

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 072**

51 Int. Cl.:

G02B 1/04 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2004** **E 04820642 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012** **EP 1696257**

54 Título: **Material de lente de contacto**

30 Prioridad:

19.12.2003 JP 2003423038
19.12.2003 JP 2003423039

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2013

73 Titular/es:

MENICON CO., LTD. (100.0%)
21-19, AOI 3-CHOME, NAKA-KU
NAGOYA-SHI, AICHI 460-0006, JP

72 Inventor/es:

MATSUMOTO, MASAHIRO y
HASHIMOTO, MIMI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 072 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de lente de contacto.

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un material de lente de contacto (denominada de aquí en adelante "CL"). Más específicamente, la presente invención se refiere a un material de CL que tiene alta permeabilidad al oxígeno y alta resistencia mecánica, al mismo tiempo, extremadamente poca cantidad de monómeros sin polimerizar en el material de CL y absorción de agua, y es excelente en la estabilidad de forma de la lente.

Antecedentes de la técnica

- 10 Generalmente, un material de CL que tiene permeabilidad al oxígeno contiene un (met)acrilato de silicona o estireno-silicona como componentes principales, y como otros componentes, para impartir resistencia a la contaminación, resistencia y humectabilidad, se selecciona un monómero ajustado a cada objetivo de rendimiento como componente polimerizante y se polimeriza.

- 15 Sin embargo, dado que la estructura y características de una parte de polimerización de cada monómero son diferentes en el caso de copolimerización en un sistema multicomponente, era fundamentalmente difícil copolimerizarlos favorablemente, y en muchos casos se confió en la experiencia y conocimiento. Por lo tanto, se requirió mucho tiempo y trabajo para proceder a una mejor copolimerización con excelente reproductividad y para completarlos como productos finales. Particularmente cuando se selecciona un monómero hidrófilo como componente copolimerizante, el monómero hidrófilo tiene una polaridad que es opuesta a un monómero de silicona de un componente principal, de este modo, era extremadamente difícil proceder a una excelente polimerización. En tal sistema, era necesario que se polimerizase lentamente durante un tiempo bastante prolongado.

Para aplicar humectabilidad, se añade el monómero hidrófilo, sin embargo, no hay tanto efecto de humectabilidad debido a la adición dado que aparece básicamente sobre la superficie de la lente una silicona que tiene baja energía libre superficial. Además, se dificulta la permeabilidad al oxígeno como resultado de añadir el monómero hidrófilo.

- 25 Por otra parte, para estabilizar la forma de la CL, los componentes restantes en una lente, particularmente los componentes volátiles y los componentes de elución en un disolvente acuoso se deben suprimir tanto como sea posible. Además, se considera que también afecta la relación de absorción de agua del material de lente. Cuando se aplica una relación de absorción de agua más allá de lo necesario, se provoca el fenómeno de sustitución de agua y restantes componentes en la lente, y cuando permanece una ligera distorsión en el material, se considera que la distorsión se facilita absorbiendo agua y posiblemente se puede acelerar la deformación de la lente.

- 30 El documento JP-A-60-142324 describe un material de CL duro permeable al oxígeno que contiene un polímero que comprende por lo menos un tipo de silano que tiene como mucho 15 átomos de Si o estireno que tiene un enlace siloxano, o por lo menos un tipo del silano y del estireno que tiene el enlace siloxano, un copolímero que comprende un monómero hidrófobo y/o un monómero hidrófilo según la calidad de un material.

- 35 Sin embargo, hay un problema que dado que el material de CL descrito en el documento JP-A-60-142324 no pretendía la copolimerizabilidad de los componentes monoméricos, no se pudo realizar una excelente copolimerización (se incrementan los monómeros sin polimerizar), o los componentes monoméricos no se copolimerizaron bien si los componentes monoméricos no se polimerizaron muy lentamente empleando mucho tiempo. Específicamente, cuando un monómero de estireno que contiene siloxano y el monómero hidrófilo se copolimerizan (igual que cuando se incluyen monómeros hidrófobos distintos del monómero de estireno que contiene siloxano), la polaridad es opuesta, y la estructura y características de polimerización de una parte de polimerización son diferentes, por ello, la reacción de polimerización se vuelve incompleta cuando se realiza la polimerización en un corto tiempo de varios minutos a varias horas, lo que provoca que queden en el copolímero muchos monómeros sin polimerizar. Como resultado, no solo está implicada la seguridad de los ojos, sino también hay una posibilidad de que la forma de la CL se pueda cambiar por volatilización de los monómeros sin polimerizar y la elución del material sin polimerizar al fluido de las lágrimas y a la disolución de conservación. Por lo tanto, en el caso de tal combinación, es necesario que se polimerice lentamente empleando mucho tiempo, lo que da trabajo, y no es satisfactorio en vista de sus costes de fabricación.

- 45 Además, la adición del monómero hidrófilo provoca no solo la disminución de la permeabilidad al oxígeno sin que incrementa también en una cantidad la relación de absorción de agua del copolímero para acelerar la deformación de la forma de la lente como se describió anteriormente.

El documento JP-A-6-27424 describe un material de CL caracterizado porque comprende un peso molecular de como mucho 700 y un componente volátil de como mucho 3,5% en peso, que tiene estabilidad dimensional y resistencia a la fluencia mejoradas.

- 55 Sin embargo, para obtener tal CL, una resina de silicona o material de CL que tiene un peso molecular de como mucho 700 y un componente volátil de como mucho 5% en peso se requiere que se irradie con radiación de alta

energía para reducir los componentes volátiles para que sean como mucho 3,5% en peso, y el procedimiento es muy complicado, requiere trabajo, y no era satisfactorio en vista de sus costes de fabricación. Además, esta técnica efectúa un post-procedimiento para retirar componentes tales como un componente volátil (monómeros sin polimerizar) sobre el material de resina de CL que dio como resultado que tenía como mucho 5% en peso después de fabricar la resina de silicona para impartir solo estabilidad dimensional y resistencia a la fluencia, y la técnica no es una para especificar los componentes monoméricos y la relación de mezcla, o un método de polimerización para reducir el componente volátil, y no pretende la copolimerización de los componentes monoméricos. Como se describe anteriormente, el uso del monómero hidrófilo se considera que promueve la deformación de la forma de la lente, siendo de este modo desfavorable.

El documento JP-A-11-326847 describe una CL que comprende un copolímero que contiene de 20 a 70 partes en peso de un monómero de silicona, que tiene una cantidad de 10 a 50% de átomos de silicio como primer componente y un grupo funcional de radical polimerizable en una molécula, de 1 a 5 partes en peso de un monómero que tiene por lo menos 2 grupos funcionales de radical polimerizable en una molécula como segundo componente, y de 30 a 70 partes en peso de (met)acrilato de alquilo, estireno, o alquilestireno copolimerizable con ellos como tercer componente, en el que el peso específico a 36°C es de 0,9 a 1,05, y el coeficiente de permeabilidad al oxígeno es por lo menos 40. Sin embargo, el coeficiente de permeabilidad al oxígeno de la CL es en realidad como mucho 120, y la permeabilidad al oxígeno no se considera que sea suficiente.

Además, tal CL es excelente en intercambio de fluido lacrimal en el momento de llevar la CL rebajando el peso específico, por lo que los objetivos de la CL son disminuir las molestias a la córnea e hidrofilar la superficie de la lente por medio de una polimerización de injerto superficial, que es diferente del objetivo de la presente invención.

Como se describe anteriormente, un material de CL permeable al oxígeno que comprende (met)acrilato de silicona o estireno-silicona como componente principal, en el caso de contener un material multicomponente, particularmente un monómero hidrófilo, era muy complicado y requería un trabajo significativo. Incluso cuando se efectuó un procedimiento tan complicado, la estabilidad de forma de las lentes, la seguridad para los ojos y la permeabilidad al oxígeno no eran satisfactorios.

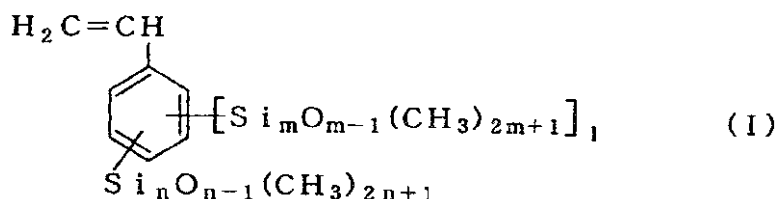
Dado que el material de CL que comprende un copolímero obtenido polimerizando componentes copolimerizantes que contienen un monómero que contiene silicona tiene poca cantidad de monómeros restantes sin polimerizar en el copolímero, tiene excelente permeabilidad al oxígeno y tiene baja relación de absorción de agua, el material de CL tiene excelente estabilidad de forma, resistencia mecánica y seguridad para los ojos, y como resultado, la presente invención puede conseguir una rebaja de sus costes de fabricación.

En otra presente invención, incluso la copolimerización se efectúa en poco tiempo en varias horas, la cantidad de monómeros sin polimerizar se puede reducir para que sea baja combinando un monómero de estireno y un monómero de fluoro(met)acrilato y un agente de reticulación de un tipo específico y una relación de mezcla, y no añadiendo monómero hidrófilo. Por ello, se puede obtener suficiente rendimiento de cada monómero tal como permeabilidad al oxígeno, resistencia mecánica y resistencia a la contaminación, lo que es más, la estabilidad de forma de las lentes, seguridad para los ojos y permeabilidad al oxígeno son bastante excelentes, y como resultado, se puede conseguir una disminución del coste de fabricación.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un material de CL que tiene alta permeabilidad al oxígeno y alta resistencia mecánica, y extremadamente pequeña cantidad de monómeros sin polimerizar restantes en la polimerización durante varias horas, al mismo tiempo tiene baja relación de absorción de agua y es excelente en estabilidad de forma de la lente.

A saber, la presente invención se refiere a un material de lente de contacto que comprende un copolímero obtenido polimerizando componentes copolimerizantes que contienen un monómero que contiene silicona de la fórmula general (I):



(en la que l es 0 o 1, y n y m son un número entero de 1 a 15),

en el que la cantidad residual total de componente monomérico sin polimerizar restante en el copolímero basada en el copolímero es como mucho 3,5% en peso,

el coeficiente de permeabilidad al oxígeno del copolímero es por lo menos $130 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$, y

la relación de absorción de agua del copolímero es como mucho 0,3% en peso.

5 El copolímero se obtiene preferentemente polimerizando componentes monoméricos que consisten esencialmente en el monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I) y (met)acrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y por lo menos un átomo de hidrógeno en el grupo alquilo está substituido por un átomo de flúor, y un agente de reticulación.

10 El copolímero se obtiene preferentemente polimerizando componentes copolimerizantes que comprenden de 45 a 70 partes en peso del monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I), de 20 a 45 partes en peso del (met)acrilato de alquilo y de 5 a 15 partes en peso del agente de reticulación. Además, estos componentes están mezclados en una cantidad total de 100 partes en peso.

El copolímero adicionalmente comprende preferentemente un absorbente de ultravioleta y/o un colorante.

15 El copolímero se obtiene preferentemente polimerizando los componentes monoméricos y el agente de reticulación a de 40 a 120°C durante de 30 minutos a 5 horas.

La presente invención se refiere también a un material de lente de contacto que comprende un copolímero obtenido polimerizando componentes monoméricos que consisten esencialmente en tris(trimetilsiloxi)sililestireno y metacrilato de trifluoroetilo, y un agente de reticulación,

20 en el que la cantidad de tris(trimetilsiloxi)sililestireno es de 45 a 70 partes en peso, la cantidad de metacrilato de trifluoroetilo es de 20 a 45 partes en peso, y la cantidad de agente de reticulación es de 5 a 15 partes en peso.

El agente de reticulación es preferentemente dimetacrilato de etilenglicol y/o metacrilato de 4-vinilbencilo.

El copolímero adicionalmente comprende preferentemente un absorbente de ultravioleta y/o un colorante.

El copolímero se obtiene preferentemente polimerizando los componentes monoméricos y el agente de reticulación a de 40 a 120°C durante de 30 minutos a 5 horas.

25 Los residuos de los componentes monoméricos sin polimerizar en el copolímero basado en el copolímero son preferentemente como mucho 3,0% en peso para el tris(trimetilsiloxi)sililestireno y como mucho 0,5% en peso para el metacrilato de trifluorometilo,

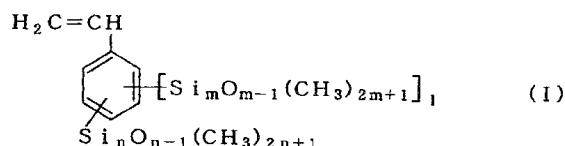
el coeficiente de permeabilidad al oxígeno del copolímero es preferentemente como mucho $130 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$, y

30 la relación de absorción de agua del copolímero es como mucho 0,3% en peso.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a una lente de contacto que comprende el material de lente de contacto anteriormente descrito.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

35 La presente invención se refiere a un material de CL que comprende un copolímero obtenido polimerizando componentes copolimerizantes que contienen un monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I):



(en la que l es 0 o 1, y n y m son un número entero de 1 a 15),

El monómero que contiene silicona es un componente que mejora la permeabilidad al oxígeno.

40 Como ejemplos específicos del monómero que contiene silicona, existen varios según una estructura de una parte de unión de un silano o siloxano, sin embargo, un ejemplo de monómeros que contienen silicona usados en la

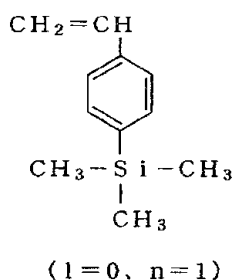
presente invención es un compuesto representado por la fórmula general (I).

En el compuesto representado por la fórmula general (I), es preferible que I sea 0 en lugar de 1 dado que el compuesto se sintetiza y estabiliza fácilmente, y cuando n y m son mayores, el compuesto se vuelve blando y frágil. Cuando n y m son de 1 a 5, se puede obtener un material de CL que tiene particularmente preferible permeabilidad al oxígeno, excelente dureza y rigidez, y un alto índice de refracción.

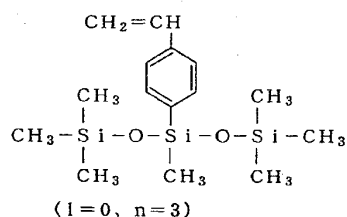
Aunque la parte de unión del siloxano en el compuesto representado por la fórmula general (I) se puede usar para cualquier enlace de siloxano de una cadena lineal o una cadena ramificada, es preferible el compuesto que tiene una cadena ramificada debido a que tiene más alta rigidez que uno que tiene una cadena lineal.

Los ejemplos representativos del compuesto representado por la fórmula general (I) son trimetilsililestireno, pentametildisiloxanilestireno, heptametiltrisiloxanilestireno, nonametiltetrasiloxanilestireno, pentadecametilheptasiloxanilestireno, eneicosametildecasiloxanilestireno, heptacosametiltridecasiloxanilestireno, entriacontametilpentadecasiloxanilestireno, bis(trimetilsiloxi)metilsililestireno, tris(trimetilsiloxi)sililestireno, trimetilsiloxipentametildisiloximetilsililestireno, tris(pentametildisiloxi)sililestireno, (tristimetilsiloxi)siloxanilbis(trimetilsiloxi)sililestireno, bis(heptametiltrisiloxi)metilsililestireno, tris(metilbistimetilsiloxisiloxi)sililestireno, trimetilsiloxibis(tristimetilsiloxisiloxi)sililestireno, heptaquis(trimetilsiloxi)trisiloxanilestireno, nonametiltetrasiloxiundecilpentasiloximetilsililestireno, tris(tristimetilsiloxisiloxi)sililestireno, (tristimetilsiloxihexametil)tetrasiloxi(tristimetilsiloxi)siloxitrimetilsiloxisililestireno, y nomekis(trimetilsiloxi)tetrasiloxanilestireno, bis(tridecametilhexasiloxi)metilsililestireno. Estos se usan solos o en combinación de por lo menos dos de sus tipos.

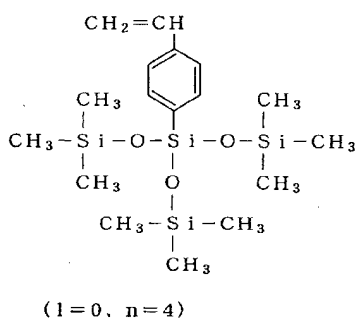
Para mejorar la permeabilidad al oxígeno, la resistencia mecánica, la procesabilidad y el índice de refracción entre los ejemplos representativos, son preferibles, por ejemplo, trimetilsililestireno representado por la fórmula:



bis(trimetilsiloxi)metilsililestireno representado por la fórmula:



y tris(trimetilsiloxi)sililestireno representado por la fórmula:



y entre estos, es particularmente preferible tris(trimetilsiloxi)sililestireno.

El copolímero en la presente invención se obtiene preferentemente polimerizando componentes monoméricos que consisten esencialmente en un monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I) y (met)acrilato de alquilo en el que un grupo alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y por lo menos un átomo de hidrógeno del grupo alquilo está substituido por un átomo de flúor, y el agente de reticulación.

Aquí, "componente monomérico" se refiere a dos componentes, que son un monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I) y (met)acrilato de alquilo en el que el grupo alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y por lo menos un átomo de hidrógeno del grupo alquilo está substituido por un átomo de flúor, y los componentes distintos de aquellos componentes monoméricos (absorbentes de ultravioleta polimerizables y no polimerizables, un colorante, un iniciador de polimerización y otros monómeros polimerizables) no corresponden al componente monomérico referido en la presente invención.

Adicionalmente, "sustancialmente" quiere decir que pueden estar contenidos otros monómeros polimerizables (excepto los absorbentes polimerizables y no polimerizables, el colorante y el iniciador de polimerización) distintos de los componentes monoméricos de modo que se pueden obtener suficientes propiedades de los componentes monoméricos, específicamente, otros monómeros polimerizables pueden estar contenidos en una cantidad de como mucho 10 partes en peso, y preferentemente como mucho 5 partes en peso basada en 100 partes en peso de una mezcla de los componentes monoméricos, un agente de reticulación y otros monómeros polimerizables en la mezcla de los componentes monoméricos y el agente de reticulación. Cuando el otro monómero polimerizable distinto de los componentes monoméricos se usa en más de 10 partes en peso, aumenta la cantidad de monómeros sin polimerizar rebajando la copolimerizabilidad, por ello, se deteriora la estabilidad de forma y, adicionalmente, su seguridad tiende a ser inferior y la permeabilidad al oxígeno tiende disminuir también.

Aquí, "(met)acrilato" genéricamente indica dos compuestos "acrilato" y "metacrilato".

Los ejemplos específicos de los monómeros polimerizables son un éster alquílico de ácido metacrílico o ácido acrílico tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-amilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de ciclohexilo; un compuesto estirílico tal como estireno, p-metilestireno, m-metilestireno, p-terc-butilestireno, m-terc-butilestireno, p-1,1,3,3-tetrametilbutilestireno; un éster alquílico de ácido itacónico o ácido crotonico; y (met)acrilato de glicidilo; (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo; y (met)acrilato de bencilo.

El (met)acrilato de alquilo en el que el grupo alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y por lo menos un átomo de hidrógeno en este grupo alquilo está substituido por un átomo de flúor es un componente para mejorar la resistencia a la contaminación y la procesabilidad manteniendo la permeabilidad al oxígeno.

Los ejemplos específicos de (met)acrilato de alquilo en los que el grupo alquilo anterior tiene de 1 a 6 átomos de carbono y por lo menos un átomo de hidrógeno en este grupo alquilo está substituido por un átomo de flúor son

- (met)acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo,
- (met)acrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo,
- (met)acrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo,
- (met)acrilato de hexafluoroisopropilo,
- (met)acrilato de 2,2,3,3-tetrafluoro-terc-amilo,
- (met)acrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo,
- (met)acrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluoro-terc-hexilo, y
- (met)acrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo.

Estos se usan solos o en combinación de por lo menos dos de sus tipos. Entre estos, para obtener procesabilidad y copolimerizabilidad con el monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I), son preferibles metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo y es particularmente preferible metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo.

Los ejemplos específicos de los agentes de reticulación son di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, fumarato de dialilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de metacrililoioxietilo, divinilbenceno, ftalato de dialilo, adipato de dialilo, diisocianato de trialilo, α -metileno-N-vinilpirrolidona, (met)acrilato de 4-vinilbencilo, (met)acrilato de 3-vinilbencilo, 2,2-bis((met)acrililoioxifenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(2-(met)acrililoioxifenil)propano, 1,4-bis(2-(met)acrililoioxihexafluoroisopropil)benceno, 1,3-bis(2-(met)acrililoioxihexafluoroisopropil)benceno, y 1,2-bis(2-(met)acrililoioxihexafluoroisopropil)benceno. Estos se pueden usar solos o en combinación de por lo menos dos

de sus tipos. Entre estos, son particularmente preferibles dimetacrilato de etilenglicol y metacrilato de 4-vinilbencilo desde el punto de vista de impartir resistencia mecánica, procesabilidad, dureza, resistencia y resistencia a disolventes favorables, y tener un efecto de mejorar la copolimerizabilidad.

- 5 Cuando el copolímero se obtiene polimerizando los componentes monoméricos y el agente de reticulación, la cantidad mezclada del monómero que contiene silicona en la mezcla de los componentes monoméricos y el agente de reticulación es preferentemente de 45 a 70 partes en peso, más preferentemente de 50 a 65 partes en peso, y adicionalmente más preferentemente de 50 a 60 partes en peso. Cuando la cantidad mezclada es menor de 45 partes en peso, la permeabilidad al oxígeno tiende a disminuir. Por otra parte, cuando la cantidad mezclada es más de 70 partes en peso, aunque se mejore la permeabilidad al oxígeno, el copolímero obtenido se vuelve frágil y disminuye la procesabilidad, además, se provoca la disminución de la resistencia a los disolventes, y un defecto tal que las superficies del material son extremadamente proclives a defectos, y además, se incrementa la cantidad de los monómeros sin polimerizar del monómero que contiene silicona, lo que tiende a afectar a la estabilidad de forma de la CL.
- 10 La cantidad mezclada de (met)acrilato de alquilo en una mezcla de los componentes monoméricos y el agente de reticulación es preferentemente de 20 a 45 partes en peso y más preferentemente de 25 a 40 partes en peso. Cuando la cantidad mezclada es menos de 30 partes en peso, la resistencia a la contaminación y la procesabilidad tienden a disminuir. Por otra parte, cuando la cantidad acumulada es más de 45 partes en peso, debido a la disminución de la cantidad relativa de átomos de silicio en el copolímero que se va a obtener, disminuye la permeabilidad al oxígeno, y adicionalmente, aumenta la cantidad de monómeros sin polimerizar de (met)acrilato de alquilo, lo que tiende a afectar a la forma de la CL.
- 15 La cantidad mezclada del agente de reticulación en la mezcla de los componentes monoméricos y agente de reticulación es preferentemente de 5 a 15 partes en peso. Cuando la cantidad mezclada es menos de 5 partes en peso, hay tendencias a que la procesabilidad se deteriore, se formen defectos fácilmente, disminuya la resistencia a los disolventes, y aumente la cantidad de monómeros sin polimerizar de los componentes monoméricos. Por otra parte, cuando la cantidad mezclada es más de 15 partes en peso, el copolímero tiende a volverse frágil.
- 20 Además, el material de CL de la presente invención tiene alta permeabilidad al oxígeno y alta resistencia mecánica, al mismo tiempo, una cantidad de monómeros sin polimerizar en el material de CL y una relación de absorción de agua extremadamente pequeñas, y excelente en estabilidad de forma.
- 25 En el material de CL de la presente invención, es preferible que la cantidad residual total de los componentes monoméricos sin polimerizar que quedan en el copolímero basada en el copolímero es como mucho 3,5% en peso, y el coeficiente de permeabilidad al oxígeno del copolímero es por lo menos $130 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$ y la relación de absorción de agua del copolímero es como mucho 0,3% en peso.
- 30 En el material de CL de la presente invención, la cantidad residual de los componentes monoméricos sin polimerizar que quedan en el copolímero basada en el copolímero es preferentemente como mucho 3,5% en peso, y más preferentemente como mucho 2,5% en peso, y adicionalmente más preferentemente como mucho 2,0% en peso. Cuando la cantidad residual es más de 3,5% en peso, la procesabilidad y estabilidad de forma tienden a ser inferiores.
- 35 El coeficiente de permeabilidad al oxígeno (Dk) del copolímero es preferentemente por lo menos $130 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$, y más preferentemente por lo menos $140 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$. Cuando Dk es menos de $130 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$, la cantidad de suministro de oxígeno a los ojos en el momento de llevar la lente sobre los ojos no es suficiente, y la seguridad tiende a ser inferior. Cuando el copolímero que tiene bajo coeficiente de permeabilidad al oxígeno se usa como material de CL, se hace difícil suministrar suficientemente el oxígeno requerido para la córnea vía la lente para la superficie de la córnea, y cuando la lente se lleva continuamente durante mucho tiempo, tiende a aumentar la carga fisiológica sobre la córnea.
- 40 La relación de absorción de agua del copolímero es preferentemente como mucho 0,3% en peso, y más preferentemente como mucho 0,2% en peso, y adicionalmente más preferentemente como mucho 0,1% en peso. La relación de absorción de agua es más de 0,3% en peso, lo que tiende a conducir a una disminución de la estabilidad de forma.
- 45 En lo referente a los residuos de los componentes monoméricos sin polimerizar que quedan en el copolímero basado en el copolímero, en un sistema que contiene el monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I) y el (met)acrilato de alquilo, la cantidad residual del monómero que contiene silicona basada en el copolímero es preferentemente como mucho 0,3% en peso, y más preferentemente como mucho 2,0% en peso, y la cantidad residual de (met)acrilato de alquilo basada en el copolímero es preferentemente como mucho 0,5% en peso, y más preferentemente como mucho 0,3% en peso. Cuando la cantidad residual del monómero que contiene silicona es más de 3,0% en peso, hay tendencias a que la procesabilidad disminuya y la estabilidad de forma sea inferior. Cuando la cantidad residual de (met)acrilato de alquilo es mayor de 0,5% en peso, hay tendencias a que la dureza disminuya notablemente, se deteriore la procesabilidad, y también la forma sea inestable provocando deformación debida a la volatilización del material de CL.
- 50
- 55

Satisfaciendo los valores apropiados (la cantidad residual de los componentes monoméricos sin polimerizar restantes, el coeficiente de permeabilidad al oxígeno, la relación de absorción de agua) del copolímero usado como material de CL, el material de CL de la presente invención tiene alta permeabilidad al oxígeno y alta resistencia mecánica, al mismo tiempo, una cantidad de monómeros sin polimerizar en el material de CL y una relación de absorción de agua extremadamente pequeñas, y excelente estabilidad de forma.

Según la presente invención, la polimerizabilidad del monómero que contiene silicona y (met)acrilato de alquilo es excelente particularmente no usando monómeros hidrófilos, y como resultado, se puede evitar ventajosamente el fenómeno por el cual aumenta notablemente la cantidad de monómeros sin polimerizar. Dado que la relación de absorción de agua se puede moderar para que sea baja, la estabilidad de forma de una CL es excelente debido a un efecto sinérgico junto con la reducción de la cantidad de monómeros sin polimerizar, y además se puede moderar también la disminución del coeficiente de permeabilidad al oxígeno.

En la presente invención, también es posible polimerizar varios tipos de aditivos que se usan convencional y generalmente para el material de CL, por ejemplo, un absorbente de ultravioleta polimerizable o no polimerizable, un colorante y un colorante que absorbe ultravioleta para impartir absorbabilidad ultravioleta al material de CL y para colorear el material de CL que existe en los componentes copolimerizantes, o añadir los aditivos después de la polimerización, si es necesario.

En la presente invención, la copolimerización se puede llevar a cabo favorablemente en poco tiempo polimerizando los componentes monoméricos que no contienen monómero hidrófilo y que consisten esencialmente en de 45 a 70 partes en peso de tris(trimetilsiloxi)silestireno y de 20 a 45 partes en peso de metacrilato de trifluoroetilo, y de 5 a 15 partes en peso de un agente de reticulación. A saber, la presente invención es preferible desde el punto de vista de que la presente invención se puede polimerizar en el estado que tiene una cantidad bastante pequeña de los monómeros sin polimerizar, el material no absorbe agua, y adicionalmente puede tener suficiente permeabilidad al oxígeno.

Los ejemplos de absorbentes de ultravioleta son un absorbente de ultravioleta polimerizable de benzofenona y un absorbente de ultravioleta polimerizable de benzotriazol.

Los ejemplos del absorbente de ultravioleta polimerizable de benzofenona son 2-hidroxi-4-(met)acriloloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-(met)acriloloxi-5-terc-butilbenzofenona, 2-hidroxi-4-(met)acriloloxi-2',4'-diclorobenzofenona, y 2-hidroxi-4-(2'-hidroxi-3'-(met)acriloloxipropoxi)benzofenona.

Los ejemplos del absorbente de ultravioleta polimerizable de benzotriazol son 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletíl)-4-metilfenol, 2-(2'-hidroxi-5'-(met)acriloloxietilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(met)acriloloxietilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(met)acriloloxipropilfenil)-2H-benzotriazol, y 2-(2'-hidroxi-5'-(met)acriloloxipropil-3'-terc-butilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol.

Se puede usar también el absorbente de ultravioleta polimerizable que tiene una parte de la misma estructura química que estos absorbentes de ultravioleta, y tiene un grupo funcional polimerizable con los componentes de polimerización en la presente invención. Estos se pueden usar solos o en combinación de por lo menos dos de sus tipos.

El colorante no está particularmente limitado excepto que se requiere su seguridad para un cuerpo vivo, y se seleccionan los colorantes (colorantes no polimerizables y colorantes polimerizables) usados en campos tales como alimentación y productos farmacéuticos.

Los ejemplos de colorantes no polimerizables son 1,4-bis[(4-metilfenil)amino]-9,10-antraquinona (D&C Green No.6), 1-[[4-(fenilazo)fenil]azo]-2-naftalenol (D&C Red No. 17), 1-hidroxi-4-[(4-metilfenil)amino]-9,10-antraquinona (D&C Violet No. 2), 2-(2-quinolil)-1,3-indandiona (D&C Yellow No.11), 4-[(2,4-dimetilfenil)azo]-2,4-dihidro-5-metil-2-fenil-3H-pirazol-3-ona (C. I Solvent Yellow 18), y 2-(1,3-dioxo-2-indanil)-3-hidroxiquinolina (MACROLEX (marca comercial) Yellow-G).

Los ejemplos específicos de los colorantes polimerizables son un colorante azo polimerizable, un colorante polimerizable de antraquinona, un colorante nitro polimerizable, y un colorante polimerizable de ftalocianina.

Los ejemplos de colorantes azo polimerizables son

1-fenilazo-4-(met)acriloloxinaftaleno,

1-fenilazo-2-hidroxi-3-(met)acriloloxinaftaleno,

1-naftilazo-2-hidroxi-3-(met)acriloloxinaftaleno,

1-(α -antrilazo)-2-hidroxi-3-(met)acriloloxinaftaleno,

1-(4'-fenilazo) (fenil)azo-2-hidroxi-3-(met)acriloloxinaftaleno,

- 1-(2',4'-sililazo)-2-(met)acriloloxinaftaleno,
 1-(o-tolilazo)-2-(met)acriloloxinaftaleno,
 2-(m-(met)acriloilamido-anilino)-4,6-bis(1'-(o-tolilazo)-2'-naftilamino)-1,3,5-triazina,
 3-(met)acriloilamido-4-fenilazofenol,
 5 3-(met)acriloilamido-4-(8'-hidroxi-3',6'-disulfo-1'-naftilazo)-fenol,
 3-(met)acriloilamido-4-(1'-fenilazo-2'-naftilazo)-fenol,
 3-(met)acriloilamido-4-(p-tolilazo)fenol,
 4-fenilazo-7-(met)acriloilamido-1-naftol,
 2-(m-vinilanilino)-4-(p-nitrofenilazo)-anilino-6-cloro-1,3,5-triazina,
 10 2-(1-(o-tolilazo)-2'-naftiloxi)-4-(m-vinilanilino)-6-cloro-1,3,5-triazina,
 2-(p-vinilanilino)-4-(1'-(o-tolilazo)-2'-naftilamino)-6-cloro-1,3,5-triazina,
 Monoamida de ftalato de N-(1'-(o-tolilazo)-2'-naftil)-3-vinilo,
 Monoamida de ftalato de N-(1'-(o-tolilazo)-2'-naftil)-6-vinilo,
 Un monoéster de 3-vinilftalato-(4'-(p-sulfofenilazo)-1'-naftilo),
 15 Un monoéster de 6-vinilftalato-(4'-(p-sulfofenilazo)-1'-naftilo),
 2-amino-4-(m-(2'-hidroxi-1'-naftilazo)anilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina,
 2-amino-4-(N-metil-p-(2'-hidroxi-1'-naftilazo)anilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina,
 2-amino-4-(m-(4'-hidroxi-1'-fenilazo)anilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina,
 2-amino-4-(N-metil-p-(4'-hidroxifenilazo)anilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina,
 20 2-amino-4-(m-(3'-metil-1'-fenil-5'-hidroxi-4'-pirazolilazo)anilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina,
 2-amino-4-(N-metil-p-(3'-metil-1'-fenil-5'-hidroxi-4'-pirazolilazo)anilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina, y
 2-amino-4-(p-fenilazoanilino)-6-isopropenil-1,3,5-triazina,
 Los ejemplos de colorantes polimerizables de antraquinona son 1,5-bis((met)acriloilamino)-9,10-antraquinona,
 1-amino-4-(3'-(met)acriloilaminofenilamino)-9,10-antraquinona-2-ácido sulfónico,
 25 2-(3'-(met)acriloilamido-anilino)-4-(3'-(3"-sulfo-4"-aminoantraquinona-1"-il)-amino-anilino)-6-cloro-1,3,5-triazina,
 2-(3'-(met)acriloilamido-anilino)-4-(3'-(3"-sulfo-4"-aminoantraquinona-1"-il)-amido-anilino)-6-hidracino-1,3,5-triazina,
 1-(4'-vinilbenzoilamida)-9,10-antraquinona,
 30 4-amino-1-(4'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 5-amino-1-(4'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 8-amino-1-(4'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 4-nitro-1-(4'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 4-hidroxi-1-(4'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 35 1-(3'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1-(2'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1-(4'-isopropenilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,

- 1-(3'-isopropenilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1-(2'-isopropenilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1,4-bis-(4'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1,4-bis-(4'-isopropenilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 5 1,5-bis-(4'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1,5-bis-(4'-isopropenilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1-metilamino-4-(3'-vinilbenzoilamido)-9,10-antraquinona,
 1-metilamino-4-(4'-vinilbenzoiloxietilamino)-9,10-antraquinona,
 1-amino-4-(3'-vinilfenilamino)-9,10-antraquinona-2-ácido sulfónico,
 10 1-amino-4-(4'-vinilfenilamino)-9,10-antraquinona-2-ácido sulfónico,
 1-amino-4-(2'-vinilbencilamino)-9,10-antraquinona-2-ácido sulfónico,
 1-(β-etoxicarbonilalilamino)-9,10-antraquinona,
 1-(β-carboxialilamino)-9,10-antraquinona,
 1,5-di(β-carboxialilamino)-9,10-antraquinona,
 15 1-(β-isopropoxycarbonilalilamino)-5-benzoilamido-9,10-antraquinona,
 2,4-bis-(4"-metoxiantraquinona-1"-il)-amino)-6-(3'-vinilnilino)-1,3,5-triazina, y
 2-(2'-vinilfenoxi)-4-(4'-(3"-sulfo-4"-aminoantraquinona-1"-il)-amino)-anilino)-6-cloro-1,3,5-triazina.

Un ejemplo de los colorantes polimerizables nitro es o-nitroanilino metil(met)acrilato.

- 20 Los ejemplos de los colorantes polimerizables de ftalocianina son ftalocianina de tetraaminocobre (met)acrilado y ftalocianina de tetraaminocobre dodecanoilada (met)acrilado.

Los ejemplos de los colorantes polimerizables que absorben ultravioleta son

- 2,4-dihidroxi-3-(p-(met)acriloiloximetilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(p-(met)acriloiloximetilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(p-(met)acriloiloxietilfenilazo)benzofenona,
 25 2,4-dihidroxi-5-(p-(met)acriloiloxietilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(p-(met)acriloiloxipropilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(p-(met)acriloiloxipropilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(o-(met)acriloiloximetilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(o-(met)acriloiloximetilfenilazo)benzofenona,
 30 2,4-dihidroxi-3-(o-(met)acriloiloxietilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(o-(met)acriloiloxietilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(o-(met)acriloiloxipropilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(o-(met)acriloiloxipropilfenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(p-(N,N-di(met)acriloiloxietilamino)fenilazo)benzofenona,
 35 2,4-dihidroxi-5-(p-(N,N-di(met)acriloiloxietilamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(o-(N,N-di(met)acriloiloxietilamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(o-(N,N-di(met)acriloiloxietilamino)fenilazo)benzofenona,

- 2,4-dihidroxi-3-(p-(N-etil-N-(met)acrililoxietilamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(p-(N-etil-N-(met)acrililoxietilamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(o-(N-etil-N-(met)acrililoxietilamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(o-(N-etil-N-(met)acrililoxietilamino)fenilazo)benzofenona,
 5 2,4-dihidroxi-3-(p-(N-etil-N-(met)acrililamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(p-(N-etil-N-(met)acrililamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(o-(N-etil-N-(met)acrililamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-5-(o-(N-etil-N-(met)acrililamino)fenilazo)benzofenona,
 2,4-dihidroxi-3-(p-estirenoazo)benzofenona,
 10 2,4-dihidroxi-5-(p-estirenoazo)benzofenona, y
 2-hidroxi-4-(p-estirenoazo)benzoato de fenilo.

Estos se pueden usar solos o en combinación de por lo menos dos de sus tipos.

- 15 En cuanto a las cantidades de los componentes monoméricos y al agente de reticulación en la mezcla, basadas en 100 partes en peso de la mezcla de los componentes monoméricos, el agente de reticulación y otros monómeros polimerizables, el absorbente de ultravioleta es generalmente de 0,01 a 1 parte en peso, considerando que los componentes monoméricos y el agente de reticulación en la mezcla están enormemente afectados por el grosor del material. Es preferible que el colorante y el colorante que absorbe ultravioleta sean de 0,001 a 0,1 partes en peso, sin embargo, la cantidad se puede ajustar apropiadamente según el uso del material de CL deseado.

- 20 Excesivas cantidades del absorbente de ultravioleta y del colorante pueden provocar disminución de la resistencia mecánica del material de CL y también reducción de transparencia. Además, cuando el material de CL se usa poniéndolo en contacto con un tejido vivo, las cantidades del absorbente de ultravioleta, el colorante y el colorante que absorbe ultravioleta se pueden ajustar mientras se tiene también en consideración su toxicidad.

- 25 El copolímero que va a ser el material de CL de la presente invención se puede obtener polimerizando la mezcla de los componentes monoméricos y el agente de reticulación a de 40 a 120°C durante de 30 minutos a 5 horas. Esto es porque se puede obtener excelente polimerización en un corto tiempo seleccionando sustancialmente y usando los componentes monoméricos que tienen excelente copolimerizabilidad.

- 30 Es preferible que la temperatura de polimerización se ajuste apropiadamente dentro del intervalo de 40 a 120°C y se eleve en la mitad de la polimerización. Dado que la polimerización no es completa o tarda mucho tiempo en polimerizar en la reacción de polimerización a temperatura constante en el intervalo de baja temperatura de 40 a alrededor de 50°C, se requiere elevar la temperatura. Por ejemplo, cuando la temperatura inicial se fija en 40 a 60°C, la polimerización preliminar se realiza a esta temperatura durante 1 a 4 horas, a continuación la temperatura se eleva a de 80 a 120°C para calentar durante de 10 a 60 minutos, y la reacción de polimerización se puede completar. Cuando la polimerización preliminar no se realiza y la reacción de polimerización se realiza por lo menos a 70°C desde el comienzo, el tiempo de polimerización está preferentemente dentro de 3 horas. En el caso de la polimerización preliminar a la temperatura inicial de como mucho 40°C, la reacción de polimerización avanza lentamente, y tiende a tardar mucho tiempo en completar la reacción de polimerización. Cuando la temperatura de polimerización es mayor de 120°C, la reacción de polimerización se descontrola, y tienden a aumentar los monómeros sin polimerizar.

- 40 El tiempo de polimerización es preferentemente de 30 minutos a 5 horas. Cuando el tiempo de polimerización es menor de 30 minutos, la polimerización tiende a ser incompleta (aumentan los monómeros sin polimerizar). Cuando el tiempo de polimerización es mayor de 5 horas, el tiempo de fabricación se vuelve mayor, y como resultado, su coste tiende a ser alto.

Para retirar la distorsión del copolímero obtenido, el copolímero se puede calentar adicionalmente durante alrededor de 1 hora en la condición de temperatura de por lo menos la temperatura de transición vítrea del copolímero.

- 45 En el momento de la copolimerización de los componentes monoméricos, se pueden seleccionar y usar apropiadamente varios tipos de iniciadores y fotoiniciadores de polimerización por radicales convencionalmente conocidos.

- 50 Los ejemplos de los iniciadores de polimerización por radicales son azobisisobutironitrilo, azobisdimetilvaleronitrilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc-butilo, e hidroperóxido de cumeno. Estos se pueden usar solos o en combinación de por lo menos dos de sus tipos.

La cantidad a añadir es de 0,001 a 2 partes en peso, y más preferentemente de 0,01 a 1 parte en peso basada en 100 partes en peso de la mezcla de los componentes monoméricos, agente de reticulación y otros monómeros polimerizables.

5 Los ejemplos de los fotoiniciadores son fotoiniciadores de benzoina tales como benzoato de metilortobenzoilo, formiato de metilbenzoilo, un benzoin-metil-éter, un benzoin-etil-éter, un benzoin-isopropil-éter, un benzoin-isobutil-éter y un benzoin-(n-butil)-éter; fotoiniciadores de fenona tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, p-isopropil- α -hidroxiisobutilfenona, p-terc-butiltricloroacetofenona,

2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona,

α,α -dicloro-4-fenoxiacetofenona, y

10 N,N-tetraetil-4,4-diaminobenzofenona;

1-hidroxiciclohexilfenilcetona;

1-fenil-1,2-propanodiona-2-(o-etoxicarbonil)oxima;

15 fotoiniciadores de tioxantona tales como 2-clorotioxantona y 2-metiltioxantona; 2-etilanttraquinona; acrilato de benzofenona; benzofenona; y bencilo. Estos se pueden usar solos o en combinación de por lo menos dos de sus tipos.

La cantidad a añadir es de 0 a 2 partes en peso, más preferentemente de 0,001 a 2 partes en peso, y adicionalmente más preferentemente de 0,01 a 1 parte en peso basada en 100 partes en peso de la mezcla de componente monomérico, agente de reticulación y otro monómero polimerizable.

20 En el caso de irradiar con haces de electrones en la fotopolimerización, los componentes monoméricos se pueden polimerizar incluso si no se añade el fotoiniciador.

25 Dado que el material de CL obtenido sustancialmente consiste en un componente hidrófobo, la superficie de la lente tiene repelencia al agua. Por lo tanto, para impartir humectabilidad a la superficie de la lente, son necesarios algunos tratamientos superficiales, tales como la polimerización por injerto o revestimiento del monómero hidrófilo sobre la superficie de la lente, un tratamiento por plasma usando varios gases, y el uso en combinación del plasma y la polimerización por injerto.

Entre estos, es preferible un tratamiento con plasma con oxígeno gaseoso (por ejemplo, un equipo de tratamiento por plasma: fabricado por Kyoto Denshi Kesoku Inc., un plasma asher PA-102AT, condiciones: 40W - 2 minutos, atmósfera de oxígeno gaseoso, grado de vacío: 0,8 torr) como procedimiento para impartir simple y uniformemente humectabilidad sobre la superficie de la lente.

30 De aquí en adelante, la presente invención se explica con detalle basado en ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

35 Se mezclaron 45 partes en peso de tris(trimetilsiloxi)sililestireno (denominado de aquí en adelante TMSiSt), 45 partes en peso de metacrilato de trifluoroetilo (denominado de aquí en adelante 3FEMA), y 10 partes en peso de dimetacrilato de etilenglicol (denominado de aquí en adelante EDMA). A 100 partes en peso de la mezcla obtenida, se añaden 0,3 partes en peso de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (denominado de aquí en adelante V-65) a la mezcla obtenida como iniciador de polimerización en 100 partes en peso de esta mezcla, y la mezcla se agitó bien para que se mezclara.

40 La mezcla se inyectó en un molde hecho de polipropileno (diámetro: 12 mm, profundidad 5 mm), y se cubrió el molde con una película de PET (poli(tereftalato de etileno)) y se selló. Después de que la mezcla se polimerizara preliminarmente en un secador de circulación cargando con una atmósfera de nitrógeno a 50°C durante 2 horas, la temperatura se elevó a 90°C, y la mezcla se mantuvo con calentamiento durante 30 minutos para completar la polimerización (condición de polimerización A).

45 El copolímero obtenido en un estado en forma de botón se procesó cortándolo para preparar las probetas para medir varias propiedades. Las propiedades de las probetas se midieron según los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2 a 9

50 Se prepararon copolímeros de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el cambio de sus composiciones como se muestra en la Tabla 1, y se procesaron cortando, y las propiedades de las probetas se midieron según los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos comparativos 1 a 2 y 4 a 5

Se prepararon copolímeros de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el cambio de sus composiciones como se muestra en la Tabla 1, y se procesaron cortando, y las propiedades de las probetas se midieron según los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplo comparativo 3

Los componentes copolimerizantes mezclados según la Tabla 1 se inyectaron en un tubo de ensayo de vidrio, después de reemplazar el gas en el tubo de ensayo por nitrógeno, se selló el tubo de ensayo y se colocó en un baño de circulación de agua termostaticada. Después de que los componentes copolimerizantes se polimerizaron preliminarmente a 35°C durante 40 horas, la temperatura se elevó a 50°C, y se mantuvo con calentamiento durante 10 8 horas. A continuación, en un secador termostático del tipo de circulación, se calentaron los componentes copolimerizantes a una velocidad de aumento de la temperatura de 10°C/1,5 horas desde 50 hasta 120°C para completar la polimerización (condición de polimerización B).

El copolímero obtenido se procesó cortándolo para preparar probetas para medir varias propiedades. Las propiedades de las probetas se midieron según los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Propiedades de medida

Coeficiente de permeabilidad al oxígeno (Dk)

El coeficiente de permeabilidad al oxígeno se mide a una temperatura de 35°C durante un tiempo de medida de 2 minutos usando un analizador GTG (de gas a gas) (fabricado por Rehderdevelopment company (U.S)), y el valor medido obtenido se calcula usando Menicon Ex (valor Dk = 64) estandarizado en ISO 9912-2 para encontrar un valor de Dk. Los resultados se muestran en la Tabla 1. El valor de Dk indica un valor en $[(\text{cm}^2/\text{s}) \cdot (\text{mlO}_2)/(\text{ml} \cdot \text{mmHg})]$ de un coeficiente de permeabilidad al oxígeno, y un valor numérico obtenido multiplicando particularmente el valor del coeficiente de permeabilidad al oxígeno por 10^{-11} .

Relación de absorción de agua

Se preparó un conjunto de diez probetas (las secas) que tienen un grosor de 0,5 mm, y se midió el peso [A(g)] para cada probeta, después de sumergir el conjunto en una botella de muestra que contiene agua destilada a una temperatura de 25°C durante 24 horas, se midió el peso en húmedo [B(g)] de cada probeta. Se calcula la relación de absorción de agua por la siguiente fórmula. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Relación de absorción de agua (%) = $\{(B-A)/A\} \times 100$

Componente restante

30 Con referencia a FDA GUIDANCE DOCUMENT FOR CLASS III CONTACT LENSES APRIL 1989 p. 18 "Leachable and residual monomers", una placa que tiene un diámetro de 12 mm y un grosor de 0,5 mm se extrae con 5 ml de acetonitrilo a 50°C durante 72 horas. Usando cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC; cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento: módulo de separación 2695 fabricado por WATERS Ltd.; detector: detector de batería de fotodiodos 996 fabricado por WATERS Ltd.; columna. Develosil ODS HG-5 longitud 250 mm x i.D. 4,6 mm, fabricado por Nomura Chemical Co., Ltd.), la concentración de cada componente monomérico sin polimerizar en la disolución de extracción de acetonitrilo se determina por medio de la curva analítica producida a partir de una disolución estándar de cada componente polimerizante, y la cantidad residual del componente monomérico sin polimerizar se calcula por medio de la siguiente fórmula. En la condición de análisis de HPLC, el valor inicial establecido de la fase móvil se establece que sea acetonitrilo/agua destilada = 30/70, y la composición de la fase móvil se cambia continuamente al mismo tiempo del inicio de la medida (gradiente lineal), y el valor establecido después de 30 minutos se establece que sea acetonitrilo/agua destilada = 100/0. El valor establecido se mantuvo como acetonitrilo/agua destilada = 100/0 hasta que se termina el análisis. La longitud de onda de detección, el caudal, la temperatura del horno y la cantidad que se va a cargar se establece que sean respectivamente 210 nm, 1,0 ml/minuto, 40°C y 20 μl .

45 Cantidades residuales (% en peso) de cada componente monomérico sin polimerizar = concentración de cada componente monomérico sin polimerizar en la disolución de extracción de acetonitrilo (10^{-6} g/ml) x 5 (ml)/peso de la placa (g) x 100

Dureza

50 Se usa un medido de dureza superficial rockwell fabricado por Akashi Seisakusho Co. Ltd., y las probetas que tienen un diámetro de 12,0 mm y un grosor de 4,0 mm se miden con una carga de 30 kg y $\frac{1}{4}$ pulgada (alrededor de 0,64 cm) de un penetrador en una habitación termohigrostatizada con una temperatura de 25°C y una humedad relativa de 50%.

Procesabilidad

Se procesó una probeta que tiene una forma de CL usando una máquina de corte que usa una herramienta de diamante. La procesabilidad y el estado de la superficie de la pieza de muestra después del procedimiento se observan visualmente, y se evalúan basado en los siguientes criterios de evaluación.

5 (Criterios de evaluación)

O: La lente se puede procesar y pulir fácilmente

Δ: La lente es procesable, pero se provoca un ligero desgaste

X: El desgaste como virutas es significativo, y la lente es difícil de procesar.

Defectos

10 Después de pulir ambas caras de la probeta obtenida y frotar las caras con tela o papel tisú, se observa visualmente el estado de la superficie de la probeta, y se evalúa basado en los siguientes criterios de evaluación.

(Criterios de evaluación)

O: Apenas se observan defectos

Δ: Se observan algunos defectos

15 X: se observan muchos defectos (incluso si las superficies se frotan con una fuerza débil, las superficies se dañan fácilmente).

Estabilidad de forma

20 El copolímero polimerizado en forma de un botón se procesa cortándolo, y se prepara una lente que tiene un estándar prescrito (curva base: 7,90 mm, potencia: -10,0 D (dioptría), diámetro de lente: 9,2 mm). Después de que la lente se almacenó en condiciones severas de 40°C en un estado húmedo (artículo de cuidado de CL que contiene tensioactivo) y en un estado seco durante seis meses, se midieron la curva base y el diámetro de la lente.

Todas las lentes obtenidas de los copolímeros de los Ejemplos tenían una fluctuación de la curva base y del diámetro de la lente de 0,05 mm tanto en estado húmedo como en estado seco.

Evaluación general

25 En la condición A de polimerización en la que el tiempo total de polimerización está dentro de 3 horas, un copolímero que tiene los componentes restantes totales de como mucho 2% en peso, Dk de por lo menos 150, y la procesabilidad y los defectos de O se evalúa como O, particularmente, el copolímero que tiene Dk de por lo menos 180 se evalúa como ⊗ y el otro se evalúa como X.

30 Entre los polímeros evaluados como ⊗, para mejorar más la procesabilidad, se selecciona el copolímero que tiene alta dureza, y el Ejemplo 3 es el más favorable desde ese punto de vista.

TABLA 1

Componentes, asuntos de evaluación, etc.		Ejemplo										Ejemplo comparativo				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	
TMSiSt (partes en peso)		45	50	55	65	70		55	45	60	45	55	40	75		
BTMSiSt							60									
3FEMA (partes en peso)		45	35	35	30	20	30				40	30	30	50	15	
5FPMA								35								
6FITMA									45	30						
MAA (partes en peso)											5	5	5			
Agente de reticulación (partes en peso)	EDMA	10	15	10	5		10	10			10	10	10	10		
	VBMA					10			10	10					10	
Absorbente de ultravioleta (partes en peso)			0,25	0,25								0,25	0,25			
Colorante (partes en peso)				0,005								0,005	0,005			
Iniciador de polimerización (partes en peso)		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
Condición de polimerización		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	
Valor de Dk (GTG)		152	170	198	230	276	167	235	215	272	136	172	170	108	291	
Absorción de agua (%)		0,06	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05	0,07	0,07	0,5	0,4	0,4	0,05	0,04	
Componente	TMSiSt	0,009	0,26	0,35	1,3	1,7		0,01	0,002	0,66	1,1	3,8	2,3	0,12	2,6	
	BTMSiSt						1,0									
	3FEMA	0,28	0,06	0,06	0,01	N.D	0,07				2,3	1,2	0,11	2,4	N.D	
Restante (% en peso)	5FPMA							0,32								
	6FIPMA								0,39	0,28						
	MAA										4,8	3,9	2,2			

	Agente de reticulación	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dureza (30X)		55	56	53	43	41	52	46	39	34	39	22	48	51	27		
Procesabilidad		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	Δ	O	O	X		
Defectos		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	Δ	O	X		
Evaluación general		O	O	⊗	⊗	⊗	O	⊗	⊗	⊗	X	X	X	X	X		

TMSiSt. Tris (trimetilsiloxi)sililestireno	BTMSiSt: bis(trimetilsiloxi)metilsililestireno
3FEA: metacrilato de trifluoroetilo	5FPMA: metacrilato de 2,2,3,3-pentafluoropropilo
6FIPMA: metacrilato de hexafluoroisopropilo	MAA: ácido metacrílico
EDMA: dimetacrilato de etilenglicol	VBMA: metacrilato de 4-vinilbencilo
Aborbente de ultravioleta: 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetil)-4-metilfenol	
Colorante: D&C Green No. 6	Iniciador de polimerización: 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo)
N.D: menos del límite de detección.	

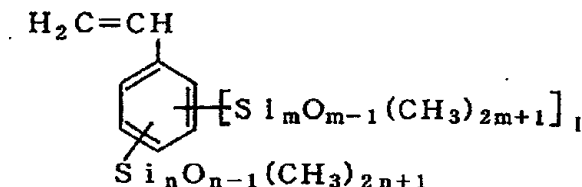
Aplicabilidad industrial

5 Dado que el material de CL de la presente invención tiene una cantidad extremadamente pequeña de monómeros sin polimerizar restantes, tiene excelente permeabilidad al oxígeno y tiene baja relación de absorción de agua, el material de CL es más excelente en seguridad y estabilidad de forma que nunca. Además, dado que el material de CL tiene buena procesabilidad y es también excelente en estabilidad de forma, se hace posible hacer el grosor del material de CL delgado, lo que conduce a la mejora de portabilidad .

10 La polimerización se puede llevar a cabo en poco tiempo usando selectivamente los componentes monoméricos (tris(trimetilsiloxi)sililestireno y metacrilato de trifluoroetilo) y el agente de reticulación que son excelentes en copolimerizabilidad. Además, la cantidad de monómeros sin polimerizar se puede reducir notablemente, y el material de CL tiene excelente coeficiente de permeabilidad al oxígeno (Dk), y es más excelente en seguridad y estabilidad de forma que nunca. Además, dado que el material de CL tiene buena procesabilidad y es también excelente en estabilidad de forma, se hace posible hacer el grosor del material de CL delgado, lo que conduce a la mejora de su facilidad de utilización

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material de lente de contacto que comprende un copolímero obtenido polimerizando componentes monoméricos que consiste esencialmente en de 45 a 70 partes en peso de un monómero que contiene silicona representado por la fórmula general (I):



en la que l es 0 o 1, y n y m son un número entero de 1 a 15,

y de 20 a 45 partes en peso de un (met)acrilato de alquilo, en el que un grupo alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y por lo menos un átomo de hidrógeno en el grupo alquilo está substituido por un átomo de flúor, y

- 10 de 5 a 15 partes en peso de un agente de reticulación.

en el que la cantidad residual total de componente monomérico sin polimerizar restante en el copolímero basada en el copolímero es como mucho 3,5% en peso,

el coeficiente de permeabilidad al oxígeno del copolímero es por lo menos $130 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$, y

la relación de absorción de agua del copolímero es como mucho 0,3% en peso.

- 15 2. El material de lente de contacto de la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende adicionalmente un absorbente de ultravioleta y/o un colorante.

3. El material de lente de contacto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el copolímero se obtiene polimerizando los componentes monoméricos y el agente de reticulación a de 40 a 120°C durante de 30 minutos a 5 horas.

- 20 4. Una lente de contacto que comprende el material de lente de contacto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un material de lente de contacto según la reivindicación 1, que comprende un copolímero obtenido polimerizando componentes monoméricos que consiste esencialmente en tris(trimetilsiloxi)sililestireno y metacrilato de trifluoroetilo, y un agente de reticulación,

- 25 en el que la cantidad de tris(trimetilsiloxi)sililestireno es de 45 a 70 partes en peso, la cantidad de metacrilato de trifluoroetilo es de 20 a 45 partes en peso, y la cantidad de agente de reticulación es de 5 a 15 partes en peso.

6. El material de lente de contacto de la reivindicación 5, en el que el agente de reticulación es dimetacrilato de etilenglicol y/o metacrilato de 4-vinilbencilo.

- 30 7. El material de lente de contacto de la reivindicación 5 o 6, en el que el copolímero comprende adicionalmente un absorbente de ultravioleta y/o un colorante.

8. El material de lente de contacto de una cualquiera de las reivindicaciones 5, 6 o 7, en el que el copolímero se obtiene polimerizando los componentes monoméricos y el agente de reticulación a de 40 a 120°C durante de 30 minutos a 5 horas.

- 35 9. El material de lente de contacto de una cualquiera de las reivindicaciones 5, 6, 7 u 8, en el que el residuo de componentes monoméricos sin polimerizar en el copolímero, basado en el copolímero es como mucho 3,0% en peso para el tris(trimetilsiloxi)sililestireno y como mucho 0,5% en peso para el metacrilato de trifluoroetilo,

el coeficiente de permeabilidad al oxígeno del copolímero es por lo menos $130 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{s) * (mlO}_2\text{)/(ml*mmHg)}$, y

la relación de absorción de agua del copolímero es como mucho 3,0% en peso.

- 40 10. Una lente de contacto que comprende el material de lente de contacto de una cualquiera de las reivindicaciones 5, 6, 7, 8 o 9.