

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4751067号
(P4751067)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年5月27日(2011.5.27)

(51) Int. Cl.		F I	
G02C	7/00	(2006.01)	G02C 7/00
G02B	1/04	(2006.01)	G02B 1/04
C08G	18/67	(2006.01)	C08G 18/67
C08F	299/06	(2006.01)	C08F 299/06

請求項の数 20 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2004-528489 (P2004-528489)	(73) 特許権者	504389991
(86) (22) 出願日	平成15年8月13日(2003.8.13)		ノバルティス アーゲー
(65) 公表番号	特表2005-535757 (P2005-535757A)		スイス国 バーゼル リヒトシュトラーセ
(43) 公表日	平成17年11月24日(2005.11.24)		35
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/009002	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開番号	W02004/016671		弁理士 津国 肇
(87) 国際公開日	平成16年2月26日(2004.2.26)	(74) 代理人	100075225
審査請求日	平成18年7月6日(2006.7.6)		弁理士 篠田 文雄
(31) 優先権主張番号	60/403,333	(72) 発明者	フェラン, ジョン・クリストファー
(32) 優先日	平成14年8月14日(2002.8.14)		アメリカ合衆国、イリノイ 60031、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ガーニー、ドーチェスター・アベニュー
			4137

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線硬化性プレポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

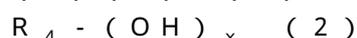
(I) 1種以上の追加のビニル系モノマーの存在下または非存在下で、無溶媒の液体もしくは溶融物の放射線硬化性プレポリマー、または(II) 1種以上の追加のビニル系モノマーの存在下または非存在下で、水溶液の前記放射線硬化性プレポリマーを、化学放射手段によりモールド内で硬化させることによって得られるコンタクトレンズであって、前記放射線硬化性プレポリマーが、エチレン性不飽和アミンもしくはエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物、またはそれらの混合物の、イソシアナートキャップドポリウレタンとの反応生成物であり、前記イソシアナートキャップドポリウレタンが、

(a) 式(1) :



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、互いに独立して、それぞれ直鎖状または分枝状 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキレンであり、 n 、 m および p は、互いに独立して、それぞれ $0 \sim 100$ の数であり、 $(n + m + p)$ の合計は、 $5 \sim 100$ である) で示される少なくとも1種のポリアルキレングリコール、

(b) (i) 式(2) :



(式中、 R_4 は、直鎖状または分枝状 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 脂肪族多価基であり、そして x は、3以上の数である) で示される直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物、

(ii) 式(2) で示される化合物とグリコールとの重合生成物であるポリエーテルポ

リオール、

(iii) 式(2)で示される化合物、ジカルボン酸またはその誘導体とジオールとの重合生成物であるポリエステルポリオール、

(iv) 3個以上のヒドロキシ基で置換され、アルキル基で置換されていないC₅~C₈シクロアルカン、3個以上のヒドロキシ基で置換され、1種以上のC₁~C₄アルキル基で置換されたC₅~C₈シクロアルカン、ならびに非置換のモノ-およびジ-サッカライドからなる群から選択される脂環式ポリオール、ならびに

(v) 少なくとも3個のヒドロキシC₁~C₄アルキル基を有するアラルキルポリオール、

からなる群から選択される少なくとも1種の分岐剤、および

10

(c) 式(3) :



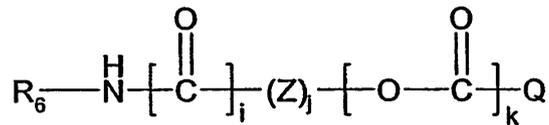
(式中、R₅は、脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、芳香族またはアラリファティクのジ-またはポリ-イソシアナートの基であり、そしてyは、2~6の数である)で示される少なくとも1種のジ-またはポリ-イソシアナート、の成分の共重合生成物であり、

前記エチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換されたC₁~C₄アルキルアクリラート、ヒドロキシで置換されたC₁~C₄アルキルメタクリラート、ヒドロキシで置換されたC₁~C₄アルキルアクリルアミド、ヒドロキシで置換されたC₁~C₄アルキルメタクリルアミドまたはヒドロキシで置換されたC₁~C₄アルキルビニルエーテルであり、前記エチレン性不飽和アミンが、式(4)、(4')または(4'')

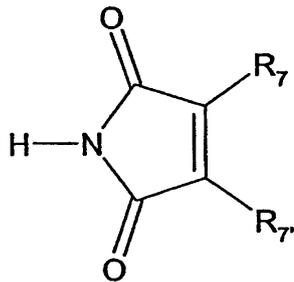
20

:

【化7】

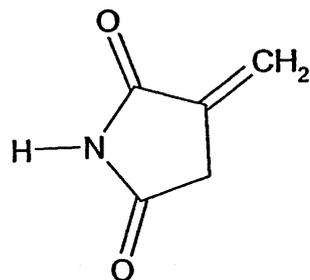


(4)



(4')

30



(4'')

40

〔式中、

i、jおよびkは、互いに独立して0または1であり；

R₆は、水素、直鎖状または分枝状C₁~C₂₄アルキル、C₂~C₂₄アルコキシアルキル、C₂~C₂₄アルキルカルボニル、C₂~C₂₄アルコキシカルボニル、非置換

50

か、または $C_1 \sim C_4$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル、 $C_{13} \sim C_{22}$ アリールアルキルアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{14}$ シクロアルキルアルキル、 $C_7 \sim C_{18}$ シクロアルキルアルキルシクロアルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキルアルキル、あるいは脂肪族複素環基であり；

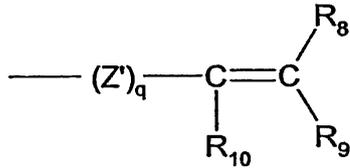
Z は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基、フェニレン基または $C_7 \sim C_{12}$ アラルキレン基であり；

R_7 および R_7' は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンであり；

そして

Q は、式 (5)：

【化 8】



(5)

(式中、

q は、0 または 1 の数であり、

R_8 および R_9 のそれぞれは、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、カルボキシまたはハロゲンであり、

R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンであり、そして

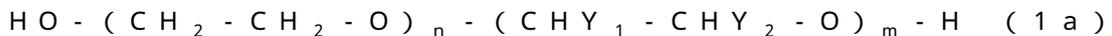
Z' は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、不飽和フェニレン、 $C_1 \sim C_4$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換されたフェニレン、または $C_7 \sim C_{12}$ アラルキレンである) で示される基である) を有する、コンタクトレンズ。

【請求項 2】

硬化が、光開始剤の存在下または非存在下での UV 照射によって実行される、請求項 1 記載の コンタクトレンズ。

【請求項 3】

成分 (a) が、式 (1a)：



(式中、基 Y_1 および Y_2 の一方は、メチルを表し、他方の基は、水素を表し、n および m は、互いに独立して、それぞれ 0 ~ 50 の数を示し、(n + m) の合計は、8 ~ 50 である) で示される 1 種以上のポリアルキレングリコールからなり、

成分 (b) が、式 (2) (式中、x は、3 ~ 8 の数である) で示される 1 種以上の直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物からなり、

成分 (c) が、式 (3a)：



(式中、 R_5 は、直鎖状または分枝状 $C_3 \sim C_{18}$ アルキレン、非置換か、もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているか、もしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン - $C_1 \sim C_2$ アルキレン - $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_2$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン、または $C_1 \sim C_6$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_6$ アルキレンである) で示される 1 種以上のジイソシアナートからなり、

前記エチレン性不飽和アミンが、モノ - $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ - $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよびモノ - $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ - $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリレートからなる群から選択され、そして前記エチレン性不飽和ヒドロキシ化合物が、ヒドロ

10

20

30

40

50

キシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリラートおよびヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリラートからなる群から選択される、請求項1記載のコンタクトレンズ。

【請求項4】

エチレン性不飽和アミンが、2-tert-ブチルアミノエチルメタクリラートまたは2-tert-ブチルアミノエチルアクリラートであり、前記エチレン性不飽和ヒドロキシ化合物が、2-ヒドロキシエチルメタクリラートまたは2-ヒドロキシエチルアクリラートであり、成分(c)が、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、トルイレン-2,4-ジイソシアナート(TDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、1,6-ジイソシアナート-2,2,4-トリメチル-n-ヘキサン(TMDI)、メチレンビス(フェニルイソシアナート)およびヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)からなる群から選択されるジイソシアナートからなる、請求項3記載のコンタクトレンズ。

10

【請求項5】

成分(a)が、式(1a)：



(式中、基 Y_1 および Y_2 の一方は、メチルを表し、他方の基は、水素を表し、nおよびmは、互いに独立して、それぞれ0~25の数を示し、(n+m)の合計は、9~25である)で示される1種以上のポリアルキレングリコールからなり、

成分(b)が、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、ジ-およびトリ-ペンタエリトリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトールおよびマンニトール、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される1種以上のポリヒドロキシ化合物からなり、

20

成分(c)が、式(3a)：



(式中、 R_5 は、直鎖状または分枝状 $C_6 \sim C_{10}$ アルキレン、非置換か、もしくはシクロヘキシル部分が1~3個のメチル基で置換されたシクロヘキシレン-メチレンもしくはシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、または非置換か、もしくはフェニル部分がメチルで置換されたフェニレンもしくはフェニレン-メチレン-フェニレンを表す)で示されるジイソシアナートからなり、前記エチレン性不飽和アミンが、モノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリラートおよびモノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリラートからなる群から選択され、そして前記エチレン性不飽和ヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリラートおよびヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリラートからなる群から選択される、請求項1記載のコンタクトレンズ。

30

【請求項6】

成分(c)が、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、トルイレン-2,4-ジイソシアナート(TDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、1,6-ジイソシアナート-2,2,4-トリメチル-n-ヘキサン(TMDI)、メチレンビス(フェニルイソシアナート)およびヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)からなる群から選択されるジイソシアナートからなり、前記エチレン性不飽和アミンが、2-tert-ブチルアミノエチルメタクリラートまたは2-tert-ブチルアミノエチルアクリラートであり、そして前記エチレン性不飽和ヒドロキシ化合物が、2-ヒドロキシエチルメタクリラートまたは2-ヒドロキシエチルアクリラートである、請求項1記載のコンタクトレンズ。

40

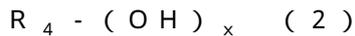
【請求項7】

成分(a)が、少なくとも1種のポリ(エチレングリコール)、および少なくとも1種のヒドロキシ末端ポリ(エチレングリコール)-ポリ(プロピレングリコール)-ポリ(

50

エチレングリコール)またはポリ(プロピレングリコール)-ポリ(エチレングリコール)-ポリ(プロピレングリコール)トリ-ブロックコポリマーからなり、

成分(b)が、式(2)：



(式中、 R_4 は、直鎖状または分枝状 $C_3 \sim C_{18}$ 脂肪族多価基であり、そして x は、3~8の数である)で示される1種以上の直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物からなり、

成分(c)が、式：



(式中、 R_5 は、直鎖状または分枝状 $C_6 \sim C_{10}$ アルキレン、非置換か、もしくはシクロヘキシル部分が1~3個のメチル基で置換されたシクロヘキシレン-メチレンもしくはシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、または非置換か、もしくはフェニル部分がメチルで置換されたフェニレンもしくはフェニレン-メチレン-フェニレンを表す)で示される1種以上のジイソシアナートからなり、

前記エチレン性不飽和アミンが、モノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよびモノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ- $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリレートからなる群から選択され、そして前記エチレン性不飽和ヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよびヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリレートからなる群から選択される、請求項1記載のコンタクトレンズ。

【請求項8】

R_5 が、直鎖状または分枝状 $C_6 \sim C_{10}$ アルキレン、非置換か、もしくはシクロヘキシル部分が1~3個のメチル基で置換されたシクロヘキシレン-メチレンもしくはシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、または非置換か、もしくはフェニル部分がメチルで置換されたフェニレンもしくはフェニレン-メチレン-フェニレンを表す、請求項7記載のコンタクトレンズ。

【請求項9】

エチレン性不飽和アミンが、2-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートまたは2-tert-ブチルアミノエチルアクリレートであり、前記エチレン性不飽和ヒドロキシ化合物が、2-ヒドロキシエチルメタクリレートまたは2-ヒドロキシエチルアクリレートであり、そして成分(c)が、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、トリイレン-2,4-ジイソシアナート(TDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、1,6-ジイソシアナート-2,2,4-トリメチル-n-ヘキサン(TMDI)、メチレンビス(フェニルイソシアナート)およびヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)からなる群から選択されるジイソシアナートからなる、請求項8記載のコンタクトレンズ。

【請求項10】

30%~80%の水分含量、少なくとも200%の破断伸び、および0.01~1.8 N/mm²の強度を有する、請求項1記載のコンタクトレンズ。

【請求項11】

(I)液体または容易に溶融可能であり無溶媒の放射線硬化性プレポリマーを、1種以上の追加のビニル系モノマーの存在下または非存在下、そして場合により光開始剤の存在下でモールドに導入する工程；

(II)放射線硬化性プレポリマーの光架橋をUV照射によって開始する工程；および

(III)モールドを開いて、コンタクトレンズをモールドから取り外す工程とを含む、

コンタクトレンズを製造する方法であって、

前記放射線硬化性プレポリマーが、エチレン性不飽和アミンもしくはエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物、またはそれらの混合物を、イソシアナートキャップドポリウレタンと反応させることによって得られ、前記イソシアナートキャップドポリウレタンが、

10

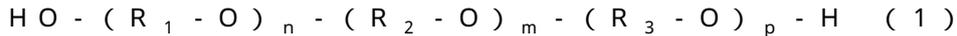
20

30

40

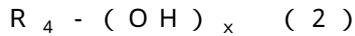
50

(a) 式 :



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、互いに独立して、それぞれ直鎖状または分枝状 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキレンであり、 n 、 m および p は、互いに独立して、それぞれ $0 \sim 100$ の数であり、 $(n + m + p)$ の合計は、 $5 \sim 100$ である) で示される少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール、

(b) (i) 式 (2) :



(式中、 R_4 は、直鎖状または分枝状 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 脂肪族多価基であり、そして x は、3 以上の数である) で示される直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物、

10

(i i) 式 (2) で示される化合物とグリコールとの重合生成物であるポリエーテルポリオール、

(i i i) 式 (2) で示される化合物とジカルボン酸またはその誘導体とジオールとの重合生成物であるポリエステルポリオール、

(i v) 3 個以上のヒドロキシ基で置換され、アルキル基で置換されていない $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ シクロアルカン、3 個以上のヒドロキシ基で置換され、1 個以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基で置換された $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ シクロアルカン、ならびに非置換のモノ - およびジ - サッカライドからなる群から選択される脂環式ポリオール、ならびに

(v) 少なくとも 3 個のヒドロキシ $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を有するアラルキルポリオール、からなる群から選択される少なくとも 1 種の分岐剤、および

20

(c) 式 :



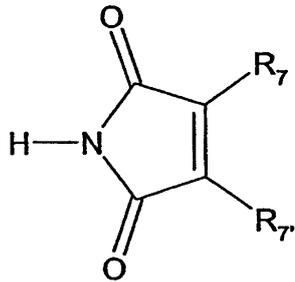
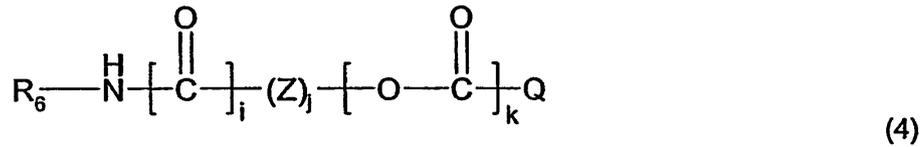
(式中、 R_5 は、脂肪族、脂環式、脂肪族 - 脂環式、芳香族またはアラリファティクのジ - またはポリ - イソシアナートの基であり、そして y は、 $2 \sim 6$ の数である) で示される少なくとも 1 種のジ - またはポリ - イソシアナート、の共重合生成物であり、

前記エチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルアクリレート、ヒドロキシで置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルメタクリレート、ヒドロキシで置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルアクリルアミド、ヒドロキシで置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルメタクリルアミドまたはヒドロキシで置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルビニルエーテルであり、前記エチレン性不飽和アミンが、式 (4)、(4') または (4'')

30

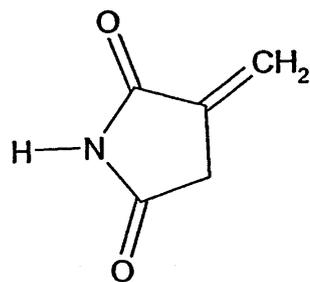
：

【化9】



(4')

10



(4'')

20

〔式中、

i、jおよびkは、互いに独立して0または1であり；

R₆は、水素、直鎖状または分枝状C₁～C₂₄アルキル、C₂～C₂₄アルコキシアルキル、C₂～C₂₄アルキルカルボニル、C₂～C₂₄アルコシカルボニル、非置換か、またはC₁～C₄アルキルもしくはC₁～C₄アルコキシで置換されたC₆～C₁₀アリール、C₇～C₁₈アラルキル、C₁₃～C₂₂アリールアルキルアリール、C₃～C₈シクロアルキル、C₄～C₁₄シクロアルキルアルキル、C₇～C₁₈シクロアルキルアルキルシクロアルキル、C₅～C₂₀アルキルシクロアルキルアルキル、あるいは脂肪族複素環基であり；

30

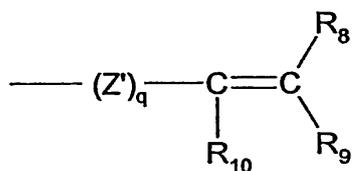
Zは、C₁～C₁₂アルキレン基、フェニレン基またはC₇～C₁₂アラルキレン基であり；

R₇およびR₇'は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキルまたはハロゲンであり；

そして

Qは、式(5)：

【化10】



(5)

40

〔式中、

qは、0または1の数であり、

R₈およびR₉のそれぞれは、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、フェニル

50

、カルボキシまたはハロゲンであり、

R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンであり、そして

Z' は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、不飽和フェニレン、 $C_1 \sim C_4$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換されたフェニレン、または $C_7 \sim C_{12}$ アラルキレンである) で示される基である) を有する、コンタクトレンズを製造する方法。

【請求項 1 2】

放射線硬化性プレポリマーが、導入工程の前に実質的に精製される、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

(IV) 200 ~ 450 mosm/ml のオスモル濃度を有する水性塩溶液中で、または水もしくは水性塩溶液の、生理学的に適合な極性有機溶媒との混合物中で、水中の前記コンタクトレンズを水和する工程を更に含む、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

(I) 30 ~ 90 重量% の濃度を有し、場合により、生理学的に適合な塩、コンタクトレンズケアの分野で従来用いられる等張化剤、ビニル系モノマーおよび光開始剤からなる群から選択される 1 種以上の化合物を含有する放射線硬化性プレポリマーの水性溶液を、モールドに導入する工程；

(II) 放射線硬化性プレポリマーの光架橋を UV 照射によって開始する工程；および

(III) モールドを開いて、コンタクトレンズをモールドから取り外す工程とを含む

、
コンタクトレンズを製造する方法であって、

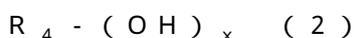
前記放射線硬化性プレポリマーが、エチレン性不飽和アミンもしくはエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物、またはそれらの混合物を、イソシアナートキャップドポリウレタンと反応させることによって得られ、前記イソシアナートキャップドポリウレタンが、

(a) 式：



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、互いに独立して、それぞれ直鎖状または分枝状 $C_2 \sim C_4$ アルキレンであり、 n 、 m および p は、互いに独立して、それぞれ 0 ~ 100 の数であり、 $(n + m + p)$ の合計は、5 ~ 100 である) で示される少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール、

(b) (i) 式 (2)：



(式中、 R_4 は、直鎖状または分枝状 $C_2 \sim C_{18}$ 脂肪族多価基であり、そして x は、3 以上の数である) で示される直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物、

(ii) 式 (2) で示される化合物とグリコールとの重合生成物であるポリエーテルポリオール、

(iii) 式 (2) で示される化合物とジカルボン酸またはその誘導体とジオールとの重合生成物であるポリエステルポリオール、

(iv) 3 個以上のヒドロキシ基で置換され、アルキル基で置換されていない $C_5 \sim C_8$ シクロアルカン、3 個以上のヒドロキシ基で置換され、1 個以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換された $C_5 \sim C_8$ シクロアルカン、ならびに非置換のモノ - およびジ - サッカライドからなる群から選択される脂環式ポリオール、ならびに

(v) 少なくとも 3 個のヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基を有するアラルキルポリオール、

からなる群から選択される少なくとも 1 種の分岐剤、および

(c) 式：



(式中、 R_5 は、脂肪族、脂環式、脂肪族 - 脂環式、芳香族またはアラリファティクのジ - またはポリ - イソシアナートの基であり、そして y は、2 ~ 6 の数である) で示される少なくとも 1 種のジ - またはポリ - イソシアナート、

10

20

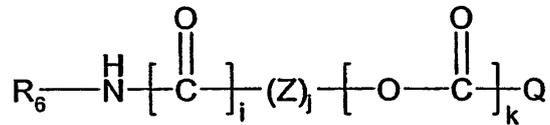
30

40

50

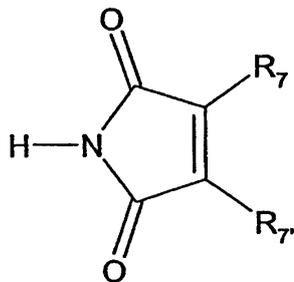
の共重合生成物であり、

前記エチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリラート、ヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリラート、ヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリルアミド、ヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリルアミドまたはヒドロキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルビニルエーテルであり、前記エチレン性不飽和アミンが、式(4)、(4')または(4'')：
【化11】



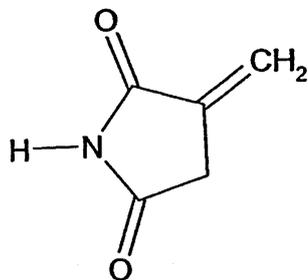
(4)

10



(4')

20



(4'')

30

〔式中、

i 、 j および k は、互いに独立して0または1であり；

R_6 は、水素、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルコキシアルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキルカルボニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルコキシカルボニル、非置換か、または $C_1 \sim C_4$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル、 $C_{13} \sim C_{22}$ アリールアルキルアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{14}$ シクロアルキルアルキル、 $C_7 \sim C_{18}$ シクロアルキルアルキルシクロアルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アルキルシクロアルキルアルキル、あるいは脂肪族複素環基であり；

Z は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基、フェニレン基または $C_7 \sim C_{12}$ アラルキレン基であり；

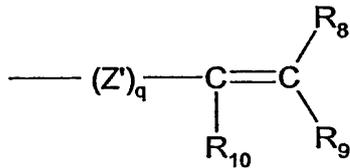
R_7 および R_7' は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンであり；

そして

Q は、式(5)：

40

【化 1 2】



(5)

(式中、

q は、0 または 1 の数であり、

R₈ および R₉ のそれぞれは、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニル、カルボキシまたはハロゲンであり、R₁₀ は、水素、C₁ ~ C₄ アルキルまたはハロゲンであり、そしてZ' は、直鎖状または分枝状 C₁ ~ C₁₂ アルキレン、不飽和フェニレン、C₁ ~ C₄ アルキルもしくは C₁ ~ C₄ アルコキシで置換されたフェニレン、または C₇ ~ C₁₂ アラルキレンである) で示される基である) を有する、コンタクトレンズを製造する方法。

【請求項 1 5】

放射線硬化性プレポリマーが、導入工程の前に実質的に精製される、請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】

水性溶液が、放射線硬化性プレポリマーの最大 5 重量%までの量の光開始剤を含有する、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】

水性溶液が、コンタクトレンズケアの分野で従来用いられる緩衝塩、および/またはコンタクトレンズケアの分野で従来用いられる等張化剤を含有する、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 8】

前記エチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルアクリラート、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルメタクリラート、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルアクリルアミド、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルメタクリルアミドまたはヒドロキシで置換された C₂ アルキルビニルエーテルである請求項 1 記載のコンタクトレンズ。

【請求項 1 9】

前記エチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルアクリラート、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルメタクリラート、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルアクリルアミド、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルメタクリルアミドまたはヒドロキシで置換された C₂ アルキルビニルエーテルである請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 2 0】

前記エチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物が、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルアクリラート、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルメタクリラート、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルアクリルアミド、ヒドロキシで置換された C₂ アルキルメタクリルアミドまたはヒドロキシで置換された C₂ アルキルビニルエーテルである請求項 1 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー製品、好ましくは眼科用装置、より好ましくはソフトコンタクトレンズの製造に有用な放射線硬化性プレポリマーに関する。特に本発明は、水溶性放射線硬化性プレポリマーに関する。加えて本発明は、本発明の放射線硬化性プレポリマーを製造

10

20

30

40

50

するための方法、およびポリマー製品、好ましくは眼科用装置、より好ましくはソフトコンタクトレンズを、本発明の放射線硬化性プレポリマーから製造する方法に関する。

【0002】

背景

コンタクトレンズが、美容および視力の矯正のために用いられ得ることは周知である。理想的なコンタクトレンズは、装用が長期間、快適であるだけでなく、最小限の時間コストおよび労力で容易にかつ再生可能に製造されるものである。

【0003】

コンタクトレンズは、いわゆるモールド法またはフルモールド法によって多くのものが経済的に製造させることができる。公知のコンタクトレンズ成形法は、例えばPCT特許出願第W087/04390またはEP-A0367513に記載されている。典型的な成形法では、所定量の重合性材料または架橋性材料が、メス型モールドハーフに入れられ、オス型モールドハーフをメス型モールドハーフに近づけることによってモールドを閉じて、コンタクトレンズの所望の形状を有する空洞を生成させる。通常は、余剰の重合性材料または架橋性材料が用いられて、モールドのオス型およびメス型ハーフが閉じた時に、過量の材料がモールドの空洞のそばのオーバーフロー領域に排出される。モールド内に残った重合性材料または架橋性材料は、UV光での放射線の送達、熱作用、または別の非高温法によって重合または架橋される。眼科用レンズの形状は、オス型モールドハーフとメス型モールドハーフとの間の空洞によって具体的に画定され、眼科用レンズの縁の形状は、2個のモールドハーフが接触する領域のそれらの輪郭によって画定されるため、コンタクトレンズは、レンズの表面またはレンズの縁に追加の仕上げ作業を施さずに、典型的にはオス型ハーフとメス型ハーフとの間の最終形態に製造される。そのようなフルモールド法は、コンタクトレンズの製造のコストを削減させることができる。しかし、典型的な成形法では、硬化後にモールドからはずされたコンタクトレンズが、他の製造工程、例えば水分補給/抽出および滅菌などを受ける必要がある。それゆえ、コンタクトレンズの製造コストを更に削減する余地がまだある。

【0004】

米国特許第5,508,317号、同第5,583,163号、同第5,789,464号および同第5,849,810号各明細書は、多数のコンタクトレンズを経済的に製造するための改善された製造方法を記載している。水溶性光架橋性ポリビニルアルコールであるプレポリマーの水溶性組成物を用いることによって、仕上げられた光学品質のレンズは、モールド内で数秒以内に製造させることができ、後の抽出工程、またはコンタクトレンズに仕上げる工程が必要ない。そのような製造法によって、コンタクトレンズは、かなり低コストで製造させることができ、このため単回使用後にユーザーによって廃棄される使い捨てコンタクトレンズを製造することができる。

【0005】

米国特許第5,583,163号明細書の方法によって製造されたコンタクトレンズは、有利な特性、例えばヒトの角膜との良好な適合性を有し、その結果、装用の快適性が高く、刺激およびアレルギー作用がない。しかし、基材のポリビニルアルコール材料が、機械的安定性があるにもかかわらず、製造における問題が生じる場合がある。特に、モールドを開いてコンタクトレンズをモールドから取り外す際に、レンズにひび、傷もしくは裂け目が生じる場合があり、または最悪の場合コンタクトレンズ全体が破壊されることさえある。そのような欠点を有するコンタクトレンズは廃棄されなければならなくなり、全体的な製造収率が低下する。

【0006】

加えて、水溶性光架橋性ポリビニルアルコールプレポリマーから製造されたコンタクトレンズは、目的の使用のために最も望ましい物理的性質、例えば弾性および耐久性などの全てを必ずしも備えているわけではない。

【0007】

したがって、所望の物理的性質を備え耐久性のある高弾性ソフトコンタクトレンズを経

10

20

30

40

50

済的に製造するための新規なプレポリマーが、依然として求められている。

【 0 0 0 8 】

発明の概要

前述のことを果たしながら、本発明の一つの態様により、(a) 少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール；(b) 少なくとも 3 個のヒドロキシ基を有する少なくとも 1 種の分岐剤；および(c) 少なくとも 1 種のジ - またはポリ - イソシアナート、の共重合生成物であるイソシアナートキャップドポリウレタン (isocyanate-capped polyurethane) を、エチレン性不飽和アミンもしくはエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物、またはそれらの混合物と反応させることによって製造される放射線硬化性プレポリマーが得られる。

【 0 0 0 9 】

別の態様において、本発明は、本発明の放射線硬化性プレポリマーを製造する無溶媒法を提供する。無溶媒法は、(I) (a) 1 種以上のポリアルキレングリコール、(b) それぞれ少なくとも 3 個のヒドロキシ基を有する 1 種以上の分岐剤、および(c) 少なくとも 1 種のジ - またはポリ - イソシアナート、を含む溶融反応混合物を調製し、この場合、成分(c) の N C O 当量の数、成分(a) および(b) の O H 当量の合計よりも大きくなるように、溶融反応混合物中の成分(a)、(b) および(c) の化学量論的組成が選択され；(II) 溶融反応混合物中で成分(a) および(b) を成分(c) と所望の温度で反応させて、イソシアナートキャッピングポリウレタン (isocyanate-capping polyurethane) を形成させ；そして(III) 形成されたイソシアナートキャッピングポリウレタンを、中間体の分離を行わずに、エチレン性不飽和アミン (第一級または第二級アミン) もしくはエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物、またはそれらの混合物と反応させて、本発明の放射線硬化性プレポリマーを製造することを含む。

【 0 0 1 0 】

その上、別の態様において、本発明は、1 種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下で、本発明の上記の放射線硬化性プレポリマーを放射線架橋させた生成物であるポリマーを提供する。

【 0 0 1 1 】

更なる態様において、本発明は、1 種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下で、本発明の上記の放射線硬化性プレポリマーを架橋させることによって得られる医療装置、好ましくは眼科用装置、より好ましくはソフトコンタクトレンズを提供する。

【 0 0 1 2 】

更に別の態様において、本発明は、a) 室温で液体であるか、または容易に溶融可能であり、本質的に無溶媒である上記の本発明の放射線硬化性プレポリマーを、1 種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下、そして場合により光開始剤の存在下でモールドに導入する工程；b) 放射線硬化性プレポリマーを化学放射によって架橋させる工程；および c) モールドを開いて、その物品をモールドから取り外す工程を含む、眼科用装置を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

更なる態様において、本発明は、a) 上記の本発明の放射線硬化性プレポリマーの水溶液を、1 種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下、そして場合により光開始剤の存在下でモールドに導入する工程；b) 放射線硬化性プレポリマーを化学放射によって架橋させる工程；および c) モールドを開いて、その物品をモールドから取り外す工程を含む、眼科用装置を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

本発明のこれらおよび他の態様は、以下の好ましい実施形態の説明を後の図面と共に参照することによって明白となろう。当業者には自明であろうが、本発明の多くの変更および修正は、開示の新規な概念の精神および範囲から逸脱することなく実行してもよい。

【 0 0 1 5 】

好ましい実施形態の詳細な説明

10

20

30

40

50

ここに本発明の実施形態を詳細に参照する。本発明の範囲または精神から逸脱することなく、本発明において様々な修正および変更を施し得ることは、当業者には明白であろう。例えば、一つの実施形態の一部として例示または記載された特徴を別の実施形態に用いて、更なる実施形態を創り出すことができる。つまり、本発明は、添付の特許請求の範囲およびそれらの均等物の範囲に含まれる修正および変更を網羅する。本発明の別の目的、特徴および態様は、以下の詳細な説明に開示されるか、またはそれから自明となろう。本発明の議論は、例示的な実施形態の説明にすぎず、本発明のより広範の態様を限定するものではないことは当業者には理解されよう。

【0016】

他に定義されない限り、本明細書で用いられる全ての技術用語および科学用語は、本発明が所属する当業者に一般に理解されるものと同じ意味を有している。一般に、本明細書で用いられる命名法および実験手法は周知であり、当該技術分野で一般に用いられている。これらの手法のために、当該技術分野および様々な一般的参考資料において提供される従来法が用いられている。本発明人は、用語が単数で用いられている場合、その用語の複数も包含する。本明細書で用いられる命名法および以下に記載された実験手法は周知のものであり、当該技術分野で一般に用いられている。

10

【0017】

一つの態様において、本発明は、エチレン性不飽和基をイソシアナートキャップドポリウレタンに導入することによって得られる放射線硬化性プレポリマーに関する。

【0018】

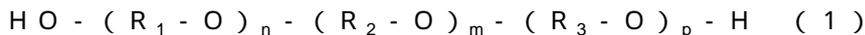
「放射線硬化性プレポリマー」は、化学放射によって架橋されて出発ポリマーよりもかなり大きな分子量を有する架橋プレポリマーを得ることができる出発ポリマーを指す。化学放射の例は、UV照射、電離放射（例えばガンマ線またはX線照射）、マイクロ波照射などである。

20

【0019】

本発明のイソシアナートキャップドポリウレタンは、

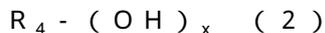
(a) 式：



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、互いに独立して、それぞれ直鎖状または分枝状 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキレンであり、 n 、 m および p は、互いに独立して、それぞれ $0 \sim 100$ の数であり、 $(n + m + p)$ の合計は、 $5 \sim 100$ である)で示される少なくとも1種のポリアルキレングリコール、

30

(b) (i) 式：



(式中、 R_4 は、直鎖状または分枝状 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ 脂肪族多価基であり、そして x は、3以上の数である)で示される直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物、

(ii) 式(2)で示される化合物とグリコールとの重合生成物であるポリエーテルポリオール、

(iii) 式(2)で示される化合物とジカルボン酸もしくはその誘導体とジオールとの重合生成物であるポリエステルポリオール、

40

(iv) 3個以上のヒドロキシ基で置換され、アルキル基で置換されていない $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ シクロアルカン、3個以上のヒドロキシ基で置換され、1個以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基で置換された $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ シクロアルカン、ならびに非置換のモノ-およびジ-サッカライドからなる群から選択される脂環式ポリオール、ならびに

(v) 少なくとも3個のヒドロキシ $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を有するアラルキルポリオール、

からなる群から選択される少なくとも1種の分岐剤、および

(c) 式：



(式中、 R_5 は、 $3 \sim 24$ 個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状脂肪族ポリイソシア

50

ナート、3～24個のC原子を有する脂環式もしくは脂肪族-脂環式ポリイソシアナート、または6～24個のC原子を有する芳香族もしくはアラリファティックポリイソシアナート (araliphatic polyisocyanate) であり、そしてyは、2～6の数である)で示される少なくとも1種のジ-またはポリ-イソシアナート、の共重合生成物である。

【0020】

式(1)において、n、mおよびpは、互いに独立して、好ましくはそれぞれ0～50の数を示し、(n+m+p)の合計は、8～50である。最も好ましくは、n、mおよびpは、互いに独立して、それぞれ0～25の数を示し、(n+m+p)の合計は、9～25である。式(1)において、pは、好ましくは1～20の数を表す。

10

【0021】

式(1)において、pは、0であり、nおよびmは、互いに独立して、それぞれ0～100、好ましくは0～50、最も好ましくは0～25の数であり、(n+m)の合計は、5～100、好ましくは8～50、最も好ましくは9～25である。

【0022】

式(1)において、pおよびmは、それぞれ0であり、nは、5～100、好ましくは8～50、最も好ましくは9～25の数である。

【0023】

例示的なポリ(アルキレングリコール)としては、非限定的に、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)/ポリ(プロピレングリコール)ブロックポリマー、ポリ(エチレングリコール)/ポリ(プロピレングリコール)/ポリ(ブチレングリコール)ブロックポリマー、ポリテトラヒドロフラン、ポロキサマー、およびそれらの混合物が挙げられる。

20

【0024】

ポロキサマーは、PEG-PPG-PEG(式中、「PEG」は、ポリ(エチレングリコール)であり、「PPG」は、ポリ(プロピレングリコール)である)の構造を備えたヒドロキシ末端トリブロックコポリマーであり、例えば商標PLURONIC(登録商標)として入手できる。PEGおよびPPGブロックの順序を逆にしてPPG-PEG-PPG構造のブロックコポリマーを作製してもよく、それは、例えば商標PLURONIC-R(登録商標)として入手できる。単に分子量およびPEG/PPG比が異なるポロキサマーが、かなり多く知られている。例は、ポロキサマー101、105、108、122、123、124、181、182、183、184、185、188、212、215、217、231、234、235、237、238、282、284、288、331、333、334、335、338、401、402、403および407である。ポロキサマー101は、PEG/PPG重量比 約10/90を有し、ポロキサマー108は、PEG/PPG重量比 約80/20を有する。

30

【0025】

ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド繰返し単位のランダムミックスを含む親水性ブロックを備えた設計にすることもできる。ブロックの親水性を保持するために、エチレンオキシドを優占的にする。同様に、疎水性ブロックが、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド繰返し単位の混合物であってもよい。そのようなブロックコポリマーは、商標PLURADOT(登録商標)として入手できる。

40

【0026】

ポロキサマーの重量平均分子量は、広い限界内で変動してもよい。例えば、約1000～20000、好ましくは1000～15000、より好ましくは1000～8000、特に1000～5000の平均分子量である。

【0027】

式(2)で示される分岐剤は、好ましくは直鎖状または分枝状C₃～C₁₂脂肪族ポリオール、より好ましくは直鎖状または分枝状C₃～C₈脂肪族ポリオールである。式(2)内

50

の変数 x は、好ましくは 3 ~ 12 の数、より好ましくは 3 ~ 8 の数、より好ましくは 3 ~ 6 の数、そして最も好ましくは 3 の数である。

【0028】

式(2)で示される分岐剤の例は、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタン、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、ジ-およびトリ-ペンタエリトリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトールおよびマンニトール、ならびにそれらの混合物である。式(2)で示される好ましい化合物は、グリセリン、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1, 2, 4-ブタントリオール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、アラビトールまたはソルビトールである。式(2)で示される好ましい分岐剤の群は、グリセリン、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパン、ペンタエリトリトールおよびペンタエリトリトールエトキシレートを含む。

10

【0029】

(b)による分岐剤として更に適するものは、上述の式(2)で示されるポリヒドロキシ化合物の、ジカルボン酸もしくはジカルボン酸誘導体、例えばジカルボン酸無水物、エステルもしくはハロゲン化物、およびジオールとの反応生成物で、それによってオリゴマー系ポリエステルポリオールが得られるか、または上述のポリヒドロキシ化合物の、グリコールとの反応生成物であり、それによってオリゴマー系ポリエーテルポリオールが得られる。

20

【0030】

(b)による少なくとも1種の分岐剤が、ポリエステルポリオールである場合、分岐剤は、好ましくは上述の意義および好適性が付与される式(2)で示される化合物の、3 ~ 12個の炭素原子を有する脂肪族もしくは脂環式ジカルボン酸、または5 ~ 15個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸、あるいは適切なそれらの誘導体、例えば対応するジカルボン酸無水物、エステルもしくはハロゲン化物、および鎖延長剤としてのジオールとのオリゴマー系反応生成物である。適切なジカルボン酸の例は、マロン酸、コハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸またはフマル酸、および対応するジカルボン酸エステル、ハロゲン化物または無水物である。適切なジオールは、例えば直鎖状または分枝状 $C_2 \sim C_{20}$ アルキルジオールである。

30

【0031】

(b)による少なくとも1種の分岐剤が、脂環式ポリオールである場合、分岐剤は、それぞれ3 ~ 5個、好ましくは3 ~ 4個のヒドロキシ基で置換されていて、更なる置換基またはヘテロ原子を含まない、例えばシクロペンタンまたは好ましくはシクロヘキサンであってもよい。(b)による更に適切な脂環式ポリオールは、非置換のモノ-またはジ-サッカライド、例えばグルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、マルトース、ラクトースまたはサッカロースによって代表される。

【0032】

式(3)において、 y は、好ましくは2 ~ 4、より好ましくは2の数である。

40

【0033】

式(3)において、 y が、2の場合、 R_5 は、直鎖状または分枝状 $C_3 \sim C_{18}$ アルキレン、非置換か、もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているか、もしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン - $C_1 \sim C_2$ アルキレン - $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_2$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン、または $C_1 \sim C_6$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_6$ アルキレンである。

【0034】

50

R₅が、アルキレンの基である場合、R₅は、好ましくは直鎖状または分枝状C₄~C₁₂アルキレン基、より好ましくは直鎖状または分枝状C₆~C₁₀アルキレン基である。好ましいアルキレン基の例は、1, 4 - ブチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 4 - ブチレン、1, 5 - ペンチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 5 - ペンチレン、1, 6 - ヘキシレン、2, 2, 3 - もしくは2, 2, 4 - トリメチル - 1, 5 - ペンチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 6 - ヘキシレン、2, 2, 3 - もしくは2, 2, 4 - もしくは2, 2, 5 - トリメチル - 1, 6 - ヘキシレン、2, 2 - ジメチル - 1, 7 - ヘプチレン、2, 2, 3 - もしくは2, 2, 4 - もしくは2, 2, 5 - もしくは2, 2, 6 - トリメチル - 1, 7 - ヘプチレン、1, 8 - オクチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 8 - オクチレン、または2, 2, 3 - もしくは2, 2, 4 - もしくは2, 2, 5 - もしくは2, 2, 6 - もしくは2, 2, 7 - トリメチル - 1, 8 - オクチレンである。

10

【0035】

R₅が、アリーレンの基である場合、アリーレンは、好ましくはナフチレン、より好ましくはフェニレンである。アリーレンが置換されている場合、置換基は、好ましくはイソシアナート基に対してオルト位に位置する。置換されたアリーレンの例は、1 - メチル - 2, 4 - フェニレン、1, 5 - ジメチル - 2, 4 - ジフェニレン、1 - メトキシ - 2, 4 - フェニレンまたは1 - メチル - 2, 7 - ナフチレンである。

【0036】

R₅が、アラルキレンの基である場合、アラルキレンは、好ましくはナフチルアルキレン、より好ましくはフェニルアルキレンである。アラルキレン内のアルキレン基は、好ましくは1~12個、より好ましくは1~6個、より好ましくは1~4個、最も好ましくは1~2個のC原子を含んでいる。幾つかの例は、1, 3 - または1, 4 - ベンジレン、ナフタ - 2 - イル - 7 - メチレン、6 - メチル - 1, 3 - または - 1, 4 - ベンジレン、6 - メトキシ - 1, 3 - または - 1, 4 - ベンジレンである。

20

【0037】

R₅が、シクロアルキレンの基である場合、シクロアルキレンは、好ましくはC₅~C₆シクロアルキレン、より好ましくはそれぞれ非置換か、またはメチルで置換されたシクロヘキシレンである。幾つかの例は、1, 3 - シクロブチレン、1, 3 - シクロペンチレン、1, 3 - または1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - または1, 4 - シクロヘプチレン、1, 3 - または1, 4 - または1, 5 - シクロオクチレン、4 - メチル - 1, 3 - シクロペンチレン、4 - メチル - 1, 3 - シクロヘキシレン、4, 4 - ジメチル - 1, 3 - シクロヘキシレン、3 - メチル - または3, 3 - ジメチル - 1, 4 - シクロヘキシレン、3, 5 - ジメチル - 1, 3 - シクロヘキシレン、2, 4 - ジメチル - 1, 4 - シクロヘキシレンである。

30

【0038】

R₅が、シクロアルキレンアルキレンの基である場合、シクロアルキレンアルキレンは、好ましくはシクロペンチレン - C₁~C₄アルキレン、より好ましくはそれぞれ非置換か、またはC₁~C₄アルキル、特にメチルで1回以上置換されたシクロヘキシレン - C₁~C₄アルキレンである。基シクロアルキレンアルキレンは、好ましくはシクロヘキシレンエチレンを示し、そして最も好ましくは、それぞれシクロヘキシレン基が非置換か、または1~3個のメチル基で置換されたシクロヘキシレン - メチレンを示す。幾つかの例は、シクロペンタ - 1 - イル - 3 - メチレン、3 - メチルシクロペンタ - 1 - イル - 3 - メチレン、3, 4 - ジメチルシクロペンタ - 1 - イル - 3 - メチレン、3, 4, 4 - トリメチルシクロペンタ - 1 - イル - 3 - メチレン、シクロヘキサ - 1 - イル - 3 - または - 4 - メチレン、3 - または4 - または5 - メチルシクロヘキサ - 1 - イル - 3 - または - 4 - メチレン、3, 4 - または3, 5 - ジメチルシクロヘキサ - 1 - イル - 3 - または - 4 - メチレン、3, 4, 5 - または3, 4, 4 - または3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサ - 1 - イル - 3 - または - 4 - メチレンである。

40

【0039】

R₅が、アルキレンシクロアルキレンアルキレンの基である場合、アルキレンシクロア

50

ルキレンアルキレンは、好ましくはそれぞれ非置換か、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、最も好ましくはメチルで1回以上置換された $C_1 \sim C_4$ アルキレンシクロペンチレン - $C_1 \sim C_4$ アルキレン、および特に $C_1 \sim C_4$ アルキレンシクロヘキシレン - $C_1 \sim C_4$ アルキレンである。基アルキレンシクロアルキレンアルキレンは、好ましくはそれぞれシクロヘキシレン基が、非置換か、または1~3個のメチル基で置換されたエチレンシクロヘキシレンエチレン、および最も好ましくはメチレンシクロヘキシレン - メチレンを示す。幾つかの例は、シクロペンタン - 1, 3 - ジメチレン、3 - メチルシクロペンタン - 1, 3 - ジメチレン、3, 4 - ジメチルシクロペンタン - 1, 3 - ジメチレン、3, 4, 4 - トリメチルシクロペンタン - 1, 3 - ジメチレン、シクロヘキサン - 1, 3 - または - 1, 4 - ジメチレン、3 - または 4 - または 5 - メチルシクロヘキサン - 1, 3 - または - 1, 4 - ジメチレン、3, 4 - または 3, 5 - ジメチルシクロヘキサン - 1, 3 - または 1, 4 - ジメチレン、3, 4, 5 - または 3, 4, 4 - または 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン - 1, 3 - または - 1, 4 - ジメチレンである。

【0040】

R_5 が、シクロアルキレンアルキレンシクロアルキレンの基である場合、シクロアルキレンアルキレンシクロアルキレンは、好ましくはそれぞれシクロアルキル環が1個以上のメチル基で置換されていなくてもよい $C_5 \sim C_6$ シクロアルキレンメチレン $C_5 \sim C_6$ シクロアルキレンである。

【0041】

R_5 が、アリーレンアルキレンアリーレンの基である場合、アリーレンアルキレンアリーレンは、好ましくはそれぞれフェニル環が1個以上のメチル基で置換されていなくてもよいフェニレンメチレンフェニレンである。

【0042】

特に好ましい式(3)で示されるジイソシアナートの例は、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、1, 6 - ジイソシアナート - 2, 2, 4 - トリメチル - n - ヘキサン(TMDI)、メチレンビス(フェニルイソシアナート)またはヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)である。

【0043】

本発明のプレポリマーは、本発明のイソシアナートキャップドポリウレタンを、エチレン性不飽和アミン(第一級または第二級アミン)またはエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物と反応させることによって製造される。

【0044】

エチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物の例としては、非限定的に、ヒドロキシで置換された低級アルキル - アクリラートおよび - メタクリラート、ヒドロキシで置換された低級アルキル - アクリルアミドおよび - メタクリルアミド、ヒドロキシで置換された低級アルキルビニルエーテルが挙げられる。ヒドロキシで置換された低級アルキル - アクリラートおよび - メタクリラートの例は、2 - ヒドロキシエチルアクリラートおよび2 - ヒドロキシエチルメタクリラートである。

【0045】

本明細書で用いられるエチレン性不飽和アミンは、第一級または第二級アミノ基を含み式(4)、(4')または(4''):

【0046】

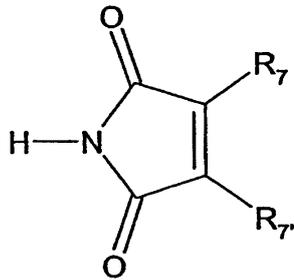
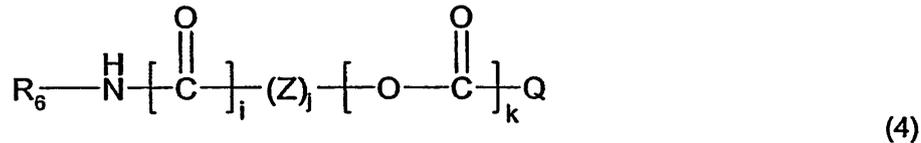
10

20

30

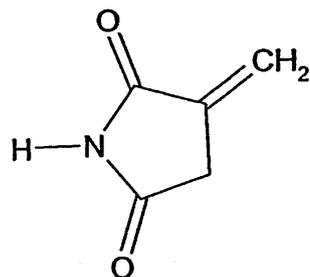
40

【化13】



(4')

10



(4'')

20

【0047】

(式中、

i、jおよびkは、互いに独立して、0または1であり；

R₆は、水素、直鎖状または分枝状C₁~C₂₄アルキル、C₂~C₂₄アルコキシアルキル、C₂~C₂₄アルキルカルボニル、C₂~C₂₄アルコキシカルボニル、非置換か、またはC₁~C₄アルキルもしくはC₁~C₄アルコキシで置換されたC₆~C₁₀アリール、C₇~C₁₈アラルキル、C₁₃~C₂₂アリールアルキルアリール、C₃~C₈シクロアルキル、C₄~C₁₄シクロアルキルアルキル、C₇~C₁₈シクロアルキルアルキルシクロアルキル、C₅~C₂₀アルキルシクロアルキルアルキル、あるいは脂肪族複素環基であり；

30

Zは、C₁~C₁₂アルキレン基、フェニレン基またはC₇~C₁₂アラルキレン基であり；

R₇およびR_{7'}は、互いに独立して、水素、C₁~C₄アルキルまたはハロゲンであり；
そして

Qは、更に置換されていてもよい2~24個の炭素原子を有するエチレン性不飽和共重合性基である)を有するエチレン性不飽和化合物を指す。

【0048】

アリールR₆は、非置換か、または好ましくは低級アルキル(C₁~C₄)もしくは低級アルコキシ(C₁~C₄)で置換された炭素環式芳香族基である。例は、フェニル、トルイル、キシリル、メトキシフェニル、t-ブトキシフェニル、ナフチルまたはフェナントリルである。

40

【0049】

シクロアルキルR₆は、好ましくはC₅~C₆シクロアルキルであり、最も好ましくは非置換か、またはメチルで置換されたシクロヘキシルである。幾つかの例は、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、4-メチルシクロペンチル、4-メチルシクロヘキシル、4,4-ジメチルシクロヘキシル、3-メチル-または3,3-ジメチル-シクロヘキシル、3,5-ジメチルシクロヘキシル、および2,4-ジメチルシクロヘキシルである。

【0050】

50

R_6 が、シクロアルキルアルキルである場合、それは、好ましくはそれぞれ非置換か、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチルで一置換もしくは多置換されたシクロペンチル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、および特にシクロヘキシル - $C_1 \sim C_4$ アルキルである。より好ましくは、基シクロアルキルアルキルは、それぞれ非置換か、またはシクロヘキシル基が1～3個のメチル基で置換されたシクロヘキシルエチル、そして最も好ましくはシクロヘキシルメチルである。

【0051】

R_6 が、アルキルシクロアルキルアルキルである場合、それは、好ましくはそれぞれ非置換か、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチルで一置換もしくは多置換された $C_1 \sim C_4$ アルキルシクロペンチル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、および特に $C_1 \sim C_4$ アルキルシクロヘキシル - $C_1 \sim C_4$ アルキルである。より好ましくは、基アルキルシクロアルキルアルキルは、それぞれ非置換か、またはシクロヘキシル基が1～3個のメチル基で置換されたエチルシクロヘキシルエチルであり、そして最も好ましくはメチルシクロヘキシルメチルである。

10

【0052】

R_6 が、シクロアルキルアルキルシクロアルキルまたはアリールアルキルアリールである場合、それは、好ましくはそれぞれ非置換か、またはシクロアルキル基もしくはフェニル環が1個以上のメチル基で置換されていてもよい $C_5 \sim C_6$ シクロアルキルメチル - $C_5 \sim C_6$ シクロアルキルまたはフェニルメチルフェニルである。

【0053】

エチレン性不飽和 $C_2 \sim C_{24}$ 基Q上の適切な置換基は、例えば $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、フェニルまたはカルボキシである。

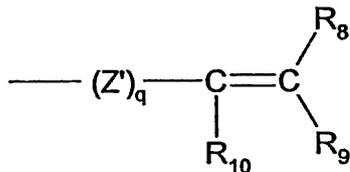
20

【0054】

Qは、例えば式：

【0055】

【化14】



(5)

30

【0056】

(式中、

qは、0または1の数であり、

R_8 および R_9 のそれぞれは、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、カルボキシまたはハロゲンであり、

R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロゲンであり、そして

Z'は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、あるいは非置換か、または $C_1 \sim C_4$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換されたフェニレンもしくは $C_7 \sim C_{12}$ アラルキレンである)で示される基である。

40

【0057】

Z'が、フェニレン基である場合、それは、例えば非置換か、またはメチルもしくはメトキシで置換された1, 2 -、1, 3 - または1, 4 - フェニレンである。好ましくはフェニレン基としてのZ'は、1, 3 - または1, 4 - フェニレンである。

【0058】

Z'が、アラルキレン基である場合、それは、例えば非置換か、またはメチルもしくはメトキシで置換されたベンジレンであり、この場合のメチレン基は、それぞれの場合のアミン窒素に結合している。アラルキレン基としてのZ'は、好ましくは1, 3 - または1, 4 - フェニレンメチレン基であり、この場合のメチレン基は、それぞれの場合のアミン

50

窒素 - NH - に結合している。

【 0 0 5 9 】

Z' は、好ましくは非置換か、またはメチルもしくはメトキシで置換されたフェニレンもしくはフェニレンメチレン、または C₁ ~ C₁₂ アルキレン、より好ましくは 1, 3 - もしくは 1, 4 - フェニレンまたは C₁ ~ C₆ アルキレン、特に C₁ ~ C₂ アルキレン、および最も好ましくはメチレンである。q は、1 の数、または好ましくは 0 の数である。

【 0 0 6 0 】

R₁₀ は、好ましくは水素、メチルまたは塩素であり、そして最も好ましくは水素またはメチルである。

【 0 0 6 1 】

R₈ および R₉ のそれぞれは、互いに独立して、好ましくは水素、カルボキシ、塩素、メチルまたはフェニルである。本発明の好ましい実施形態において、R₈ は、水素、塩素、メチルまたはフェニルであり、そして R₉ は、水素またはカルボキシである。最も好ましくは、R₈ および R₉ は、それぞれ水素である。

【 0 0 6 2 】

特に好ましい基 Q は、式 (5) (式中、p は、0 であり、R₁₀ は、水素またはメチルであり、R₈ は、水素、メチル、塩素またはフェニルであり、そして R₉ は、水素またはカルボキシである) に対応する。

【 0 0 6 3 】

他の特に好ましい基 Q は、先の式 (5) (式中、p は、1 であり、Z' は、1, 3 - もしくは 1, 4 - フェニレン、または C₁ ~ C₆ アルキレン、特に C₁ ~ C₂ アルキレンであり、R₁₀ は、水素またはメチルであり、そして R₈ および R₉ は、それぞれ水素である) に対応する。

【 0 0 6 4 】

適切な基 Q の例は、ビニル、2 - プロペニル、アリル、2 - ブテニル、o - 、m - または p - ビニルフェニル、ビニルフェニル、ビニルナフチル、アリルフェニル、スチリル、2 - カルボキシビニル、2 - クロロ - 2 - カルボキシビニル、1, 2 - ジクロロ - 2 - カルボキシビニル、1, 2 - ジメチル - 2 - カルボキシビニルおよび 2 - メチル - 2 - カルボキシビニルである。

【 0 0 6 5 】

適切なエチレン性不飽和アミンの例は、2 - (tert - ブチルアミノ) エチルメタクリレート (T B A M) およびビニルアニリンである。

【 0 0 6 6 】

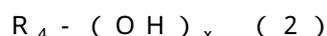
本発明により用いられる放射線硬化性プレポリマーの一つの好ましい実施形態は、

(a) 式 :



(式中、基 Y₁ および Y₂ の一方は、メチルを表し、他方の基は、水素を表し、n および m は、互いに独立して、それぞれ 0 ~ 50 の数を示し、(n + m) の合計は、8 ~ 50 である) で示される 1 種以上のポリアルキレングリコール、

(b) 式 :



(式中、R₄ は、直鎖状または分枝状 C₃ ~ C₁₈ 脂肪族多価基であり、そして x は、3 ~ 8 の数である) で示される 1 種以上の直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物、および

(c) 式 :



(式中、R₅ は、直鎖状または分枝状 C₃ ~ C₁₈ アルキレン、非置換か、もしくは C₁ ~ C₄ アルキルで置換されているか、もしくは C₁ ~ C₄ アルコキシで置換された C₆ ~ C₁₀ アリーレン、C₇ ~ C₁₈ アラルキレン、C₆ ~ C₁₀ アリーレン - C₁ ~ C₂ アルキレン - C₆ ~ C₁₀ アリーレン、C₃ ~ C₈ シクロアルキレン、C₃ ~ C₈ シクロアルキレン - C₁ ~ C₆ アルキ

10

20

30

40

50

レン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_2$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン、または $C_1 \sim C_6$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_6$ アルキレンである)で示される1種以上のジイソシアナート、

の共重合生成物であるイソシアナートキャップドポリウレタンから得られるものに関する。

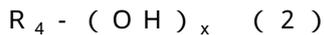
【0067】

本発明により用いられる放射線硬化性プレポリマーの別の好ましい実施形態は、

(a) 少なくとも1種のポリ(エチレングリコール)(即ち、式(1a)において、mは、0である)、および少なくとも1種のヒドロキシ末端ポリ(エチレングリコール) - ポリ(プロピレングリコール) - ポリ(エチレングリコール)またはポリ(プロピレングリコール) - ポリ(エチレングリコール) - ポリ(プロピレングリコール)トリブロックコポリマー、

10

(b) 式:



(式中、 R_4 は、直鎖状または分枝状 $C_3 \sim C_{18}$ 脂肪族多価基であり、そしてxは、3 ~ 8の数である)で示される1種以上の直鎖状または分枝状脂肪族ポリヒドロキシ化合物、および

(c) 式:



(式中、 R_5 は、直鎖状または分枝状 $C_3 \sim C_{18}$ アルキレン、非置換か、もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されているか、もしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン - $C_1 \sim C_2$ アルキレン - $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_2$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン、または $C_1 \sim C_6$ アルキレン - $C_3 \sim C_8$ シクロアルキレン - $C_1 \sim C_6$ アルキレン、の共重合生成物であるイソシアナートキャップドポリウレタンから得られるものに関する。

20

【0068】

本発明により用いられる放射線硬化性プレポリマーのより好ましい実施形態は、

(a) 式(1a):



(式中、基 Y_1 および Y_2 の一方は、メチルを表し、他方の基は、水素を表し、nおよびmは、互いに独立して、それぞれ0 ~ 25の数を示し、(n + m)の合計は、9 ~ 25である)で示される1種以上のポリアルキレングリコール、

30

(b) グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルエタン、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルプロパン、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、ジ - およびトリ - ペンタエリトリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトールおよびマンニトール、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される1種以上のポリヒドロキシ化合物、ならびに

40

(c) 式:



(式中、 R_5 は、直鎖状または分枝状 $C_6 \sim C_{10}$ アルキレン、非置換か、もしくはシクロヘキシル部分が1 ~ 3個のメチル基で置換されたシクロヘキシレン - メチレンもしくはシクロヘキシレン - メチレン - シクロヘキシレン、または非置換か、もしくはフェニル部分がメチルで置換されたフェニレンもしくはフェニレンメチレンフェニレンを表す)で示されるジイソシアナート、

の重合生成物であるイソシアナートキャップドポリウレタンから得られるものに関する。

【0069】

本発明により用いられる放射線硬化性プレポリマーの別のより好ましい実施形態は、

50

(a) 少なくとも1種のポリ(エチレングリコール)(即ち式(1a)において、mは、0である)、および少なくとも1種のヒドロキシ末端ポリ(エチレングリコール)-ポリ(プロピレングリコール)-ポリ(エチレングリコール)またはポリ(プロピレングリコール)-ポリ(エチレングリコール)-ポリ(プロピレングリコール)トリブロックポリマー、

(b) グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、ジ-およびトリ-ペンタエリトリトール、アラビトール、ソルビトール、ジソルビトールおよびマンニトール、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される1種以上のポリヒドロキシ化合物、ならびに

(c) 式:



(式中、 R_5 は、直鎖状または分枝状 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ アルキレン、非置換か、もしくはシクロヘキシル部分が1~3個のメチル基で置換されたシクロヘキシレン-メチレンもしくはシクロヘキシレン-メチレン-シクロヘキシレン、または非置換か、もしくはフェニル部分がメチルで置換されたフェニレンもしくはフェニレンメチレンフェニレンを表す)で示されるジイソシアナート、

の重合生成物であるイソシアナートキャップドポリウレタンから得られるものに関する。

【0070】

本発明によるイソシアナートキャップドポリウレタンポリマーは、無溶媒法に従うことによって製造されてもよい。

【0071】

例えば、無溶媒法において、最初に、式(1)で示される1種以上のポリアルキレングリコール(成分(a))を、1種以上の分岐剤(成分(b))と混合し、その混合物を融点以上に加熱してそれを保持する。その後、式(3)で示される少なくとも1種のジ-またはポリイソシアナート(成分(c))を溶融混合物に添加して、成分(a)、成分(b)および成分(c)を所望の化学量論的組成で含む溶融反応混合物を作製する。溶融反応混合物を、好ましくは不活性大気環境下(例えば窒素またはアルゴン雰囲気内で)、融点以上で連続して完全に攪拌する。反応は、例えばFT-IR光度法でイソシアナートピークをモニタリングすることによって、モニタリングする。

【0072】

成分(a)~(c)は、全て周知の化合物、もしくは化合物の混合物であるか、またはそれ自体が公知の方法によって得られてもよい。

【0073】

成分(a)、(b)および(c)を、所望の化学量論的組成と一緒に混合することができ、その後、その混合物を融点以上で溶融しその温度を保持して反応を開始させることができるのは理解されるべきである。

【0074】

溶融反応混合物中の成分(a)、(b)および(c)の化学量論的組成は、有利には成分(c)のNCO当量数が、成分(a)および(b)のOH当量の合計よりも大きくなるように選択される。好ましくは、溶融反応混合物中の成分(a)、(b)および(c)の化学量論的組成は、成分(a)対成分(b)対成分(c)のモル比が、約4:1:7になるように選択される。

【0075】

本発明によるイソシアナートキャップドポリウレタンポリマーが、不活性溶媒中の成分(a)、(b)および(c)、ならびに場合により追加の共重合性モノマーを、例えば30~150の温度で反応させることによって製造させてもよいことは、更に理解されるべきである。

【0076】

10

20

30

40

50

適切な不活性溶媒は、非プロトン性、好ましくは極性溶媒、例えばハロゲン化炭化水素（クロロホルム、メチレンクロリド、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン）、エーテル（テトラヒドロフラン、ジオキサン）、ケトン（アセトン、エチルメチルケトン、ジブチルケトン、メチルイソブチルケトン）、カルボン酸エステルおよびラクトン（酢酸エチル、ブチロラクトン、バレロラクトン）、アルキル化カルボン酸アミド（N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン）、ニトリル（アセトニトリル）、スルホンおよびスルホキシド（ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン）である。好ましくは、極性溶媒が用いられる。

【0077】

更に、ヒドロキシ基含有成分（a）および（b）の、イソシアナート基含有成分（c）との反応は、反応時間を短縮させることができるよう、触媒の存在下で実行させることが好ましい。適切な触媒は、例えば有機カルボン酸の金属塩、例えばアルカリ金属塩もしくはスズ塩、または第三級アミン、例えば（C₁~C₆アルキル）₃N（トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン）、N-メチルピロリドン、N-メチルモルホリン、N, N - ジメチルピペリジン、ピリジンまたは1, 4 - ジアザビシクロオクタンである。スズ塩、特にカルボン酸のアルキルスズ塩、例えばジラウリン酸ジブチルスズ（DBTDL）およびジオクチル酸スズが、特に効果的であることが立証されている。

【0078】

触媒は、それぞれ成分（a）に基づいて、例えばモル比1：10～1：1000、好ましくは1：50～1：750、最も好ましくは約1：100～1：500での反応に用いられる。

【0079】

反応時間は、広範囲で変動してもよく、その場合の反応の進行は、反応混合物のイソシアナート含量の減少をモニタリングすることによって良好に追跡することができる。

【0080】

本発明のイソシアナートキャップドポリウレタンポリマーは、無溶媒法で製造させるのが特に好ましい。無溶媒を利用することによって、溶媒およびその廃棄に関わる製造コストを排除させることができる。

【0081】

成分（a）および（b）の、成分（c）との反応が完了すれば、得られたイソシアナートキャップドポリウレタンを、エチレン性不飽和アミン（第一級または第二級アミン）およびエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物と直接反応させて、本発明の放射線硬化性ポリウレタンプレポリマーを製造することができる。

【0082】

場合により、得られたイソシアナートキャップドポリウレタンを、放射線硬化性基キャッピング剤と反応させる前に精製することができる。

【0083】

放射線硬化性ポリウレタンプレポリマーの分離および精製は、公知の方法、例えば抽出、結晶化、再結晶化、限外濾過、またはクロマトグラフィー精製法によって実行される。化合物は、高収率および高純度で得られる。

【0084】

別の態様において、本発明は、放射線硬化性ポリウレタンプレポリマーの無溶媒製造法に関する。方法は、（I）式（1）で示される1種以上のポリアルキレングリコール（成分（a））、1種以上の分岐剤（成分（b））、および少なくとも1種の式（3）で示されるジ-またはポリ-イソシアナート（成分（c））、を含む溶融反応混合物を調製する工程であって、成分（c）のNCO当量数が、成分（a）および（b）のOH当量の合計よりも大きくなるように、溶融反応混合物の成分（a）、（b）および（c）の化学量論的組成が選択される工程；（II）溶融反応混合物中で成分（a）および（b）を成分（c）と所望の温度で反応させて、イソシアナートキャッピングポリウレタンを形成させる工程；ならびに（III）形成されたイソシアナートキャッピングポリウレタンを、中間体

10

20

30

40

50

の分離を行わずに、式(4)、(4')もしくは(4'')で示されるエチレン性不飽和アミン(第一級または第二級アミン)、またはエチレン性不飽和モノヒドロキシ化合物である放射線硬化性基キャッピング剤と反応させて、本発明の放射線硬化性ポリウレタンプレポリマーを製造する工程を含む。

【0085】

本発明によるプレポリマーは、放射線硬化性であるが、非架橋であるか、または少なくとも実質的に非架橋であり、それにも関わらずそれらは安定しており、即ち単独重合による自然架橋(spontaneous crosslinking)を実質的に起こさない。プレポリマーに引用される用語「放射線硬化性」は、プレポリマーが、例えばUV照射、電離放射(例えばガンマ線またはX線照射)、マイクロ波照射などの化学放射によって架橋または重合され得ることを意味する。

10

【0086】

放射線硬化性プレポリマーは、有利には液体であるか、または容易に溶融可能であるか、または水溶性であり、放射線硬化性プレポリマーは、最も好ましくは水溶性である。本発明による放射線硬化性プレポリマーの平均分子量は、広い範囲内で変動してもよい。例えば平均分子量1000~50,000が、本発明による放射線硬化性プレポリマーに有利であることが立証されている。

【0087】

その上、本発明による放射線硬化性プレポリマーは、それ自体が公知の手法、例えばアセトンによる沈殿、透析、または好ましくは限外濾過により、精製されてもよい。この精製手法の結果として、本発明による放射線硬化性プレポリマーは、極めて純粋な形態で、例えば無溶媒の液体もしくは溶融物として、または濃縮水性溶液として、塩などの反応生成物および開始材料または他の非ポリマー成分を含まず、または実質的に含まずに得られてもよい。

20

【0088】

本発明によるプレポリマーのための好ましい精製法、限外濾過は、それ自体が公知の手法で実行されてもよい。つまり、反復して、例えば2~10回、限外濾過を実施することができる。あるいは、所望の純度に達するまで連続して、限外濾過を実施してもよい。所望の純度は、基本的にいずれのレベルで選択されてもよく、好ましくはプレポリマー中の望ましくない成分の含量が、例えば0.001%以下、最も好ましくは0.0001%(1ppm)以下になるように設定する。それらの合成の結果、プレポリマーは、生理学的観点から許容され得る成分、例えば塩化ナトリウムを追加として含有してもよく、それによってそのような成分は、有利には1%以下、好ましくは0.1%以下、最も好ましくは0.01%以下の量で存在する。

30

【0089】

別の態様において、本発明は、1種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下での、本発明の(上記の)放射線硬化性プレポリマーの架橋の生成物であるポリマーに関する。既に先に述べたとおり、本発明による放射線硬化性プレポリマーは、化学放射、特にUV照射によって、極めて効果的に、そして正しく方向付けされた手法で架橋させてもよい。架橋は、追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下で実行させてもよい。得られた架橋ポリマーは、水不溶性である。

40

【0090】

更なる態様において、本発明は、1種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下で、本発明の上記放射線硬化性プレポリマーを架橋することによって得られる医療装置、好ましくは眼科用装置、より好ましくはコンタクトレンズを提供する。

【0091】

本明細書で用いられる「医療装置」は、操作または用途を通して患者の組織、血液、または他の体液に接触する表面を有する装置を指す。例示的な医療装置としては、(1)手術において用いられる体外装置、例えば後に患者に戻される血液に接触する人口肺(bloo

50

d oxygenators)、血液ポンプ、血液センサー、血液輸送に用いられる管など；(2) ヒトまたは動物の体内に移植される人工器官、例えば血管または心臓内に移植される血管移植片、ステント、ペースメーカーリード、心臓弁など；(3) 一時的に血管内使用される装置、例えばモニタリングまたは修復の目的で血管または心臓に留置されるカテーテル、ガイドワイヤなど；および(4) 眼科用装置が挙げられる。好ましい実施形態において、医療装置は、眼科用装置である。

【0092】

本明細書で用いられる「眼科用装置」は、コンタクトレンズ(ハードまたはソフト)、眼内レンズ、角膜アンレー(corneal onlay)、および目の周囲または眼球付近で用いられる他の眼科用装置(例えばステントなど)を指す。

10

【0093】

光架橋の場合、ラジカル架橋を開始し得る光開始剤が適切に添加される。これらの例は、当業者に知られており、特に列挙してもよい適切な光開始剤は、ベンゾインメチルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、Darocure(登録商標)1173またはIrgacure(登録商標)類である。架橋は、化学放射、例えばUV光、または電離放射、例えばガンマ線もしくはX線によって開始されてもよい。

【0094】

例えば、放射線硬化プレポリマーが、液体もしくは容易に溶融可能なプレポリマーである場合、または光架橋が、適切な溶媒中で起こる場合、溶媒を添加することなく、光架橋を実施してもよい。適切な溶媒は、基本的に、本発明による放射線硬化性プレポリマーおよび場合により追加のビニル系モノマーを溶解する溶媒全て、例えば水、低級アルカノールなどのアルコール、例えばエタノールまたはメタノール、更にカルボン酸アミド、例えばジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド、同様に適切な溶媒の混合物、例えば水のアルコールとの混合物、例えば水/エタノールまたは水/メタノール混合物などである。

20

【0095】

光架橋は、好ましくは無溶媒、または本質的に無溶媒で、または本発明によるプレポリマーの水性溶液から直接、実行され、場合により追加のビニル系モノマーを添加した後、好ましい精製工程、限外濾過の結果、得られてもよい。例えば光架橋は、15~90%水性溶液から実行されてもよい。

30

【0096】

本発明による架橋ポリマーの製造方法は、本発明の放射線硬化性プレポリマーおよび場合により、更なる共重合性モノマーを、特に実質的に純粋な形態で、即ち、例えば無溶媒または実質的に無溶媒または溶液中、特に水性溶液中で、1回以上の限外濾過の後に、追加のビニル系モノマーの存在下、または非存在下で、好ましくは光開始剤を用いて放射線架橋させることを含む。

【0097】

本発明による光架橋で追加として用いられてもよいビニル系モノマーは、親水性、疎水性、または疎水性と親水性のビニルモノマーの混合物であってもよい。適切なビニル系モノマーとしては、特にコンタクトレンズの製造に通常用いられるものが挙げられる。「親水性ビニル系モノマー」は、典型的にはホモポリマーとして、水溶性であるか、または水を少なくとも10重量%吸収し得るポリマーを生成するモノマーを指す。「疎水性ビニル系モノマー」は、典型的にはホモポリマーとして、水不溶性であり水を10重量%未満、吸収し得るポリマーを生成するモノマーを指す。

40

【0098】

疎水性ビニル系モノマー、または疎水性ビニル系モノマーを少なくとも50重量%含有する、疎水性ビニル系モノマーと親水性ビニル系モノマーとの混合物を使用することが好ましい。このようにして、水分量を実質的に低下させることなく、ポリマーの機械的性質を改善してもよい。基本的に当てはまるのは、従来の疎水性ビニルモノマーおよび従来の親水性ビニル系モノマーの両方が、本発明による放射線硬化性プレポリマー

50

の共重合に適しているということである。

【0099】

適切な疎水性ビニル系モノマーとしては、非限定的に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル - アクリラートおよび - メタクリラート、 $C_3 \sim C_{18}$ アルキル - アクリルアミドおよび - メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル - $C_1 \sim C_{18}$ アルカノアート、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケン、 $C_2 \sim C_{18}$ ハロアルケン、スチレン、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスチレン、アルキル部分が1～6個の炭素原子を有するビニルアルキルエーテル、 $C_2 \sim C_{10}$ パーフルオルアルキル - アクリラートおよび - メタクリラートまたは相応じて部分フッ素化されたアクリラートおよびメタクリラート、 $C_3 \sim C_{12}$ - パーフルオルアルキルエチルチオカルボニルアミノエチル - アクリラートおよび - メタクリラート、アクリルオキシ - およびメタクリルオキシ - アルキルシロキサン、N - ビニルカルバゾール、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸などの $C_1 \sim C_{12}$ アルキルエステルが挙げられる。好ましいのは、例えば3～5個の炭素原子を備えたビニル性不飽和カルボン酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、または5個までの炭素原子を備えたカルボン酸のビニルエステルである。

【0100】

適切な疎水性ビニル系モノマーの例としては、メチルアクリラート、エチルアクリラート、プロピルアクリラート、イソプロピルアクリラート、シクロヘキシルアクリラート、2 - エチルヘキシルアクリラート、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、プロピルメタクリラート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、スチレン、クロロプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、1 - ブテン、ブタジエン、メタクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルエチルエーテル、パーフルオロヘキシルエチルチオカルボニルアミノエチルメタクリラート、イソボルニルメタクリラート、トリフルオロエチルメタクリラート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリラート、ヘキサフルオロブチルメタクリラート、トリストリメチルシリルオキシシリルプロピルメタクリラート、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、およびビス(メタクリルオキシプロピル)テトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0101】

適切な親水性ビニル系モノマーとしては、非限定的に、ヒドロキシで置換された低級アルキル - アクリラートおよび - メタクリラート、アクリルアミド、メタクリルアミド、低級アルキル - アクリルアミドおよび - メタクリルアミド、エトキシ化アクリラートおよびメタクリラート、ヒドロキシで置換された低級アルキル - アクリルアミドおよび - メタクリルアミド、ヒドロキシで置換された低級アルキルビニルエーテル、エチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、N - ビニルピロール、N - ビニルスクシンイミド、N - ビニルピロリドン、2 - または4 - ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アミノ - (用語「アミノ」は、第四級アンモニウムも包含する)、モノ - 低級アルキルアミノ - またはジ - 低級アルキルアミノ - 低級アルキル - アクリラートおよび - メタクリラート、アリルアルコールなどが挙げられる。好ましいのは、例えばヒドロキシで置換された $C_2 \sim C_4$ アルキル(メタ)アクリラート、5～7員環N - ビニルラクタム、N, N - ジ - $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリルアミド、および総数で3～5個の炭素原子を備えたビニル性不飽和カルボン酸である。

【0102】

適切な親水性ビニル系モノマーの例としては、ヒドロキシエチルメタクリラート、ヒドロキシエチルアクリラート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、アリルアルコール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、グリセロールメタクリラート、N - (1, 1 - ジメチル - 3 - オキソブチル)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0103】

好ましい疎水性ビニル系モノマーは、メチルメタクリラートおよび酢酸ビニルである。好ましい親水性ビニル系モノマーは、2 - ヒドロキシエチルメタクリラート、N - ビニルピロリドンおよびアクリルアミドである。

【 0 1 0 4 】

放射線硬化性プレポリマーを眼科用品、特にコンタクトレンズに成形するための本発明による加工は、それ自体が公知の手法、例えば適切なコンタクトレンズモールドでの本発明による放射線硬化性プレポリマーの光架橋で実行されてもよい。コンタクトレンズ以外での本発明による成形品の更なる例は、例えば眼内レンズまたは眼帯、更に手術で用いられてもよい生物医学用品、例えば心臓弁、人工血管など、およびフィルムまたは膜、例えば拡散律速のための膜、データ保存用の光構築性フィルム、またはフォトレジスト材料、例えばエッチレジスト印刷またはスクリーンレジスト印刷用の膜または成形品である。

【 0 1 0 5 】

別の更なる態様において、本発明は、a) 液体であるか、または室温で容易に溶融可能であり、本質的に無溶媒の、上記の本発明の放射線硬化性プレポリマーを、1種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下、そして場合により光開始剤の存在下で、モールドに導入する工程；b) 放射線硬化性プレポリマーを化学放射によって架橋させる工程；およびc) モールドを開いて、装置をモールドから取り外す工程を含む、眼科用装置を製造する方法を提供する。

10

【 0 1 0 6 】

更なる態様において、本発明は、a) 上記の本発明の放射線硬化性プレポリマーの水溶液を、1種以上の追加のビニル系モノマーの存在下、または好ましくは非存在下、そして場合により光開始剤の存在下で、モールドに導入する工程；b) 放射線硬化性プレポリマーを化学放射によって架橋させる工程；およびc) モールドを開いて、装置をモールドから取り外す工程を含む、眼科用装置を製造する方法を提供する。

20

【 0 1 0 7 】

本発明による放射線硬化性プレポリマーは、それ自体が公知の方法、特に従来の分注、例えば滴下によってモールドに導入されてもよい。ビニル系モノマーが存在する場合、用いられるモノマーは、所望の量の上述のものである。場合により存在するビニル系モノマーは、有利には、まず最初に本発明によるプレポリマーと混合され、その後モールドに導入される。

【 0 1 0 8 】

適切なモールドは、例えばポリプロピレンから製造される。再生可能なマウンド (mounds) のための適切な材料は、例えば石英、サファイアガラスまたは金属である。

30

【 0 1 0 9 】

製造される成形品が、コンタクトレンズである場合、これらは、それ自体が公知の手法、例えば米国特許第3,408,429号明細書に記載されたとおりの従来の「スピニングモールド」で、または例えば米国特許第4,347,198号、同第5,508,317号、同第5,583,463号、同第5,789,464号および同第5,849,810号に記載されたとおりの静的形態でのいわゆるフルモールド法によって製造されてもよい。

【 0 1 1 0 】

架橋は、例えばUV照射、電離放射（例えばガンマ線またはX線照射）などの化学放射によって、モールド内で開始されてもよい。

【 0 1 1 1 】

既に述べたように、光架橋は、有利にはラジカル架橋を開始し得る光開始剤の存在下で実行される。光開始剤は、有利にはモールド内に本明細書によるプレポリマーを導入する前に、好ましくはプレポリマーと光開始剤とを一緒に混合することによって、プレポリマーに添加される。光開始剤の量は、広範囲で選択されてもよく、最大0.05 g / g ポリマーまでの、特に0.003 g / g ポリマーまでの量が、好適であることが立証されている。

40

【 0 1 1 2 】

留意すべきことは、本発明による架橋が、非常に短時間、例えば60分以内、有利には20分以内、好ましくは10分以内、最も好ましくは5分以内、特に好ましくは1~60秒、最も特別には1~30秒で実行されてもよいことである。

50

【0113】

モールドを開いて、成形された物品をモールドから取り外すことは、それ自体が公知の手法で行ってもよい。

【0114】

本発明により製造された成形品が、本発明による既に精製されたプレポリマーから無溶媒で製造されたコンタクトレンズである場合、成形品を取り出した後に、通常は抽出などの精製工程を引き続き行う必要がない。これは、用いられるプレポリマーがいずれかの望ましくない低分子量成分を含有せず、その結果、その架橋生成物もそのような成分を実質的に含まず、その後の抽出が不要になるためである。したがって、コンタクトレンズは、通常通り水分補給によってすぐに使用できるコンタクトレンズに直接変わることができる。水分補給の適切な実施形態は、当業者には公知であり、それによって、すぐに使用でき非常に様々な水分量を含むコンタクトレンズが得られてもよい。コンタクトレンズは、例えば水中、水性塩溶液、特に1000ml中のモル浸透圧濃度 約200~450ミリオスモル(単位:mOsm/ml)、好ましくは約250~350mOsm/l、特に約300mOsm/lを有する水性塩溶液中で、または水もしくは水性塩溶液の、生理学的適合性極性有機溶媒、例えばグリセリン、との混合物中で膨張する。好ましいのは、水または水性塩溶液中でのその物品の膨張である。

10

【0115】

水分補給で用いられる水性塩溶液は、有利には生理学的適合性塩、例えばコンタクトレンズケアの分野で従来用いられる緩衝塩の溶液、例えばリン酸塩、もしくはコンタクトレンズケアの分野で従来用いられる等張化剤、特にアルカリ性ハロゲン化物、例えば塩化ナトリウム、またはそれらの混合物である。特に適切な塩溶液の一例は、pH値およびモル浸透圧濃度に関して天然の涙液に適合する人工の、好ましくは緩衝された涙液、例えば非緩衝または好ましくは緩衝された、例えばリン酸緩衝液によって緩衝され、モル浸透圧濃度およびpH値がヒトの涙液のモル浸透圧濃度およびpH値に対応する通常の塩溶液である。

20

【0116】

先に定義した水分補給液は、好ましくは純粋であり、即ち望ましくない成分を実質的に含まない。これは、最も好ましくは純水、または上記の人工涙液である。

【0117】

本発明による製造された成形品が、本発明により既に精製されたプレポリマーの水性溶液から製造されたコンタクトレンズであれば、架橋生成物もまた、いずれの厄介な不純物も含有しない。それゆえ、後の抽出を実行する必要がない。架橋は、主として水性溶液中で実行されるため、追加として後の水分補給を実行する必要がない。それゆえ、この方法によって得られたコンタクトレンズは、有利な実施形態により、それらが、抽出されなくても目的の使用に適しているという事実は、注目に値する。これに関連し、意図する使用によって、コンタクトレンズがヒトの目において用いられ得るということを理解されたい。

30

【0118】

本発明により得られたコンタクトレンズは、広範囲で、通常とは異なる極めて有利な性質を有している。列挙され得るこれらの特性の一つは、例えばヒトの角膜との優れた適合性であり、それは、水分量と、酸素透過性と、弾性および耐久性をはじめとする良好な機械的性質との良好な均衡関係に基づいている。その上、本発明によるコンタクトレンズは、形状の抵抗性が高い。例えば約120 でオートクレーブにかけた後でも、形状の変化が検出されない。

40

【0119】

注目に値すべきことは、本発明によるコンタクトレンズが、先行技術に比較して非常に簡単で効率的な方法によって、放射線硬化性プレポリマーから製造し得ることである。これは、多くの要因に基づいている。一方では、出発材料を入手するか、または安価に製造してもよい。第二に、プレポリマーが意外にも安定しているため、高度の精製を行っても

50

よい点が有利である。それゆえ架橋では、後の更なる精製、例えば特に非重合成分の複雑な抽出などを実際上必要としないポリマーが用いられてもよい。その上、架橋が、無溶媒か、または水性溶液中で行われてもよく、それによって後の溶媒交換または水分補給の工程が必要ない。最後に光重合は、短時間内で実行されるため、この観点から、本発明によるコンタクトレンズの製造法は、極めて経済的な方法で設定されてもよい。

【0120】

もちろん、上述の利益は全て、コンタクトレンズのみならず、本発明による他の成形品にも適用される。本発明による成形品の製造時の異なる有利な態様全てが、特に大量生産品としての、例えば毎日使用および/または毎週使用されるコンタクトレンズとしての成形品の適合性につながる。

【0121】

これまでの開示は、本発明を実施する当業者に可能である。読者に具体的実施形態およびその利点をよりうまく理解させるために、以下の非限定的実施例を参照されたい。しかし、以下の実施例は、本発明の範囲を限定するために読むべきではない。

【0122】

実施例 1

一般的手順

PEG、ポリ(THF)-650、IPDIおよびTMPを、Aldrich Chemicalから購入した。Pluronic製品およびリパーズPluronic製品を、BASFから入手した。Irgacure 2959を、CIBA specialty corporationから得た。

FT-IRスペクトルは、BioRad FTS-175光度計で記録した。IR分析用の試料を、NaClディスク間に滑らかなポリ(ウレタン)試料を塗ることによって調製した。

それらを約400で数時間加熱し、その後デシケータで保存することによって、分子ふるいを活性化させた。

他に断りがなければ、粘度は、Brookfield粘度計を用いて30RPM、16番スピンドルで25で測定した。粘度測定の前に、試料を4000RPMで15分間遠心分離した。

Mettler Toledo自動滴定装置を用いた滴定によって、試料中のNCOの割合(%)を測定した。

ピンホール検査を以下のとおり実施した：22ゲージの針でレンズを穿孔し、半分に折り曲げ、その後、指の間で2~3回転がした。レンズが裂けなければ、合格と評価した。

ATAGO CL-1屈折計またはATAGO N2-E屈折計を用いて、コンタクトレンズの水分量(%)を測定した。

ひずみ速度200mm/分でLiloyd Instrument Tester L-500または同等物、およびLiloyd Cell 5N, Class 0.5または同等物を用いて、引張り特性(破断応力、破断伸び、および強度)を測定した。

【0123】

実施例 2

イソシアネートキャップドポリウレタンポリマーの製造

PEG-1000(84.53g)、Pluronic 17R2(9.480g)、TMP(2.983g)およびIPDI(34.690g)からなる60溶融物に、ジラウリン酸ジブチルスズ(DBTDL)(0.65g)を添加した。イソシアネートポリオール反応の発熱性によって、反応混合物の温度を約90に上昇させた。DBTDLの添加の後、約30分たつと、NCOの滴定によって、イソシアネートの転化率が理論的予測値に接近したことが明らかとなった。試料のFT-IR分析によって、2267cm⁻¹付近のNCOピークおよび1720cm⁻¹付近のウレタンピークが示された。

【0124】

放射線硬化性プレポリマーの製造

ポリ(ウレタン)1525-68 約14.47gを、TBAM 1.30グラムと室温で混合した。試料をFT-IRで確認し、イソシアネートのピークが目視できなくなる

10

20

30

40

50

まで、更にT B A Mを添加した。Irgacure 2959 0.043%を含有する水性溶液37.40gを添加することによって、光硬化性ポリ(ウレタン)の30%固体水溶液を調製した。試料を4000RPMで約10分間遠心分離し、その後冷やした。

【0125】

レンズの製造

ポリマー約30重量%およびIrgacure 2959 約0.05重量%を含有する水性溶液から、コンタクトレンズを製造した。ポリ(プロピレン)モールド(FreshLookキャストリングカップ)にポリ(ウレタン)溶液を充填し、約2.5mW/cm²で10秒間硬化させた。レンズをモールドから取り出して、等張ホウ酸緩衝生理食塩水(0.005%ポロキサマーを含有する生理食塩水溶液)を含むガラスバイアルに入れ、その後、滅菌した。

10

【0126】

実施例3

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の調製

PEG-900(75.03g)、Pluronic 17R2(9.355g)およびTMP(2.216g)を混合して、60℃で溶融させた。溶融物を3Aの活性化分子ふるいで約20時間乾燥させた。溶融物にIPDI(32.40g)およびジラウリン酸ジブチルスズ(DBTDL)0.63gを添加した。DBTDLを添加した直後に、反応混合物の温度を約90℃に上昇させた。反応混合物を60℃のオーブンで約2時間加熱し続けた。理論的予測値に接近するまで滴定することによって、試料中のNCOのパーセントを測定した。

【0127】

20

放射線硬化性プレポリマーの製造

ポリ(ウレタン)1525-66 約14.95gを、T B A M 1.95gと室温で混合した。試料をFT-IRで分析し、NCOがFT-IRスペクトルに存在しなくなるまで、更にT B A Mを滴下した。Irgacure 2959 0.043%を含有する水性溶液39.41gを添加することによって、光硬化性ポリ(ウレタン)の30%固体水溶液を調製した。試料を4000RPMで約10分間遠心分離し、その後冷やした。

【0128】

レンズの製造

ポリ(ウレタン)レンズモールドに、ポリマー溶液 約75μlを充填し、その後閉じた。充填したモールドに約2.2mW/cm² UV光(Light Stream ランプ)を約10秒間あてることによって、ポリ(ウレタン)溶液を硬化した。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた。その後、レンズをオートクレーブで滅菌した。レンズの性質を、表3に示す。

30

【0129】

実施例4

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例2に記載した手順により製造した。PEG-1000、Pluronic 17R2、TMPおよびIPDIの化学量論的組成は、モル比3.8:0.2:0.75:6.63であった。反応成分に対する触媒DBTDLの量は、約0.01であった。

実施例2に記載した手順により、T B A Mを得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

40

実施例2に記載した手順により、レンズを製造した。

【0130】

実施例5

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例2に記載した手順により製造した。PEG-1000、Pluronic 17R2、TMPおよびIPDIの化学量論的組成は、モル比3.8:0.2:0.75:6.64であった。反応成分に対する触媒DBTDLの量は、約0.0050であった。

触媒の存在下、実施例2に記載したものと同様の手順により、H E M Aを得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポ

50

リマーを製造した。

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 1 】

実施例 6

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、Pluronic 17R2、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 8 : 0 . 2 : 0 . 7 5 : 6 . 6 4 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 0 5 0 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

10

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 2 】

実施例 7

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、Pluronic 17R2、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 8 : 0 . 2 : 1 . 0 : 7 . 0 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 0 3 8 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEMA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

20

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 3 】

実施例 8

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、Pluronic 17R2、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 8 : 0 . 2 : 1 . 0 : 7 . 0 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 0 3 8 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

30

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 4 】

実施例 9

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、pol (THF) - 6 5 0、Pluronic 17R2、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 8 : 0 . 2 5 : 0 . 2 5 : 1 . 0 : 7 . 0 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 0 5 0 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEMA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

40

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 5 】

実施例 1 0

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、pol (THF) - 6 5 0、Pluronic 17R2、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 8 : 0 . 2 5 : 0 . 2 5 : 1 . 0 : 7 . 0 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 0 5 0 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリ

50

マーを製造した。

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 6 】

実施例 1 1

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、Pluronic 17R2、エチレングリコール、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 8 : 0 . 2 5 : 0 . 5 : 0 . 5 : 7 . 0 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 1 0 9 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEMA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

10

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 7 】

実施例 1 2

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、Pluronic 17R2、エチレングリコール、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 8 : 0 . 2 : 0 . 2 8 : 0 . 7 5 : 7 . 0 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 0 4 6 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEMA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

20

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 8 】

実施例 1 3

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、Pluronic 17R2、ポリ(THF) - 6 5 0、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 . 2 5 : 0 . 2 5 : 0 . 5 0 : 1 . 0 : 7 . 0 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 0 5 7 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEMA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

30

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 3 9 】

実施例 1 4

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例 2 に記載した手順により製造した。Pluronic 17R2、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 4 . 0 : 0 . 7 5 : 6 . 6 3 であった。反応成分に対する触媒 DBTDL の量は、約 0 . 0 1 0 であった。

触媒の存在下、実施例 2 に記載したものと同様の手順により、HEMA を得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

40

実施例 2 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 4 0 】

実施例 1 5

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

活性化分子ふるい(3 オングストローム) 8 0 グラムを、PEG - 1 0 0 0 (7 0 1 . 2 0 グラム)、Pluronic 17R2 (7 8 . 4 6 グラム) および TMP (2 4 . 7 7 グラム) からなる 6 0 溶融物に添加した。溶融物をふるいで 6 0 で約 2 0 時間乾燥させた。IPDI (2 8 7 . 1 6 グラム) を 6 0 溶融物に添加して、混合物を 6 0 で保持した。約 1 時間後に、混合物をふるいからデカントして、櫛形攪拌機、窒素入口弁および窒素出

50

口弁を具備した三つ口フラスコに移した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約2.0重量%になるまで、混合物を窒素下、75で撹拌した。このための全反応時間は、約98時間であった。

【0141】

放射線硬化性プレポリマーの製造

上記のNCO末端ポリ(ウレタン)を、1リットルプラスチックビーカーに約200グラムずつ分取して、TBAMキャップドポリ(ウレタン)に変換した。NCO末端ポリ(ウレタン)の各試料に、計算したTBAM 1当量を添加した。プラスチック棒を用いて試料を完全に混合し、その後FT-IRによって確認した。NCOが尽きるまで、追加のTBAMを滴下した。TBAMキャップドポリ(ウレタン)試料を、Irgacure 2959 0.0714重量%を含有する脱イオン水で希釈することによって、ポリ(ウレタン)約30重量%を含有する水性溶液を調製した。材料の量を以下に示した。

【0142】

【表1】

分取番号	NCO末端ポリ(ウレタン)のグラム数	添加したTBAMのグラム数	Irgacure 2959 0.0714%を含有する水のグラム数
1	203.78	18.09	485.12
2	203.85	18.02	485.30
3	210.70	18.70	501.54
4	200.39	17.78	477.06

【0143】

ポリ(ウレタン)水溶液(分取番号1~4)を混和して、完全に混合した。水性ポリ(ウレタン)溶液は、粘度2670センチポイズであった。その後、水性ポリ(ウレタン)試料を凍結し、その後、レンズを作製する2日前に解凍させた。ポリ(ウレタン)試料を5000RPMで30分間遠心分離して、ライトストリーム(Light Stream)製造条件下、石英モールドでレンズを作製した。全ての硬化時間は、8秒であった。

【0144】

実施例16

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(80.12グラム)、Pluronic 17R2(18.93グラム)およびTMP(2.99グラム)からなる60溶融物に、活性化分子ふるい(10グラム)を添加した。溶融物をふるいで60で約20時間乾燥させた。IPDI(34.71グラム)を溶融物に添加して、得られた混合物を75で加熱した。約2時間後に、混合物をふるいからデカントして、櫛形撹拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三つ口フラスコに移した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約2.0重量%になるまで、混合物を窒素下、75で撹拌した。このための全反応時間は、約76時間であった。

【0145】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO末端ポリ(ウレタン)14.52グラムに、TBAM 1.50グラムを添加した。得られた混合物を撹拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

【0146】

レンズの製造

TBAMキャップドポリ(ウレタン)16.03グラムに、Irgacure 2959 0.043重量%を含有する水溶液37.44グラムを混合した。得られた混合物を4000RPMで10分間遠心分離した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約75 μ lを充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.4 mW / cm²で15秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例1に記載した手順により物理的/機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【0147】

実施例17

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(62.94グラム)、Pluronic 17R2(14.88グラム)およびTMP(1.76グラム)からなる60 溶融物に、活性化分子ふるい(10グラム)を添加した。溶融物をふるいで60 で約20時間乾燥させた。IPDI(25.85グラム)を溶融物に添加して、得られた混合物を75 で加熱した。約2時間後に、混合物をふるいからデカントして、櫛形攪拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三口フラスコに移した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約1.6重量%になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約77時間であった。

10

【0148】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO末端ポリ(ウレタン)14.73グラムに、TBAM 1.31グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

【0149】

レンズの製造

TBAMキャップドポリ(ウレタン)16.04グラムに、Irgacure 2959 0.043重量%を含有する水溶液37.43グラムを混合した。得られた混合物を4000RPMで10分間遠心分離した。

20

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約75 μ lを充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.4 mW / cm²で15秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例1に記載した手順により物理的/機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【0150】

実施例18

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(61.19グラム)、Pluronic L43(11.66グラム)およびTMP(1.72グラム)からなる60 溶融物に、活性化分子ふるい(9グラム)を添加した。溶融物をふるいで60 で約20時間乾燥させた。IPDI(25.21グラム)を溶融物に添加して、得られた混合物を75 で加熱した。約2時間後に、混合物をふるいからデカントして、櫛形攪拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三口フラスコに移した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約2.0重量%になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約132時間であった。

30

【0151】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO末端ポリ(ウレタン)15.14グラムに、TBAM 1.38グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

40

【0152】

レンズの製造

TBAMキャップドポリ(ウレタン)8.40グラムに、Irgacure 2959 0.044重量%を含有する水溶液19.60グラムを混合した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約75 μ lを充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.2 mW / cm²で15秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後

50

、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【 0 1 5 3 】

実施例 1 9

イソシアネートキャップドポリ (ウレタン) の製造

PEG - 1000 (61.19 グラム)、Pluronic L43 (11.66 グラム) および TMP (1.72 グラム) からなる 60 溶融物に、活性化分子ふるい (9 グラム) を添加した。溶融物をふるいで 60 で約 20 時間乾燥させた。IPDI (25.21 グラム) を溶融物に添加して、得られた混合物を 75 で加熱した。約 2 時間後に、混合物をふるいからデカントして、櫛形攪拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三口フラスコに移した。プレポリマー中の NCO の割合 (%) が約 2.0 重量% になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約 132 時間であった。

10

【 0 1 5 4 】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO 末端ポリ (ウレタン) 15.14 グラムに、TBAM 1.38 グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCO が尽きるまで FT - IR によって確認した。

【 0 1 5 5 】

レンズの製造

TBAM キャップドポリ (ウレタン) 8.12 グラムに、Irgacure 2959 0.044 重量% を含有する水溶液 12.25 グラムを混合した。

20

ポリ (プロピレン) モールドに、ポリ (ウレタン) 溶液 約 75 μ l を充填した。その後、ポリ (ウレタン) 試料を、2.2 mW / cm² で 15 秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【 0 1 5 6 】

実施例 2 0

イソシアネートキャップドポリ (ウレタン) の製造

PEG - 1000 (82.58 グラム)、ポリ (THF) - 650 (3.83 グラム)、Pluronic 17R2 (12.54 グラム) および TMP (2.372 グラム) からなる 60 溶融物に、活性化分子ふるい (10 グラム) を添加した。溶融物をふるいで 60 で約 20 時間乾燥させた。IPDI (34.72 グラム) を溶融物に添加して、得られた混合物を 75 で加熱した。約 2 時間後に、混合物をふるいからデカントして、櫛形攪拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三口フラスコに移した。プレポリマー中の NCO の割合 (%) が約 2.0 重量% になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約 82 時間であった。

30

【 0 1 5 7 】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO 末端ポリ (ウレタン) 14.85 グラムに、TBAM 1.42 グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCO が尽きるまで FT - IR によって確認した。

40

【 0 1 5 8 】

レンズの製造

TBAM キャップドポリ (ウレタン) 16.27 グラムに、Irgacure 2959 約 0.043 重量% を含有する水溶液 36.03 グラムを混合した。

ポリ (プロピレン) モールドに、ポリ (ウレタン) 溶液 約 75 μ l を充填した。その後、ポリ (ウレタン) 試料を、2.2 mW / cm² で 15 秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【 0 1 5 9 】

実施例 2 1

50

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(81.04グラム)、ポリ(THF)-650(3.52グラム)およびTMP(2.176グラム)からなる60 溶融物に、活性化分子ふるい(10グラム)を添加した。溶融物をふるいで60 で約20時間乾燥させた。IPDI(31.84グラム)を溶融物に添加して、得られた混合物を75 で加熱した。約2時間後に、混合物をふるいからデカントして、櫛形攪拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三口フラスコに移した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約2.0重量%になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約132時間であった。

【0160】

10

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO末端ポリ(ウレタン)14.07グラムに、TBAM 1.39グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

【0161】

レンズの製造

TBAMキャップドポリ(ウレタン)15.46グラムに、Irgacure 2959 0.043重量%を含有する水溶液36.03グラムを混合した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約75 μ lを充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.2 mW/cm²で15秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例1に記載した手順により物理的/機械的性質を決定して特徴づけを行った。

20

【0162】

実施例22

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(81.30グラム)、ポリ(THF)-650(8.14グラム)、Pluronic 17R2(13.31グラム)およびTMP(2.52グラム)からなる60 溶融物に、活性化分子ふるい(10グラム)を添加した。溶融物をふるいで60 で約20時間乾燥させた。IPDI(31.84グラム)を溶融物に添加して、得られた混合物を、櫛形攪拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三口フラスコ中、75 で加熱した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約2.0重量%になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約108時間であった。

30

【0163】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO末端ポリ(ウレタン)14.98グラムに、TBAM 1.57グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

【0164】

レンズの製造

TBAMキャップドポリ(ウレタン)16.55グラムに、Irgacure 2959 0.043重量%を含有する水性溶液38.61グラムを混合した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約75 μ lを充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.4 mW/cm²で15秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例1に記載した手順により物理的/機械的性質を決定して特徴づけを行った。

40

【0165】

実施例23

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(81.13グラム)、Pluronic 17R2(9.76グラム)、TMP(2.29グラム)および3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール(0.68グラム

50

)からなる60 溶融物に、活性化分子ふるい(10グラム)を添加した。溶融物をふるいで60 で約20時間乾燥させた。IPDI(33.69グラム)を溶融物に添加して、得られた混合物を、75 で約1時間加熱した後、ふるいからデカントした。反応混合物を、楕形攪拌機、窒素入口弁および窒素出口弁を具備した三口フラスコに移した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約1.70重量%になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約97時間であった。

【0166】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO末端ポリ(ウレタン)16.17グラムに、TBAM 1.48グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

10

【0167】

レンズの製造

TBAMキャップドポリ(ウレタン)17.65グラムに、Irgacure 2959 0.043重量%を含有する水溶液41.24グラムを混合した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約75 μ lを充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.4mW/cm²で15秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例1に記載した手順により物理的/機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【0168】

実施例24

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例16に記載した手順により製造した。PEG-1000、Pluronic 17R2、TMPおよびIPDIの化学量論的組成は、モル比3.8:0.2:1.0:7.0であった。

実施例16に記載したものと同様の手順により、TBAMを得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

実施例16に記載した手順により、レンズを製造した。

【0169】

実施例25

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例16に記載した手順により製造した。PEG-900、Pluronic 17R2、TMPおよびIPDIの化学量論的組成は、モル比3.8:0.2:0.75:6.63であった。

実施例16に記載したものと同様の手順により、TBAMを得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

実施例16に記載した手順により、レンズを製造した。

【0170】

実施例26

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(45.38グラム)、PEG-300(3.41グラム)およびTMP(1.52グラム)からなる65 溶融物に、IPDI(20.31グラム)を添加した。プレポリマー中のNCOの割合(%)が約2.0重量%になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約49時間であった。

【0171】

放射線硬化性プレポリマーの製造

あらかじめ加温した(65)NCO末端ポリ(ウレタン)4.65グラムに、TBAM 0.43グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

【0172】

20

30

40

50

レンズの製造

T B A M キャップドポリ(ウレタン) 5.09 グラムに、水 11.91 グラムおよび Ir gacure 2959 0.0090 グラムを混合した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約 75 μ l を充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.5 mW / cm² で 10 秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた。レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【0173】

実施例 27

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG - 1000 (51.99 グラム) および TMP (1.40 グラム) からなる 65 溶融物に、IPDI (18.54 グラム) を添加した。プレポリマー中の NCO の割合 (%) が約 1.8 重量% になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約 46 時間であった。

【0174】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO 末端ポリ(ウレタン) 5.03 グラムに、T B A M 0.41 グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCO が尽きるまで FT - IR によって確認した。

【0175】

レンズの製造

T B A M キャップドポリ(ウレタン) 5.46 グラムに、水 12.77 グラムおよび Ir gacure 2959 0.0090 グラムを混合した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約 75 μ l を充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.5 mW / cm² で 10 秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【0176】

実施例 28

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG - 1000 (45.42 グラム)、PEG - 300 (9.06 グラム) および TMP (2.02 グラム) からなる 65 溶融物に、IPDI (26.88 グラム) を添加した。プレポリマー中の NCO の割合 (%) が約 2.37 重量% になるまで、混合物を窒素下、75 で攪拌した。このための全反応時間は、約 43 時間であった。

【0177】

放射線硬化性プレポリマーの製造

NCO 末端ポリ(ウレタン) 5.89 グラムに、T B A M 0.62 グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCO が尽きるまで FT - IR によって確認した。

【0178】

レンズの製造

T B A M キャップドポリ(ウレタン) 6.50 グラムに、水 15.23 グラムおよび Ir gacure 2959 0.0108 グラムを混合した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液 約 75 μ l を充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.5 mW / cm² で 10 秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【0179】

実施例 29

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG - 1450 (40.00 グラム)、PEEO (2.53 グラム) および IPDI (14.34 グラム) を混和して加熱し、プレポリマー中の NCO の割合 (%) が約 2. 50

10

20

30

40

50

4.2重量%になるまで、窒素下、75℃で撹拌した。このための全反応時間は、約72時間であった。

【0180】

放射線硬化性プレポリマーの製造

あらかじめ加温した(65℃)NCO末端ポリ(ウレタン)4.96グラムに、TBAM 0.61グラムを添加した。得られた混合物を撹拌し、その後、NCOが尽きるまでFT-IRによって確認した。

【0181】

レンズの製造

TBAMキャップドポリ(ウレタン)5.57グラムに、水13.01グラムおよびIrgacure 2959 0.0093グラムを添加した。

ポリ(プロピレン)モールドに、ポリ(ウレタン)溶液(約75μl)を充填した。その後、ポリ(ウレタン)試料を、2.5mW/cm²で10秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例1に記載した手順により物理的/機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【0182】

実施例30

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)の製造

PEG-1000(861.30グラム)およびTMP(21.67グラム)を混和して、75℃で加熱した。得られた混合物を、3オングストローム分子ふるい(85グラム)で60℃で約24時間乾燥させた。IPDI(316.90グラム)を、PEG/TMP溶融物と混合して、得られた混合物を60℃で約1時間加熱した。その後、反応混合物を溶融物からデカントし、プレポリマー中のNCOの割合(%)が約2.12重量%になるまで、窒素下、75℃で撹拌した。このための全反応時間は、約159時間であった。

【0183】

放射線硬化性プレポリマーの製造

先のNCO末端ポリ(ウレタン)を、1リットルプラスチックビーカー中に約200グラムずつ分取して、TBAMキャップドポリ(ウレタン)に変換した。ポリ(ウレタン)の各試料に、計算したTBAM 1当量を添加した。試料を完全に混合し、その後FT-IRによって確認した。NCOが尽きるまで、追加のTBAMを滴下した。TBAMキャップドポリ(ウレタン)試料を、Irgacure 2959 0.0714重量%を含有する脱イオン水で希釈することによって、ポリ(ウレタン)約30重量%を含有する水性溶液を調製した。材料の量を以下に示す。

【0184】

【表2】

分取番号	NCO末端ポリ(ウレタン)のグラム数	添加したTBAMのグラム数	Irgacure 2959 0.0714%を含有する水のグラム数
1	208.22	19.47	531.23
2	197.48	18.47	503.87
3	206.53	19.31	527.08
4	208.54	19.50	532.28

【0185】

レンズの製造および検査

以下の事柄を除き、標準的ライトストリーム(Light Stream)条件を用いて、コンタクトレンズを製造した：硬化時間は、トータルで8秒間で、レンズをモールドから取り出した後、リン酸緩衝生理食塩水に入れた。レンズをオートクレーブにかけ、その後、特徴づ

けを行って、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定した。

【 0 1 8 6 】

実施例 3 1

イソシアネートキャップドポリ (ウレタン) を、実施例 2 6 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、PEG - 3 0 0、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 4 : 1 : 1 : 8 であった。

実施例 2 6 に記載したものと同様の手順により、TBAM を得られたイソシアネートキャップドポリ (ウレタン) と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

実施例 2 6 に記載した手順により、レンズを製造した。

10

【 0 1 8 7 】

実施例 3 2

イソシアネートキャップドポリ (ウレタン) を、実施例 2 7 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 5 : 1 : 8 であった。

実施例 2 7 に記載したものと同様の手順により、TBAM を得られたイソシアネートキャップドポリ (ウレタン) と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

実施例 2 7 に記載した手順により、レンズを製造した。

20

【 0 1 8 8 】

実施例 3 3

イソシアネートキャップドポリ (ウレタン) を、実施例 2 6 に記載した手順により製造した。PEG - 1 0 0 0、PEG - 3 0 0、TMP および IPDI の化学量論的組成は、モル比 3 : 2 : 1 : 8 であった。

実施例 2 6 に記載したものと同様の手順により、TBAM を得られたイソシアネートキャップドポリ (ウレタン) と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

実施例 2 6 に記載した手順により、レンズを製造した。

【 0 1 8 9 】

実施例 3 4

イソシアネートキャップドポリ (ウレタン) の製造

PEG - 1 4 5 0 (4 0 . 0 0 グラム)、PEEO (2 . 5 3 グラム) および IPDI (1 4 . 3 4 グラム) を混和して加熱し、プレポリマー中の NCO の割合 (%) が約 2 . 4 2 重量% になるまで、窒素下、7 5 °C で攪拌した。このための全反応時間は、約 7 2 時間であった。

【 0 1 9 0 】

放射線硬化性プレポリマーの製造

あらかじめ加温した (6 5 °C) NCO 末端ポリ (ウレタン) 4 . 9 6 グラムに、TBAM 0 . 6 1 グラムを添加した。得られた混合物を攪拌し、その後、NCO が尽きるまで FT - IR によって確認した。

40

【 0 1 9 1 】

レンズの製造

TBAM キャップドポリ (ウレタン) 5 . 5 7 グラムに、水 1 3 . 0 1 グラムおよび Ir gacure 2959 0 . 0 0 9 3 グラムを添加した。

ポリ (プロピレン) モールドに、ポリ (ウレタン) 溶液 約 7 5 μ l を充填した。その後、ポリ (ウレタン) 試料を、2 . 5 m W / c m² で 1 0 秒間硬化させた。モールドを開いて、レンズをホウ酸緩衝生理食塩水に入れた、レンズをオートクレーブにかけ、その後、実施例 1 に記載した手順により物理的 / 機械的性質を決定して特徴づけを行った。

【 0 1 9 2 】

実施例 3 5

50

イソシアネートキャップドポリ(ウレタン)を、実施例34に記載した手順により製造した。PEG-1450、TMPおよびIPDIの化学量論的組成は、モル比3:1:6であった。

実施例34に記載したものと同様の手順により、TBAMを得られたイソシアネートキャップドポリ(ウレタン)と反応させることによって、放射線硬化性プレポリマーを製造した。

実施例34に記載した手順により、レンズを製造した。

【0193】

実施例36

表1および表2は、NCOキャップドポリ(ウレタン)を、エチレン性不飽和基キャッピング剤(アミンまたはヒドロキシ化合物)と反応させることによって得られる放射線硬化性プレポリマーから製造されたレンズの性質を要約している。

【0194】

【表 3】

表 1A

実施例番号	ポリアルキレン グリコール	分岐剤	ジイソシア ナート	触媒 DBTDL	エチレン性不飽和基 キャッピング剤
実施例 2 1525-65	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	1 TMP	7 IPDI	0.045	TBAM (1525-69)
実施例 3 1525-66	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	0.75	6.63	0.045	TBAM (1525-71)
実施例 4 1525-73	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	0.75	6.63	0.010	TBAM (1525-75)
実施例 5 1532-13 See note 3	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	0.75	6.64	0.0050	HEMA (1532-15)
実施例 6 1532-13	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	0.75	6.64	0.0050	HEA (1532-36)
実施例 7 1532-18	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	1.0	7	0.0038	HEMA (1532-26)
実施例 8 1532-18	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	1.0	7	0.0038	HEA (1532-35)
実施例 9 1532-19	3.8 PEG-1000 0.25 ポリ(THF- 650) 0.25 Pluronic 17R2	1	7	0.0050	HEMA (1532-28)
実施例 10 1532-19	3.8 PEG-1000 0.25 ポリ(THF- 650) 0.25 Pluronic 17R2	1	7	0.0050	HEA (1532-34)
実施例 11 1532-54-AQ 非オートクレーブ	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2 0.5 エチレン グリコール	0.5	7	0.0109	HEMA (1532-54)
実施例 12 1532-53-AQ	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2 0.28 エチレン グリコール	0.75	7	0.0046	HEMA (1532-53)
実施例 13 1532-58-AQ	3.25 PEG-1000 0.25 Pluronic 17R2 0.50 ポリ(THF)- 650	1	7	0.0057	HEMA (1532-58)
実施例 14 1532-60-AQ	4 Pluronic 17R2	0.75	6.63	0.010	HEMA (1532-59)

- 1) TBAM=2-tert-ブチルアミノエチルメタクリラート、HEMA=2-ヒドロキシエチルアクリラート、
HEA=2-ヒドロキシエチルアクリラート
- 2) 触媒量は、NCOキャップドポリ(ウレタン)プレポリマーの製造時に用いられる相対的量を示す。
HEMA及び/又はHEAとNCO末端ポリ(ウレタン)とのキャッピング反応時に追加の触媒をしばしば用いる。

【 0 1 9 5 】

【表 4】

表 1B

実施例	粘度 ¹	硬化時間 (秒)	硬化強度 (mW/cm ²)	SatB ² (N/mm ²)	EatB ² (%)	強度 (N/mm ²)	H ₂ O (%)	ピンホール 検査
実施例 2 1525-65	3710	10	2.2	1.47	809	0.44	67	合格
実施例 3 1525-66	2200	10	2.2	1.01	854	0.28	67	合格
実施例 4 1525-73	2200	10	2.2	1.80	1290	0.34	70.0	合格
実施例 5 1532-13	444 [1532-16]	10	2.2	1.43 ³	366 ³	0.44 ³	72 ³	不合格 ³
		10	2.2	0.98 ⁴	283 ⁴	0.36 ⁴	73 ⁴	不合格 ⁴
実施例 5 1532-13	444 [1532-16]	8	2.2	N/A	N/A	N/A	69 ^{5a}	不合格 ^{5a}
		6	2.2	N/A	N/A	N/A	68 ^{5b}	不合格 ^{5b}
		4	2.2	N/A	N/A	N/A	68 ^{5c}	合格 ^{5c}
実施例 6 1532-13	615 [1532-42]	4	2.2	1.1 ^{6a}	443 ^{6a}	0.34 ^{6a}	71 ^{6a}	合格 ^{6a}
		4	2.2	1.0 ^{6b}	389 ^{6b}	0.33 ^{6b}	73 ^{6b}	合格 ^{6b}
実施例 7 1532-18	391 [1532-31]	4	2.2	2.2 ^{6a}	516 ^{6a}	0.54 ^{6a}	68 ^{6a}	合格 ^{6a}
		4	2.2	2.0 ^{6b}	445 ^{6b}	0.59 ^{6b}	69 ^{6b}	合格 ^{6b}
実施例 8 1532-18	291 [1532-41]	4	2.2	1.1 ^{6a}	344 ^{6a}	0.38 ^{6a}	72 ^{6a}	合格 ^{6a}
		4	2.2	0.74 ^{6b}	220 ^{6b}	0.35 ^{6b}	74 ^{6b}	合格 ^{6b}
		4	2.2	NA ^{6c}	NA ^{6c}	NA ^{6c}	72 ^{6c}	合格 ^{6c}
実施例 9 1532-19	1350 [1532-33]	4	2.2	1.4 ^{6a}	480 ^{6a}	0.42 ^{6a}	69 ^{6a}	合格 ^{6a}
		4	2.2	1.4 ^{6b}	448 ^{6b}	0.43 ^{6b}	69 ^{6b}	合格 ^{6b}
		6	2.2	0.67 ^{6b}	379 ^{6b}	0.22 ^{6b}	74 ^{6b}	合格 ^{6b}
		6	2.2	NA ^{6c}	NA ^{6c}	NA ^{6c}	73 ^{6c}	合格 ^{6c}
実施例 10 1532-19	1630 [1532-40]	6	2.2	0.63 ^{6a}	354 ^{6a}	0.21 ^{6a}	71 ^{6a}	不合格 ^{6a}
		5	2.2	2.2 ^{6c}	607 ^{6c}	0.53 ^{6c}	67 ^{6c}	合格 ^{6c}
		5	2.2	2.2 ^{6b}	502 ^{6b}	0.61 ^{6b}	65 ^{6b}	合格 ^{6b}
実施例 11 1532-54- AQ	1020 [1532-62] (40%)	5	2.2	2.2 ^{7a}	607 ^{7a}	0.53 ^{7a}	67 ^{7a}	合格 ^{7a}
		5	2.2	2.2 ^{7b}	502 ^{7b}	0.61 ^{7b}	65 ^{7b}	合格 ^{7b}
実施例 12 1532-53- AQ	2590 [1532-62]	5	2.2	3.5 ^{7a}	660 ^{7a}	0.57 ^{7a}	68 ^{7a}	合格 ^{7a}
		5	2.2	2.3 ^{7b}	545 ^{7b}	0.57 ^{7b}	68 ^{7b}	不合格 ^{7b}
実施例 13 1532-58- AQ	54000			N/A ⁸				
実施例 14 1532-60- AQ	~8000 [1532-62]			N/A ⁹				

- 1) レンズを製造するための水性ブレポリマー（他に断りがなければブレポリマーは30重量%）の粘度
- 2) SatB=破断応力；EatB=破断伸び
- 3) 1回オートクレーブにかけた後、検査した
- 4) レンズを2回オートクレーブにかけた後、検査した
- 5) 全てのレンズを8、6または4秒間2.2mW/cm²で硬化させ、その後オートクレーブにかけた後に検査した
 - a) 硬化時間8秒
 - b) 硬化時間6秒
 - c) 硬化時間4秒
- 6) 全てのレンズを2.2mW/cm²で8、6または4秒間硬化させ、その後オートクレーブにかけた後に検査した
 - a) 硬化時間4秒で、レンズを1サイクルのオートクレーブにかけた後に検査した
 - b) 硬化時間4秒で、レンズを2サイクルのオートクレーブにかけた後に検査した
 - c) 硬化時間4秒で、レンズはオートクレーブにかけなかった
- 7) レンズを2.2mW/cm²で5秒間硬化させた
 - a) オートクレーブにかけなかったレンズ
 - b) オートクレーブにかけたレンズ
- 8) 溶液は非常に粘性があり、UV硬化によって水分量69%の曇ったレンズが形成された。他の測定は実施しなかった。
- 9) 曇り点は室温付近であり、他の測定は実施しなかった。

【表5】

表2A

実施例番号	ポリアルキレングリコール	分岐剤	ジイソシアナート	エチレン性不飽和基 キャッピング剤
実施例 15 1513-63	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	1 TMP	7 IPDI	TBAM
実施例 16 1513-89-1	3.6 PEG-1000 0.4 Pluronic 17R2	1 TMP	7 TMP	TBAM
実施例 17 1513-89-2	3.6 PEG-1000 0.4 Pluronic 17R2	0.75 TMP	6.64 IPDI	TBAM
実施例 18 1513-96-1	3.6 PEG-1000 0.4 Pluronic L43	0.75 TMP	6.64 IPDI	TBAM
実施例 19 1513-96-2	3.6 PEG-1000 0.4 Pluronic L43	0.75 TMP	6.64 IPDI	TBAM
実施例 20 1525-4	3.5 PEG-1000 0.25 ポリ(THF)-650 0.25 Pluronic 17R2	0.75 TMP	6.63 IPDI	TBAM
実施例 21 1525-6	3.75 PEG-1000 0.25 ポリ(THF)-650	0.75 TMP	6.62 IPDI	TBAM
実施例 22 1525-30	3.25 PEG-1000 0.5 ポリ(THF)-650 0.25 Pluronic 17R2	0.75 TMP	6.63 IPDI	TBAM
実施例 23 1525-36	3.55 PEG-1000 0.25 Pluronic 17R2 0.25 3,3-DM-1,2-BD	0.75 TMP	6.63 IPDI	TBAM
実施例 24 1513-63	3.8 PEG-1000 0.2 Pluronic 17R2	1 TMP	7 IPDI	TBAM
実施例 25 1525-38	3.8 PEG-900 0.2 Pluronic 17R2	0.75 TMP	6.63 IPDI	TBAM
実施例 26 1310-48	4 PEG-1000 1 PEG-300	1 TMP	8 IPDI	TBAM
実施例 27 1310-49	5 PEG-1000	1 TMP	8 IPDI	TBAM
実施例 28 1310-57	3 PEG-1000 2 PEG-300	1 TMP	8 IPDI	TBAM
実施例 29 1310-25	3 PEG-1450 1 PEG-300	1 PEE0	7 IPDI	TBAM
実施例 30 1513-59	4 PEG-1000	0.75 TMP	6.62 IPDI	TBAM
実施例 31 1310-48	4 PEG-1000 1 PEG-300	1 TMP	8 IPDI	TBAM
実施例 32 1310-49	5 PEG-1000	1 TMP	8 IPDI	TBAM
実施例 33 1310-57	3 PEG-1000 2 PEG-300	1 TMP	8 IPDI	TBAM
実施例 34 1310-25	3 PEG-1450	1 PEE0	7 IPDI	TBAM
実施例 35 1302-20-C	3 PEG-1450	1 TMP	6 IPDI	TBAM

10

20

30

40

【 0 1 9 7 】

【表 6】

表 2B

実施例番号	粘度	破断応力 (N/mm ²)	破断伸び (%)	強度 (N/mm ²)	H ₂ O (%)	ピンホール検査
実施例 15 1513-63	2670	0.79 1.2 0.87	1002 (>476) 1047	0.28 0.12 0.11	71	合格
実施例 16 1513-89-1	1030	0.53	1221	0.06	76	
実施例 17 1513-89-2	1320	0.74	1404	0.09	76	合格
実施例 18 1513-96-1	1060	0.67	1574	0.10	75	合格
実施例 19 1513-96-2	2780	0.57	1360	0.10	76	合格
実施例 20 1525-4	1510	0.54	1411	0.07	76	合格
実施例 21 1525-6	862	0.36	1419	0.03	79	合格
実施例 22 1525-30	3610	0.54	1419	0.11	73	合格
実施例 23 1525-36	1200	0.84	1725	0.04	75	合格
実施例 24 1513-63	2670	1.4	1283	0.18	70	合格
実施例 25 1525-38	1200	0.81	1229	0.11	72	合格
実施例 26 1310-48	1990	0.6	1512	0.08	75	
実施例 27 1310-49	1120	0.43	1296	0.05	80	
実施例 28 1310-57	2450	0.58	1237	0.06	73	
実施例 29 1310-25	71500	0.63	500	0.21	77	
実施例 30 1513-59	1400	0.62	1213	0.15	71	
実施例 31 1310-48	1990	0.6	1512	0.08	75	
実施例 32 1310-49	1120	0.43	1296	0.05	80	
実施例 33 1310-57	2450	0.58	1237	0.06	73	
実施例 34 1310-25	71500	0.63	500	0.21	77	
実施例 35 1302-20-C	2640	0.6	623	0.11	79	

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 クイン, マイケル・ヒュー
アメリカ合衆国、インディアナ 46383、バルパライソ、ウォルドン・レーン 4302
- (72)発明者 ウォーラック, ジョシュア・アンドリュウ
アメリカ合衆国、バージニア 23188、ウィリアムズバーグ、プフォード・ロード 19

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開昭48-043018(JP,A)
特開平03-035014(JP,A)
特表2001-509915(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02C 7/00
C08F 299/00-299/08
C08G 18/00- 18/87
G02B 1/04
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)