

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 69/653

(45) 공고일자 2005년04월07일
(11) 등록번호 10-0481120
(24) 등록일자 2005년03월25일

(21) 출원번호 10-2001-0051643 (65) 공개번호 10-2003-0018088
(22) 출원일자 2001년08월27일 (43) 공개일자 2003년03월06일

(73) 특허권자 (주) 베스콘
충청남도 천안시 두정동 398-4

(72) 발명자 심상연
강원도강릉시초당동우성아파트102-1401

배군호
경기도성남시분당구정자동200정든마을107-302

최정희
충청남도천안시두정동525-1대우1차아파트106-801

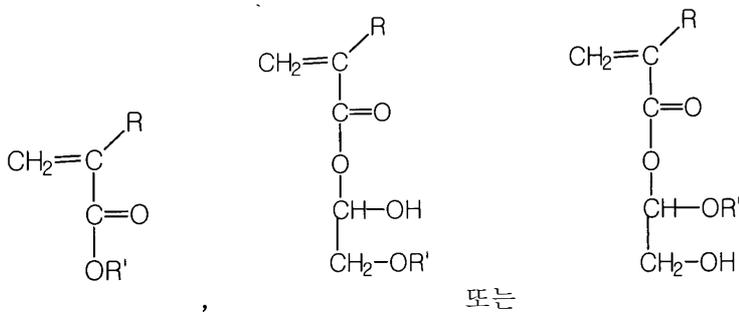
(74) 대리인 특허법인세신
최홍순
김경철
양부현

심사관 : 문선흡

(54) 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 가교제 및 이로부터 제조되는 소프트 렌즈

요약

본 발명은 신규한 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 이로부터 제조되는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 및 소프트 렌즈에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 본 발명의 단량체는 하기 화학식으로 표시된다:



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 (CH₂)_b-Rf-(CH₂)_c-OH이며, 상기 b 및 c는 1-4의 정수이고, Rf는 치환되거나 또는 비치환된 플루오로 알킬, 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이다.

색인어

아크릴레이트, 메타크릴레이트, 가교제, 불소, 렌즈, 소프트 렌즈

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 및 가교제에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 신규한 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 이로부터 제조되는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 및 소프트 렌즈에 관한 것이다.

일반적으로 콘택트 렌즈는 크게 메타크릴레이트 (methacrylate: MA)를 기본 물질로 하는 하드 렌즈와 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (2-hydroxyethyl methacrylate: HEMA)를 기본 물질로 하는 소프트 렌즈로 구분되는 데, 산소 투과도, 함유율 등 일반 렌즈 특성이 상대적으로 우수한 소프트 렌즈의 사용이 확대되고 있다. 이것은 HEMA에는 MA와는 달리 단량체 내에 대표적인 친수성 분자 구조인 히드록시기가 있어 함유율이 높은 것이다 (Refojo et al., *J. Appl. Poly. Sci.*, 9:2425(1965)).

한편, 하이드로겔은 평형상태에서 다량의 수분을 함유한 가교형 고분자를 의미하는 데, 콘택트 렌즈, 의료용 고분자 등 생의학적으로 많은 응용을 갖는 물질이다 (참조: 미합중국 특허 제 4300820호). 현재, 렌즈에 사용하는 하이드로겔은 대부분 2-히드록시에틸 메타크릴레이트를 단량체로 하고 소량의 가교제와 혼용한 후 라디칼계의 열중합 반응에 의하여 제조되고 있다. 그러나 이와 같은 재료로 제조된 렌즈는 재료 특성상 함유율에 한계를 갖고 있어 착용감에 제한이 있고, 장시간 착용 시에는 단백질 부착 등의 문제가 발생되어 문제점이 있다 (Wilson et al., *Encyclo. of Chem. Tech.*, 7:192(1976); 및 미합중국 특허 제 6096138 호).

렌즈의 착용감은 공지된 바와 같이, 함유율과 밀접한 관계가 있으므로 함유율을 높이려는 다양한 개발이 시도되었고 일부는 상용화 되어 있는데, 상용화된 렌즈는 함유율이 뛰어난 N-비닐 피롤리돈 또는 폴리비닐 알코올을 공-단량체 (co-monomer)로 이용하여 제조된다. 그러나, 이와 같은 단량체들을 이용한 렌즈는 기계적 강도가 취약하여 일회용 렌즈에만 주로 사용되고 장기간 사용에는 적합하지 않다 (Refojo, et al., *Cont. & Intracular Lens Med. J.*, 1:36(1975)).

한편, 불소-함유 수지는 낮은 굴절률 등의 특성 때문에 광통신용 소자, 반도체용 절연막 등에 이용되고 있을 뿐만 아니라, 함유율이 높고 단백질-부착 억제 효과가 있어 콘택트 렌즈에도 일부 사용되고 있는데 제조 및 가공의 어려움으로 한정적인 영역에만 사용되고 있다 (Scheirs et al., *Trends in Poly. Sci.*, 3: 74(1995)). 그외 실리콘-함유 수지가 산소 투과성이 우수하여 하드렌즈를 중심으로 많이 사용되고 있으나, 일반적으로 실리콘계 수지는 소수성으로 하이드로겔 형태의 렌즈에는 오히려 함유율을 낮추기 때문에 사용이 제한되고 있다. 일부 불소 및 실리콘을 동시에 함유한 단량체가 개발되어 있으나 제조 가격이 높아 상용화에는 어려움을 갖고 있다 (미합중국 특허 제 5945498호).

본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 특허문헌 및 논문이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 특허문헌 및 논문의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 신규한 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체를 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은 신규한 불소-함유 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 가교제를 제공하는 데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 신규한 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 제공하는 데 있다.

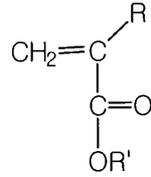
본 발명의 다른 목적은 신규한 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은 본 발명의 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 포함하는 하이드로겔 소프트 렌즈를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체를 제공한다:

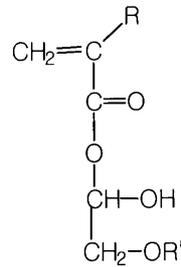
화학식 1



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH₂-OH, CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH₂-OH 또는 CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH₂-OH이다.

본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체를 제공한다:

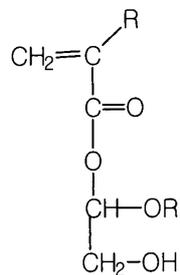
화학식 2



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 (CH₂)_b-Rf-(CH₂)_c-OH이며, 상기 Rf는 치환되거나 또는 비치환된 플루오로 알킬, 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고, 상기 b 및 c는 1-4의 정수이다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체를 제공한다:

화학식 3



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 (CH₂)_b-Rf-(CH₂)_c-OH이며, 상기 Rf는 치환되거나 또는 비치환된 플루오로 알킬, 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고, 상기 b 및 c는 1-4의 정수이다.

본 발명자들은 종래의 하이드로겔 형태의 소프트 렌즈의 함유율을 극대화 하기 위하여, 함유율이 높은 불소 원자 및 대표적인 친수성기인 히드록시기가 동시에 도입된 상기 화학식 1 내지 3의 단량체를 개발하였다.

본 발명의 단량체에 있어서, 상기 Rf는 치환되거나 또는 비치환된 C₁-C₁₈ 플루오로 알킬, C₁-C₁₈ 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고; 그리고 a는 1-4의 정수인 것이 바람직하다.

본 발명의 단량체의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 상기 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴은 불소 원자 1-24개를 포함하는 것이다.

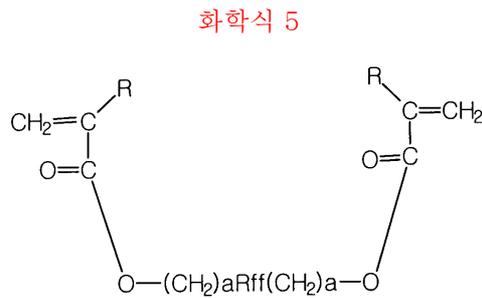
본 발명의 다른 변형예에 따르면, 상기 Rf는 다음 화학식 4로 표시되는 것이다:



상기 화학식에서, d는 1-100의 정수이고, 바람직하기로는 1-10의 정수이다.

본 발명의 단량체를 이용하여 하이드로겔을 형성하기 위해서는 소량의 가교제를 이용하는 것이 바람직하다.

따라서, 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 불소-함유 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 가교제를 제공한다:



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, Rff는 치환되거나 또는 비치환된 플루오로 알킬, 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이며, 그리고 상기 a는 1-10의 정수이다.

본 발명의 바람직한 가교제에 있어서, 상기 Rff는 치환되거나 또는 비치환된 C₁-C₃₆ 플루오로 알킬, C₁-C₃₆ 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고; 그리고 a는 1-4의 정수이다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴은 불소 원자 1-24개를 포함하는 것이다.

본 발명의 다른 변형예에 따르면, 상기 Rff는 다음 화학식 4로 표시되는 것이다:

[화학식 4]



상기 화학식에서, d는 1-100의 정수이고, 바람직하기로는 1-10의 정수이다.

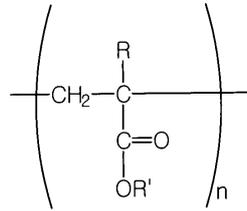
상술한 본 발명의 가교제는 함수율의 극대화 목적에 따라, 본 발명자들에 의해 특별하게 제조된 것이다.

한편, 본 발명의 단량체를 이용하여 하이드로겔을 형성할 때, 상술한 가교제 이외에, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 또는 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 등과 같이 종래에 이용되었던 가교제를 이용할 수도 있다.

상술한 단량체 및 가교제를 이용하여 중합체가 형성된다.

따라서, 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음 화학식 6을 반복 단위로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 제공한다:

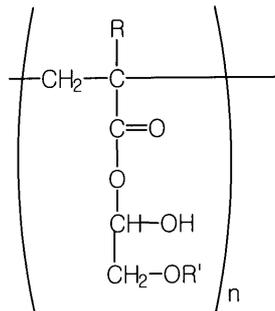
화학식 6



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 (CH₂)_b-Rf-(CH₂)_c-OH이며, 상기 b 및 c는 1-4의 정수이고, Rf는 치환되거나 또는 비치환된 플루오로 알킬, 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고, n은 1-1,000의 정수이다.

본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음 화학식 7을 반복 단위로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 제공한다:

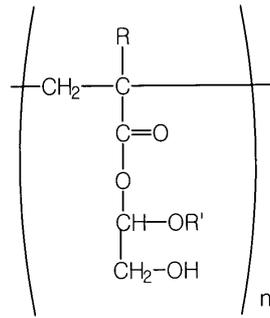
화학식 7



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 (CH₂)_b-Rf-(CH₂)_c-OH이며, 상기 b 및 c는 1-4의 정수이고, Rf는 치환되거나 또는 비치환된 플루오로 알킬, 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고, n은 1-1,000의 정수이다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음 화학식 8을 반복 단위로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 제공한다:

화학식 8



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 (CH₂)_b-Rf-(CH₂)_c-OH이며, 상기 b 및 c는 1-4의 정수이고, Rf는 치환되거나 또는 비치환된 플루오로 알킬, 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고, n은 1-1,000의 정수이다.

본 발명의 바람직한 중합체에 있어서, 상기 Rf는 치환되거나 또는 비치환된 C₁-C₁₈ 플루오로 알킬, C₁-C₁₈ 플루오로 시클로알킬, 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴이고; 그리고 a는 1-4의 정수이다.

본 발명의 보다 바람직한 중합체 있어서, 상기 플루오로 아릴, 플루오로 아릴알킬, 플루오로 헤테로아릴알킬 또는 플루오로 알카릴은 불소 원자 1-24개를 포함하는 것이다.

본 발명의 다른 변형예에 따르면, 상기 Rf는 다음 화학식 4로 표시되는 것이다:

[화학식 4]



상기 화학식에서, d는 1-100의 정수이고, 바람직하기로는 1-10의 정수이다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 중합도를 나타내는 상기 n 값은 1-1,000의 정수이고, 바람직하게는 50-500의 정수이다.

본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 (a) 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나에 해당하는 불소-함유 단량체 성분, 상기 화학식 5의 불소-함유 가교제, 및 라디칼계 개시제를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 혼합 용액에 열을 공급하여 열중합 반응을 유도하는 단계를 포함하는 불소-함유 폴리알킬레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법을 제공한다.

상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나에 해당하는 불소-함유 단량체 성분을 이용하는 제조방법에 있어서, 바람직하게는 혼합 용액은 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 메타크릴아미드, 메틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 글리세릴 메타크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, α-메틸렌-N-메틸-피롤리돈 및 1-비닐 이미다졸로 구성된 군으로부터 선택되는 친수성 단량체 성분을 추가적으로 포함한다. 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나에 해당하는 본 발명의 불소-함유 단량체만을 이용한 경우, 상기한 친수성 단량체 성분과 같이 이용되는 경우 보다 함수율 및 산소 투과도가 우수하지만, 일회용 렌즈 또는 보급형 렌즈와 같이 렌즈의 질이 다소 떨어져도 무방한 경우에는 단량체 성분을 얻는 데 소요되는 비용을 고려하여 상기 친수성 단량체 성분을 이용하게 된다.

이와 같이 본 발명의 불소-함유 단량체 및 종래의 친수성 단량체를 모두 이용하는 경우, 상기 불소-함유 단량체:친수성 단량체의 중량비는 95:5-10:90인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95:5-50:50이다.

본 발명의 제조방법의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 라디칼계 개시제는 아조 비스(이소부티로니트릴, 2,2'-아조 비스(2,4-디메틸펜탄니트릴), 2,2'-아조 비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 벤조일 퍼옥사이드, 디(세크부틸)퍼옥시디카보네이트 및 이소프로필퍼옥시디카보네이트 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 혼합 용액은 상기 단량체 성분 100 중량부에 대하여 상기 가교제 0.5-20 중량부 및 상기 개시제 0.01-10 중량부를 포함하며, 보다 바람직하게는 상기 혼합 용액은 상기 단량체 성분 100 중량부에 대하여 상기 가교제 1-3 중량부 및 상기 개시제 0.1-5 중량부를 포함한다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 중합 반응은 열중합 방법으로 실시된다. 중합 온도 및 시간은 이용되는 단량체의 종류 및 양, 개시제의 종류 및 양 등에 따라 차이가 있으며, 통상적으로는 90-150℃에서 10-60분, 바람직하게는 90-120℃에서 20-40분이다.

상술한 본 발명의 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트는 바람직하게는 하이드로겔 형태의 소프트 렌즈에 이용된다.

따라서, 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 화학식 6, 7 또는 8을 반복 단위로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 포함하는 하이드로겔 소프트 렌즈를 제공한다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기한 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 포함하는 하이드로겔 소프트 렌즈를 제공한다.

본 발명의 소프트 렌즈로의 성형은 통상적인 어떠한 방법으로도 가능하며, 예컨대 캐스팅 몰드 및 스핀 코팅 방식으로 제조될 수 있다. 본 발명의 소프트 렌즈는 우수한 물성, 특히 우수한 흡수율 및 산소 투과성을 나타낸다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

실시예 1: 5-히드록시-2,2,3,3,4,4-헥사플루오로펜틸 메타크릴레이트의 합성

100 ml 플라스크에서 2 g (9.43 mmol)의 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로 펜탄디올(알드리치사)을 50 ml의 디에틸 에테르에 용해한 다음, 얼음탕을 사용하여 0°C로 냉각한 후 2.86 g (28.3 mmol)의 트리에틸 아민을 첨가하고, 1.08 g (10.37 mmol)의 메타크릴로일 클로라이드(알드리치사)를 천천히 적가하였다. 동일한 온도에서 1시간 동안 교반한 후 30 ml의 증류수를 가하고 디에틸 에테르로 추출하고 소듐 설페이트로 유기층에 남아 있는 수분을 제거한 후 농축시켰다. 이렇게 하여 얻은 결과물을 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 1.39 g의 원하는 화합물을 수득하였다(수율: 52.6 %): $^1\text{H-NMR}$ spectra (δ): 6.5-5.5(2s, 2H, =CH₂), 4.7-4.5(t, 2H, CF₂-CH₂-O), 4.3-4.0(m, 2H, CF₂-CH₂-OH), 2.0ppm (m, 4H, -CH₃, -OH)

실시예 2: 6-히드록시-2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥실 methacrylate의 합성

100 ml 플라스크에 2 g (7.63 mmol)의 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로 헥산디올(알드리치사)을 50 ml의 디에틸 에테르에 용해한 다음, 얼음탕을 사용하여 0°C로 냉각한 후 2.32 g (22.89 mmol)의 트리에틸 아민을 첨가하고 0.87 g (8.39 mmol)의 메타크릴로일 클로라이드를 천천히 적가한 다음, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 1.28 g의 원하는 화합물을 수득하였다(수율: 50.9 %): $^1\text{H-NMR}$ spectra (δ): 6.5-5.5(2s, 2H, =CH₂), 4.7-4.5(t, 2H, CF₂-CH₂-O), 4.3-4.0(m, 2H, CF₂-CH₂-OH), 2.0ppm (m, 4H, -CH₃, -OH)

실시예 3: 10-히드록시-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로데실 메타크릴레이트의 합성

100 ml 플라스크에 2 g(4.33 mmol)의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로 데칸디올(알드리치사)을 50 ml의 디에틸 에테르에 용해한 다음, 얼음탕을 사용하여 0°C로 냉각한 후 1.31 g (13 mmol)의 트리에틸 아민을 첨가하고, 0.5 g (4.76 mmol)의 메타크릴로일 클로라이드를 천천히 적가한 다음, 실시예 1과 동일하게 실시하여 1.16 g의 원하는 화합물을 수득하였다(수율: 50.6 %): $^1\text{H-NMR}$ spectra (δ): 6.5-5.5(2s, 2H, =CH₂), 4.7-4.5(t, 2H, CF₂-CH₂-O), 4.3-4.0(m, 2H, CF₂-CH₂-OH), 2.5-2.0ppm (m, 4H, -CH₃, -OH)

실시예 4: 1-히드록시-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥실옥시)에틸 메타크릴레이트 및 2-히드록시-1-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥실옥시)에틸 메타크릴레이트의 합성

100 ml 플라스크에 2 g (7.63 mmol)의 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로 헥산디올(알드리치사) 및 0.87 g (8.39 mmol)의 1,2-디히드록시에틸 메타크릴레이트(알드리치사)을 50 ml의 디에틸 에테르에 용해한 다음, 2.1g (8 mmol)의 트리페닐 포스핀(알드리치사)을 첨가하고, 1.26 ml (8 mmol)의 디에틸 아조디카복실레이트(알드리치사)를 천천히 적가하였다. 이어, 동일한 온도에서 1시간 동안 교반한 후 30 ml의 증류수를 첨가하고 디에틸 에테르로 추출한 다음, 소듐 설페이트로 유기층에 남아 있는 수분을 제거한 후 농축시켰다. 이렇게 얻어진 결과물을 플래쉬 컬럼 크로마토그래피하여 1.3 g의 원하는 혼합물을 수득하였다(수율: 50 %): $^1\text{H-NMR}$ spectra (δ): 6.5-5.5(2s, 2H, =CH₂), 4.7-4.5(t, 2H, CF₂-CH₂-O), 4.5-4.0(m, 5H, CF₂-CH₂-O, O-CH-CH₂-O), 2.0ppm (m, 4H, -CH₃, -OH)

실시예 5: 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로펜탄디올 디메타크릴레이트의 합성

100 ml 플라스크에 1 g (4.71 mmol)의 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로 펜탄디올을 50 ml 디에틸 에테르에 용해한 다음, 얼음탕을 사용하여 0°C로 냉각한 후 4.77 g (47.1 mmol)의 트리에틸 아민을 첨가하고 2.46 g (23.6 mmol)의 메타크릴로일 클로라이드를 천천히 적가한 다음, 실시예 1과 동일하게 실시하여 1.65 g의 원하는 화합물을 수득하였다(수율: 99.9%): $^1\text{H-NMR}$ spectra (δ): 6.5-5.5(2s, 4H, 2 =CH₂), 4.7-4.5(t, 4H, 2 CF₂-CH₂-O), 2.0ppm (s, 6H, 2 -CH₃)

실시예 6: 콘택트 렌즈의 제조 I

상기 실시예 1에서 합성된 9 g의 5-히드록시-2,2,3,3,4,4-헥사플루오로헥실 메타크릴레이트 및 가교제로서 상기 실시예 5에서 합성된 1 g의 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로펜탄디올 디메타크릴레이트의 혼합 용액에 개시제로서 AIBN (알드리치사) 0.5 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 110°C의 오븐에서 30분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 53%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 33 DK로 높게 나타났다.

실시예 7: 콘택트 렌즈의 제조 II

상기 실시예 2에서 합성된 9 g의 6-히드록시-2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥실 메타크릴레이트 및 가교제로서 상기 실시예 5에서 합성된 1 g의 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로펜탄디올 디메타크릴레이트의 혼합 용액에 개시제로서 AIBN 0.2 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 110°C의 오븐에 40분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 55%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 35 DK로 높게 나타났다.

실시예 8: 콘택트 렌즈의 제조 III

상기 실시예 3에서 합성된 9.2 g의 10-히드록시-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로데실 메타크릴레이트 및 가교제로서 상기 실시예 5에서 합성된 0.8 g의 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로펜탄디올 디메타크릴레이트의 혼합 용액에 개시제로서 BPO (알드리치사) 0.4 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 90°C의 오븐에 40분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 58%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 38 DK로 높게 나타났다.

실시예 9: 콘택트 렌즈의 제조 IV

상기 실시예 4에서 합성된 8 g의 1-히드록시-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥실옥시)에틸 메타크릴레이트 및 2-히드록시-1-(2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로헥실옥시)에틸 메타크릴레이트 혼합물, 가교제로서 상기 실시예 5에서 합성된 2 g의 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로펜탄디올 디메타크릴레이트의 혼합 용액에 개시제로서 AIBN 0.4 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 120°C의 오븐에 35분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 55%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 35 DK로 높게 나타났다.

실시예 10: 콘택트 렌즈의 제조 V

상기 실시예 3에서 합성된 9 g의 10-히드록시-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로데실 메타크릴레이트 및 가교제로서 기존에 많이 사용되는 1 g의 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (알드리치사)의 혼합 용액에 개시제로서 AIBN 0.5 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 110°C의 오븐에 40분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 51%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 30 DK로 나타났다.

실시예 11: 콘택트 렌즈의 제조 VI

상기 실시예 1에서 합성된 7 g의 5-히드록시-2,2,3,3,4,4-헥사플루오로헥실 메타크릴레이트, 2 g의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (알드리치사) 및 가교제로서 1 g의 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트의 혼합 용액에 개시제로서 AIBN 0.5 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 120°C의 오븐에 40분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 50%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 28 DK로 나타났다.

실시예 12: 콘택트 렌즈의 제조 VII

상기 실시예 1에서 합성된 2 g의 5-히드록시-2,2,3,3,4,4-헥사플루오로헥실 메타크릴레이트, 5 g의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 가교제로서 1 g의 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트의 혼합 용액에 개시제로서 AIBN 0.5 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 120°C의 오븐에 40분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 44%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 25 DK로 나타났다.

비교 실시예 1: 콘택트 렌즈의 제조

기존에 많이 사용되는 9 g의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 가교제로는 1 g의 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트의 혼합 용액에 개시제로서 AIBN 0.5 g을 용해시킨 다음, 폴리프로필렌으로 제조된 몰드에 주입하고 120°C의 오븐에 40분 동안 중합시켜 경화시켰다. 이어, 몰드에서 렌즈를 분리하여 함수율을 측정 한 결과, 37%의 함수율을 나타냈고, 산소 투과도는 10 DK로 낮게 나타났다.

발명의 효과

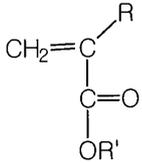
본 발명은 신규한 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체를 제공한다. 또한, 본 발명은 신규한 불소-함유 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 가교제를 제공한다. 한편, 본 발명은 신규한 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 제공한다. 본 발명은 신규한 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 포함하는 하이드로겔 소프트 렌즈를 제공한다. 본 발명의 신규한 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트는 불소 원자 및 히드록시기 동시에 갖고 있는 단량체로부터 제조되기 때문에, 우수한 함수율 및 산소 투과도를 나타내며, 하이드로겔 소프트 렌즈의 재료로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 불소-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체:

화학식 1



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, R'는 CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH₂-OH, CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH₂-OH 또는 CH₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH₂-OH이다.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

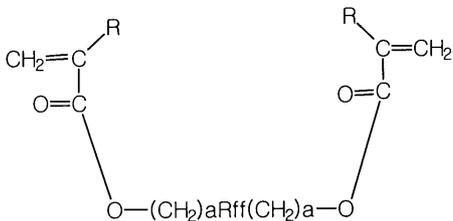
청구항 6.

삭제

청구항 7.

하기 화학식 5로 표시되는 불소-함유 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 가교제:

화학식 5



상기 화학식에서, R은 H 또는 CH₃이고, Rff는 C₁-C₃₆ 플루오로 알킬 또는 C₁-C₃₆ 플루오로 시클로알킬이며, 그리고 상기 a는 1-10의 정수이다.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 Rff는 C₁-C₃₆ 플루오로 알킬 또는 C₁-C₃₆ 플루오로 시클로알킬이고; 그리고 a는 1-4의 정수인 것을 특징으로 하는 불소-함유 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 가교제.

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.

다음의 단계를 포함하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법:

- (a) 상기 청구항 1의 불소-함유 단량체 성분, 상기 청구항 7의 불소-함유 가교제 및 라디칼계 개시제를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합 용액에 열을 공급하여 열중합 반응을 유도하는 단계.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 상기 혼합 용액은 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 메타크릴아미드, 메틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 클리세릴 메타크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, α-메틸렌-N-메틸-피롤리돈 및 1-비닐 이미다졸로 구성된 군으로부터 선택되는 친수성 단량체 성분을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법.

청구항 18.

제 16 항에 있어서, 상기 라디칼계 개시제는 아조 비스이소브티로니트릴, 2,2'-아조 비스(2,4-디메틸펜탄니트릴), 2,2'-아조 비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 벤조일 퍼옥사이드, 디(세크부틸)퍼옥시디카보네이트 및 이소프로필퍼옥시디카보네이트로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법.

청구항 19.

제 16 항에 있어서, 상기 혼합 용액은 상기 단량체 성분 100 중량부에 대하여 상기 가교제 0.5-20 중량부 및 상기 개시제 0.01-10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 상기 혼합 용액은 상기 단량체 성분 100 중량부에 대하여 상기 가교제 1-3 중량부 및 상기 개시제 0.1-5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법.

청구항 21.

제 17 항에 있어서, 상기 불소-함유 단량체:친수성 단량체의 중량비는 95:5-10:90인 것을 특징으로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서, 상기 불소-함유 단량체:친수성 단량체의 중량비는 95:5-50:50인 것을 특징으로 하는 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 제조방법.

청구항 23.

삭제

청구항 24.

상기 청구항 16 내지 청구항 22 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 불소-함유 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 포함하는 하이드로겔 소프트 렌즈.