一定の生物医学装置を形成する工程を含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている一定の方法に関連している。

【0013】

本発明はさらに(a)一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを混合する工程、および(b)上記工程(a)の生成物を一定の最短のゲル化時間またはこれを超える時間において硬化して一定の湿潤性の生物医学装置を形成する工程を含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている一定の方法に関連している。

30

【0014】

本発明はさらに少なくとも1種類の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量の少なくとも1種類の相容性化用モノマーを一定の反応混合物に添加する工程を含むか、実質的に当該工程により構成されているか、当該工程のみにより構成されている一定の反応混合物により形成した眼用装置の湿潤性を改善するための一定の方法に関連している。

【0015】

本発明はさらに少なくとも1種類の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量の少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを一定の反応混合物に添加する工程を含むか、実質的に当該工程により構成されているか、当該工程のみにより構成されている一定の反応混合物により形成した眼用装置の湿潤性を改善するための一定の方法に関連している。

40

【0016】

本発明はさらに、一定の表面処理を伴わずに、約80°以下、約70°以下、さらに約60°以下の一定の前進性の接触角度を有する一定の生物医学装置を提供するために十分な少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーおよび一定量の高分子量親水性ポリマーを含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている一定の反応混合物により形成されている一定の生物医学装置に関連している。

50

【0017】

本発明はさらに、一定の表面処理を伴わずに、少なくとも約7秒のまたは一定のアクビュー（ACUVUE）（登録商標）コンタクト・レンズにおける涙液膜分散時間と同等かこれよりも長い約1日の装着後における一定の涙液膜分散時間を有する一定の眼用装置を提供するために十分な少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーおよび一定量の高分子量親水性ポリマーを含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている一定の反応混合物により形成されている一定の眼用装置に関連している。

【0018】

一定のシリコーン・ヒドロゲル・コンタクト・レンズを含む一定の装置は表面改質を伴わずに表面付着を実質的に生じない。

10

【0019】

発明の詳細な説明

表面改質を伴わずに、予想外の生体内におけるまたは臨床的な湿潤性を有している種々の生物医学装置、特に眼用装置が一定のシリコーン・ヒドロゲル配合物の中に一定の有効量の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有させることにより作成できることが意外にも見出されている。上記の予想外の湿潤性とは、本発明者において、親水性ポリマーを全く含まない一定の類似の配合物に比較した場合に、少なくとも約10%、好ましくは少なくとも約20%、さらに一部の実施形態において少なくとも約50%の前進性の動的接触角度における一定の減少を意味する。本発明よりも前において、種々のシリコーン・ヒドロゲルにより形成されている眼用装置は臨床的な湿潤性を賦与するために表面改質されているか、ヒドロキシ官能性を有する少なくとも1種類のシリコーン含有マクロマーにより形成されている必要があった。

20

【0020】

本明細書において用いられているように、一定の「生物医学装置（biomedical device）」は哺乳類動物の組織またはその流体の中またはその上および好ましくは人間の組織またはその流体の中またはその上のいずれかにおいて使用するよう設計されている任意の物品である。これらの装置の例は種々のカテーテル、移植片、ステント、および眼内レンズおよびコンタクト・レンズ等のような眼用装置を含むがこれらに限らない。さらに、好ましい生物医学装置は種々の眼用装置、特に、コンタクト・レンズ、とりわけ、種々のシリコーン・ヒドロゲルにより作成されているコンタクト・レンズである。

30

【0021】

また、本明細書において用いられているように、用語の「レンズ（lens）」および「眼用装置（ophthalmic device）」は目の中またはその上に配置される種々の装置を意味している。これらの装置は光学的な補正、傷の医療、薬物の配給、診断機能または美顔的向上またはこれらの特性の一定の組み合わせの効果を提供できる。さらに、上記用語の「レンズ」は種々のソフト・コンタクト・レンズ、ハード・コンタクト・レンズ・眼内レンズ、オーバーレイ・レンズ、眼用インサート、および光学用インサートを含むがこれらに限らない。

40

【0022】

また、本明細書において用いられているように、用語の「モノマー（monomer）」は少なくとも1種類の重合可能な基および、ゲル浸透クロマトグラフィにおける屈折率検出により測定した場合に、約2000ダルトンよりも小さい一定の平均分子量を有している一定の化合物である。従って、上記の「モノマー」は種々の二量体および、一部の場において、2種類以上のモノマー単位により作成されているオリゴマーを含む種々のオリゴマーを含む。

【0023】

また、本明細書において用いられているように、語句の「一定の表面処理を伴わずに（without a surface treatment）」は本発明のそれぞれの装置における外部表面が当該装

50

置の湿潤性を改善するために別に処理されていないことを意味している。本発明のために先立つことのできる処理はプラズマ処理、グラフト処理、コーティング（被覆）処理等を含む。しかしながら、抗菌剤の被覆処理等を含むがこれに限らない、改善された湿潤性以外の特性を賦与する被覆処理も本発明の種々の装置に適用できる。

【0024】

多様な分子量の範囲が本明細書において開示されている。別々の分子構造を有する種々の化合物の場合に、本明細書において報告されている種々の分子量はその分子式に基いて計算されていてグラム/モル (gm/mol) で記載されている。また、種々のポリマーの場合には、それぞれの分子量（数平均分子量）はゲル浸透クロマトグラフィにおける屈折率検出により測定されていてダルトンで記載されているか、「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング, N-ビニル・アミド・ポリマーズ (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, N-Vinyl Amide Polymers)」, 第2版, 17巻, p. 198 - 257, ジョン・ワイレイ・アンド・サンズ・インコーポレイテッド (John Wiley & Sons Inc.) において記載されているような、動粘度測定により測定されていてK値で記載されている。

10

【0025】

高分子量親水性ポリマー

本明細書において用いられているように、「高分子量親水性ポリマー (high molecular weight hydrophilic polymer)」は約100,000ダルトン以上の一定の重量平均分子量を有する種々の物質を意味しており、これらの物質は種々のシリコン・ヒドロゲル配合物に混合されると、その硬化したシリコン・ヒドロゲルの湿潤性を改善する。これらの高分子量親水性ポリマーの好ましい重量平均分子量は約150,000ダルトンよりも大きく、さらに好ましくは約150,000乃至約2,000,000ダルトンの間、さらに好ましくは約300,000乃至約1,800,000ダルトンの間、最も好ましくは約500,000乃至約1,500,000ダルトンである。

20

【0026】

あるいは、本発明の親水性ポリマーの分子量は上記の「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング, N-ビニル・アミド・ポリマーズ (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, N-Vinyl Amide Polymers)」, 第2版, 17巻, p. 198 - 257, ジョン・ワイレイ・アンド・サンズ・インコーポレイテッド (John Wiley & Sons Inc.) において記載されているような、動粘度測定に基いて、K値により表現することもできる。この様式で表現される場合に、上記の親水性モノマーは約46よりも大きく、好ましくは約46乃至約150のK値を有している。このような高分子量の親水性ポリマーが種々のコンタクト・レンズを提供するために十分な一定の量でこれらの装置の配合物の中に存在しており、これらのレンズは表面改質を伴わずに使用中における表面付着が実質的に生じない状態を保つ。一般的な使用期間は少なくとも約8時間、好ましくは続けて数日間の装着、さらに好ましくは取り外し無しで24時間以上を含む。また、表面付着が実質的に生じない状態とは、一定のスリット・ランプにより見た場合に、一定の患者の母集団において装着されているレンズの内の少なくとも約80%、好ましくは少なくとも約90%、さらに好ましくは約100%がその装着期間において全くまたはわずかな付着率を示していることを意味している。

30

40

【0027】

適当な量の高分子量の親水性ポリマーは約1乃至約15重量%、さらに好ましくは約3乃至約15重量%、最も好ましくは約5乃至約12重量%を含み、これらの全ての値は全ての反応性の成分の合計の重量に基いている。

【0028】

上記高分子量の親水性ポリマーの例は種々のポリアミド、ポリラクトン、ポリアイミド、ポリラクタムおよび、一定の比較的少ないモル量のHEMA等のような一定のヒドロキシル官能性のモノマーと共にDMAを共重合してからその得られたコポリマーにおけるヒドロキシル基をイソシアナトエチルメタクリレートまたはメタクリロイル・クロリド等の

50

ようなラジカルな重合性の基を含む種々の材料と共に反応させることにより官能性化されているDMA等のような、官能性化した種々のポリアミド、ポリラクトン、ポリイミド、ポリラクタムを含むがこれらに限らない。また、グリシジル・メタクリレートを伴うDMAまたはN-ビニル・ピロリドンにより作成されている種々の親水性のプレポリマーも使用可能である。すなわち、上記のグリシジル・メタクリレートのリングは開環して一定の混合系において別の親水性のプレポリマーと共に使用可能になる一定のジオールを生じることができ、これにより、上記の高分子量親水性ポリマー、ヒドロキシル官能性化シリコーン含有モノマーおよび相容性の賦与に關与する任意の別の基の相容性が高まる。好ましい高分子量親水性ポリマーはそれぞれの主鎖において一定の環状部分、さらに好ましくは一定の環状アミドまたは環状イミドを含むポリマーである。また、このような高分子量親水性ポリマーはポリ-N-ビニル・ピロリドン、ポリ-N-ビニル-2-ピペリドン、ポリ-N-ビニル-2-カプロラクタム、ポリ-N-ビニル-3-メチル-2-カプロラクタム、ポリ-N-ビニル-3-メチル-2-ピペリドン、ポリ-N-ビニル-4-メチル-2-ピペリドン、ポリ-N-ビニル-4-メチル-2-カプロラクタム、ポリ-N-ビニル-3-エチル-2-ピロリドン、およびポリ-N-ビニル-4,5-ジメチル-2-ピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリ-N-N-ジメチルアクリルアミド、ポリビニル・アルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレン・オキシド、ポリ-2-エチル・オキサゾリン、ヘパリン・ポリサッカリド、ポリサッカリド、およびこれらの混合物およびコポリマー（ブロックまたはランダム状、分枝状、多数鎖状、くし形状または星形状を含む）を含むがこれらに限らず、この場合に、ポリ-N-ビニルピロリドン（PVP）が特に好ましい。また、PVPの種々のグラフト・コポリマーも使用可能であると考えられる。

10

20

30

40

50

【0029】

上記の高分子量親水性ポリマーは改善された湿潤性、特に改善された生体内における湿潤性を本発明の種々の医療装置に賦与する。何らかの理論により拘束されることなく、上記の高分子量親水性ポリマーが水性の環境内において水に対する水素結合を生じることにより効果的に比較的親水性になるような水素結合の受容体であると考えられる。また、水が存在しないことにより、この親水性のポリマーの反応混合物における混合が容易になる。さらに、このような特定の名称付けられている高分子量親水性ポリマーとは別に、一定のポリマーが一定のシリコーン・ヒドロゲル配合物に添加される時にその親水性のポリマーが（a）その反応混合物に対して実質的に相分離せず、さらに、（b）結果として得られる硬化したポリマーに湿潤性を賦与することを条件として、任意の高分子量のポリマーが本発明において有用になると予想される。一部の実施形態において、上記の高分子量親水性ポリマーが種々の処理温度においてその希釈剤中に溶解することが好ましい。さらに、水または水溶性の種々の希釈剤を使用する種々の製造プロセスがそれぞれの単純さおよび削減された費用により好ましいと考えられる。これらの実施形態においては、種々の処理温度において水溶性である高分子量親水性ポリマーが好ましい。

【0030】

ヒドロキシル官能性化シリコーン含有モノマー

本明細書において用いられているように、一定の「ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー（hydroxyl-functionalized silicone containing monomer）」はゲル浸透クロマトグラフィ、屈折率検出により測定した場合に約5000ダルトンよりも小さく、好ましくは約3000ダルトンよりも小さい一定の平均分子量を有する少なくとも1個の重合可能な基を含む一定の化合物であり、この化合物は上記の親水性ポリマーと共に上記ヒドロゲル配合物中に含まれる種々のシリコーン含有モノマーを相容性にすることができる。このヒドロキシル官能性は親水性の相容性を改善することにおいて極めて有効である。従って、一定の好ましい実施形態において、本発明のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーは少なくとも1個のヒドロキシル基および少なくとも1個の「-Si-O-Si-」の基を含んでいる。好ましくは、このシリコーンおよびこれに結合している酸素は上記のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーの約10重量%、さらに好ましくは約20重量%を占めている。

【 0 0 3 1 】

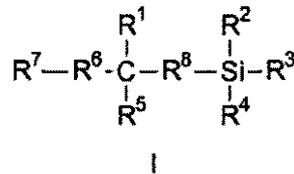
上記ヒドロキシル官能性化したシリコン含有モノマーにおける Si の OH に対する比率値も所望の程度の相容性化を行なう一定のヒドロキシル官能性化したシリコン含有モノマーを提供することにおいて重要である。この疎水性部分の OH に対する比率値が過度に高いと、そのヒドロキシル官能性化したシリコン・モノマーが親水性ポリマーを相容性化することにおいて不十分になるために、非相容性の反応混合物が形成される可能性がある。従って、一部の実施形態において、この Si の OH に対する比率値は約 15 : 1 よりも小さく、好ましくは約 1 : 1 乃至 10 : 1 である。また、一部の実施形態においては、種々の第一級アルコールが種々の第二級アルコールに比べて改善された相容性を備えている。なお、当該技術分野における熟練者であれば、上記のヒドロキシル官能性化したシリコン含有モノマーの量および選択が所望の湿潤性を達成するために必要とされる親水性ポリマーの量および当該シリコン含有モノマーが親水性ポリマーに対して非相容性になる程度により決まることが認識できる。

10

【 0 0 3 2 】

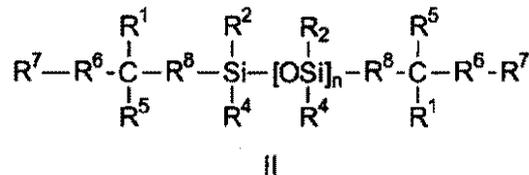
上記のヒドロキシル官能性化したシリコン含有モノマーの例は以下の化学式 I および II のモノマーを含む。

【 化 1 】



20

【 化 2 】



30

これらの式において、

n は 3 乃至 35、好ましくは 4 乃至 25 の一定の整数であり、

R¹ は水素、C₁₋₆ アルキルであり、

R²、R³ および R⁴ はそれぞれ独立して C₁₋₆ アルキル、トリ C₁₋₆ アルキルシロキシ、フェニル、ナフチル、置換 C₁₋₆ アルキル、置換フェニル、または置換ナフチルであり、

この場合に、上記のアルキルの置換基は C₁₋₆ アルコキシカルボニル、C₁₋₆ アルキル、C₁₋₆ アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、C₁₋₆ アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における 1 個以上の要素から選択されており、

この場合に、上記の芳香族の置換基は C₁₋₆ アルコキシカルボニル、C₁₋₆ アルキル、C₁₋₆ アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、C₁₋₆ アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における 1 個以上の要素から選択されており、

R⁵ はヒドロキシル、1 個以上のヒドロキシル基を含む一定のアルキル基、または (CH₂(CR⁹R¹⁰)_yO_x) - R¹¹ であり、この場合に、y は 1 乃至 5、好ましくは 1 乃至 3 であり、x は 1 乃至 100、好ましくは 2 乃至 90 さらに好ましくは 10 乃至 25 の一定の整数であり、R⁹ 乃至 R¹¹ はそれぞれ独立して H、10 個までの炭素原子を有するアルキル、および少なくとも 1 個の極性の官能基により置換されている 10 個までの炭素原子を有する種々のアルキルから選択されており、

R⁶ は 20 個までの炭素原子を含む一定の二価の基であり、

R⁷ は 20 個までの炭素原子を含み、遊離ラジカルの作用、さらに / または、カチオン性

40

50

の重合を受けることのできる一定の一価の基であり、さらに
 R^8 は 20 個までの炭素原子を含む一定の二価または三価の基である。

【0033】

本発明の種々の反応混合物は 2 種類以上のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有できる。

【0034】

一官能価のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーの場合には、上記の好ましい R^1 は水素であり、上記の好ましい R^2 , R^3 および R^4 は C_{1-6} アルキルおよびトリ C_{1-6} アルキルシロキシ、最も好ましくはメチルおよびトリメチルシロキシである。また、多官能価（二官能価またはそれ以上）の場合には、上記の R^1 乃至 R^4 はそれぞれ独立してエチレンにより不飽和状態の重合可能な基を含み、さらに好ましくは一定のアクリレート、一定のスチリル、一定の C_{1-6} アルキルアクリレート、アクリルアミド、 C_{1-6} アルキルアクリルアミド、N - ビニルラクタム、N - ビニルアミド、 C_{2-12} アルケニル、 C_{2-12} アルケニルフェニル、 C_{2-12} アルケニルナフチル、または C_{2-6} アルケニルフェニル C_{1-6} アルキルを含む。

10

【0035】

また、上記の好ましい R^5 はヒドロキシル、 $-CH_2OH$ または $CH_2CHOHCH_2OH$ であり、ヒドロキシルが最も好ましい。

【0036】

また、上記の好ましい R^6 は一定の二価の C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルキルオキシ、 C_{1-6} アルキルオキシ C_{1-6} アルキル、フェニレン、ナフタレン、 C_{1-12} シクロアルキル、 C_{1-6} アルコキシカルボニル、アミド、カルボキシ、 C_{1-6} アルキルカルボニル、カルボニル、 C_{1-6} アルコキシ、置換 C_{1-6} アルキル、置換 C_{1-6} アルコキシ、置換 C_{1-6} アルキルオキシ C_{1-6} アルキル、置換フェニレン、置換ナフタレン、置換 C_{1-12} シクロアルキルであり、この場合に、上記の置換基は C_{1-6} アルコキシカルボニル、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、 C_{1-6} アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における 1 個以上の要素から選択される。さらに、特に好ましい R^6 は一定の二価のメチル（メチレン）である。

20

【0037】

また、上記の好ましい R^7 は一定のアクリレート、一定のスチリル、ビニル、ビニル・エーテル、イタコネート基、一定の C_{1-6} アルキルアクリレート、アクリルアミド、 C_{1-6} アルキルアクリルアミド、N - ビニルラクタム、N - ビニルアミド、 C_{2-12} アルケニル、 C_{2-12} アルケニルフェニル、 C_{2-12} アルケニルナフチル、または C_{2-6} アルケニル C_{1-6} アルケニルまたはビニル・エーテルまたはエポキシドの基等のような一定のカチオンの反応性の基等のような一定の遊離ラジカルの反応性の基を含む。さらに、特に好ましい R^7 はメタクリレートである。

30

【0038】

また、上記の好ましい R^8 は一定の二価の C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルキルオキシ、 C_{1-6} アルキルオキシ C_{1-6} アルキル、フェニレン、ナフタレン、 C_{1-12} シクロアルキル、 C_{1-6} アルコキシカルボニル、アミド、カルボキシ、 C_{1-6} アルキルカルボニル、カルボニル、 C_{1-6} アルコキシ、置換 C_{1-6} アルキル、置換 C_{1-6} アルキルオキシ、置換 C_{1-6} アルキルオキシ C_{1-6} アルキル、置換フェニレン、置換ナフタレン、置換 C_{1-12} シクロアルキルであり、この場合に、上記の置換基は C_{1-6} アルコキシカルボニル、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、 C_{1-6} アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における 1 個以上の要素から選択される。さらに、特に好ましい R^8 は C_{1-6} アルキルオキシ C_{1-6} アルキルである。

40

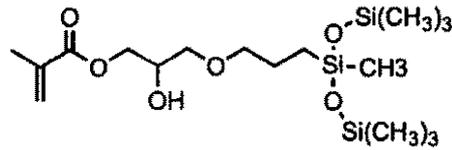
【0039】

特に好ましい上記化学式 I におけるヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーの例は 2 - プロペン酸、2 - メチル - 2 - ヒドロキシ - 3 - [3 - [1 , 3 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 - [(トリメチルシリル) オキシ] ジシロキサニル] プロボキシ] プロピ

50

ル・エステル（この化合物は（3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ）プロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシランとも呼ばれている）である。

【化 3】



【0040】

10

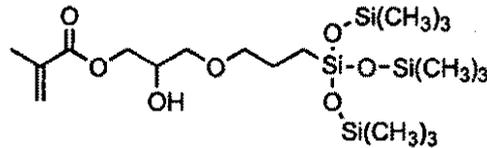
上記の（3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ）プロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシランは一定のエポキシドにより形成されており、このエポキシドは上記の化合物と（2 - メタクリロキシ - 3 - ヒドロキシプロピルオキシ）プロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシランとの 80 : 20 の一定の混合物を生成する。本発明の一部の実施形態においては、好ましくは約 10 重量%以上、さらに好ましくは少なくとも約 20 重量%の一定の量の第一級ヒドロキシルを存在させることが好ましいと考えられる。

【0041】

種々のモノマーを含む別の適当なヒドロキシル官能性化したシリコーンは以下の（3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ）プロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、

20

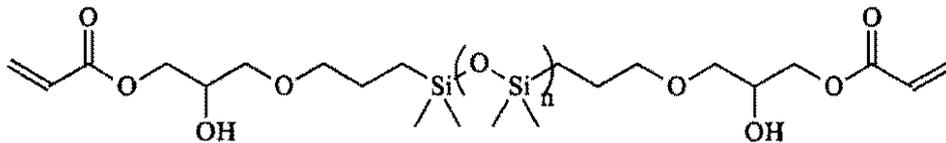
【化 4】



ビス - 3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシプロピル・ポリジメチルシロキサン、

30

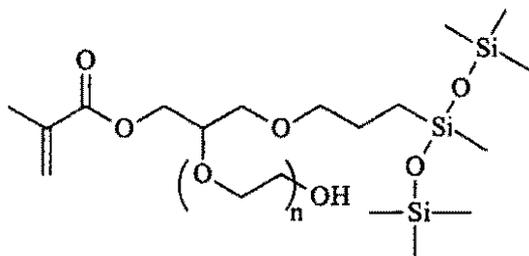
【化 5】



3 - メタクリロキシ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)プロピルオキシ)プロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン

40

【化 6】



N, N, N', N' - テトラキス（3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル） -

50

、 -ビス - 3 - アミノプロピル - ポリジメチルシロキサンを含む。

【 0 0 4 2 】

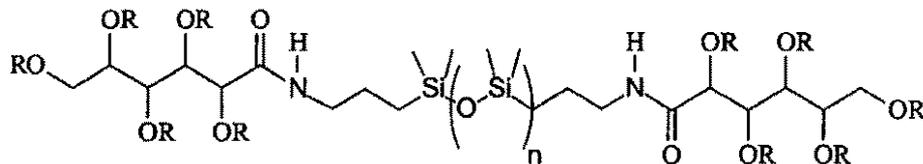
上記のグリシジル・メタクリレートとアミノ官能性の種々のポリジメチルシロキサンとの反応生成物もまたヒドロキシル官能性のシロキサン含有モノマーとして使用できる。さらに、別の適当なヒドロキシル官能性のシリコーン含有モノマーは米国特許第 5, 9 9 4, 4 8 8 号における各段 6, 7 および 8 において開示されているモノマーおよび米国特許第 4, 2 5 9, 4 6 7 号、 4, 2 6 0, 7 2 5 号、 4, 2 6 1, 8 7 5 号、 4, 6 4 9, 1 8 4 号、 4, 1 3 9, 5 1 3 号、 4, 1 3 9, 6 9 2 号、米国特許第 2 0 0 2 / 0 0 1 6 3 8 3 号、 4, 1 3 9, 5 1 3 号および 4, 1 3 9, 6 9 2 号において開示されている種々のモノマーを含む。なお、本明細書において引用されている上記およびその他の特許または特許出願はいずれも本明細書に参考文献として含まれる。

10

【 0 0 4 3 】

さらに、適当なヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーであると考えられる別の構造はプロ・ACS・ディブ・ポリム・マト・スシ・イング (Pro. ACS Div. Polym. Mat. Sci. Eng.), 4 月 1 3 日乃至 1 7 日, 1 9 9 7 年, p. 4 2 において開示されていて以下の構造を有する種々の化合物に類似している化合物を含む。

【 化 7 】



20

この場合に、 $n = 1$ 乃至 50 であり、R はそれぞれ独立して H または一定の重合可能な不飽和な基を含み、少なくとも 1 個の R は一定の重合可能な基を含み、少なくとも 1 個の R および好ましくは 3 個乃至 8 個の R は H を含む。

【 0 0 4 4 】

さらに、別の適当なヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが米国特許第 4, 2 3 5, 9 8 5 号において開示されている。

【 0 0 4 5 】

上記の各成分は液相クロマトグラフィ、蒸留、再結晶または抽出等のような既知の方法により上記ヒドロキシル官能性化したモノマーから除去可能であり、それぞれの形成は種々の反応条件および反応物の比率の注意深い選択により避けることができる。

30

【 0 0 4 6 】

適当な一官能価のヒドロキシル官能性化したシリコーン・モノマーはペンシルバニア州モーリスビルのゲレスト社 (Gelest, Inc.) から市場において入手可能である。また、適当な多官能価のヒドロキシル官能性化したシリコーン・モノマーもペンシルバニア州モーリスビルのゲレスト社 (Gelest, Inc.) から市場において入手可能であり、米国特許第 5, 9 9 4, 4 8 8 号および 5, 9 6 2, 5 4 8 号において開示されている方法により作成できる。さらに、適当な PEG 型の一官能価のヒドロキシル官能性化したシリコーン・モノマーが PCT / JP 0 2 / 0 2 2 1 3 1 号において開示されている方法により作成できる。

40

【 0 0 4 7 】

ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーは種々の生物医学装置、特に眼用装置に対して種々の相容性のポリマーを備えるために特に適していることが見出されているが、重合化して一定の最終的な物品に形成した時に、上記の選択される種々の親水性の成分に対して相容性を有する任意の官能性化したシリコーン含有モノマーが使用できる。適当な官能性化したシリコーン含有モノマーは以下のようなモノマー相容性試験により選択できる。この試験においては、モノ - 3 - メタクリロキシプロピル末端化およびモノ - ブチル末端化したポリジメチルシロキサン (mPDMS、分子量 = 800 乃至 1000) お

50

よび試験する一定のモノマーのそれぞれの1グラムを約20 において1グラムの3,7-ジメチル-3-オクタノール中において一緒に混合する。次に、12重量部のK-90 PVPおよび60重量部のDMAの一定の混合物を攪拌しながら上記疎水性成分の溶液に滴下して加えて、攪拌の3分後にその溶液が濁った状態を保つようにする。この場合に加えたPVPおよびDMAの量をグラム値で決定してそのモノマーの相容性の指数として記録する。この場合に、0.2グラムよりも大きく、さらに好ましくは約0.7グラムよりも大きく、最も好ましくは約1.5グラムよりも大きな一定の相容性の指数を有する任意のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが本発明における使用に適していることになる。

【0048】

上記本発明のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーにおける一定の「有効な量 (effective amount)」または一定の「相容性化に有効な量 (compatibilizing effective amount)」は上記ポリマー配合物における高分子量親水性ポリマーおよびその他の種々の成分を相容性にするか溶解するために必要とされる量である。従って、上記ヒドロキシル官能性のシリコーン含有モノマーの量は使用する親水性ポリマーの量に部分的に依存しており、親水性ポリマーの濃度が高くなるほど、これを相容性にするために多量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが必要になる。上記のポリマー配合物におけるヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーの有効な量は約5% (重量%、種々の反応性の成分における重量の割合に基いている)乃至約90%、好ましくは約10%乃至約80%、最も好ましくは約20%乃至約50%を含む。

【0049】

本発明における上記の高分子量親水性ポリマーおよびヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーに加えて、別の親水性および疎水性の種々のモノマー、架橋剤、添加物、希釈剤、重合開始剤が本発明の種々の生物医学装置を調製するために使用できる。上記の高分子量親水性ポリマーおよびヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーに加えて、本発明の種々の生物医学装置を提供するために、上記のヒドロゲル配合物はさらに別の付加的な種々のシリコーン含有モノマー、親水性モノマー、および架橋剤を含むことができる。

【0050】

付加的なシリコーン含有モノマー

上記の付加的なシリコーン含有モノマーについては、米国特許第4,711,943号において記載されているトリス (TRIS) の種々のアミド類似体、および米国特許第5,070,215号において記載されている種々のビニルカルバメートまたはカルボネートの類似体、および米国特許第6,020,445号において記載されている種々のシロキサン含有モノマーが有用であり、これらの特許ならびに本明細書において記載されている別のいずれの特許も本明細書に参考文献として含まれる。特に、3-メタクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン (トリス (TRIS))、モノメタクリロキシプロピル末端化したポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、3-メタクリロキシプロピルビス (トリメチルシロキシ) メチルシラン、メタクリロキシプロピルペンタメチル・ジシロキサンおよびこれらの組み合わせ物が本発明における付加的な種々のシロキサン含有モノマーとして特に有用である。これらの付加的なシリコーン含有モノマーは約0乃至約75重量%、さらに好ましくは約5乃至約60重量%、最も好ましくは約10乃至約40重量%の量で存在できる。

【0051】

親水性モノマー

さらに、本発明の反応成分はまた従来 of 種々のヒドロゲルを調製するために用いられている任意の親水性モノマーも含むことができる。例えば、種々のアクリル基 ($\text{CH}_2 = \text{CRCOX}$ 、この場合にRは水素または C_{1-6} アルキルであり、XはOまたはNである) または種々のビニル基 ($-\text{C} = \text{CH}_2$) を含む種々のモノマーが使用できる。このような付加的な親水性モノマーの例はN,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル・

10

20

30

40

50

メタクリレート、グリセロール・モノメタクリレート、2-ヒドロキシエチル・メタクリルアミド、ポリエチレングリコール・モノメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、N-ビニル・ピロリドン、N-ビニル-N-メチル・アセトアミド、N-ビニル-N-エチル・アセトアミド、N-ビニル-N-エチル・ホルムアミド、N-ビニル・ホルムアミド、およびこれらの組み合わせ物である。

【0052】

上記の付加的な親水性モノマーとは別に、一定の重合可能な二重結合を含む一定の官能基により置換されている1個以上の末端のヒドロキシル基を有する種々のポリオキシエチレン・ポリオールが使用可能である。このような例は米国特許第5,484,863号において開示されているようなポリエチレン・グリコール、米国特許第5,690,953号、米国特許第5,304,584号において開示されているようなエトキシル化アルキル・グルコシド、および米国特許第5,565,539号において開示されているようなエトキシル化ビスフェノールAを含み、これらはイソシアナトエチル・メタクリレート、メタクリル酸無水物、メタクリロイル・クロリド、ビニルベンゾイル・クロリド等のような1当量以上の一定のエンド・キャップ基と反応してカルバメート、尿素またはエステル等の基のような連結部分を介して一定のポリエチレン・ポリオールに結合している1個以上の末端の重合可能なオレフィン基を有する一定のポリエチレン・ポリオールを形成している。

10

【0053】

さらに別の例は米国特許第5,070,215号において開示されている親水性のビニルカルボネートまたはビニルカルバメートのモノマー、および米国特許第4,910,277号において開示されている親水性のオキサゾロン・モノマーを含み、これらの開示は本明細書に参考文献として含まれており、上記の例はさらにポリデキストランを含む。

20

【0054】

好ましい付加的な親水性のモノマーはN,N-ジメチルアクリルアミド(DMA)、2-ヒドロキシエチル・メタクリレート(HEMA)、グリセロール・メタクリレート、2-ヒドロキシエチル・メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン(NVP)、ポリエチレングリコール・モノメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸およびこれらの組み合わせ物であり、DMAを含む種々の親水性モノマーが特に好ましい。このような付加的な親水性モノマーは約0乃至約70重量%、さらに好ましくは約5乃至約60、最も好ましくは約10乃至約50重量%の量で存在できる。

30

【0055】

架橋剤

適当な架橋剤は2個以上の重合可能な官能基を有する化合物である。この架橋剤は親水性または疎水性の酸とすることができ、本発明の一部の実施形態において、親水性および疎水性のそれぞれの架橋剤の混合物が改善された光学的な透明性(一定のCSIシン・レンズ(CSI Thin Lens)に比べて減少している曇り度)を有する種々のシリコーン・ヒドロゲルを提供することが見出されている。適当な親水性の架橋剤の例は2個以上の重合可能な官能基ならびにポリエーテル、アミドまたはヒドロキシルの各基等のような親水性の官能基を有する種々の化合物を含む。さらに、具体的な例はTEGDMA(テトラエチレングリコール・ジメタクリレート)、TrEGDMA(トリエチレングリコール・ジメタクリレート)、エチレングリコール・ジメタクリレート(EDGMA)、エチレンジアミン・ジメチルアクリルアミド、グリセロール・ジメタクリレートおよびこれらの組み合わせ物を含む。また、適当な疎水性の架橋剤の例は多官能価のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー、多官能価のポリエーテル-ポリジメチルシロキサンのブロック・コポリマー、およびこれらの組み合わせ物等を含む。さらに、具体的な架橋剤はアクリルオキシプロピル末端化したポリジメチルシロキサン(n=10または20)(acPDMS)、ヒドロキシアクリレート官能性化したシロキサン・マクロマー、メタクリルオキシプロピル末端化したPDMS、ブタンジオール・ジメタクリレート、ジビニル・ベンゼン、1,3-ビス(3-メタクリルオキシプロピル)テトラキス(トリメチルシロキシ)ジ

40

50

シロキサンおよびこれらの混合物を含む。さらに、好ましい架橋剤はTEGDMA、EGDMA、acPDMSおよびこれらの組み合わせ物を含む。上記親水性の架橋剤の量は一般に約0乃至約2重量%、好ましくは約0.5乃至約2重量%であり、上記疎水性の架橋剤の量は約0乃至約5重量%であり、これらの値は約0.01乃至約0.2ミリモル/グラム反応性成分、好ましくは約0.02乃至約0.1、さらに好ましくは0.03乃至約0.6ミリモル/グラムのモル%で表現することも可能である。

【0056】

最終的なポリマーにおける上記架橋剤の量を増加することはその曇りの量を減少することが分かっている。しかしながら、この架橋剤の濃度が約0.15ミリモル/グラムを超えて増大すると、それぞれの反応性成分の弾性率が一般に望ましいとされているレベルを超えて(約90psiよりも高く)増加する。従って、本発明においては、上記架橋剤の組成および量は約0.01乃至約0.1ミリモル/グラムの架橋剤の上記反応混合物における一定の架橋剤濃度を生じるように選択されている。

10

【0057】

さらに、当業界において一般に知られている別の成分または添加物も含むことができる。このような添加物は種々の紫外線吸収性の化合物およびモノマー、反応性のチント(色味付け剤)、抗菌性の化合物、顔料、光互変性物質、剥離剤、およびこれらの組み合わせ物等を含むがこれらに限らない。

【0058】

さらに付加的な成分は種々の炭素-炭素三重結合を含むモノマーおよびフッ素含有モノマー等のような別の酸素透過性の成分を含み、このようなフッ素含有モノマーは当業界において知られており、種々のフッ素含有(メタ)アクリレートを含み、さらに具体的には、例えば、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロニル(メタ)アクリレート等のようなフッ素含有のC₂乃至C₁₂の(メタ)アクリル酸のアルキル・エステルを含む。

20

【0059】

希釈剤

上記の反応性成分(ヒドロキシル官能性化シリコーン含有モノマー、親水性ポリマー、1種類以上の架橋剤およびその他の成分)は一般に水の非存在下に、または随意的に少なくとも1種類の希釈剤の存在下において、混合されて反応することにより一定の反応混合物を形成する。このように使用する希釈剤の種類および量もまたその結果として得られるポリマーおよび物品の諸特性に影響を及ぼす。すなわち、最終的な物品の曇りおよび湿潤性は比較的疎水性の種々の希釈剤の選択および/または使用する希釈剤の濃度の減少により改善される可能性がある。上述したように、上記希釈剤の疎水性の増加は(上記の相容性試験により測定した場合に)一定の相容性のポリマーおよび物品を形成するために不十分な相容性の種々の成分を処理することを可能にする。しかしながら、この希釈剤が比較的高い疎水性を有するようになると、上記の希釈剤を水に換える必要のある種々の処理工程が水以外の種々の溶媒の使用を必要とするようになる。このことはその製造プロセスにおける複雑さおよび費用を不所望に高める可能性がある。従って、各成分に対する所望の相容性と共に必要な程度の処理の適合性を提供する一定の希釈剤を選択することが重要である。本発明の装置を調製することにおいて有用な希釈剤は種々のエーテル、エステル、アルカン、アルキル・ハライド、シラン、アミド、アルコールおよびこれらの組み合わせ物を含む。さらに、種々のアミドおよびアルコールが好ましい希釈剤であり、第二級および第三級の種々のアルコールが最も好ましいアルコール希釈剤である。また、本発明における希釈剤として有用な種々のエーテルの例はテトラヒドロフラン、トリプロピレン・グリコール・メチル・エーテル、ジプロピレン・グリコール・メチル・エーテル、エチ

30

40

50

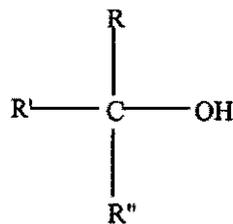
レン・グリコール・n-ブチル・エーテル、ジエチレン・グリコール・n-ブチル・エーテル、ジエチレン・グリコール・メチル・エーテル、エチレン・グリコール・フェニル・エーテル、プロピレン・グリコール・メチル・エーテル、プロピレン・グリコール・メチル・エーテル・アセテート、ジプロピレン・グリコール・メチル・エーテル・アセテート、プロピレン・グリコール・n-プロピル・エーテル、ジプロピレン・グリコール・n-プロピル・エーテル、トリプロピレン・グリコール・n-ブチル・エーテル、プロピレン・グリコール・n-ブチル・エーテル、ジプロピレン・グリコール・n-ブチル・エーテル、トリプロピレン・グリコール・n-ブチル・エーテル、プロピレン・グリコール・フェニル・エーテル・ジプロピレン・グリコール・ジメチル・エーテル、種々のポリエチレン・グリコール、種々のポリプロピレン・グリコールおよびこれらの混合物を含む。また、本発明において有用な種々のエステルはエチル・アセテート、ブチル・アセテート、アミル・アセテート、メチル・ラクテート、エチル・ラクテート、イソプロピル・ラクテートを含む。さらに、本発明において希釈剤として有用な種々のアルキル・ハライドの例は塩化メチレンを含む。また、本発明において希釈剤として有用な種々のシランの例はオクタメチルシクロテトラシロキサンを含む。

10

【0060】

本発明において希釈剤として有用な種々のアルコールの例は以下の化学式を有するアルコールを含む。

【化8】



20

この場合に、R, R' および R'' はそれぞれ独立してH、1個乃至10個の炭素を有する一定の線形、分枝状または環状の一価のアルキルから選択され、このアルキルは随意的に種々のハロゲン、エーテル、エステル、アリール、アミノ、アミド、アルケン、アルキン、カルボン酸、アルコール、アルデヒド、ケトン等を含む1個以上の基により置換されている。また、あるいは、これらのR, R' および R'' の内の任意の2個または3個全部が、当該R, R' および R'' の内の2個以上がHではない場合において、一体に結合して1個乃至10個の炭素を有するアルキル等のような1個以上の環状構造を形成している。また、これらもまた上記のように置換することができる。

30

【0061】

上記のR, R' および R'' はそれぞれ独立してHまたは1個乃至7個の炭素を有する無置換の線形、分枝状または環状のアルキル基から選択されることが好ましい。さらに、上記のR, R' および R'' はそれぞれ独立して1乃至7個の炭素を有する無置換の線形、分枝状または環状のアルキル基から選択されることがさらに望ましい。特定の実施形態において、上記の好ましい希釈剤は4個またはそれ以上、さらに好ましくは5個またはそれ以上の合計の炭素を有しており、この理由は、希釈剤の分子量が高くなるほど、その揮発性が低下して可燃性が減少するからである。上記のR, R' および R'' の内の1個がHである場合に、上記の構造は一定の第二級アルコールを形成する。また、上記のR, R' および R'' の内のいずれもHではない場合には、上記の構造は一定の第三級アルコールを形成する。この場合に、第三級アルコールは第二級アルコールよりも好ましい。さらに、これらの希釈剤は不活性であり、その炭素の合計数が5個以下である場合に水により容易に置き換えられることが好ましい。

40

【0062】

有用な第二級アルコールの例は2-ブタノール、2-プロパノール、メントール、シクロヘキサノール、シクロペンタノールおよびエクソノルボルネオール、2-ペンタノール

50

、 3 - ペントナール、 2 - ヘキサノール、 3 - ヘキサノール、 3 - メチル - 2 - ブタノール、 2 - ヘプタノール、 2 - オクタノール、 2 - ノナノール、 2 - デカノール、 3 - オクタノール、 ノルボルネオール等を含む。

【 0 0 6 3 】

有用な第三級アルコールの例はターシャリー - ブタノール、ターシャリー - アミル・アルコール、 2 - メチル - 2 - ペンタノール、 2 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、 3 - メチル - 3 - ペンタノール、 1 - メチルシクロヘキサノール、 2 - メチル - 2 - ヘキサノール、 3 , 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、 1 - クロロ - 2 - メチル - 2 - プロパノール、 2 - メチル - 2 - ヘプタノール、 2 - メチル - 2 - オクタノール、 2 - 2メチル - 2 - ノナノール、 2 - メチル - 2 - デカノール、 3 - メチル - 3 - ヘキサノール、 3 - メチル - 3 - ヘプタノール、 4 - メチル - 4 - ヘプタノール、 3 - メチル - 3 - オクタノール、 4 - メチル - 4 - オクタノール、 3 - メチル - 3 - ノナノール、 4 - メチル - 4 - ノナノール、 3 - メチル - 3 - オクタノール、 3 - エチル - 3 - ヘキサノール、 3 - メチル - 3 - ヘプタノール、 4 - エチル - 4 - ヘプタノール、 4 - プロピル - 4 - ヘプタノール、 4 - イソプロピル - 4 - ヘプタノール、 2 , 4 - ジメチル - 2 - ペンタノール、 1 - メチルシクロペンタノール、 1 - エチルシクロペンタノール、 1 - エチルシクロペンタノール、 3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 - ブテン、 4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 1 - シクロペンタノール、 2 - フェニル - 2 - プロパノール、 2 - メトキシ - 2 - メチル - 2 - プロパノール、 2 , 3 , 4 - トリメチル - 3 - ペンタノール、 3 , 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、 2 - フェニル - 2 - ブタノール、 2 - メチル - 1 - フェニル - 2 - プロパノールおよび 3 - エチル - 3 - ペンタノール等を含む。

10

20

【 0 0 6 4 】

上記のアルコールの内の単一のアルコールまたは 2 種類以上の混合物あるいは上記の構造に従う 2 種類以上のアルコールの混合物が本発明のポリマーを作成するための希釈剤として使用できる。

【 0 0 6 5 】

特定の実施形態において、上記の好ましいアルコール希釈剤は少なくとも 4 個の炭素有する第二級および第三級のアルコールである。さらに好ましいアルコール希釈剤はターシャリー - ブタノール、ターシャリー - アミル・アルコール、 2 - ブタノール、 2 - メチル - 2 - ペンタノール、 2 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、 3 - メチル - 3 - ペンタノール、 3 - エチル - 3 - ペンタノール、 3 , 7 - ジメチル - 3 - オクタノールを含む。

30

【 0 0 6 6 】

現在において、最も好ましい希釈剤はヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ターシャリー - ブチル・アルコール、 3 - メチル - 3 - ペンタノール、イソプロパノール、ターシャリー - アミル・アルコール、エチル・ラクテート、メチル・ラクテート、イソプロピル・ラクテート、 3 , 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、ジメチル・ホルムアミド、ジメチル・アセトアミド、ジメチル・プロピオンアミド、N - メチル・ピロリドンおよびこれらの混合物である。また、本発明において有用なさらに別の希釈剤が米国特許第 6 , 0 2 0 , 4 4 5 号において開示されており、この特許は本明細書に参考文献として含まれる。

40

【 0 0 6 7 】

本発明の一例の実施形態において、上記の希釈剤は種々の処理条件において水溶性であり、一定時間の短い期間において水によりレンズから容易に洗い落とすことができる。適当な水溶性の希釈剤は 1 - エトキシ - 2 - プロパノール、 1 - メチル - 2 - プロパノール、ターシャリー - アミル・アルコール、トリプロピレン・グリコール・メチル・エーテル、イソプロパノール、 1 - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルプロピオンアミド、エチル・ラクテート、ジプロピレン・グリコール・メチル・エーテル、およびこれらの混合物等を含む。このような一定の水溶性の希釈剤を使用することにより、その後の成形処理を水のみを使用しているか一定の実質的な成分として水を含む水性溶液により行なうことが可能になる。

50

【 0 0 6 8 】

一例の実施形態において、上記希釈剤の量は上記反応混合物の内の約 5 0 重量 % 以下、好ましくは約 4 0 重量 % 以下、さらに好ましくは約 1 0 乃至 3 0 重量 % である。

【 0 0 6 9 】

上記希釈剤は種々の剥離剤等のようなさらに別の成分も含むことができる。適当な剥離剤は水溶性でありレンズの剥離を補助する。

【 0 0 7 0 】

上記の重合開始剤は適度に昇温した温度条件下において遊離のラジカルを発生するラウリル・ペルオキシド、ベンゾイル・ペルオキシド、イソプロピル・ペルカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル等のような化合物、および種々の芳香族アルファ - ヒドロキシ・ケトン、アルコキシオキシベンゾイン、アセトフェノン、アシル・ホスフィン・オキシド、および一定のターシャリー・アミン + 一定のジケトン、およびこれらの混合物等のような種々の光開始剤システムを含む。さらに、これらの光開始剤の代表的な例は 1 - ヒドロキシシクロヘキシル・フェニル・ケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル・ホスフィン・オキシド (D M B A P O)、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド (イルガキュア (Irgacure) 8 1 9)、2 , 4 , 6 - トリメチルベンジルジフェニルホスフィン・オキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル・ジフェニルホスフィン・オキシド、ベンゾイン・メチル・エステル、およびカンファーキノンおよびエチル - 4 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンゾエートの一定の組み合わせ物である。さらに、市場において入手可能な可視光開始剤システムはイルガキュア (Irgacure) 8 1 9、イルガキュア 1 7 0 0、イルガキュア 1 8 0 0、イルガキュア 8 1 9、イルガキュア 1 8 5 0 (全てチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社 (Ciba Specialty Chemicals) から) およびルシリン (Lucirin) T P O 開始剤 (B A S F 社から入手可能) を含む。また、市場において入手可能な U V 光開始剤はダロキュア (Darocur) 1 1 7 3 およびダロキュア 2 9 5 9 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社) を含む。上記の開始剤は、例えば、1 0 0 部の反応性モノマー当たり約 0 . 1 乃至約 2 重量部の範囲における上記反応性混合物の光重合を開始するための有効な量で当該反応性混合物の中において用いられる。これにより、上記反応混合物の重合化は使用する重合開始剤に応じて熱または可視光または紫外光またはその他の手段の適当な選択により開始可能になる。あるいは、この開始は、例えば、電子ビームの使用により一定の光開始剤を伴わずに行なうことも可能である。しかしながら、一定の光開始剤を使用する場合に、その好ましい開始剤は 1 - ヒドロキシシクロヘキシル・フェニル・ケトンおよびビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルフェニルホスフィン・オキシド (D M B A P O) の一定の組み合わせ物であり、その重合開始の好ましい方法は可視光である。さらに、最も好ましい材料はビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド (イルガキュア 8 1 9 (Irgacure 819) (登録商標)) である。

【 0 0 7 1 】

本発明はさらに以下において示されている種々の配合物による一定のシリコーン・ヒドロゲル、生物医学装置、眼用装置およびコンタクト・レンズを含むか、実質的にこれらにより構成されているか、これらのみにより構成されている。

10

20

30

40

【表 1】

各成分の重量%			
HFSCM	HMWHP	SCM	HM
5-90	1-15, 3-15または5-12	0	0
10-80	1-15, 3-15または5-12	0	0
20-50	1-15, 3-15または5-12	0	0
5-90	1-15, 3-15または5-12	0-80, 5-60または10-40	0-70, 5-60または10-50
10-80	1-15, 3-15または5-12	0-80, 5-60または10-40	0-70, 5-60または10-50
20-50	1-15, 3-15または5-12	0-80, 5-60または10-40	0-70, 5-60または10-50

HFSCMはヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーである
 HMWHPは高分子量親水性ポリマーである
 SCMはシリコーン含有モノマーである
 HMは親水性モノマーである

【0072】

上記のそれぞれの重量%値は全ての反応性成分に基づいている。従って、本発明は上記の表において記載されているそれぞれの組成を有するシリコーン・ヒドロゲル、生物医学装置、眼用装置およびコンタクト・レンズを含み、この表は90種類の可能な組成の範囲を記載している。なお、上記の範囲のそれぞれは用語の「約 (about)」が前置きされている。また、上記の範囲の種々の組み合わせは上記の各成分および任意の付加的な成分が100重量%まで加え合わされるということを条件として示されている。

【0073】

上記の組み合わせられるシリコーン含有モノマー（ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーおよび付加的なシリコーン含有モノマー）の好ましい範囲は上記反応性成分の内の約5乃至99重量%、さらに好ましくは約15乃至90重量%、最も好ましくは約25乃至約80重量%である。さらに、ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーの好ましい範囲は約5乃至約90重量%、好ましくは約10乃至約80重量%、最も好ましくは約20乃至約50重量%である。また、上記親水性モノマーの好ましい範囲は上記反応性成分の内の約0乃至約70重量%、さらに好ましくは約5乃至約60重量%、最も好ましくは約10乃至約50重量%である。また、上記高分子量親水性ポリマーの好ましい範囲は約1乃至約15重量%、さらに好ましくは約3乃至約15重量%、最も好ましくは約5乃至約12重量%である。なお、上記のおおよその重量%値の全てはそれぞれ全ての反応性成分の合計に基づいている。また、上記希釈剤の好ましい範囲は、上記反応混合物における全ての成分の重量に基づいて、約0乃至約70重量%、さらに好ましくは約0乃至約50重量%、さらに好ましくは約0乃至約40重量%であり、一部の実施形態において、最も好ましくは約10乃至約30重量%である。なお、必要とされる希釈剤の量はそれぞれの反応性成分の性質および相対的な量に応じて変化する。

【0074】

一定の好ましい実施形態において、上記の反応性成分は2-プロペン酸、2-メチル-2-ヒドロキシ-3-[3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピル・エステル「SiGMA」（反応成分の内の約28重量%）、(800乃至1000の分子量のモノメタクリルオキシプロピル末端化したモノ-n-ブチル末端化ポリジメチルシロキサン、「mPDMS」（約31重量%）、N,N-ジエチルアクリルアミド、「DMA」（約24重量%）、2-ヒドロキシエチル・メタクリレート、「HEMA」（約6重量%）、テトラエチレングリコールジメタクリレート、「TEGDMA」（約1.5重量%）、ポリビニルピロリドン、「K-90PVP」（約7重量%）を含み、さらに残りの重量部分は少量の添加物および光開

10

20

30

40

50

始剤を含む。また、この重合化は最も好ましくは約 23% (上記の組み合わせた種々のモノマーおよび希釈剤の混合物の内の重量%) の 3,7-ジメチル-3-オクタノール希釈剤の存在下において行なわれる。

【0075】

また、別の好ましい実施形態において、上記反応性成分は以下の表において示されている諸成分を含む。なお、全ての量は用語の「約 (about)」が前置きされている。

【表 2】

成分	重量%	
SIGMA	30	30
mPDMS	23	18
DMA	31	31
HEMA	7.5	9
EGDMA	0.75	0.8
PVP	6	6

10

【0076】

上記の各配合物に対応する重合は未硬化状態の反応混合物において約 29% を占める一定の希釈剤としてのターシャリー-アミル-アルコールの存在下に行なわれることが好ましい。

20

【0077】

処理方法

本発明の生物医学装置は上記の高分子量親水性ポリマー、ヒドロキシル官能性化シリコーン含有モノマー、および以下の、すなわち、上記の付加的なシリコーン含有モノマー、親水性モノマー、添加物 (「反応性成分 (reactive components)」)、および希釈剤 (「反応混合物 (reaction mixture)」) の内の 1 種類以上、を一定の重合開始剤を伴って混合して、適当な条件において硬化することによりその後において旋盤処理または切断処理等により適当な形状に形成することのできる一定の製品を形成することにより調製される。あるいは、上記反応混合物を一定の金型の中に入れて後に上記の適当な物品に硬化することも可能である。

30

【0078】

種々のコンタクト・レンズの製造において上記の反応混合物を硬化するための種々の処理方法が知られており、これらはスピンキャスト処理および静止キャスト処理を含む。スピンキャスト法は米国特許第 3,408,429 号および 3,660,545 号において開示されており、静止キャスト法は米国特許第 4,113,224 号および 4,197,266 号において開示されている。さらに、本発明のポリマーを含むコンタクト・レンズを製造するための好ましい方法は上記の種々のシリコーン・ヒドロゲルの成形処理による方法であり、この方法は経済的であり、水和したレンズの最終的な形状の全体における正確な調整を可能にする。この方法の場合に、上記の反応混合物を最終的な所望のシリコーン・ヒドロゲル、すなわち、水膨潤性のポリマーの形状を有する一定の金型の中に入れて、この反応混合物を種々の条件において処理することにより上記の各モノマーが重合化し、これにより、一定のポリマー/希釈剤の混合物を上記の最終的な所望の製品の形状に製造することができる。その後、このポリマー/希釈剤の混合物を一定の溶媒により処理して上記の希釈剤を除去して、最終的にこれを水に置き換えることにより、元の成形処理したポリマー/希釈剤の物品の寸法および形状にかなり類似している一定の最終的な寸法および形状を有する一定のシリコーン・ヒドロゲルが製造できる。この方法は種々のコンタクト・レンズを形成するために使用することができ、本明細書に参考文献として含まれる米国特許第 4,495,313 号、4,680,336 号、4

40

50

、 8 8 9 , 6 6 4 号、および 5 , 0 3 9 , 4 5 9 号においてさらに詳細に記載されている。

【 0 0 7 9 】

硬化処理

本発明のさらに別の特徴は改善された湿潤性を賦与するために種々のシリコーン・ヒドロゲル配合物を硬化するための一定の方法である。一定の湿潤性の眼用装置、特に一定のコンタクト・レンズを形成する種々の硬化条件を選択するために一定のシリコーン・ヒドロゲルに対応するゲル化時間を使用できることが見出されている。このゲル化時間は一定の架橋したポリマーの網状構造を形成することにより、その硬化している反応混合物の粘度を無限大に近づけてその反応混合物を非流動状態にする時間である。このゲル化点は種々の反応条件に無関係に特定の転化の程度において発生し、それゆえ、一定の反応速度の指示手段として使用できる。また、一定の反応混合物において、上記のゲル化時間が所望の湿潤性を賦与する種々の硬化条件を決定するために使用できることが見出されている。従って、本発明の一定の方法においては、上記の反応混合物が結果として得られる装置に一定の親水性の被膜または表面処理を伴わずに使用するための改善された湿潤性、さらに好ましくは十分な湿潤性を賦与する一定のゲル化時間またはこれを超える時間（「最短のゲル化時間（minimum gel time）」）において硬化される。好ましくは、上記の改善された湿潤性は高分子量のポリマーを全く伴わない配合物に比較した場合の少なくとも 1 0 % の前進性の動的接触角度における一定の減少である。また、ゲル化時間が長くなるほど、このことにより湿潤性が改善されて処理の容易さが増大するので好ましい。

10

20

【 0 0 8 0 】

ゲル化時間は異なるシリコーン・ヒドロゲル配合物に対応して変化する。硬化時間もまたゲル化時間に影響する。例えば、架橋剤の濃度はゲル化時間に影響し、架橋剤の濃度が増加するとゲル化時間が短縮する。また、（光重合化における）放射線の強度または（熱重合化における）温度の増加、（一定の比較的効率的な開始剤または放射線の供給源、あるいは、選択される放射線の範囲内において比較的強く吸収する一定の開始剤の選択のいずれかによる）反応開始の効率を高めることもゲル化時間を短縮する。さらに、温度および希釈剤の種類および濃度も当該技術分野における熟練者により理解されている種々の様式でゲル化時間に影響を及ぼす。

【 0 0 8 1 】

最短のゲル化時間が一定の配合物の選択、上記の種々の要因の内の一つを変更すること、およびそのゲル化時間および種々の接触角度の測定により決定できる。この最短のゲル化時間はその結果として得られるレンズが一般に湿潤性である時点を超えている時点である。すなわち、この最短のゲル化時間よりも短ければ、そのレンズは一般に湿潤性ではない。なお、「一般に湿潤性である（generally wettable）」一定のコンタクト・レンズとは、約 8 0 以下、好ましくは約 7 0 ° 以下、さらに好ましくは約 6 0 ° 以下の一定の前進性の動的接触角度を示す一定のレンズ、または一定のアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）レンズと等しいかこれに優る一定の涙液膜分散時間を示す一定のコンタクト・レンズである。従って、当該技術分野における熟練者であれば、本明細書において定められている最短のゲル化点が統計的で経験的な変数を考慮に入れている一定の範囲にできることが認識できる。

30

40

【 0 0 8 2 】

特定の実施形態において、少なくとも約 3 0 秒、好ましくは約 3 5 秒以上、さらに好ましくは約 4 0 秒以上の最短のゲル化時間における可視光の照射が有利であることが見出されている。

【 0 0 8 3 】

上記反応混合物を入れた金型は、例えば、種々の電子線、X線、UV光または可視光、すなわち、約 1 5 0 乃至約 8 0 0 n m の範囲内の一定波長を有する電磁放射線または粒子線等のような電離線または化学線に曝露される。好ましくは、この放射線供給源は約 2 5 0 乃至約 7 0 0 n m の一定波長を有するUV光または可視光である。また、適当な放射線

50

の供給源は種々のUVランプ、蛍光灯、白熱ランプ、水銀蒸気ランプ、および日光を含む。一定のUV吸収性の化合物が上記の組成に（例えば、一定のUV遮断剤として）含まれている実施形態において、その硬化処理はUV放射線以外の手段（可視光または熱等）により行なわれる。一定の好ましい実施形態において、上記の放射線供給源は低い強度におけるUVA（約315乃至約400nm）、UVB（約280乃至約315nm）または可視光（約400乃至約450nm）から選択される。また、別の好ましい実施形態においては、上記反応混合物は一定のUV吸収性の化合物を含んでおり、可視光および低強度で硬化される。本明細書において用いられているように、用語の「低（い）強度（low intensity）」は約0.1mW/cm²乃至約6mW/cm²を意味し、好ましくは約0.2mW/cm²乃至3mW/cm²の強度を意味する。また、硬化時間は長く、一般に約1分以上、好ましくは約1乃至約60分、さらに好ましくは約1乃至約30分である。このように遅い、低強度の硬化は生体内におけるタンパク質の付着に対して持続的な抵抗性を示す相容性の眼様装置を形成するために重要である。

10

【0084】

また、上記反応混合物を硬化する温度も重要である。すなわち、この温度が周囲温度よりも高く上昇するほど、その結果として得られるポリマーにおける曇りが減少する。この曇りを減少するために有効な温度は結果として得られるレンズにおける曇りが25において作成した同一組成の一定のレンズに比較した場合に少なくとも約20%だけ減少する温度を含む。従って、適当な硬化温度は約25以上、好ましくは約25乃至70、さらに好ましくは約40乃至70の温度を含む。これらの硬化条件（温度、強度および時間）の正確な組み合わせは選択するレンズ材料における諸成分に応じて決まり、本明細書における教示を参照することにより、当該技術分野における通常の熟練者において決定できるようになる。また、上記の硬化は1個または多数個の硬化領域において行なうことができる。

20

【0085】

上記の硬化条件は上記の反応混合物により一定のポリマーの網状構造を形成するために十分である必要がある。この結果として得られるポリマーの網状構造は上記の希釈剤により膨潤して一定の金型のキャピティの形を有している。

【0086】

取り外し処理

上記のレンズを硬化した後に、これらをその金型から除去する必要がある。不都合にも、上記のレンズ配合物において使用している種々のシリコン成分はその仕上げ状態のレンズを「粘着性（sticky）」にしてレンズ金型からの剥離を困難にする。このようなレンズは一定の有機溶媒などのような一定の溶媒により取り外すことができる（レンズを支持している金型の半体部分または工具から除去できる）。しかしながら、本発明の一例の実施形態においては、少なくとも1種類の低分子量親水性ポリマーが上記反応混合物に添加されており、この反応混合物が所望の物品に形成されて、硬化された後に、水または一定の少量の界面活性剤を含むか、実質的にこれにより構成されているか、これのみにより構成されている一定の水溶液の中において取り外されている。この低分子量親水性ポリマーは一定の高分子量のポリマーにおいて定められているような一定の構造を有する任意のポリマーとすることができるが、当該低分子量親水性ポリマーがレンズの金型からの取り外しを補助する種々の取り外しの条件下において上記レンズから抽出または浸出するような一定の分子量を有している。適当な分子量は約40,000ダルトン以下、好ましくは約20,000ダルトン以下の分子量を含む。なお、当該技術分野における熟練者であれば、上記の種々の分子量がそれぞれの平均値であること、および一定の平均の分子量が特定の範囲内にある限りにおいて、その平均値よりも高い一定の分子量を有する一定量の材料が適当になる可能性があることが認識できる。好ましくは、上記の低分子量ポリマーは種々の水溶性のポリアミド、ラクタム、およびポリエチレン・グリコール、およびこれらの混合物、さらに好ましくはポリ・ビニルピロリドン、ポリエチレン・グリコール、ポリ2-エチル-2-オキサゾリン（アリゾナ州タスコンのポリマー・ケミストリー・イノベー

30

40

50

ションズ社 (Polymer Chemistry Innovations) から入手可能)、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(1-乳酸)、ポリカプロラクタム、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトン・ジオール、ポリビニル・アルコール、ポリ(2-ヒドロキシエチル・メタクリレート)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(1-グリセロール・メタクリレート)、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、ポリ(2-ヒドロキシプロピル・メタクリレート)、ポリ(2-ビニルピリジン・N-オキシド)、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド等から選択される。

【0087】

上記の低分子量親水性ポリマーは上記反応性成分の合計の重量に基づいて約20重量%までの量、好ましくは約5乃至約20重量%の量で使用できる。

10

【0088】

適当な界面活性剤は種々のベタイン、アミン・オキシド、およびこれらの組み合わせ物等を含む非イオン性の界面活性剤を含む。適当な界面活性剤の例はトウイーン(TWEEN)(登録商標)(ICI社)、DOE120(アマーコル/ユニオン・カーバイド社(Amerchol/Union Carbide))等を含む。これらの界面活性剤は約10,000、好ましくは約25ppm乃至約1500ppm、さらに好ましくは約100ppm乃至1200ppmの量で使用できる。

【0089】

適当な剥離剤は低分子量であり、1-メチル-4-ピペリドン、3-モルホリノ-1,2-プロパンジオール、テトラヒドロ-2H-ピラン-4-オール、グリセロール・ホルマール、エチル-4-オキソ-1-ピペリジン・カルボキシレート、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンおよび1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む。

20

【0090】

低分子量親水性ポリマーを含まない反応混合物により作成されているレンズは少なくとも1種類の有機溶媒を含む一定の水溶液中において取り外しできる。適当な有機溶媒は疎水性であるが、水に対して混和できる。種々のアルコール、エーテル等が適当であり、特に、種々の第一級アルコール、さらに具体的には、イソプロピル・アルコール、DPMA、TPM、DPM、メタノール、エタノール、プロパノール、およびこれらの混合物が適当な例である。

30

【0091】

適当な取り外し温度はほぼ周囲温度乃至約100、好ましくは約70乃至95の範囲であり、比較的の高い温度ほど、比較的に速い取り外し時間を示す。また、音波処理等のような振動も取り外し時間を短縮するために使用できる。さらに、真空ノズル等のような当業界において知られている別の手段が使用できる。

【0092】

希釈剤の置換/水和

一般的に上記反応混合物の硬化後に、その結果として得られるポリマーは上記の希釈剤(使用されている場合)、未処理の諸成分、副産物等を除去してそのポリマーを水和することによりヒドロゲルを形成するために一定の溶媒により処理される。あるいは、上記ヒドロゲルの成分の溶解性に依じて、初期的に用いられる溶媒はエタノール、メタノール、イソプロパノール、TPM、DPM、種々のPEG、種々のPPG、グリセロールおよびこれらの混合物等のような一定の有機性の液体、またはこれらの有機性の液体の1種類以上と水との混合物とすることができ、その後純水(または生理塩水)による抽出を行なうことができる。さらに、このような有機性の液体は一定の「プレソーク剤(pre-soak)」としても使用できる。金型からの取り出し(レンズからの後方湾曲部分の除去)の後に、各レンズを上記の有機性の液体または有機性の液体と水との一定の混合液の中に一時的に(約30分まで、好ましくは約5乃至約30分までの時間にわたり)浸漬することができる。このプレソーク処理の後に、これらのレンズはさらに水性の抽出性の溶媒を用いて水和できる。

40

50

【0093】

一部の実施形態において、上記の好ましい方法は主に水、好ましくは90%以上の水、さらに好ましくは97%以上の水である一定の抽出溶媒を用いている。別の成分は塩化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム等のような塩類、DPM、TPM、エタノールまたはイソプロパノールを含むことができる。レンズは一般にそれぞれの金型からこのような抽出溶媒の中に随意的に攪拌またはこれらのレンズ上における上記抽出溶媒の一定の連続的な流れを伴って取り外される。この処理は約2乃至約121、好ましくは約20乃至約98の温度において行なうことができる。また、この方法は、特に約100を超える温度を使用する場合に、高められた圧力において行なうことができるが、一般的には周囲圧力において行なわれる。また、レンズを一定の溶液（例えば、特定の剥離補助剤を含有している）中に取り外した後にこれらを別の溶液（例えば、最終的な包装用の溶液）に移すことが可能であるが、これらを包装する同一の溶液中にこれらのレンズを取り外すことも可能である。さらに、上記抽出溶媒による各レンズの処理は約30秒乃至約3日、好ましくは約5乃至約30分の一定の期間にわたり行なうことができる。この選択される水和溶液は種々の界面活性剤等のような少量の添加物を付加的に含むことができる。適当な界面活性剤は種々のベタインおよびアミン・オキシド等のような非イオン性の界面活性剤を含む。具体的な界面活性剤はトウイン（TWEEN）80（アマーコル社（Amerchol）から入手可能）、DOE120（ユニオン・カーバイド社（Union Carbide）から入手可能）、種々のプルロニック（Pluronic）、メチル・セルロース、およびこれらの混合物等を含み、使用する水和溶液の全重量に基いて約0.01重量%乃至約5重量%の量で添加できる。

10

20

【0094】

一例の実施形態において、上記のレンズは一定の「ステップ・ダウン（step down）」法により水和することができ、この場合に、上記溶媒はその水和処理の全体において段階的に取り替えられる。適当なステップ・ダウン法は少なくとも2段階を有しており、この場合に、その溶媒の内の一定の割合が水により置き換えられる。

【0095】

種々のポリマーの水和後におけるそれぞれのシリコーン・ヒドロゲルは当該シリコーン・ヒドロゲルの全重量の内の好ましくは約10乃至約60重量%の水、さらに好ましくは約20乃至約55重量%の水、最も好ましくは約25乃至約50重量%の水を含んでいる。さらに、このようなシリコーン・ヒドロゲルのコンタクト・レンズの製造方法における詳細な説明が米国特許第4,495,313号、4,680,336号、4,889,664号、および5,039,459号において開示されており、これらの特許は本明細書に参考文献として含まれる。

30

【0096】

本発明の硬化処理した生物医学装置は、一定の被膜を伴わない場合においても、生体内における付着に対する優れた抵抗性を示す。この生物医学装置が一定の眼用装置である場合に、その生体内における付着に対する抵抗性は、多くの場合に「脂質付着物（lipid deposits）」と呼ばれている、装着期間中におけるレンズ上の表面付着物の量を測定することにより測定できる。

【0097】

上記のレンズ表面の付着物はレンズを人間の目の上に置いて一定のスリット・ランプにより装着後の30分および1週間において評価すること等により測定される。この評価中において、その患者は数回にわたり瞬きをするように要求されて、各レンズが付着物と背面の捕捉された破片物とを区別するために手により「押し動かされる（pushed）」。その後、前面および背面の付着物が分離状（すなわち、ゼリー状の隆起物）であるか皮膜状であるかについて等級付けされる。すなわち、前面の付着物は一定の明るい反射を生じるが、背面の付着物は生じない。このようにして付着物が一定の瞬きまたは一定の押し上げ試験の間に背面に捕捉される破片物から区別される。また、これらの付着物は移動するが、背面に捕捉される破片物は留まる。さらに、これらの付着物はレンズ表面における割合に基いて5種類のカテゴリーに等級付けされ、無し（約1%以下）、わずか（約1乃至約5

40

50

%)、軽度(約6%乃至約15%)、中程度(約16%乃至約25%)、および重度(約25%以上)を基準として行なわれる。なお、各カテゴリーの間における一定の10%の差が臨床的に有意差がある結果として見なされる。

【0098】

本発明の眼用装置は低い曇り度、良好な湿潤性および弾性率も示す。

【0099】

曇り度は一定の黒色の背景において一定の透明なセルの中における塩水中に試験レンズを入れて、このレンズ・セルに対して66°の一定角度で一定の光ファイバー・ランプにより下方から照明して、一定のビデオ・カメラにより上方から各レンズの一定の画像を撮影することにより測定される。さらに、この背景を差し引いた散乱光の画像を、各レンズの中央の10mmにわたり積分することにより、定量的に分析した後に、一定の-1.00ジオプトリのC S Iシン・レンズ(CSI Thin Lens)(登録商標)に対して比較され、このC S Iシン・レンズは100の一定の曇り値に任意に設定されていて、レンズが無い場合が0の一定の曇り値に設定されている。

10

【0100】

湿潤性は一般的に23において一定のウィルヘルミー・バランス装置(Wilhelmy balance)によりホウ酸塩緩衝液化した塩水を用いて接触角度またはDCAを測定することにより測定される。すなわち、レンズ表面とホウ酸塩緩衝液化した塩水との間の湿潤力を一定のウィルヘルミー・マイクロバランス装置を用いて測定すると共に、そのサンプルを塩水に対して出し入れする。さらに、以下の式を用いる。

20

$$F = 2 \rho c \cos \theta \quad \text{または} \quad \theta = \cos^{-1} (F / 2 \rho c)$$

この場合にFは湿潤力であり、 ρ はプローブ液の表面張力であり、 c はメニスカスにおけるサンプルの境界線であり、 θ は接触角度である。

【0101】

一般的に、2種類の接触角度、すなわち、前進性の接触角度および後退性の接触角度を一定の動的な湿潤実験により得る。前進性の接触角度はこの湿潤実験の一部分から得られ、この場合にサンプルはプローブ液の中に浸漬されており、それぞれの値が本明細書において報告されている。すなわち、それぞれの組成の少なくとも4個のレンズを測定して、これらの値が本明細書において記載されている。

30

【0102】

しかしながら、DCAは常に目における湿潤性の良好な予測手段であるとは限らない。また、予備レンズ涙液膜非侵襲性分散時間(PLTF-NIBUT)は生体内または「臨床的な(clinical)」レンズの湿潤性の一例の測定手段である。このPLTF-NIBUT時間は一定のスリット・ランプおよび涙液膜の非侵襲性の観察のための一定の円形の蛍光涙液鏡(キーラー・ティアスコープ・プラス(Keeler Tearscope Plus))により測定する。すなわち、一定の瞬きの後の目の開きと一定のコンタクト・レンズの前面部における涙液膜内の最初の黒点の出現との間の経過時間が上記のPLTF-NIBUT時間として記録される。このPLTF-NIBUT時間は各レンズを目の上に配置してから30分後および1週間後に測定される。それぞれの時間間隔において3種類の測定を行ない、1個の読取値に平均化する。このPLTF-NIBUT時間は両眼について測定し、初めに右目、次に左目について行なう。

40

【0103】

移動は「プッシュ・アップ(push up)」試験により測定する。一般の患者の目は主に注視位置にある。このプッシュ・アップ試験は下瞼を用いてレンズを上方に穏やかに指により押し動かす処理である。このレンズの上方への移動に対する抵抗力が判断されて、以下のスケール、すなわち、1(過度の許容不能な移動)、2(中程度であるが、許容可能な移動)、3(最適な移動)、4(最少であるか、許容可能な移動)、5(不十分であり、許容不能な移動)に従って等級付けされる。

【0104】

本発明のレンズは少なくとも約30psi、好ましくは約30乃至約90psi、さら

50

に好ましくは約40乃至約70 p s iの弾性率を示す。この弾性率は初期的なゲージの高さに下げられている一定のロード・セルを備えている一定の定速移動型の引張試験装置のクロスヘッドを使用することにより測定される。一定の適当な試験装置はインストロン・モデル (Instron model) 1122を含む。さらに、0.522インチの長さ、0.276インチの「耳 (ear)」の幅および0.213インチの「ネック部 (neck)」の幅を有する一定のイヌの骨形のサンプルを各グリップの中に装填して破壊されるまで2インチ/分の一定の引張速度で引き伸ばす。このサンプルの初期的なゲージの長さ (L_o) および破壊時のサンプルの長さ (L_f) を測定する。さらに、それぞれの組成の12個の試料を測定してその平均を記録する。また、引張弾性率をその応力/歪曲線における初期の線形部分において測定する。

10

【0105】

本発明により調製したコンタクト・レンズはポーラログラフィ法により決定した約40乃至約300バレルのO₂のDk値を有する。各レンズを一定のセンサーの上に配置した後、一定のメッシュ状の支持体により上面部を被覆する。その後、このレンズを増湿した2.1%のO₂の一定の雰囲気曝露する。次に、このレンズの中に拡散した酸素を一定の4mm直径の金の陰極および一定の銀のリング陽極により構成されている一定のポーラログラフィ酸素センサーにより測定する。これらの基準値は上記方法により市場において入手可能な種々のコンタクト・レンズについて測定されている値である。例えば、ボッシュ・アンド・ロウム社 (Bausch & Lomb) から入手可能なバラフィルコン・A (Balafilcon A) レンズは約79バレルの一定の測定値を示している。また、エタフィルコン (Etafilcon) レンズは20乃至25バレルの一定の測定値を示している。(1バレル = 10⁻¹⁰ (ガスのcm³ × cm²) / (ポリマーのcm³ × s × cmHg))

20

【0106】

さらに、ゲル化時間を以下の方法により測定する。すなわち、上記の光重合反応を一定の光・硬化補助装置を備えている一定のATS・ストレス・テック・レオメーター (ATS Stress Tech rheometer) によりモニターし、この装置は一定の石英の下方プレートおよび一定のアルミニウムの上方プレートを有する一定の温度制御型セルおよび一定の帯域フィルターを備えている一定の放射線配給システムにより構成されている。この放射線は一定のアイリスおよびコンピュータ制御型シャッターを備えている一定のノバキュア型 (Novacure) 水銀アーク・ランプから発生していて、一定の液体の光案内剤を介して上記レオメーター内の石英プレートに配給される。また、上記フィルターは一定の420nm (20nm FWHM) の帯域フィルターであり、一定のTL03型電球から発せられる光をシミュレーションする。この放射線の強度は、一定のXRL140A型センサーを使用している、一定のIL1400A型ラジオメーターにより上記石英のウインドウの表面において測定した場合に、一定のアイリスにより±0.02mW/cm²に制御されている。また、温度は45±0.1に制御されている。約1mLのガス抜きした反応性混合物を上記レオメーターの下方プレートの上に配置した後、25mmの直径の上方プレートをこの下方プレートの0.500±0.001mmの上方まで降下して、この場所においてこの方法プレートをその反応が一定のゲル化点に到達するまで保持する。このサンプルは上記ランプのシャッターが開いて反応が開始される前に熱的な平衡状態に到達するまで(約4分であり、その定常剪断粘度の復帰により決定される) 放置される。このサンプルが熱的な平衡状態に到達している間に、そのサンプル・チャンバーが400sccmの一定の速度で窒素ガスによりパージされる。その後、反応中に、上記レオメーターは一定の加えられうる動的応力により生じる歪を継続的にモニターし(高速振動モード)、この場合に、一定の完全な周期よりも短い時間の各部分がその加えられたプログラム可能な応力における歪を計算するために用いられる。その後、一定のコンピュータが動的剪断弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')、および粘度 (V*) を曝露時間の一定の関数として計算する。反応が進行するに従って、上記の剪断弾性率は1パスカル以下から0.1メガパスカル以上に増大し、tan δ (= G'' / G') はほぼ無限大から1以下に降下する。本発明において行なわれているそれぞれの測定において、上記のゲル化時間は上記tan δが

30

40

50

1 に等しくなる時間である (G ' = G " の時の交差点)。さらに、上記 G ' が 1 0 0 パスカに到達する時 (ゲル化点のわずかに後) に、上記反応性モノマーが硬化中に収縮するのに従って上記の上方プレートと下方プレートとの間の隙間が変化できるようにその上方プレートにおける拘束が解除される。

【 0 1 0 7 】

上記において具体的に説明されている全ての試験が特定量の固有の試験誤差を含むことが認識できると考える。従って、本明細書において報告されているそれぞれの結果は絶対の値として解釈するべきではなく、その特定の試験の精度に基いているそれぞれの数値範囲として解釈するべきである。

【 0 1 0 8 】

本発明を説明するために以下の実施例が含まれている。これらの実施例は本発明を限定しない。これらは本発明を実施する一定の方法を示唆することのみを目的としている。コンタクト・レンズならびに別の専門分野を熟知している人々にとって、本発明を実施する別の方法を見つけ出すことが可能である。しかしながら、これらの方法は本発明の範囲内に含まれると考えられる。

【 0 1 0 9 】

実施例

以下の各実施例において以下の略語を用いている。

S i G M A : 2 - プロペン酸、2 - メチル - 2 - ヒドロキシ - 3 - [3 - [1 , 3 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 - [(トリメチルシリル) オキシ] ジシロキサニル] プロポキシ] プロピル・エステル

D M A : N , N - ジメチルアクリルアミド

H E M A : 2 - ヒドロキシエチル・メタクリレート

m P D M S : 8 0 0 乃至 1 0 0 0 の分子量 (M_n) のモノメタクリルオキシプロピル末端化したモノ - n - ブチル末端化ポリジメチルシロキサン

ノルブロック (Norbloc) : 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 - メタクリルイルオキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール

C G I 1 8 5 0 : 1 - ヒドロキシシクロヘキシル・フェニル・ケトンおよびビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 - 4 - トリメチルフェニル・ホスフィン・オキシドの 1 : 1 (重量) の混合物

P V P : ポリ (N - ビニル・ピロリドン) (K 値 : 9 0)

ブルー H E M A : 米国特許第 5 , 9 4 4 , 8 5 3 号の実施例 4 において記載されているようなリアクティブ・ブルー 4 および H E M A の反応生成物

I P A : イソプロピル・アルコール

D 3 O : 3 , 7 - ジメチル - 3 - オクタノール

m P D M S - O H : モノ - (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) プロピル末端化したモノ - ブチル末端化ポリジメチルシロキサン (分子量 : 1 1 0 0)

T E G D M A : テトラエチレングリコール・ジメタクリレート

T r E G D M A : トリエチレングリコール・ジメタクリレート

T R I S : 3 - メタクリルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン

M P D : 3 - メタクリルオキシプロピル (ペンタメチルジシロキサン)

M B M : 3 - メタクリルオキシプロピルビス (トリメチルシロキシ) メチルシラン

A c P D M S : ビス - 3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシプロピル・ポリジメチルシロキサン

トリグリド (Triglide) : トリプロピレングリコール・メチル・エーテル

C G I 8 1 9 : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンジルジフェニルホスフィン・オキシド

低分子量 P V P (PVP low MW) : ポリ (N - ビニルピロリドン) (K 値 1 2)

【 0 1 1 0 】

以下の実施例を通して、強度は一定の X R L 1 4 0 A 型センサーを使用している一定の I L 1 4 0 0 A 型ラジオメーターにより測定している。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

実施例 1 乃至 1 0

表 1 において記載されているそれぞれの反応成分および希釈剤 (D 3 0) を、全ての成分が溶解するまで、2 3 において少なくとも約 3 時間にわたり攪拌または回転することにより混ぜ合わせた。これらの反応性の成分は全ての反応性成分の内の重量 % で報告されており、希釈剤は最終的な反応混合物の内の重量 % である。この反応混合物を熱可塑性のコンタクト・レンズ金型 (チコナ・ポリマーズ社 (Ticona Polymers) から入手したエチレンおよびノルボルネンのトパーズ (Topas) (登録商標) コポリマーにより作成されている) の中に入れて、 N_2 下に約 2 0 分間にわたり 4 5 においてフィリップス (Philip s) T L 2 0 W / 0 3 T 形蛍光電球により照射した。その後、これらの金型を開いて、レ

ンズを 5 0 : 5 0 (重量) の I P A および $H_2 O$ の溶液中に取り出してから、約 1 5 時間にわたり周囲温度において I P A 中に浸漬することにより残留している希釈剤および種々のモノマーを除去した後に、約 3 0 分間にわたり脱イオン水中に置いてから、少なくとも約 2 4 時間にわたりホウ酸塩緩衝液化した塩水の中において平衡状態にして 3 0 分間にわたり 1 2 2 においてオートクレーブ処理した。このようにして得たそれぞれのレンズの特性が表 1 において示されている。

【表 3】

表1

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成										
SiGMA	28	30	28.6	28	31	32	29	39.4	20	68
PVP (K90)	7	10	7.1	7	7	7	6	6.7	3	7
DMA	23.5	17	24.5	23.5	20	20	24	16.4	37	22
MPDMS	31	32	0	31	31	34	31	29.8	15	0
TRIS	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0
HEMA	6	6	6.1	6	6.5	3	5.5	2.9	8	0
ノルブロック	2	2	0	2.0	2	2	2	1.9	0	0
CGI 1850	0.98	1	1.02	1	1	1	1	1	1	0
TEGDMA	1.5	2	1.02	1.5	1.5	1	1.5	1.9	0	2
TrEGDMA	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
ブルー-HEMA	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
mPDMS-OH	0	0	31.6	0	0	0	0	0	0	0
ダクロキュア1173	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
D30%	23	26	17	23	23	29	32	28	17	27
特性										
%EWC ¹	36	33	39	40	36	37	39	25	48	29
弾性率 (psi)	68	78	112	61	67	50	66	92	43	173
伸び率 (%)	301	250	147	294	281	308	245	258	364	283
DCA ² (前進性)	62	55	58	64	72	65	61	55	92	72
Dk ³ (エッジ補正済み)	103	111	101	131	110	132	106	140	64	76

1. 平衡状態における水の含有量
2. 一定のウィルヘルミー・バランス装置により生理学的なホウ酸塩緩衝液化した塩水を用いて測定した動的接触角度
3. 酸素透過性、エッジ補正済み、バレル単位

【 0 1 1 2 】

上記の実施例 1 乃至 10 は反応混合物の各成分およびそれぞれの量が実質的に変更可能であると共に、機械的な諸特性および湿潤性の一定の優れたバランスを有する未被覆状態のレンズを提供していることを示している。実施例 9 における接触角度 (DCA) は臨床的に湿潤性になる一定のレンズを形成するためには高すぎると考えられ、その弾性率は一定の機械的に丈夫なレンズを提供するために望まれる値よりも低いと考えられる。この実施例 9 は最低の濃度の SiGMA (20%) を含有している。このように SiGMA が減少しているので、比較的少量の PVP しかその配合物に添加できないが、一定の相容性の反応混合物が依然として形成されている。従って、これらの実施例は SiGMA が PVP を相容性化することにおいて有効であること、および十分な SiGMA および PVP が存在している場合に、望ましい湿潤性および機械的な諸特性を有するレンズが表面改質の

10

20

30

40

50

何らかの形態を伴わずに作成できることを示している。

【0113】

実施例 1 1

硬化の強度を調整することなく、上記実施例 1 の配合を有する各レンズを再び作成した。これらの機械的な諸特性が以下の表 2 において記載されている。これらのレンズを対照としてのアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズを用いて臨床的に評価した。それぞれの試験レンズを一方の目の中に装着させて、一定のアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズを反対側の目に装着させた。各レンズを 6 人の患者により 1 週間の期間にわたり一定の日常的な装着モード（夜は除去する）において装着させた。1 週間目において、上記の P L T F - N I B U T 時間はアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズの場合における 5 . 8 (± 2 . 5) 秒に比較した場合に 3 . 6 (± 3 . 0) 秒であった。また、前面部における付着は試験レンズの 5 0 % において全く無し乃至わずかの等級付けであったが、対照のレンズにおいては 1 0 0 % であった。さらに、移動については試験レンズおよび対照レンズの両方において許容可能であった。

10

【0114】

実施例 1 2

硬化強度を 1 . 0 m W / c m ² に低下したことを除いて実施例 1 1 を繰り返した。この機械的な諸特性が以下の表 2 において記載されている。これらのレンズを対照としてのアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズを用いて臨床的に評価した。それぞれの試験レンズを 1 5 人の患者により 1 週間の期間にわたり一方の目の中に一定の日常的な装着モード（夜は除去する）において装着させて、一定のアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズを反対側の目に装着させた。1 週間目において、上記の P L T F - N I B U T 時間はアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズの場合における 6 . 9 (± 1 . 5) 秒に比較した場合に 8 . 2 (± 1 . 7) 秒であった。また、前面部における付着は試験レンズおよび対照レンズの両方における全ての患者において全く無し乃至わずかの等級付けであった。さらに、移動については試験レンズおよび対照レンズの両方において許容可能であった。

20

【表 4】

表2

30

実施例番号	1	11	12
%EWC	36	36	36
弾性率 (psi)	68	74	87
伸び率 (%)	301	315	223
DCA	62	77	56
Dk	103	127	102

【0115】

40

おおよそにおいて、上記の実施例 1 , 1 1 および 1 2 における機械的な諸特性は同一の材料における多数の実験において一貫した結果になっている。しかしながら、実施例 1 1 （無調整の硬化強度）および実施例 1 2 （低下した調整されている硬化強度）におけるそれぞれの臨床的な結果は実質的に異なっている。すなわち、実施例 1 1 における 1 週間の装着後の目における湿潤性（P L T F - N I B U T 時間により測定されている）はアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズよりも劣っており（3 . 6 秒対 5 . 8 秒）、これらのレンズの内の半分はわずかな表面の付着の状態よりも劣っている状態を有していた。一方、実施例 1 2 （調整されている、低い強度の硬化）は有意義に改善されている目における湿潤性を示し、この測定結果はアキュビュー（ACUVUE）（登録商標）2 型レンズよりも優れており（8 . 2 秒対 6 . 9 秒）、表面の付着も全く無かった。従って、一定の低

50

い、調整された硬化処理を採用することにより、従来のヒドロゲル・レンズと同等であるか、一部の場合においてこれらよりも優れている目における湿潤性を有する一定の無被覆状態のレンズが提供できる。

【0116】

実施例13乃至17

以下の表3において記載されていてヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー（これらの実施例においてはSiGMA）を少量含むか全く含まない種々の反応混合物を16時間にわたり室温において定常的な攪拌により混合した。16時間の経過後においても、それぞれの反応混合物は濁った状態を保っており、一部は沈殿物を含んでいた。従って、これらの反応混合物はレンズを製造するために使用できないと考えられる。

【表5】

表3

実施例番号	13	14	15	16	17
組成					
SiGMA	0	0	0	10	20
PVP (K90)	12	12	10	8.0	8.0
DMA	10	10	8.3	19	19
MPDMS	37	37	30.8	35	28
TRIS	14	14	11.7	17	14
HEMA	25	25	37.5	8.0	8.0
TEGDMA	1.0	1.0	0.83	2.0	2.0
ダクロキュア1173	1.0	1.0	0.83	1.0	1.0
D30%	23	31	31	27	27

【0117】

実施例13乃至15はヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー（SiGMAおよびmPDMS-OH）を全く含まない反応性混合物はいずれも非相容性であり、コンタクト・レンズを作成することにおいて適当でないことをそれぞれ示している。また、実施例16および17は約20重量%以下のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーの濃度が有意義な量の高分子量のPVPを相容性化するためには不十分であることを示している。しかしながら、実施例17を実施例9に対して比較した場合に、比較的少ない量の高分子量のPVP（3重量%）を含有していても、一定の相容性の反応混合物が依然として形成できる。

【0118】

実施例18乃至25

1.00グラムのD30、1.00グラムのmPDMSおよび1.00グラムのTRISの一定の溶液を一定の硝子ビンの中に入れた（実施例19）。この混合物を一定の磁気攪拌棒により約20乃至23において速やかに攪拌しながら、12部（重量）のPVP（K90）および60部のDMAの一定の溶液を滴下により加えて、3分の攪拌処理後に全体の溶液が濁った状態を維持するようにした。この添加したDMA/PVPの混合物の質量をグラム単位で決定して、「モノマー相容性指数（monomer compatibility index）」として記載している。さらに、上記の試験をSiGMA（実施例18）、MBM（実施例20）、MPD（実施例21）、 $n=10$ の場合のacPDMS（実施例22）、 $n=20$ の場合のacPDMS（実施例23）、iSiGMA-3Me（実施例24）およびTRISの代わりに試験シリコーン・モノマーとしてのTRIS2-HOEO P2（実施

例 25) を用いてそれぞれ繰り返した。

【表 6】

表4

実施例 番号	試験シリコーン 含有モノマー	モノマー 相容性指数	Si:OH
18	SiGMA	1.8	3:1
19	TRIS	0.07	4:0
20	MBM	0.09	3:0
21	MPD	0.05	2:0
22	acPDMS (n=10)*	1.9	11:2
23	acPDMS (n=20)*	1	21:2
24	iSiMAA-3Me	0.15	4:0
25	TRIS2-HOEOP2	0.11	3:2
26	MPDMS-OH	0.64	~11:1

10

【0119】

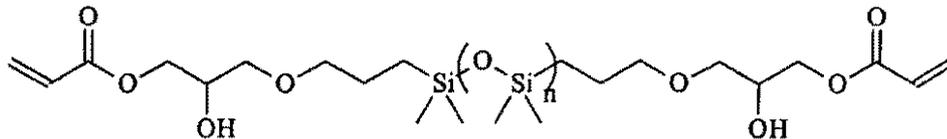
上記の acPDMS、iSiGMA-3Me および TRIS2-HOEOP2 がそれぞれ

20

れ以下において示されている。

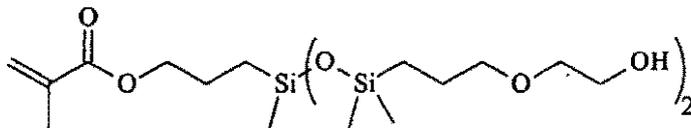
acPDMS (nの平均値: 10または20)

【化9】

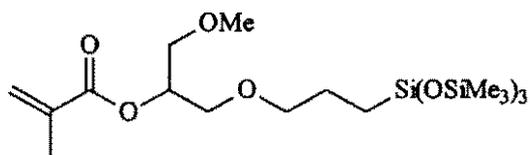


TRIS2-HOEOP2

30



iSiMAA3-Me



40

【0120】

表 4 において示されているそれぞれの結果により、SiGMA、acPDMS (n = 10 および 20 の場合) および mPDMS-OH が、他の代替的なシリコーン含有モノマーに比べて、一定の希釈剤、別のシリコーン含有モノマー、一定の親水性モノマー、および一定の高分子量ポリマー (PVP) の混合物中に容易に混合することが示されている。従って、約 0.5 よりも大きな一定の相容性指数を有する相容性化用のシリコーン含有モノマーが PVP 等のような高分子量の親水性ポリマーを相容性化するために有用である。

【0121】

実施例 27 乃至 35

50

上記実施例 1 の反応混合物の配合を用いてレンズをそれぞれ作成した。まず、プラスチック製のコンタクト・レンズ金型（チコナ・ポリマーズ社（Ticona Polymers）から入手したエチレンおよびノルボルネンのトパーズ（Topas）（登録商標）コポリマーにより作成されている）を使用の前に窒素（ $< 0.5\% O_2$ ）中において一晩にわたり保管した。その後、各金型に $75 \mu l$ の反応混合物を投与した。次に、これらの金型を閉じて各レンズを表 5 において示されているそれぞれの時間および硬化強度により光硬化処理した。すなわち、各レンズを可視光の蛍光電球による上記モノマー混合物の照射により形成して、45 において硬化処理した。上記の強度は 2 段階の変化した強度および硬化時間において一定の変換パラスタまたは光フィルターを使用することにより変化させた。この段階 2 における時間は各サンプルに対して同一の合計の照射エネルギー（約 $830 mJ/cm^2$ ）を供給するために選択されている。

10

【0122】

上記の仕上げ状態のレンズを IPA / 水の 60 : 40 の混合液を用いて金型から取り出した。次に、これらのレンズを 300 g の 100% イソプロピル・アルコール（IPA）を入れた一定のジャーに移した。この IPA を 2 時間ごとに 10 時間にわたり取り替えた。さらに、約 10 時間の終了時において、上記 IPA の内の 50% を脱イオン水により置き換えて、上記ジャーを 20 分間にわたり回転した。この 20 分後に、この IPA の内の 50% を除去して、脱イオン水により置き換えてから、ジャーをさらに 20 分間にわたり回転した。その後、各レンズをパッケージ用の溶液に移して、20 分間にわたり回転した後に試験した。

20

【表 7】

表5

実施例 番号	段階 1 強度 (mW/cm ²)	段階 1 時間 (分:秒)	段階 2 強度 (mW/cm ²)	段階 2 時間 (分:秒)	前進性 接触角度
27	1.1	6:55	5.5	1:28	51±1
28	1.1	2:46	5.5	2:21	55±2
29	1.1	11:03	5.5	0:35	55±1
30	1.7	6:30	5.5	0:35	50±1
31	1.7	1:37	5.5	2:21	55±1
32	1.7	4:04	5.5	1:28	54±2
33	2.4	2:52	5.5	1:28	62±6
34	2.4	4:36	5.5	0:35	76±9
35	2.4	1:09	5.5	0:35	78±6

30

【0123】

上記実施例 27 乃至 32 におけるそれぞれの接触角度は有意差を持って異なっておらず、約 $2 mW/cm^2$ よりも低い段階 1 の硬化強度が段階 1 の硬化時間に無関係にそのレンズ配合物に対して改善された湿潤性を賦与することを示している。しかしながら、当該技術分野における通常の熟練者であれば、比較的短い段階 1 の硬化時間（実施例 28 および 31 において使用している時間等）が比較的短い全体的な硬化工程を可能にしていることを認識できる。さらに、実施例 33 乃至 35 におけるそれぞれの接触角度が実施例 27 乃至 32 における接触角度よりも相当に高いが、これらの実施例 33 乃至 35 におけるレンズが依然として望ましい目における湿潤性を提供することに注目すべきである。

40

【0124】

実施例 36 乃至 41

50

上記実施例 1 における反応成分を当該実施例 1 の手順に従って希釈剤としての 25% または 40% の D30 と共に混合した。この結果として得られた反応混合物をそれぞれプラスチック製のコンタクト・レンズ金型（チコナ・ポリマーズ社（Ticona Polymers）から入手したエチレンおよびノルボルネンのトパーズ（Topas）（登録商標）コポリマーにより作成されている）の中に投入して、約 $2.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の強度、約 30 分間および以下の表 6 において示されているそれぞれの温度において一定の窒素雰囲気下に一定のグローブ・ボックスの中で硬化した。その後、これらのレンズをそれぞれの金型から取り外して、実施例 1 において記載されているように水和およびオートクレーブ処理した。この水和処理後に、各レンズの曇り値を決定した。表 6 において示されているこれらの結果から、曇りの程度が比較的の高い温度において減少していることが分かる。また、これらの結果から、希釈剤の濃度が低いほど、曇りも減少することがわかる。

10

【表 8】

表6

実施例番号	%D30	温度(°C)	%曇り	DCA(°)
36	25	25	30(6)	99
37	25	50-55	12(2)	100
38	25	60-65	14(0.2)	59
39	40	25	50(10)	68
40	40	50-55	40(9)	72
41	40	60-65	32(1)	66

20

* 曇り(標準偏差)

【0125】

上記表 6 における結果から、硬化温度を高めることにより曇りを約 20%（実施例 41 対実施例 39）から約 65%（実施例 37 対実施例 36）まで減少できることが分かる。また、希釈剤の濃度を 40 から 25% に減少することにより、曇りを約 40 乃至 75% だけ減少できる。

30

【0126】

実施例 42 乃至 47

25 および約 $2.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の一定の強度において一定の 30 分の硬化時間で上記実施例 1 の手順により以下の表 7 において示されているそれぞれの配合によりレンズを作成した。それぞれのパーセント曇り値を測定して表 8 において記載している。

【表 9】

表7

実施例番号	42	43	44	45	46	47
SiGMA	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
mPDMS	31.0	31.0	28.0	28.0	28.0	28.0
acPDMS (n=10)	0.0	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0
DMA	23.5	23.5	23.5	23.5	24.0	24.0
HEMA	6.0	6.0	5.0	5.0	6.0	6.0
TEGDMA	1.5	1.5	1.5	1.5	0.0	0.0
ノルブロック	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PVP (K-90)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
CGI 1850	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
D30	25.0	40	25.0	40.0	25.0	40.0
特性						
曇り	30	50	7.3	14	26	25
弾性率 (psi)	74	56	148	104	74	試験せず
伸び率 (%)	326	395	188	251	312	試験せず
EWC (%)	38	41	33	35	38	39

10

20

【 0 1 2 7 】

上記の同一量の希釈剤およびTEGDMAまたはacPDMAのいずれかを含むそれぞれの配合物（実施例42および46および実施例43および47）についての結果を比較することにより、acPDMSが一定の有効な架橋剤であり、TEGDMAを一定の架橋剤として使用しているレンズに匹敵する諸特性を有するレンズを提供していることがわかる。また、実施例44および45は両方の架橋剤を含有している。これらの実施例における曇りはいずれかの架橋剤の単独により作成されている各レンズに比べて相当に減少している。しかしながら、弾性率および伸び率は望ましくない影響を受けている（この理由は架橋剤の量が多すぎるためと考えられる）。

30

【 0 1 2 8 】

実施例48乃至54

指定されているそれぞれの希釈剤により表8において示されているそれぞれの配合を用いて反応混合物を作成した。これらの反応混合物を熱可塑性のコンタクト・レンズ金型の中にそれぞれ入れて、約32分間にわたり45、0.8mW/cm²においてフィリップス（Philips）TL20W/03T形蛍光電球により照射した。その後、これらの金型を開いて、それぞれのレンズを20分の一定期間にわたり95において脱イオン水の中に取り出した。その後、これらのレンズを60分間にわたりホウ酸塩緩衝液化した塩水溶液に入れて、122および30分においてオートクレーブ処理した。この結果として得た各レンズの特性が以下の表9において示されている。

40

【表 10】

表8

実施例番号	48	49	50	51	52	53	54
成分							
SIGMA	30	30	30	33	34	25	20
PVP	6	6	6	6	7	6	6
DMA	31	31	31	30	30	31	31
MPDMS	19	22	23.5	16.5	19	25	28
AcPDMS (n=10)	2	0	0	3	0	0	0
HEMA	9.85	8.5	6.95	9	6	10.5	12.5
ノルブロック	1.5	1.5	1.5	2	1.5	1.5	1.5
CGI 819	0.23	0.23	0.25	0.48	0	0.23	0.23
CGI 1850	0	0	0	0	1	0	0
EGDMA	0.4	0.75	0.8	0	0	0.75	0.75
TEGDMA	0	0	0	0	1.5	0	0
ブルーHEMA	0.02	0.02	0	0	0	0.02	0.02
%希釈剤*	40	40	27.3	39.4	25.9	40	40
希釈剤の組成	A	A	B	C	D	A	A
特性							
EWC (%)	45	45	47	49	47	49	50
DCA (前進性)	52(2)	51(7)	74(10)	108	75(6)	47(2)	56(11)
弾性率 (psi)	91	77	69	55	49	63	67
伸び率 (%)	NT	232	167	275	254	110	124
Dk (バレル)	54	60	78	44	87	59	60

希釈剤 (重量部):

A=72.5% α -アミル・アルコールおよび 27.5% PVP (分子量=2500)

B= α -アミル・アルコール

C=15/38/38%のTMP/2M2P/PVP (分子量=2500)

D=57/43の2M2P/TMP

NT: 試験せず

【0129】

上記の各実施例 48 および 51 は親水性の架橋剤 (EGDMA または TEGDMA) および疎水性の架橋剤 (acPDMS) の両方を含む配合物が良好な水の含有量、適当な Dk、湿潤性、弾性率、および伸び率を含む諸特性の一定の優れたバランスを示すシリコーン・ヒドロゲル組成物を提供することを示している。

【0130】

実施例 55

上記実施例 48 のレンズを臨床的に評価した。これらのレンズを 1 週間の一定期間にわたり一定の日常的な装着モード (夜は除去する) において 18 人の患者により装着させた。1 週間目において、上記の PLTF-NIBUT 時間はアキュビュー (ACUVUE) (登録商標) 2 型レンズの場合における 7.0 (± 1.3) 秒に比較した場合に 8.4 ($\pm 2.$

10

20

30

40

50

9) 秒であった。また、前面部における分離性の付着は、対照のレンズにおける89%に比較した場合に、試験レンズを装着した患者の97%において全く無し乃至わずかの等級付けであった。さらに、移動については試験レンズおよび対照レンズの両方において許容可能であった。

【0131】

実施例56

上記実施例49のレンズを臨床的に評価した。これらのレンズを1週間の一定期間にわたり一定の日常的な装着モード(夜は除去する)において18人の患者により装着させた。1週間目において、上記のPLTF-NIBUT時間はアキュビュー(ACUVUE)(登録商標)2型レンズの場合における7(±1.3)秒に比較した場合に8.4(±2.9)秒であった。また、前面部における分離性の付着は、対照のレンズにおける89%に比較した場合に、試験レンズを装着した患者の95%において全く無し乃至わずかの等級付けであった。さらに、移動については試験レンズおよび対照レンズの両方において許容可能であった。

10

【0132】

実施例57

上記実施例51のレンズを臨床的に評価した。これらのレンズを1週間の一定期間にわたり一定の日常的な装着モード(夜は除去する)において13人の患者により装着させた。1週間目において、上記のPLTF-NIBUT時間はアキュビュー(ACUVUE)(登録商標)2型レンズの場合における9.6(±2.1)秒に比較した場合に4.3(±1.9)秒であった。また、前面部における分離性の付着は、対照のレンズにおける92%に比較した場合に、試験レンズを装着した患者の70%において全く無し乃至わずかの等級付けであった。さらに、移動については試験レンズおよび対照レンズの両方において許容可能であった。したがって、接触角度の測定値(実施例51における108°対実施例48における52°)およびPLTF-NIBUT時間による測定値としての臨床的な湿潤性(実施例51における4.3秒対実施例48における8.4秒)の間には一定の相関関係が存在している。

20

【0133】

実施例58乃至68

以下の表9において記載されているそれぞれの成分(重量部で表現されている)および以下の手順を用いてシリコン・ヒドロゲル・レンズを作成した。

30

【0134】

各成分を一定のジャーの中において混ぜ合わせて一定の反応混合物を作成した。この反応混合物を入れたジャーを一定のジャー・ミル・ローラーに配置して一晩にわたり回転した。

【0135】

上記の反応混合物を一定の真空デシケーターの中に入れて、40分間にわたり真空を供給することにより酸素を除去した。その後、このデシケーターを窒素により充填した。次に、窒素パージを伴う一定のグローブ・ボックスの中において約0.10gのガス抜きしたレンズ材料を上記のトパーズ(Topas)(登録商標)(チコナ・ポリマーズ社(Ticona Polymers))から入手したエチレンおよびノルボルネンのコポリマー)金型のキャビティにおける凹状の前方の湾曲面に供給することによりコンタクト・レンズを形成した。その後、これらの金型をポリプロピレン製の凸状の基底湾曲面の金型半体部分により閉じた。次に、重合を一定の窒素パージ下において行ない、TL-03蛍光体による20W型蛍光を用いて発生した5mWcm²の可視光により光開始した。45分間において25分間にわたる硬化処理の後に、それぞれの金型を開いた。それぞれのレンズ金型における凹状の前方湾曲面部分を以下の表10において示されている諸条件下(温度およびトウイン(Tween)の量)における脱イオン水を入れた一定の超音波処理槽(アクアソニック・モデル75D(Aquasonic model 75D))の中に入れて。これらのレンズの取り外し時間が表10において示されている。この結果、これらのレンズは透明であり、コンタクト・レンズに

40

50

する適当な形状を有していた。

【表 1 1】

表9

	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61
SiGMA	3.05	3.2	3.2	3.0
mPDMS	1.7	1.7	1.7	1.7
DMA	3.2	3.0	3.1	3.2
PVP	0.6	0.6	0.6	0.6
HEMA	1.0	0.8	0.8	1.0
TEGDMA	0.2	0.4	0.3	0.2
ノルブロック	0.15	0.2	0.2	0.2
CGI 1850	0.1	0.1	0.3	0.3
トリグリド	1.5	1.5		1.5
2M2P	2.5	2.5	2.5	2.5
低分子量PVP	0.5	1.5	1.5	0.5

10

20

【表 1 2】

表10

実施例番号	配合物 実施例番号	[トウイーン] (ppm)	温度(℃)	取り外し時間 (分)
62	58	850	75	10
63	58	10,000	70	10-15
64	58	0	75	20-22
65	58	850	22	10-15
66	59	850	85	3
67	60	850	85	6
68	61	850	75	18

30

【 0 1 3 6 】

実施例 6 9

上記実施例 6 6 において取り外した実施例 5 9 のレンズをさらに 2 0 分間にわたり 6 5 において脱イオン水中で水和した。その後、これらのレンズをホウ酸塩緩衝液化した塩水溶液中に移して少なくとも約 2 4 時間にわたり自然に平衡化させた。これらのレンズは透明であり、コンタクト・レンズとして適当な形状を有していた。さらに、これらのレンズは 4 3 % の含水量、8 7 p s i の弾性率、1 7 5 % の伸び率、および 6 1 バレルの D k 値を有していた。また、これらのレンズは 5 7 度の一定の前進性の接触角度を有することが分かった。このことにより、これらのレンズ表面が実質的に浸出可能な疎水性の材料を含まないことが分かる。

40

【 0 1 3 7 】

実施例 7 0

上記実施例 6 1 によるレンズ金型における凹状の前方湾曲部分を約 7 5 における脱イオン水中に約 5 % の D O E - 1 2 0 を含んでいる一定の超音波処理槽 (アクアソニック・

50

モデル75D (Aquasonic model 75D) の中に入れた。これらのレンズは18分以内にフレームから外れた。

【0138】

実施例71 (一定の有機溶媒の使用)

上記実施例61によるレンズ金型における凹状の前方湾曲部分を約75 における脱イオン水中に約10%の2-プロパノールの一定の有機溶媒を含んでいる一定の超音波処理槽 (アクアソニック・モデル75D (Aquasonic model 75D) の中に入れた。これらのレンズは15分以内にフレームから外れた。また、トウイン (Tween) を添加物として使用した場合 (実施例68) には、この取り外し時間は18分であった。従って、この実施例により、上記の有機溶媒も低分子量の親水性ポリマーを含むレンズを取り外すために使用できることが分かる。

10

【0139】

実施例72 (低分子量PVPを含まない)

上記の配合物および上記実施例58の手順を用いているが、低分子量のPVPを全く含まないシリコン・ヒドロゲルを作成した。さらに、以下の手順を用いてこれらのレンズを取り外した。

【0140】

上記のレンズ金型における凹状の前方湾曲部分を約65 における脱イオン水中に850ppmのトウイン (Tween) を含んでいる一定の超音波処理槽 (アクアソニック・モデル75D (Aquasonic model 75D) の中に入れた。これらのレンズは金型から剥離しなかった。一方、同様の取り外し条件 (実施例62 - 850ppmのトウインおよび75) における低分子量の親水性ポリマー (実施例58の配合物) を含む配合物の場合の取り外し時間は10分であった。従って、この実施例はその配合物中に低分子量の親水性ポリマーを含まない配合物においては、水のみの場合に取り外しが達成できないことを示している。

20

【0141】

実施例73

上記実施例72によるレンズ金型における凹状の前方湾曲部分を約75 における脱イオン水中に約10%の2-プロパノールの一定の有機溶媒を含んでいる一定の超音波処理槽 (アクアソニック・モデル75D (Aquasonic model 75D) の中に入れた。これらのレンズは20乃至25分以内にフレームから外れた。従って、低分子量の親水性ポリマーを含まない本発明のレンズは一定の有機溶媒を含有している一定の水溶液を用いて取り外すことができる。

30

【0142】

実施例74乃至76

実施例49に従っているが、変化している量の光開始剤 (0.23, 0.38または0.5重量%) を用いて、 $2.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ において金型を照射するフィリップス (Philips) TL20W/03T形蛍光電球 (この電球はゲル化時間を測定するために使用する上記の可視光のスペクトル出力の近くに適合している) により45 において硬化することにより種々の配合物およびレンズを作成した。これにより得られたレンズの前進性の接触角度が以下の表11に示されている。

40

【表13】

表11

実施例番号	重量%	前進性DCA	ゲル化時間(秒)
74	0.23	59(4)	65
75	0.38	62(6)	57
76	0.5	80(7)	51

50

【 0 1 4 3 】

実施例 7 7 乃至 7 9

1.0, 2.5 および 5.0 mW/cm² において 45 で実施例 1 の配合物についてゲル化時間を測定した。これらの結果は以下の表 1 2 において示されている。

【表 1 4】

表12

実施例番号	強度 (mW/cm ²)	ゲル化時間 (秒)
77	1	52
78	2.5	38
79	5	34

10

【 0 1 4 4 】

上記の実施例 2 7 乃至 3 5 に対して比較した実施例 7 4 乃至 7 6 および 7 7 乃至 7 9 の結果により、ゲル化時間の増加に従って、湿潤性が改善されることが分かる。従って、一定のポリマー配合物および光開始剤のシステムに対する適当な硬化条件を決定するために、それぞれのゲル化点を接触角度の各測定値との調整において使用できる。

【 0 1 4 5 】

実施例 7 9 乃至 8 3

表 1 4 において示されているそれぞれの反応性の成分および希釈剤としての 2 9 % (全ての反応性成分および希釈剤に基いている) のターシャリー - アミル・アルコールおよび 1 1 % の P V P 2 , 5 0 0 (反応性成分に基いている) によりそれぞれの反応混合物を作成した。なお、それぞれの量は 1 0 0 % の反応性の成分に基いている。これらの反応混合物をそれぞれの熱可塑性のコンタクト・レンズ金型の中に入れて、窒素下において約 3 0 分間にわたり 6 0 、 0 . 8 mW/cm² でフィリップス (Philips) T L 2 0 W / 0 3 T 形蛍光電球により照射した。次に、これらの金型をそれぞれ開いて、それぞれのレンズを 1 5 分の一定期間にわたり 9 5 で脱イオン水中に取り出した。その後、これらのレンズを 6 0 分間にわたりホウ酸塩緩衝液化した塩水溶液中に置いて、3 0 分間にわたり 1 2 2 でオートクレーブ処理した。この結果として得た各レンズの特性が以下の表 1 3 において示されている。

20

30

【表 15】

表13

実施例番号	79	80	81	82	83
成分					
SiGMA	30	30	30	30	30
PVP	0	1	3	6	8
DMA	37	36	34	31	29
MPDMS	22	22	22	22	22
HEMA	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
ノルブロック	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CGI 819	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
EGDMA	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
特性					
DCA (前進性)	122(8)	112(6)	66(13)	58(8)	54(3)
曇り	18(4)	11(1)	13(1)	14(2)	12(1)

10

20

【0146】

上記の表12はPVPの添加が接触角度を急激に減少することを示している。すなわち、1%程度の添加により約10%だけ動的接触角度が減少し、3%程度の添加により約50%だけ動的接触角度が減少している。

【0147】

実施例84乃至86

表14において記載されているそれぞれの成分および以下の手順によりそれぞれのシリコン・ヒドロゲル・レンズを作成した。

【0148】

上記の反応性成分および希釈剤を一定のジャーの中に室温において混ぜ合わせた。次に、この反応混合物を入れたジャーを一定のジャー・ミル・ローラーに載置して一晩にわたり回転させた。

30

【0149】

上記の反応混合物を一定の真空デシケーターの中に入れて、40分間にわたり真空を供給することにより酸素を除去した。さらに、このデシケーターを窒素により再び充たした。次に、窒素パージを伴う一定のグローブ・ボックスの中において約0.10gのガス抜きしたレンズ材料を上記のトパーズ(Topas)(登録商標)金型のキャビティにおける凹状の前方の湾曲面に供給することによりコンタクト・レンズを形成した。その後、これらの金型をポリプロピレン製の凸状の基底湾曲面の金型半体部分により閉じた。次に、重合を一定の窒素パージ下において行ない、TL-03蛍光体による20W型蛍光を用いて発生した1.0mW/cm²の可視光により光開始した。45において25分間にわたる硬化処理の後に、それぞれの金型を開いた。それぞれのレンズ金型における凹状の前方湾曲面部分を95乃至100における脱イオン水の中に入れて。これらのレンズの取り外し時間が表14において示されている。この結果、これらのレンズは透明であり、コンタクト・レンズにする適当な形状を有していた。

40

【表 16】

表14

実施例番号	84	85	86
成分			
SiGMA	30	30	30
PVP	6	6	6
DMA	31	31	31
MPDMS	21	21	21
AcPDMS (n=10)	0	0	0
HEMA	9.25	9.25	9.25
ノルブロック	1.5	1.5	1.5
CGI 819	0.25	0.25	0.25
CGI 1850	0	0	0
EGDMA	1.0	1.0	1.0
TEGDMA	0	0	0
ブルー-HEMA	0	0	0
%希釈剤*	40.0	40.0	40.0
希釈剤の組成	E	F	G

DCA (前進性)	53(3)	55(3)	56(9)
曇り	15(3)	22(2)	16(2)
取り外し時間 (分)	3	5	8

各希釈剤 (希釈剤における重量部):

E=62.5%のターシャリー-アミル・アルコールおよび 37.5%のPVP (分子量=2500)

F=62.5%のターシャリー-アミル・アルコールおよび 37.5%の1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン

G=62.5%のターシャリー-アミル・アルコールおよび 37.5%のエチル-4-オキソ-1-ピペリジンカルボキシレート

【0150】

従って、上記実施例 84 乃至 86 は上記の取り外し処理を改善するために有用な種々の剥離剤をそれぞれ示している。

【0151】

実施例 87

表 15 において示されているそれぞれの反応性成分および希釈剤としての 42% (全ての反応性成分および希釈剤に基いている) のターシャリー-アミル・アルコールを用いて一定の反応混合物を作成した。この反応混合物を熱可塑性のコンタクト・レンズ金型の中に入れて、窒素下において約 30 分間にわたり 50、0.8 mW/cm² でフィリップス (Philips) TL 20W/03T 形蛍光電球により照射した。次に、これらの金型をそれぞれ開いて、それぞれのレンズを 15 分の一定期間にわたり室温で脱イオン水中に取り出した。その後、これらのレンズを 60 分間にわたりホウ酸塩緩衝液化した塩水溶液中に置いて、30 分間にわたり 122 でオートクレーブ処理した。この結果として得た各レンズの特性が以下の表 12 において示されている。

【表 17】

表12

実施例番号	87
成分	
SIGMA	0
PVP	7
DMA	25
MPDMS	48.6
AcPDMS	5
HEMA	12.25
ノルブロック	1.5
CGI 819	0.25
TEGDMA	0.4

10

【 0 1 5 2 】

20

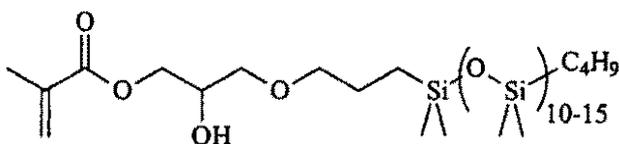
実施例 8 8

m P D M S - O H (実施例 3 において用いられている) の調製

9 6 g のゲレスト (Gelest) M C R - E 1 1 (モノ - (2 , 3 - エポキシプロピル) - プロピル・エーテル末端化ポリジメチルシロキサン (1 0 0 0 (分子量)) 、 1 1 . 6 g のメタクリル酸、 0 . 1 0 g のトリエチルアミンおよび 0 . 0 2 g のヒドロキノン・モノメチルエーテルを混合して 2 . 5 時間にわたり一定の空気通過装置および攪拌を伴って 1 4 0 に加熱した。この生成物を飽和した N a H C O ₃ 水溶液および C H ₂ C l ₂ により抽出した。さらに、この C H ₂ C l ₂ を N a ₂ S O ₄ 上で乾燥して、エバポレーションすることにより 9 4 g の生成物を得た。H P L C / M S は所望の構造に一致していた。

【化 1 0】

30

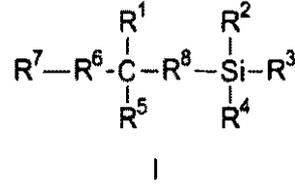


なお、本願の実施態様は、以下のとおりである。

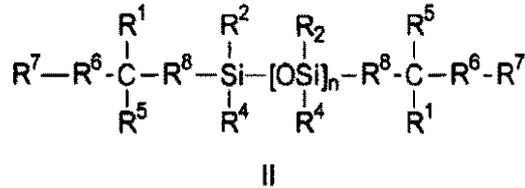
- (1) 一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有する一定の反応混合物により形成した生物医学装置。
- (2) 前記有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが約 5 % 乃至約 9 0 % である実施態様 (1) に記載の生物医学装置。
- (3) 前記装置が一定のシリコーン・ヒドロゲル・コンタクト・レンズである実施態様 (1) に記載の生物医学装置。
- (4) 約 1 % 乃至約 1 5 % の高分子量親水性ポリマーを含有する実施態様 (1) に記載の生物医学装置。
- (5) 前記有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが約 1 0 % 乃至約 8 0 % である実施態様 (2) に記載の生物医学装置。
- (6) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが以下の化学式 I または I I の一定の化合物である実施態様 (1) に記載の生物医学装置。

40

【化 1 1】



【化 1 2】



10

20

30

40

50

これらの式において、

n は 3 乃至 35 の一定の整数であり、

R¹ は水素、C₁₋₆アルキルであり、

R², R³ および R⁴ はそれぞれ独立して C₁₋₆アルキル、トリ C₁₋₆アルキルシロキシ、フェニル、ナフチル、置換 C₁₋₆アルキル、置換フェニル、または置換ナフチルであり、

この場合に、前記アルキルの置換基は C₁₋₆アルコキシカルボニル、C₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、C₁₋₆アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における 1 個以上の要素から選択されており、

この場合に、前記芳香族の置換基は C₁₋₆アルコキシカルボニル、C₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、C₁₋₆アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における 1 個以上の要素から選択されており、

R⁵ はヒドロキシル、1 個以上のヒドロキシル基を含む一定のアルキル基、または (CH₂(CR⁹R¹⁰)_yO_x) - R¹¹ であり、この場合に、y は 1 乃至 5、好ましくは 1 乃至 3 であり、x は 1 乃至 100、好ましくは 2 乃至 90 さらに好ましくは 10 乃至 25 の一定の整数であり、R⁹ 乃至 R¹¹ はそれぞれ独立して H、10 個までの炭素原子を有するアルキル、および少なくとも 1 個の極性の官能基により置換されている 10 個までの炭素原子を有する種々のアルキルから選択されており、

R⁶ は 20 個までの炭素原子を含む一定の二価の基であり、

R⁷ は 20 個までの炭素原子を含み、遊離ラジカル作用、さらに / または、カチオン性の重合を受けることのできる一定の一価の基であり、さらに

R⁸ は 20 個までの炭素原子を含む一定の二価または三価の基である。

(7) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが 2 - プロペン酸、2 - メチル - 2 - ヒドロキシ - 3 - [3 - [1, 3, 3, 3 - テトラメチル - 1 - [トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピル・エステル、(3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ)プロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、(2 - メタクリロキシ - 3 - ヒドロキシプロピルオキシ)プロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシランおよびこれらの混合物から成る群から選択される実施態様(1)に記載の生物医学装置。

(8) 前記有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが約 20% 乃至約 50% である実施態様(7)に記載の生物医学装置。

(9) さらに、約 10% 乃至約 40% の付加的なシリコーン含有モノマー、約 10% 乃至約 50% の親水性モノマー、および約 3% 乃至約 15% の高分子量親水性ポリマーを含有している実施態様(7)に記載の生物医学装置。

(10) 前記装置が一定のソフト・コンタクト・レンズである実施態様(9)に記載の生物医学装置。

(11) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが約 0.5 よりも高い一

定のモノマー相容性の指数を有している実施態様(1)に記載の生物医学装置。

(12) 前記高分子量親水性モノマーがポリ-N-ビニルピロリドンである実施態様(1)に記載の生物医学装置。

(13) 一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを混合して一定の透明な溶液を形成する工程、および当該溶液を硬化する工程を含む一定の生物医学装置を調製する方法。

(14) 一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有する一定の反応混合物により形成されているシリコーン・ヒドロゲル。

(15) 前記親水性ポリマーが種々のポリアミド、ポリラクトン、ポリイミド、ポリラクタム、官能性化したポリアミド、官能性化したポリラクトン、官能性化したポリイミド、官能性化したポリラクタム、およびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(16) 前記親水性ポリマーがポリ-N-ビニル・ピロリドン、ポリ-N-ビニル-2-ピペリドン、ポリ-N-ビニル-2-カプロラクタム、ポリ-N-ビニル-3-メチル-2-カプロラクタム、ポリ-N-ビニル-3-メチル-2-ピペリドン、ポリ-N-ビニル-4-メチル-2-ピペリドン、ポリ-N-ビニル-4-メチル-2-カプロラクタム、ポリ-N-ビニル-3-エチル-2-ピロリドン、およびポリ-N-ビニル-4,5-ジメチル-2-ピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリ-N-N-ジメチルアクリルアミド、ポリビニル・アルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレン・オキシド、ポリ-2-エチル・オキサゾリン、ヘパリン・ポリサッカリド、ポリサッカリド、およびこれらの混合物およびコポリマーから成る群から選択されている実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(17) 前記親水性ポリマーがポリ-N-ビニルピロリドンを含む実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

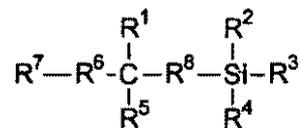
(18) 約1乃至約15重量%の高分子量親水性ポリマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(19) 約3乃至約15重量%の高分子量親水性ポリマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(20) 約5乃至約12重量%の高分子量親水性ポリマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

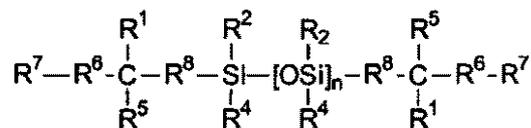
(21) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが以下の化学式IまたはIIの化合物である実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

【化13】



I

【化14】



II

これらの式において、

nは3乃至35の一定の整数であり、

R¹は水素、C₁₋₆アルキルであり、

10

20

30

40

50

R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して C_{1-6} アルキル、トリ C_{1-6} アルキルシロキシ、フェニル、ナフチル、置換 C_{1-6} アルキル、置換フェニル、または置換ナフチルであり、この場合に、前記アルキルの置換基は C_{1-6} アルコキシカルボニル、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、 C_{1-6} アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における1個以上の要素から選択されており、

この場合に、前記芳香族の置換基は C_{1-6} アルコキシカルボニル、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アミド、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボキシル、 C_{1-6} アルキルカルボニルおよびホルミルから成る群における1個以上の要素から選択されており、

R^5 はヒドロキシル、1個以上のヒドロキシル基を含む一定のアルキル基、または $(CH_2(CR^9R^{10})_yO_x) - R^{11}$ であり、この場合に、 y は1乃至5、好ましくは1乃至3であり、 x は1乃至100、好ましくは2乃至90さらに好ましくは10乃至25の一定の整数であり、 R^9 乃至 R^{11} はそれぞれ独立してH、10個までの炭素原子を有するアルキル、および少なくとも1個の極性の官能基により置換されている10個までの炭素原子を有する種々のアルキルから選択されており、

R^6 は20個までの炭素原子を含む一定の二価の基であり、

R^7 は20個までの炭素原子を含み、遊離ラジカル作用、さらに/または、カチオン性の重合を受けることのできる一定の一価の基であり、さらに

R^8 は20個までの炭素原子を含む一定の二価または三価の基である。

(22) 前記有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが約20%乃至約50%である実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(23) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが2-プロペン酸、2-メチル-2-ヒドロキシ-3-[3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[トリメチルシリル]オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピル・エステル、(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)プロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、(2-メタクリロキシ-3-ヒドロキシプロピルオキシ)プロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシランおよびこれらの混合物から成る群から選択される実施態様(21)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(24) さらに、少なくとも1種類の付加的なシリコーン含有モノマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(25) 前記付加的なシリコーン含有モノマーが3-メタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランのアミド類似体、シロキサン・ビニル・カルバメート類似体、シロキサン・ビニル・カルボネート類似体、および種々のシロキサン含有モノマー、およびこれらの組み合わせ物およびオリゴマーから成る群から選択されている実施態様(24)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(26) 前記付加的なシリコーン含有モノマーが3-メタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、モノメタクリルオキシプロピル末端化ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、3-メタクリルオキシプロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、メタクリルオキシプロピルペンタメチル・ジシロキサン、およびこれらの組み合わせ物から成る群から選択されている実施態様(24)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(27) 前記付加的なシリコーン含有モノマーが0乃至約80重量%の一定の量で存在している実施態様(24)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(28) 前記付加的なシリコーン含有モノマーが約5乃至約60%の一定の量で存在している実施態様(24)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(29) 前記付加的なシリコーン含有モノマーが約10乃至約40%の一定の量で存在している実施態様(24)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(30) さらに、少なくとも1種類の親水性モノマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(31) 前記少なくとも1種類の親水性モノマーが少なくとも1個のアクリル基、ビニル基またはこれらの一定の組み合わせ物を含む実施態様(30)に記載のシリコーン・ヒド

10

20

30

40

50

ロゲル。

(32) 前記アクリル基が化学式 $\text{CH}_2 = \text{CRCOX}$ を有しており、この場合に、R が水素または C_{1-6} アルキルであり、X が O または N である実施態様 (31) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(33) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーが N, N - ジメチルアクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル・メタクリレート、グリセロール・メタクリレート、2 - ヒドロキシエチル・メタクリルアミド、ポリエチレングリコール・モノメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、N - ビニル・ピロリドン、N - ビニル - N - メチル・アセトアミド、N - ビニル - N - エチル・アセトアミド、N - ビニル - N - エチル・ホルムアミド、N - ビニル・ホルムアミド、親水性のビニル・カーボネート・モノマー、ビニル・カルバメート・モノマー、親水性のオキサゾロン・モノマー、ポリデキストランおよびこれらのコポリマーおよび組み合わせ物から成る群から選択されている実施態様 (30) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(34) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーが一定の重合可能な二重結合を含む一定の官能基により置換されている 1 個以上の末端のヒドロキシル基を有する少なくとも 1 種類のポリオキシエチレン・ポリオールを含む実施態様 (30) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(35) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーがポリエチレン・グリコール、エトキシル化アルキル・グルコシド、およびポリエチレン・ポリオールに結合している 1 個以上の末端の重合可能なオレフィン基を有するポリエチレン・ポリオールから成る群から選択されている実施態様 (34) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(36) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーが N, N - ジメチルアクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル・メタクリレート、グリセロール・メタクリレート、2 - ヒドロキシエチル・メタクリルアミド、N - ビニルピロリドン、ポリエチレングリコール・モノメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸およびこれらの組み合わせ物から成る群から選択されている実施態様 (30) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(37) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーが N, N - ジメチルアクリルアミドを含む実施態様 (30) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(38) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーが約 0 乃至約 70 重量%の量で存在している実施態様 (30) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(39) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーが約 5 乃至約 60 重量%の量で存在している実施態様 (30) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(40) 前記少なくとも 1 種類の親水性モノマーが約 10 乃至約 50 重量%の量で存在している実施態様 (30) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(41) 約 1 乃至約 15 重量%の高分子量親水性ポリマーおよび約 5 乃至約 90 重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有している実施態様 (14) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(42) 約 3 乃至約 15 重量%の高分子量親水性ポリマーおよび約 10 乃至約 80 重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有している実施態様 (14) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(43) 約 5 乃至約 12 重量%の高分子量親水性ポリマーおよび約 20 乃至約 50 重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含有している実施態様 (15) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(44) さらに、0 乃至約 80 重量%の少なくとも 1 種類の付加的なシリコーン含有モノマーを含有している実施態様 (14) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(45) さらに、約 0 乃至約 70 重量%の少なくとも 1 種類の親水性モノマーを含有している実施態様 (14) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(46) 約 5 乃至約 60 重量%の前記少なくとも 1 種類の付加的なシリコーン含有モノマーを含有している実施態様 (44) に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(47) 約 10 乃至約 40 重量%の前記少なくとも 1 種類の付加的なシリコーン含有モノ

10

20

30

40

50

マーを含有している実施態様(44)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(48) 約5乃至約60重量%の前記少なくとも1種類の親水性モノマーを含有している実施態様(45)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(49) 約10乃至約50重量%の前記少なくとも1種類の親水性モノマーを含有している実施態様(45)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(50) 約1%乃至約15%の高分子量親水性ポリマー、約5乃至約90重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー、5乃至約60重量%の付加的なシリコーン含有モノマーおよび5乃至60重量%の親水性モノマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(51) 約3%乃至約15%の高分子量親水性ポリマー、約10乃至約80重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー、5乃至約60重量%の付加的なシリコーン含有モノマーおよび5乃至60重量%の親水性モノマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(52) 約5%乃至約12%の高分子量親水性ポリマー、約20乃至約50重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー、5乃至約60重量%の付加的なシリコーン含有モノマーおよび50乃至60重量%の親水性モノマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(53) 約5%乃至約12%の高分子量親水性ポリマー、約20乃至約50重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー、10乃至約40重量%の付加的なシリコーン含有モノマーおよび10乃至50重量%の親水性モノマーを含有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(54) 前記親水性ポリマーが少なくとも約10,000ダルトンの一定の重量平均分子量を有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(55) 前記親水性ポリマーが当該親水性ポリマーの主鎖の部分に沿って少なくとも1個の環状部分を有している実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(56) 前記親水性ポリマーが種々の環状アミド、環状イミドおよびこれらの組み合わせ物を含む種々のポリマーから成る群から選択されている実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(57) 実施態様(14)に記載のシリコーン・ヒドロゲルを含有している眼用装置。

(58) さらに、約70°よりも小さい一定の前進性の動的接触角度を有している実施態様(57)に記載の眼用装置。

(59) さらに、約60°よりも小さい一定の前進性の動的接触角度を有している実施態様(57)に記載の眼用装置。

(60) さらに、装着の約1日後において、少なくとも約7秒の一定の涙液膜分散時間および少なくとも約50パレルの一定の酸素透過率を有している実施態様(57)に記載の眼用装置。

(61) さらに、約90psiよりも小さい一定の弾性率を有している実施態様(58)に記載の眼用装置。

(62) さらに、約10乃至約60%の一定の含水率を有している実施態様(58)に記載の眼用装置。

(63) さらに、約20乃至約55%の一定の含水率を有している実施態様(58)に記載の眼用装置。

(64) さらに、約25乃至約40%の一定の含水率を有している実施態様(58)に記載の眼用装置。

(65) 前記涙液膜分散時間が装着の約7日後において少なくとも7秒である実施態様(60)に記載の眼用装置。

(66) 少なくとも1種類の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量の少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含む反応性成分を混合する工程(a)、および前記工程(a)の生成物を硬化して一定の生物医学装置を形成する工程(b)を含む方法。

10

20

30

40

50

(67) 前記生物医学装置が一定の眼用装置を含む実施態様(66)に記載の方法。

(68) 前記眼用装置が一定のシリコン・ヒドロゲル・コンタクト・レンズである実施態様(67)に記載の方法。

(69) 前記反応性成分が一定の希釈剤の存在下に混合されて一定の反応混合物を形成している実施態様(67)に記載の方法。

(70) 前記希釈剤が種々のエーテル、エステル、アルカン、アルキル・ハライド、シラン、アミド、アルコールおよびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(69)に記載の方法。

(71) 前記希釈剤が種々のアミド、アルコールおよびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(69)に記載の方法。

(72) 前記希釈剤が第二級および第三級の種々のアルコールおよびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(69)に記載の方法。

(73) 前記希釈剤がテトラヒドロフラン、エチル・アセテート、メチル・ラクテート、イソプロピル・ラクテート、塩化エチレン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ジメチル・ホルムアミド、ジメチル・アセトアミド、ジメチル・プロピオンアミド、N-メチル・ピロリドン、およびこれらの混合物、およびこれらのいずれかと少なくとも1種類のアルコールとの混合物から成る群から選択されている実施態様(69)に記載の方法。

(74) 前記希釈剤が少なくとも5個の炭素原子を有する少なくとも1種類のアルコールを含有している実施態様(71)に記載の方法。

(75) 前記希釈剤が少なくとも6個の炭素原子を有する少なくとも1種類のアルコールを含有している実施態様(71)に記載の方法。

(76) 前記希釈剤が不活性であり、水により容易に置き換えできる実施態様(69)に記載の方法。

(77) 前記希釈剤がターシャリー-ブタノール、ターシャリー-アミル・アルコール、2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、3,7-ジメチル-3-オクタノールおよびこれらの混合物から成る群から選択されている少なくとも1種類のアルコールを含む実施態様(69)に記載の方法。

(78) 前記希釈剤がヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ターシャリー-ブチル・アルコール、3-メチル-3-ペンタノール、イソプロパノール、ターシャリー-アミル・アルコール、エチル・ラクテート、メチル・ラクテート、イソプロピル・ラクテート、3,7-ジメチル-3-オクタノール、ジメチル・ホルムアミド、ジメチル・アセトアミド、ジメチル・プロピオンアミド、N-メチル・ピロリドンおよびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(69)に記載の方法。

(79) 前記希釈剤が1-エトキシ-2-プロパノール、1-メチル-2-プロパノール、ターシャリー-アミル・アルコール、トリプロピレン・グリコール・メチル・エーテル、イソプロパノール、1-メチル-2-ピロリドン、エチル・ラクテート、N,N-ジメチルプロピオンアミド、ジプロピレン・グリコール・メチル・エーテルおよびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(69)に記載の方法。

(80) 前記希釈剤が、前記反応混合物に基いて、約50重量%よりも少ない一定の量で存在している実施態様(69)に記載の方法。

(81) 前記希釈剤が、前記反応混合物に基いて、約40重量%よりも少ない一定の量で存在している実施態様(69)に記載の方法。

(82) 前記希釈剤が、前記反応混合物に基いて、約10乃至約30重量%の一定の量で存在している実施態様(69)に記載の方法。

(83) 前記希釈剤が種々の処理条件において水溶性であり、前記方法がさらに前記レンズを当該レンズが硬化されている一定の金型から取り外す工程(c)、および当該レンズを水和する工程(d)を含み、これらの工程(c)および工程(d)の両方が水を一定の実質的な成分として含む種々の水性溶液中において行なわれている実施態様(69)に記載の方法。

10

20

30

40

50

- (84) 前記反応混合物がさらに少なくとも1種類の開始剤を含有している実施態様(69)に記載の方法。
- (85) 前記硬化工程が熱、放射線に対する曝露またはこれらの一定の組み合わせにより行なわれている実施態様(84)に記載の方法。
- (86) 前記硬化工程が電離線および/または化学線を含む放射線により行なわれており、前記開始剤が少なくとも1種類の光開始剤を含む実施態様(84)に記載の方法。
- (87) 前記放射線が約200乃至約500nmの一定の波長を有する光を含み、前記開始剤が種々の芳香族アルファ-ヒドロキシ・ケトン、アルコキシオキシベンゾイン、アセトフェノン、アシル・ホスフィン・オキシド、種々の第三級アミンおよびジケトンの混合物、およびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(86)に記載の方法 10
- (88) 前記開始剤が1-ヒドロキシシクロヘキシル・フェニル・ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチル・ホスフィン・オキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンジルジフェニル・ホスフィン・オキシド、および2,4,6-トリメチルベンゾイル・ジフェニルホスフィン・オキシド、ベンゾイン・メチル・エステル、およびカンファーキノンおよびエチル4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾエートおよびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(86)に記載の方法。
- (89) 前記開始剤が前記反応混合物の重合を開始するために有効な量で当該反応混合物中に存在している実施態様(84)に記載の方法。 20
- (90) 前記開始剤が前記反応性成分に基いて約0.1乃至約2重量%の量で前記反応混合物中に存在している実施態様(84)に記載の方法。
- (91) 前記硬化工程が可視光線により行なわれている実施態様(86)に記載の方法。
- (92) 前記開始剤が1-ヒドロキシシクロヘキシル・フェニル・ケトン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチル・ホスフィン・オキシドおよびこれらの混合物を含む実施態様(93)に記載の方法。
- (93) 前記開始剤がビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドを含む実施態様(93)に記載の方法。
- (94) 前記反応性成分がさらに少なくとも1種類のUV吸収性の化合物を含有している実施態様(93)に記載の方法。 30
- (95) 前記硬化工程が約0.1乃至約6mW/cm²の一定の硬化強度で行われている実施態様(91)に記載の方法。
- (96) 前記硬化工程が約0.2mW/cm²乃至約3mW/cm²の一定の硬化強度で行われている実施態様(91)に記載の方法。
- (97) 前記硬化工程がさらに少なくとも約1分の一定の硬化時間を含む実施態様(95)に記載の方法。
- (98) 前記硬化工程がさらに約1乃至約60分の一定の硬化時間を含む実施態様(95)に記載の方法。
- (99) 前記硬化工程がさらに約1乃至約30分の一定の硬化時間を含む実施態様(95)に記載の方法。 40
- (100) 前記硬化工程が約25よりも高い一定の温度で行なわれている実施態様(97)に記載の方法。
- (101) 前記硬化工程が約25乃至70の一定の温度で行なわれている実施態様(97)に記載の方法。
- (102) 前記硬化工程が約40乃至70の一定の温度で行なわれている実施態様(97)に記載の方法。
- (103) 前記反応混合物が一定の金型の中において硬化されて、前記方法がさらに前記眼用装置を前記金型から取り外す工程を含む実施態様(69)に記載の方法。
- (104) 前記反応混合物がさらに少なくとも1種類の低分子量親水性ポリマーを含有し 50

ている実施態様(103)に記載の方法。

(105)前記低分子量親水性ポリマーが約40,000ダルトンよりも小さい一定の数平均分子量を有している実施態様(104)に記載の方法。

(106)前記低分子量親水性ポリマーが約20,000ダルトンよりも小さい一定の数平均分子量を有している実施態様(104)に記載の方法。

(107)前記低分子量ポリマーが種々の水溶性のポリアミド、ラクタムおよびポリエチレン・グリコール、およびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(104)に記載の方法。

(108)前記低分子量ポリマーがポリ・ビニルピロリドン、ポリエチレン・グリコール、ポリ2エチル-2-オキサゾリンおよびこれらの混合物から成る群から選択されている実施態様(104)に記載の方法。

(109)前記低分子量親水性ポリマーが前記反応混合物に基いて約20重量%までの量で存在している実施態様(104)に記載の方法。

(110)前記低分子量親水性ポリマーが前記反応混合物に基いて約5乃至約20重量%の量で存在している実施態様(104)に記載の方法。

(111)前記取り外し工程が一定の水溶性溶液を用いて行なわれている実施態様(103)に記載の方法。

(112)前記水性溶液がさらに少なくとも1種類の界面活性剤を含有している実施態様(103)に記載の方法。

(113)前記界面活性剤が少なくとも1種類の非イオン性の界面活性剤を含む実施態様(112)に記載の方法。

(114)前記界面活性剤がトウイーン(TWEEN)(登録商標)、またはDOE120を含む実施態様(112)に記載の方法。

(115)前記界面活性剤が約10,000ppmまでの量で存在している実施態様(112)に記載の方法。

(116)前記界面活性剤が約500ppm乃至約1500ppmの量で存在している実施態様(112)に記載の方法。

(117)前記界面活性剤が約100乃至約1200ppmの量で存在している実施態様(112)に記載の方法。

(118)前記水性溶液が少なくとも1種類の有機溶媒を含有している実施態様(103)に記載の方法。

(119)前記取り外し工程がほぼ周囲温度乃至約100の一定の温度で行なわれている実施態様(103)に記載の方法。

(120)前記取り外し工程が約70乃至約95の一定の温度で行なわれている実施態様(103)に記載の方法。

(121)前記取り外し工程が振動を用いて行なわれている実施態様(103)に記載の方法。

(122)前記振動が超音波処理を含む実施態様(103)に記載の方法。

(123)一定の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを含む反応性成分を混合する工程(a)、および前記工程(a)の生成物を一定の最短のゲル化時間またはこれを超える時間で硬化して一定の湿潤性の生物医学装置を形成する工程(b)を含む方法。

(124)前記装置が一定の眼用レンズである実施態様(123)に記載の方法。

(125)前記装置が一定のコンタクト・レンズである実施態様(123)に記載の方法。

(126)前記湿潤性が約70°またはそれ以下の一定の前進性の動的接触角度を含む実施態様(125)に記載の方法。

(127)前記湿潤性が約60°またはそれ以下の一定の前進性の動的接触角度を含む実施態様(125)に記載の方法。

(128)前記湿潤性が少なくとも約7秒の一定の涙液膜分散時間を含む実施態様(12

10

20

30

40

50

5) に記載の方法。

(129) 前記反応性成分がさらに少なくとも1種類の開始剤を含む実施態様(125)に記載の方法。

(130) 前記硬化工程が照射により行なわれていて、前記条件が前記最短のゲル化時間を生じるために有効な一定の開始剤濃度および硬化強度を含む実施態様(129)に記載の方法。

(131) 前記開始剤が全ての反応性成分に基いて約1%までの一定の量で存在している実施態様(129)に記載の方法。

(132) 前記開始剤が全ての反応性成分に基いて約0.5%よりも少ない一定の量で存在している実施態様(129)に記載の方法。

(133) 前記硬化工程が約5 mW / cm²よりも低い一定の強度における照射により行なわれている実施態様(130)に記載の方法。

(134) 前記ゲル化時間が少なくとも約30秒である実施態様(130)に記載の方法。

(135) 前記ゲル化時間が少なくとも約35秒である実施態様(123)に記載の方法。

(136) 一定の表面処理を伴わずに、約80°よりも小さい一定の前進性の動的接触角度を有する一定の装置を提供するために十分な少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーおよび一定量の高分子量親水性ポリマーを含有している眼用装置。

(137) 一定の表面処理を伴わずに、一定の親水性ポリマーを含まない一定の眼用装置における一定の前進性の動的接触角度よりも少なくとも約10%低い一定の前進性の動的接触角度を有する一定の装置を提供するために十分な少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーおよび一定量の高分子量親水性ポリマーを含有している眼用装置。

(138) 一定の表面処理を伴わずに、少なくとも約7秒の装着の約1日後における涙液膜分散時間を有する一定の装置を提供するために十分な少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーおよび一定量の高分子量親水性ポリマーを含有している眼用装置。

(139) 前記装置が一定のシリコーン・ヒドロゲル・コンタクト・レンズを含む実施態様(136)に記載の眼用装置。

(140) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが一定の相容性化に有効な量で存在している実施態様(136)に記載の眼用装置。

(141) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが約5%乃至約90%の一定の量で存在している実施態様(136)に記載の眼用装置。

(142) 約1%乃至約15%の高分子量親水性ポリマーを含有している実施態様(136)に記載の生物医学装置。

(143) さらに、0乃至約80重量%の少なくとも1種類の付加的なシリコーン含有モノマーを含有している実施態様(136)に記載の生物医学装置。

(144) さらに、0乃至約70重量%の少なくとも1種類の親水性モノマーを含有している実施態様(136)に記載の生物医学装置。

(145) 約1%乃至約15%の高分子量親水性ポリマー、約5乃至約90重量%のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマー、0乃至約80重量%の付加的なシリコーン含有モノマー、および0乃至約70重量%の親水性モノマーを含有している実施態様(136)に記載の生物医学装置。

(146) さらに、約100よりも小さい一定の曇り度の値を有している実施態様(136)に記載の生物医学装置。

(147) さらに、約50よりも小さい一定の曇り度の値を有している実施態様(136)に記載の生物医学装置。

(148) 前記ヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーが2-プロペン酸、2

10

20

30

40

50

-メチル-2-ヒドロキシ-3-[3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピル・エステルを含み、前記親水性ポリマーがポリビニルピロリドンを含み、前記付加的なシリコーン含有モノマーがモノメタクリルオキシプロピル末端化したモノ-n-ブチル末端化ポリジメチルシロキサニルを含み、さらに、前記親水性モノマーが2-ヒドロキシエチル・メタクリレートおよびN,N-ジメチルアクリルアミドを含む実施態様(50)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(149) 約28重量%の2-プロペン酸、2-メチル-2-ヒドロキシ-3-[3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピル・エステル、約31重量%のモノメタクリルオキシプロピル末端化したモノ-n-ブチル末端化ポリジメチルシロキサニル、約24重量%のN,N-ジメチルアクリルアミド、約6重量%の2-ヒドロキシエチル・メタクリレート、約1.5重量%のテトラエチレングリコールジメタクリレート、約7重量%のポリビニルピロリドン、および約1重量%までの光開始剤の反応生成物を含有している実施態様(148)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(150) 約30重量%の2-プロペン酸、2-メチル-2-ヒドロキシ-3-[3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピル・エステル、約23重量%のモノメタクリルオキシプロピル末端化したモノ-n-ブチル末端化ポリジメチルシロキサニル、約31重量%のN,N-ジメチルアクリルアミド、約7.5重量%の2-ヒドロキシエチル・メタクリレート、約0.75重量%のエチレングリコールジメタクリレート、約6重量%のポリビニルピロリドン、および約1重量%までの光開始剤の反応生成物を含有している実施態様(148)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(151) 約30重量%の2-プロペン酸、2-メチル-2-ヒドロキシ-3-[3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロポキシ]プロピル・エステル、約18重量%のモノメタクリルオキシプロピル末端化したモノ-n-ブチル末端化ポリジメチルシロキサニル、約31重量%のN,N-ジメチルアクリルアミド、約9重量%の2-ヒドロキシエチル・メタクリレート、約0.8重量%のエチレングリコールジメタクリレート、約6重量%のポリビニルピロリドン、および約1重量%までの光開始剤の反応生成物を含有している実施態様(148)に記載のシリコーン・ヒドロゲル。

(152) 少なくとも1種類の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量の少なくとも1種類の相容性化用モノマーを一定の反応混合物に添加する工程を含む当該一定の反応混合物から形成される一定の眼用装置の湿潤性を改善するための方法。

(153) 前記相容性化用モノマーが約0.5よりも高い一定の相容性の指数を有している実施態様(152)に記載の方法。

(154) 前記相容性化用モノマーが約1よりも高い一定の相容性の指数を有している実施態様(152)に記載の方法。

(155) 前記相容性化用モノマーが少なくとも1個のシロキサニル基を含む実施態様(152)に記載の方法。

(156) 少なくとも1種類の高分子量親水性ポリマーおよび一定の有効量の少なくとも1種類のヒドロキシル官能性化したシリコーン含有モノマーを一定の反応混合物に混ぜる工程を含む当該一定の反応混合物から形成される一定の眼用装置の湿潤性を改善するための方法。

(157) 前記相容性化用モノマーが約0.5よりも高い一定の相容性の指数を有している実施態様(156)に記載の方法。

(158) 前記相容性化用モノマーが約1よりも高い一定の相容性の指数を有している実施態様(156)に記載の方法。

(159) 前記相容性化用モノマーが約15:1よりも小さい一定のSiのOHに対する比率値を有している実施態様(156)に記載の方法。

10

20

30

40

50

(160) 前記相容性化用モノマーが約1:1乃至約10:1の一定のSiのOHに対する比率値を有している実施態様(156)に記載の方法。

(161) 前記湿潤性が約80°またはそれ以下の一定の接触角度を含む実施態様(125)に記載の方法。

(162) 表面改質を伴わずに表面付着を実質的に生じない一定のシリコーン・ヒドロゲル・コンタクト・レンズを含む装置。

フロントページの続き

- (72)発明者 モロック・フランク・エフ
アメリカ合衆国、 3 2 0 7 3 フロリダ州、 オレンジ・パーク、 ワイルドファーン・ドライブ 1
5 4 3
- (72)発明者 ヒル・グレゴリー・エイ
アメリカ合衆国、 3 2 2 3 3 フロリダ州、 アトランティック・ビーチ、 ヒッコリー・レーン 1
9 1 8
- (72)発明者 アリ・アザム
アメリカ合衆国、 3 2 2 2 1 フロリダ州、 ジャクソンビル、 ホープ・バレー・ドライブ 1 5 5
8
- (72)発明者 ステファン・ロバート・ビー
アメリカ合衆国、 3 2 2 5 0 フロリダ州、 ジャクソンビル・ビーチ、 ブルー・ヘロン・レーン・
ウエスト 1 1 5 8
- (72)発明者 バンダーラーン・ダグラス・ジー
アメリカ合衆国、 3 2 2 0 6 フロリダ州、 ジャクソンビル、 エヌ・マーケット・ストリート 1
4 5 3
- (72)発明者 ヤング・ケント・エイ
アメリカ合衆国、 3 2 2 5 9 フロリダ州、 ジャクソンビル、 タルウッド・トレイス 3 0 8
- Fターム(参考) 2H006 BB01 BB03 BB05 BB07
4C081 AB22 AB23 BB01 BB05 BB07 BC03 CA181 CA271 CC08 DA12
EA02 EA05
4C097 AA25 DD01 EE13