

힐그레고리에이.
미국플로리다주32233아틀란틱비치히코리레인1918

알리아잠
미국플로리다주32256잭슨빌사우쓰사이드블러바드7816아파트먼트221

엔스준비.
미국플로리다주32257잭슨빌제이버드씨클리스트9251

맥카브케빈피.
미국플로리다주32256잭슨빌베이메도우로드10550-205

(74) 대리인 이병호
 장훈

심사관 : 신귀임

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 실리콘 하이드로겔, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 콘택트 렌즈

(57) 요약

본 발명은 실리콘 함유 단량체를 함유하는 반응 혼합물을 경화시켜 제조한 실리콘 하이드로겔을 함유하는 소프트 콘택트 렌즈에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제

청구항 21.
삭제

청구항 22.
삭제

청구항 23.
삭제

청구항 24.
삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

실리콘계 마크로머를 그룹 전이 중합법(Group Transfer Polymerization)으로 제조하는 단계 및

당해 마크로머를 Si₇₋₉ 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산, Si₇₋₉ 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산 이외의 폴리디메틸실록산 및 친수성 단량체를 포함하는 중합성 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 중합체의 제조방법.

청구항 45.

제44항에 있어서, 마크로머가 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란 및 모노-메타크릴옥시프로필 말단화 모노-부틸 말단화 폴리디메틸실록산을 포함하는 반응 혼합물의 반응 생성물임을 특징으로 하는, 중합체의 제조방법.

청구항 46.

제44항에 있어서, 마크로머가 3급 아민 촉매의 존재하에 제조됨을 특징으로 하는, 중합체의 제조방법.

청구항 47.

제44항에 있어서, 마크로머가 디부틸틴 디라우레이트의 존재하에 제조됨을 특징으로 하는, 중합체의 제조방법.

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

실리콘계 마크로머 그룹 전이 중합 생성물과 Si₇₋₉ 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산, Si₇₋₉ 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산 이외의 폴리디메틸실록산 및 친수성 단량체를 포함하는 중합성 혼합물과의 반응 생성물을 포함하는 실리콘 하이드로겔.

청구항 51.

제50항에 있어서, 마크로머가 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란 및 모노메타크릴옥시프로필 말단화 모노-부틸 말단화 폴리디메틸실록산을 포함하는 반응 혼합물의 그룹 전이 생성물임을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 52.

제50항에 있어서, 마크로머가 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 약 19.1mol, 메틸 메타크릴레이트 약 2.8mol, 메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란 약 7.9mol 및 모노-메타크릴옥시프로필 말단화 모노-부틸 말단화 폴리디메틸실록산 약 3.3mol을 포함하는 반응 혼합물의 그룹 전이 중합 생성물임을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 53.

제50항 내지 제52항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합성 혼합물이 Si_{7-9} 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산, 메타크릴옥시프로필 트리스(트리메틸 실록시)실란, N,N-디메틸 아크릴아미드, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트를 포함함을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 54.

제53항에 있어서, 마크로머가 10 내지 60중량%의 양으로 존재하고, Si_{7-9} 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산이 0 내지 45중량%의 양으로 존재하며, 메타크릴옥시프로필 트리스(트리메틸 실록시)실란이 0 내지 40중량%의 양으로 존재하고, N,N-디메틸 아크릴아미드가 5 내지 40중량%의 양으로 존재하며, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트가 0 내지 10중량%의 양으로 존재하고, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트가 0 내지 5중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 55.

제53항에 있어서, 마크로머가 15 내지 25중량%의 양으로 존재하고, Si_{7-9} 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산이 20 내지 0중량%의 양으로 존재하며, 메타크릴옥시프로필 트리스(트리메틸 실록시)실란이 15 내지 25중량%의 양으로 존재하고, N,N-디메틸 아크릴아미드가 20 내지 30중량%의 양으로 존재하며, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트가 2 내지 7중량%의 양으로 존재하고, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트가 0 내지 5중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 56.

제53항에 있어서, 중합성 혼합물이 폴리(N-비닐 피롤리디논)을 추가로 포함함을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 57.

제54항에 있어서, 중합성 혼합물이 폴리(N-비닐 피롤리디논) 0 내지 10중량%를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 58.

제55항에 있어서, 중합성 혼합물이 폴리(N-비닐 피롤리디논) 2 내지 7중량%를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 실리콘 하이드로겔.

청구항 59.

제50항 내지 제52항 중의 어느 한 항에 따르는 실리콘 하이드로겔을 포함하는 콘택트 렌즈.

청구항 60.

삭제

청구항 61.

삭제

청구항 62.

삭제

청구항 63.

삭제

청구항 64.

삭제

청구항 65.

삭제

청구항 66.

삭제

청구항 67.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 실리콘 하이드로겔에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 실리콘 함유 단량체의 반응 혼합물을 경화시켜 형성한 실리콘 하이드로겔에 관한 것이다.

배경기술

하이드로겔은 평형 상태에서 물을 함유하는 수화 가교결합된 중합체성 시스템이다. 하이드로겔은 통상 산소 투과성이고 생체적합성이므로, 생체의학적 장치 및 특히, 콘택트 렌즈 또는 안구내 렌즈에 제조시 바람직하다.

통상적인 하이드로겔은 주로 친수성 단량체[예: 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트("HEMA") 또는 N-비닐 피롤리돈("NVP")]를 함유하는 단량체성 혼합물로부터 제조된다. 미국 특허 제4,495,313호, 제4,889,664호 및 제5,039,459호는 통상의 하이드로겔의 형성을 기재하고 있다. 이들 통상의 하이드로겔 물질의 산소 투과성은 물질의 함수량에 관한 것이고, 통상 20 내지 30barrer 미만이다. 통상의 하이드로겔 물질로부터 제조된 콘택트 렌즈의 경우, 산소 투과도는 콘택트 렌즈의 단기간 착용에 적합하지만, 산소 투과도는 콘택트 렌즈의 장기간 착용 도중(예: 제거없이 30일) 건강한 각막을 유지하기에 불충분할 수 있다. 따라서, 통상의 하이드로겔의 산소 투과성을 증가시키기 위한 노력이 계속되어야 한다.

하이드로겔의 산소 투과성을 증가시키는 한가지 공지된 방법은 실리콘 하이드로겔을 제조하기 위해 하이드로겔 제형에 실리콘 함유 단량체를 첨가하는 것이다. 실리콘 함유 중합체는 일반적으로 통상의 하이드로겔보다 산소 투과성이 더 높다. 실리콘 하이드로겔은 하나 이상의 실리콘 함유 단량체 및 하나 이상의 친수성 단량체를 함유하는 혼합물을 중합시켜 제조한다. 실리콘 함유 단량체 또는 친수성 단량체가 가교결합제(가교결합제는 다중 중합성 관능기를 갖는 단량체임)로서 작용하거나, 별도의 가교결합제를 사용할 수 있다. 실리콘 하이드로겔의 형성은 미국 특허 제4,954,587호, 제5,010,141호, 제

5,079,319호, 제5,115,056호, 제5,260,000호, 제5,336,797호, 제5,358,995호, 제5,387,632호, 제5,451,617호, 제5,486,579호 및 국제 공개공보 제WO 96/31792호에 기재되어 있다. 아크릴 단량체 및 메타크릴 단량체와 말단 실릴 함유 단량체의 중합을 위한 그룹 전이 중합법(Group Transfer Polymerization) 기술은 각각이 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제4,414,372호, 제4,417,034호, 제4,508,880호, 제4,524,196호, 제4,581,428호, 제4,588,795호, 제4,598,161호, 제4,605,716호, 제4,622,372호, 제4,656,233호, 제4,659,782호, 제4,659,783호, 제4,681,918호, 제4,695,607호, 제4,711,942호, 제4,771,116호, 제5,019,634호 및 제5,021,524호를 포함하는 다양한 특허에 기재되어 있다.

미국 특허 제3,808,178호는 작은 실리콘 함유 단량체 및 다양한 친수성 단량체의 공중합체의 형성을 기재하고 있다. 미국 특허 제5,034,461호는 실리콘-폴리우레탄 마크로머 및 친수성 단량체[예: HEMA 또는 N,N-디메틸아크릴아미드 ("DMA")]의 다양한 혼합물로부터 제조되는 실리콘 하이드로겔을 기재하고 있다. 메타크릴옥시프로필트리스-(트리메틸실록시)실란("TRIS")의 부가로 이러한 하이드로겔의 모듈러스가 감소되지만, 많은 예에서, 모듈러스는 여전히 개선의 여지가 많다.

미국 특허 제5,358,995호 및 제5,387,632호는 실리콘 마크로머, TRIS, NVP 및 DMA의 다양한 혼합물로부터 제조되는 하이드로겔을 기재하고 있다. 실리콘 마크로머의 실제 부분을 TRIS로 대체하면 생성된 하이드로겔의 모듈러스가 감소된다. 동일한 저자의 두 문헌[참조: "The Role of Bulky Polysiloxanylalkyl Methacrylates in Polyurethane-Polysiloxane Hydrogels", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 60, 1193-1199(1996), 및 "The Role of Bulky Polysiloxanylalkyl Methacrylates in Oxygen-Permeable Hydrogel Materials", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 56, 317-324(1995)]은 또한 실리콘-마크로머 및 친수성 단량체(예: DMA)의 반응 혼합물로부터 제조되는 하이드로겔의 모듈러스가 부가된 TRIS에 따라 감소됨을 나타내는 실험적 결과를 기재하고 있다.

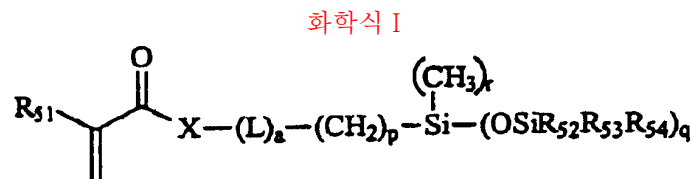
하드 콘택트 렌즈를 제조하기 위한 메타크릴옥시프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란("MBM")의 용도가 국제 공개공보 제WO 9110155호 및 일본 공개특허공보 제61123609호에 기재되어 있다.

비교적 높은 수준의 벌키한 실리콘 함유 단량체(예: TRIS)를 실리콘 함유 마크로머 및 친수성 단량체로부터 제조된 하이드로겔로 혼합시키는 경우, 중합체가 응력후 이의 본래 형태로 되돌아가는 탄성 또는 속도는 콘택트 렌즈 착용자에게 허용되지 않는 정도로 감소될 수 있다.

소프트 콘택트 렌즈를 제조하기에 충분히 부드럽고, 높은 산소 투과성, 적절한 함수량 및 충분한 탄성을 가지며, 콘택트 렌즈 착용자에게 착용감이 좋은 실리콘 하이드로겔에 대한 요구가 당해 분야에 여전히 남아 있다.

발명의 요지

본 발명은 화학식 I 및 화학식 II의 실리콘 함유 단량체 중의 하나 또는 둘 다를 포함하는 반응 혼합물을 경화시켜 제조되는 실리콘 하이드로겔을 제공한다. 화학식 I은 다음 구조식을 갖는다:



위의 화학식 I에서,

R₅₁은 H 또는 CH₃이며,

q는 1 또는 2이고,

q, R₅₂, R₅₃ 및 R₅₄는 각각 독립적으로 알킬 또는 방향족 그룹, 바람직하게는 에틸, 메틸, 벤질, 페닐 또는 1 내지 100개의 Si-O 반복 단위를 포함하는 1가 실록산 쇠이며,

p는 1 내지 10이고,

r는 (3-q)이며,

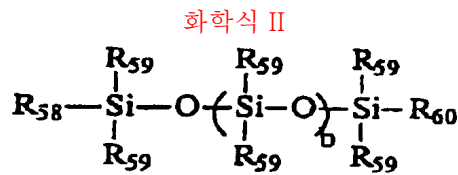
X는 O 또는 NR₅₅이고,

R₅₅는 H 또는 탄소수 1 내지 4의 1가 알킬 그룹이며,

a는 0 또는 1이고,

L은 바람직하게는 탄소수 2 내지 5의 2가 결합 그룹이며, 이는 또한 임의로 에테르 또는 하이드록실 그룹, 예를 들면, 폴리 에틸렌 글리콜 쇄를 포함할 수 있다.

화학식 II는 다음 구조를 갖는다:



위의 화학식 II에서,

b는 0 내지 100, 바람직하게는 8 내지 10이고,

R₅₈은 에틸렌계 불포화 잔기를 함유하는 1가 그룹, 바람직하게는 스티릴, 비닐 또는 메타크릴레이트 잔기, 보다 바람직하게는 메타크릴레이트 잔기를 함유하는 1가 그룹이며,

R₅₉는 각각 독립적으로, 알콜, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 치환되지 않은 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 보다 바람직하게는 메틸이고,

R₆₀은 알콜, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 치환되지 않은 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 헥세로 원자를 포함할 수 있는 C₁₋₁₀ 지방족 또는 방향족 그룹, 보다 바람직하게는 C₃₋₈ 알킬 그룹, 가장 바람직하게는 부틸, 특히 2급 부틸 그룹이다.

바람직한 양태에 있어서, 실리콘 하이드로겔은 화학식 I 및 화학식 II의 단량체를 둘 다 포함한다. 보다 바람직하게는, 실리콘 하이드로겔은 화학식 I 및 화학식 II의 실리콘 함유 단량체 및 친수성 단량체를 포함한다.

본 발명의 이점 중에는, 실리콘 하이드로겔에서 화학식 I 및 화학식 II 중 하나 또는 둘 다의 실리콘 함유 단량체를 사용하면, 특히 이들 실리콘 함유 단량체 및 가교결합제로서 작용하는 추가의 실리콘 함유 단량체를 포함하는 하이드로겔에서 하이드로겔의 영률(Young's modulus)이 감소되는 경우가 있다. 화학식 I 및 화학식 II의 단량체는 선행 기술 분야에 기재된 단량체의 경우보다 실리콘 하이드로겔의 모듈러스를 저하시키는 데 보다 효과적이다. 또한, 본 발명의 실리콘 하이드로겔의 tan(δ)가 동시에 보존될 수 있다. 이러한 효과는 실록산 그룹이 선행 기술 분야에서 사용되는 실리콘 함유 단량체(예: TRIS)의 것보다 덜 벌키하기 때문인 것으로 여겨진다.

본 발명에 따라 제조된 중합체는 높은 산소 투과성 및 양호한 탄성을 제공하는 소프트 콘택트 렌즈를 제조하는 데 사용될 수 있고, 경제적으로 및 효율적으로 제조될 수 있다. 본 발명의 중합체는 생체 적합성 및 높은 산소 투과성이 필요한 생체의학적 장치, 바람직하게는 콘택트 렌즈를 제조하는 데 사용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

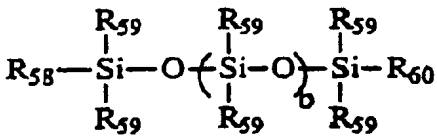
본 명세서에 사용되는 용어 "단량체"는 중합될 수 있는 저분자량의 화합물(즉, 통상 수평균 분자량이 700 미만임) 및 추가로 중합될 수 있는 작용기를 함유하는 종종 마크로 단량체라 불리우는, 중간 내지 고분자량의 화합물 또는 중합체(즉, 통상

수평균 분자량이 700 이상임)를 의미한다. 따라서, 용어 "실리콘 함유 단량체" 및 "친수성 단량체"는 단량체, 마크로 단량체 및 예비중합체를 포함하는 것으로 이해한다. 예비중합체는 부분 중합된 단량체 또는 추가로 중합될 수 있는 단량체이다.

"실리콘 함유 단량체"는 단량체, 마크로머 또는 예비중합체에 2개 이상의 [-Si-O-] 반복 단위를 함유하는 것이다. 바람직하게는, 전체 Si 및 결합된 O는, 실리콘 함유 단량체의 전체 분자량을 기준으로 하여, 20중량% 이상, 보다 바람직하게는 30중량% 이상의 양으로 실리콘 함유 단량체에 존재한다.

본 발명의 실리콘 하이드로겔을 형성하는 데 사용될 수 있는 화학식 I의 실리콘 함유 단량체의 예로는, 제한없이, 메타크릴옥시프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란, 메타크릴옥시프로필펜타메틸디실록산 및 (3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시)프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란이 있다. 이러한 실리콘 단량체가 또한 사용될 수 있지만, 하기 화학식 II의 것과 같은, 선형 모노-알킬 말단화 폴리디메틸실록산("mPDMS")이 사용되어야 한다:

화학식 II



위의 화학식 II에서,

b는 0 내지 100, 바람직하게는 8 내지 10이고,

R₅₈은 에틸렌계 불포화 잔기를 함유하는 1가 그룹, 바람직하게는 스티릴, 비닐 또는 메타크릴레이트 잔기, 보다 바람직하게는 메타크릴레이트 잔기를 함유하는 1가 그룹이며,

R₅₉는 각각 독립적으로, 알콜, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 치환되지 않은 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 보다 바람직하게는 메틸이고,

R₆₀은 알콜, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 치환되지 않은 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C₁₋₁₀ 지방족 또는 방향족 그룹, 보다 바람직하게는 C₃₋₈ 알킬 그룹, 가장 바람직하게는 부틸, 특히 2급 부틸 그룹이다.

mPDMS 포함 하이드로겔의 양은 본 발명에 따라 제조된 하이드로겔의 모듈러스 및 tan(δ)에 밀접한 관련이 있다. Tan(δ)는 물질의 손실 모듈러스를 이의 탄성률로 나눈 것으로서 정의한다(G''/G'). 수많은 이유로 실리콘 하이드로겔 렌즈에서 모듈러스 및 tan(δ)를 모두 저하시키는 것이 바람직하다. 먼저, 보다 낮은 모듈러스 및 tan(δ)는 낮은 강성으로 입증되며, 응력 적용 후, 이들의 본래 형태로 신속히 되돌아간다. 이는 통상의 실리콘 하이드로겔 렌즈에 비하여 착용감을 개선시키며, 이들을 보다 심미적으로 보이도록 만듦으로써, 이들의 둥근 형태를 유지하는 능력을 나타낸다. 또한, 상방 상피 활동선 병변("SEAL": superior epithelial arcuate lesions)의 생성은 모듈러스 및 tan(δ)가 충분히 낮은 중합체로부터 제조된 렌즈를 사용함으로써 경감되거나 제거된다. 따라서, 높은 모듈러스와 높은 tan(δ)의 중합체로부터 제조된 렌즈를 본 발명의 것으로 대체하는 것은 SEAL의 생성을 감소시키거나 제거하는 방법이다. 이는 특히 SEAL로 되기 쉬운 콘택트 렌즈 착용자를 위한 경우이다.

바람직하게는, 본 발명에 따라 제조된 실리콘 하이드로겔은, 중합체가 제조되는 반응성 단량체 성분의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 2 내지 70중량%의 mPDMS를 포함한다. 존재하는 다른 단량체에 따라, 이는 일반적으로 중합체의 모듈러스를 약 20 내지 180psi로 감소시키고, tan(δ)를 약 0.1 미만, 약 0.3 이하(실시에 21에 기재된 방법에 따라 1Hz의 주파수 및 25 °C의 온도에서 측정함)로 감소시킨다. 본 발명에 따라 제조되고 약 4 내지 50중량%의 mPDMS(상기와 동일한 기준)를 포함하는 실리콘 하이드로겔이 바람직하다. 이들은 일반적으로 약 30 내지 160psi의 모듈러스 및 약 0.25 미만의 tan(δ)(1 Hz의 주파수 및 25°C의 온도에서 측정함)를 나타낸다. 본 발명에 따라 제조되고 약 8 내지 40중량%의 mPDMS(상기와 동

일한 기준)를 포함하는 실리콘 하이드로겔이 가장 바람직하다. 이들 하이드로겔은 일반적으로 약 40 내지 130psi의 모듈러스 및 약 0.2 이하의 $\tan(\delta)$ (1Hz의 주파수 및 25°C의 온도에서 측정함)를 나타낸다. $\tan(\delta)$ 가 약 0.1 미만인 하이드로겔이 또한 하기에서 보다 상세히 기재되는 본 발명에 따라 제조될 수 있다.

추가로 실리콘 함유 단량체를 화학식 I 및 화학식 II의 실리콘 함유 단량체와 혼합하여 본 발명의 소프트 콘택트 렌즈를 형성할 수 있다. 실리콘 하이드로겔의 제조에 유용한 공지된 실리콘 함유 단량체를 화학식 I 및 화학식 II의 실리콘 함유 단량체와 혼합하여 사용하여 본 발명의 소프트 콘택트 렌즈를 형성할 수 있다. 이를 위해 유용한 많은 실리콘 함유 단량체가 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제6,020,445호에 기재되어 있다. 본 발명의 실리콘 하이드로겔을 형성하기 위하여 화학식 I의 실리콘 함유 단량체와 혼합되는 유용한 추가의 실리콘 함유 단량체는 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제 5,962,548호에 기재된 하이드록시알킬아민-관능성 실리콘 함유 단량체이다. 바람직한 실리콘 함유 선형 또는 분지형 하이드록시알킬아민-관능성 단량체는 화학식 III의 블록 또는 랜덤 단량체를 포함한다.



삭제

삭제

위의 화학식 III에서,

n은 0 내지 500이고,

m은 0 내지 500이며,

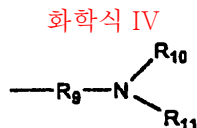
(n+ m)은 10 내지 500, 보다 바람직하게는 20 내지 250이고,

R₂, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 독립적으로 알콜, 에스테르, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 치환되지 않은 1가 알킬 또는 아릴 그룹이며,

R₁, R₃ 및 R₈은 독립적으로 알콜, 에스테르, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹, 바람직하게는 치환되지 않은 1가 알킬 또는 아릴 그룹이고,

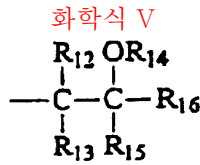
R₉는 -(CH₂)_s- (여기서, s는 1 내지 10, 바람직하게는 3 내지 6, 가장 바람직하게는 3이다)와 같은 2가 알킬 그룹이거나, 화학식 IV의 질소 함유 그룹이 되,

R₁, R₃ 및 R₈ 중의 하나 이상은 화학식 IV의 그룹이다.



위의 화학식 IV에서,

R₁₀ 및 R₁₁은 독립적으로 H; 알콜, 에스테르, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹이거나, 화학식 V의 그룹이다.



위의 화학식 V에서,

R₁₄는 H이거나, 아크릴로일, 메타크릴로일, 스티릴, 비닐, 알릴 또는 N-비닐 락탐을 포함하는 1가 중합성 그룹, 바람직하게는 H 또는 메타크릴로일이며,

R₁₆은 H; 알콜, 에스테르, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹이거나, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티릴, 비닐, 알릴 또는 N-비닐 락탐을 포함하는 중합성 그룹, 바람직하게는 알콜 또는 메타크릴레이트에 의해 치환된 알킬이며,

R₁₂, R₁₃ 및 R₁₅는 독립적으로 H; 알콜, 에스테르, 아민, 케톤, 카복실산 또는 에테르 그룹에 의해 추가로 치환될 수 있는 1가 알킬 또는 아릴 그룹이거나,

R₁₂와 R₁₅ 또는 R₁₅와 R₁₃은 함께 결합되어 환 구조를 형성할 수 있으며,

단, 단량체 상의 화학식 IV의 그룹의 적어도 일부는 중합성 그룹을 포함하고,

R₁₂, R₁₃ 및 R₁₅는 바람직하게는 H이다.

다른 양태에 있어서, 화학식 I 및 화학식 II 중 하나 또는 둘 다의 실리콘 함유 단량체를 포함하는 본 발명의 실리콘 하이드로겔은 친수성 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 하이드로겔 중합체를 제조하는 데 임의로 사용되는 친수성 단량체는 하이드로겔을 제조하기 위하여 선행 기술 분야에 기재된 공지된 친수성 단량체 중의 임의의 것일 수 있다.

본 발명의 중합체를 제조하는 데 사용되는 바람직한 친수성 단량체는 아크릴 또는 비닐 함유 단량체일 수 있다. 이러한 친수성 단량체 자체가 가교결합제로서 사용될 수 있다. 용어 "비닐형" 또는 "비닐 함유" 단량체는 비닐 그룹(-CH=CH₂)을 함유하는 단량체를 의미하며, 일반적으로 상당히 반응성이다. 이러한 친수성 비닐 함유 단량체는 비교적 용이하게 중합되는 것으로 공지되어 있다.

"아크릴형" 또는 "아크릴 함유" 단량체는 아크릴 그룹(CH₂=CR₁COX)(여기서, R₁은 H 또는 CH₃이며, X는 O 또는 N이다)을 함유하는 단량체이고, 이도 또한 용이하게 중합되는 것으로 공지되어 있으며, 예를 들면, N,N-디메틸 아크릴아미드(DMA), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 글리세롤 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트, 메타크릴산 및 아크릴산이 있다.

본 발명의 실리콘 하이드로겔에 혼입될 수 있는 친수성 비닐 함유 단량체는 N-비닐 락탐(예: NVP), N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐-N-에틸 아세트아미드, N-비닐-N-에틸 포름아미드 및 N-비닐 포름아미드와 같은 단량체를 포함하며, NVP가 바람직하다.

본 발명에 사용될 수 있는 다른 친수성 단량체에는 하나 이상의 말단 하이드록실 그룹을 중합성 이중 결합을 함유하는 관능기로 치환시킨 폴리옥시에틸렌 폴리올이 포함된다. 이러한 예로는, 1몰 당량 이상의 말단 캡핑 그룹(예: 이소시아네이트 에틸 메타크릴레이트("IEM"), 메타크릴산 무수물, 메타크릴로일 클로라이드, 비닐벤조일 클로라이드 등)과 반응하여 하나 이상의 말단 중합성 올레핀계 그룹이 결합 잔기(예: 카바메이트 또는 에스테르 그룹)를 통해 폴리에틸렌 폴리올에 결합된 폴리에틸렌 폴리올을 생성시키는, 폴리에틸렌 글리콜, 에톡시화 알킬 글루코시드 및 에톡시화 비스페놀 A가 포함된다.

또 다른 예로는 미국 특허 제5,070,215호에 기재된 친수성 비닐 카보네이트 또는 비닐 카바메이트 단량체 및 미국 특허 제4,910,277호에 기재된 친수성 옥사졸론 단량체가 있다. 당해 분야의 숙련가들은 기타 적합한 친수성 단량체를 용이하게 선택할 수 있을 것이다.

본 발명의 중합체로 혼입될 수 있는 보다 바람직한 친수성 단량체에는 DMA, HEMA, 글리세롤 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴아미드, NVP, 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트, 메타크릴산 및 아크릴산 등의 친수성 단량체가 포함되며, DMA가 가장 바람직하다.

본 발명의 실리콘 하이드로겔을 형성하는 데 사용되는 반응 혼합물에 존재할 수 있는 다른 단량체에는 자외선 흡수 단량체 및 반응성 염색제 등이 포함된다. 추가의 가공 보조제(예: 이형제 또는 습윤제)가 또한 반응 혼합물에 추가될 수 있다.

중합 촉매가 바람직하게는 반응 혼합물에 포함된다. 중합 촉매는 적절한 승온에서 유리 라디칼을 생성하는, 라우로일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 이소프로필 퍼카보네이트, 아조비스이소부티로니트릴 등의 화합물이거나, 중합 촉매는 방향족 알파-하이드록시 케톤 또는 3급 아민 + 디케톤 등의 광개시제 시스템일 수 있다. 광개시제 시스템의 구체적인 예로는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온 및, 캄포르퀴논과 에틸 4-(N,N-디메틸아미노)벤조에이트의 혼합물이 있다. 촉매는 반응 혼합물에 촉매적 유효량으로, 예를 들면, 반응성 단량체 100부당 약 0.1 내지 약 2중량부의 양으로 사용된다. 반응 혼합물의 중합은 열 또는 가시광선이나 자외선의 적절한 선택이나, 사용되는 중합 개시제에 따르는 다른 방법을 사용하여 개시시킬 수 있다. 바람직한 개시제는 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 및 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드의 1:1 혼합물이고, 바람직한 중합 개시 방법은 자외선이다.

통상, 중합 전에 함께 혼합되는, 화학식 I 및 화학식 II 중의 하나 또는 둘 다의 실리콘 함유 단량체, 임의의 친수성 단량체 및 다른 임의 성분(예: 추가의 실리콘 함유 단량체, 희석제, 가교결합제, 촉매, 이형제, 염색제 등)과의 반응 혼합물을 경화시킨 후, 생성된 중합체를 용매로 처리하여 희석제(사용되는 경우) 또는 미량의 미반응 성분을 제거하고, 중합체를 수화시켜 하이드로겔을 형성한다. 사용되는 용매는 물(또는 생리 식염수와 같은 수용액)이거나, 본 발명의 하이드로겔을 제조하는 데 사용되는 희석제(사용되는 경우)의 용해도 특성 및 잔류하는 중합되지 않은 단량체의 용해도 특성에 따라, 먼저 사용되는 용매는 유기 액체(예: 에탄올, 메탄올, 이소프로판올 또는 이들의 혼합물 등) 또는 하나 이상의 이러한 유기 액체와 물과의 혼합물일 수 있으며, 이어서 순수한 물(또는 생리 식염수)로 추출하여, 물로 팽윤되는 상기 단량체의 중합체를 포함하는 실리콘 하이드로겔을 제조할 수 있다. 중합체의 수화후 실리콘 하이드로겔은 바람직하게는, 실리콘 하이드로겔의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 2 내지 50중량%의 물, 보다 바람직하게는 약 15 내지 45중량%의 물 및 가장 바람직하게는 약 20 내지 40중량%의 물을 포함한다. 이들 실리콘 하이드로겔은 콘택트 렌즈 또는 안구내 렌즈, 바람직하게는, 콘택트 렌즈의 제조에 특히 적합하다.

다른 바람직한 양태에 있어서, 실리콘 하이드로겔 렌즈는 마크로머를 실리콘계 단량체와 친수성 단량체를 포함하는 반응 혼합물과 반응시켜 제조한다. 이러한 기술은 최종 생성물의 구조를 고도로 조절 가능하게 한다. 상 분포는 보다 균일한 피막 또는 표면층(경우에 따라)이 렌즈에 적용될 수 있도록 조절할 수 있다. "표면층"은 환경과 접하는 부분 및, 표면층을 형성하는 물질과 상이한 부피 특성을 갖는 물질과 접하는 다른 부분이 있는 물질의 분포를 의미한다. 또한, 렌즈에 대한 특성의 균일성이 더 높기 때문에 렌즈의 가공이 보다 용이하다.

마크로머는 (메트)아크릴레이트 및 실리콘을 그룹 전이 중합("GTP") 촉매의 존재하에 혼합하여 제조한다. 이들 마크로머는 통상 다양한 단량체의 공중합체를 포함한다. 이들 공중합체는, 단량체가 모여 상이한 몇개의 블록을 형성하거나, 일반적으로 단량체를 랜덤하게 분포시키는 방법으로 형성할 수 있다. 이들 마크로머는 더욱이 선형, 분지형 또는 별 형태일 수 있다. 분지형 구조는, 예를 들면, 폴리메타크릴레이트 또는 가교결합성 단량체[예: 3-(트리메틸실록시)프로필 메타크릴레이트]가 마크로머에 포함되는 경우에 형성된다. GTP 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있는 개시제, 반응 조건, 단량체 및 촉매가 문헌[참조: "Group-Transfer Polymerization" by O. W. Webster, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Ed. (John Wiley & Sons) p. 580, 1987]에 기재되어 있다. 이들 중합은 무수 조건하에 수행한다. HEMA와 같은 하이드록실-관능성 단량체를 가수분해와 함께 이들의 트리메틸실록시 에스테르로서 혼입시켜 중합 후 유리 하이드록시 그룹을 형성할 수 있다. GTP는 쇠 위의 분자량 분포 및 단량체 분포에 대한 조절과 함께 마크로머를 합하는 능력을 제공한다. 이어서, 이러한 마크로머는 주로 폴리디메틸실록산(바람직하게는, mPDMS) 및 친수성 단량체를 포함하는 반응 혼합물과 반응시킨다.

바람직한 마크로머 성분에는 mPDMS, TRIS, 메틸 메타크릴레이트, HEMA, DMA, 메타크릴로니트릴, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필-1-메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴아미드 및 메타크릴산이 포함된다. 마크로머가 HEMA, 메틸 메타크릴레이트, TRIS 및 mPDMS를 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는 것이 보다 더 바람직하다. HEMA 약 19.1mol, 메틸 메타크릴레이트 약 2.8mol, TRIS 약 7.9mol 및 모노메타크릴옥시프로필 말단화 모노-부틸 말단화 폴리디메틸실록산 약 3.3mol을 포함하거나, 필수적으로 이것으로 이루어지거나, 이것으로 이루어진 반응 혼합물로부터 마크로머를 제조하는 것이 가장 바람직하고, 촉매로서 디부틸틴 디라우레이트를 사용하여 3-이소프로페닐- ω,ω -디메틸벤질 이소시아네이트 1mol당 약 2.0mol로 상기 언급한 물질을 반응시켜 완결시킨다.

실리콘 하이드로겔은 마크로머, 단량체 및 다른 첨가제(예: UV 차단제, 염색제, 내부 습윤제 및 중합 개시제)의 혼합물을 반응시켜 제조할 수 있다. 이들 혼합물의 반응성 성분은 통상 소수성 실리콘과 매우 친수성인 성분과의 혼합물을 포함한다. 이들 성분은 종종 이들의 극성의 차로 인하여 불혼화성이므로, 소수성 실리콘 단량체와 친수성 단량체, 특히 하이드록실 그룹을 갖는 것과의 혼합물을 마크로머로 혼입시키는 것이 특히 유용하다. 이어서, 마크로머는 최종 반응 혼합물로 혼입되는 추가의 실리콘 및 친수성 단량체를 혼화시키는 역할을 할 수 있다. 이들 혼합물은 통상 모든 성분을 다시 혼화시켜 용해시키는 희석제를 함유한다. 바람직하게는, 실리콘계 하이드로겔은 하기의 단량체 혼합물: 마크로머, Si₇₋₉ 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산 및 친수성 단량체를 소량의 첨가제 및 광개시제와 함께 반응시켜 제조한다. 하이드로겔은 마크로머, Si₇₋₉ 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산, TRIS, DMA, HEMA 및 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트("TEGDMA")를 반응시켜 제조하는 것이 보다 바람직하다. 하이드로겔이 마크로머(약 18%), Si₇₋₉ 모노메타크릴옥시 말단화 폴리디메틸실록산(약 28%), TRIS(약 14%), DMA(약 26%), HEMA(약 5%), TEGDMA(약 1%), 폴리비닐피롤리돈("PVP")(약 5%)(모든 양은 혼합물의 전체 중량을 기준으로 한중량%로서 계산함) 및 소량의 첨가제와 광개시제를 포함하는 잔량의 반응으로부터 제조되고, 반응은 20중량%의 디메틸-3-옥탄올 희석제의 존재하에 수행되는 것이 가장 바람직하다.

스핀 캐스팅(spincasting) 및 정적 캐스팅(static casting)을 포함하여, 콘택트 렌즈의 제조시 반응 혼합물을 성형시키는 다양한 방법이 공지되어 있다. 스핀 캐스팅은 미국 특허 제3,408,429호 및 제3,660,545호에 기재되어 있으며, 정적 캐스팅은 미국 특허 제4,113,224호 및 제4,197,266호에 기재되어 있다. 본 발명의 중합체를 포함하는 콘택트 렌즈의 바람직한 제조방법은 실리콘 하이드로겔을 직접 성형시키는 것이며, 이는 경제적이고, 수화된 렌즈의 최종 형태에 대해 정밀하게 조절할 수 있게 한다. 이 방법에 있어서, 반응 혼합물을 목적하는 최종 실리콘 하이드로겔, 즉 수팽윤성 중합체의 형태를 갖는 주형에 넣고, 반응 혼합물을 조절하여 단량체를 중합시킴으로써, 목적하는 최종 생성물의 유사한 형태로 중합체를 제조한다. 이어서, 이러한 중합체 혼합물은 임의로, 용매에 이어서, 물로 처리하여 본래 성형된 중합체 제품의 크기 및 형태와 매우 유사한 최종 크기 및 형태를 갖는 실리콘 하이드로겔을 제조한다. 이 방법은 콘택트 렌즈를 형성하는 데 사용될 수 있으며, 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제4,495,313호, 제4,680,336호, 제4,889,664호 및 제5,039,459호에 또한 기재되어 있다. 실리콘 하이드로겔을 제조한 후에, 렌즈는 친수성 피복물로 피복시키는 것이 바람직하다. 렌즈에 친수성 피복물을 피복시키는 일부 방법이 미국 특허 제3,854,982호, 제3,916,033호, 제4,920,184호 및 제5,002,794호와, 국제 공개공보 제WO 91/04283호 및 유럽 특허공보 제93810399호를 포함하는 선행 기술 분야에 기재되어 있다.

반응 혼합물에 존재하는 경우, 화학식 I의 혼합된 실리콘 함유 단량체 및 추가의 실리콘 함유 단량체의 바람직한 범위는 반응 혼합물 중 반응성 성분의 약 5 내지 100중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 90중량%, 가장 바람직하게는 약 15 내지 80중량%이다. 상기 발명에 존재하는 경우, 임의의 친수성 단량체의 바람직한 범위는 반응 혼합물 중 반응성 성분의 약 5 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 약 20 내지 50중량%이다. 희석제의 바람직한 범위는 전체 반응 혼합물의 약 0 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 약 0 내지 50중량%, 가장 바람직하게는 약 0 내지 20중량%이다. 필요한 희석제의 양은 반응성 성분의 특성 및 상대적인 양에 따라 변한다.

반응성 성분의 바람직한 혼합물에서, 반응성 성분의 약 10 내지 60중량%, 보다 바람직하게는 약 15 내지 50중량%가 실리콘 함유 단량체이고, 반응성 성분의 약 20 내지 50중량%가 화학식 I의 실리콘 함유 단량체이며, 반응성 성분의 약 10 내지 50중량%가 친수성 단량체, 보다 바람직하게는 DMA이고, 반응성 성분의 약 0.1 내지 1.0중량%가 자외선 또는 가시광선 활성 광개시제이며, 전체 반응 혼합물의 약 0 내지 20중량%는 2차 또는 3차 알콜 희석제, 보다 바람직하게는 3차 알콜이다.

본 발명의 반응 혼합물은 진탕(shaking) 또는 교반 등의, 당해 분야의 숙련가에게 공지되고, 앞서 기재한 방법에 의해 중합체성 제품 또는 장치를 형성하는 데 사용되는 방법에 의해 형성할 수 있다. 일부 단량체 반응 혼합물의 경우, 반응 혼합물을 실온보다 다소 높은 온도(예: 30 내지 40°C) 또는 실온 미만(예: 0 내지 10°C)의 온도에서 중합시켜 성분들의 상 분리를 방지하는 것이 바람직하다.

본 발명의 실리콘 하이드로겔은 높은 산소 투과성을 갖는다. 이들은 O₂ Dk 값이 폴라로그래피 법에 의해 측정하는 경우 약 40 내지 300barrer이다. 산소 투과성의 폴라로그래피 법 측정은 다음과 같다: 렌즈를 센서에 탑재한 다음, 윗면을 메시 지지체로 덮는다. 렌즈를 통해 확산되는 산소를 4mm 직경의 금 캐소드 및 은 링 아노드로 이루어진 폴라로그래피 산소 센서를 사용하여 측정한다. 기준값은 이 방법을 사용하여 시판용 콘택트 렌즈에 대해 측정된 값이다. 벨라필콘(Balafilcon) A 렌즈[제조원: 바우슈 앤드 롬(Bausch & Lomb)]는 측정치가 약 79barrer이다. 에타필콘(Etafilcon) 렌즈는 측정치가 약 20 내지 25barrer이다.

본 발명의 실리콘 하이드로겔로부터 제조된 콘택트 렌즈는 실리콘 하이드로겔보다 친수성인 표면층을 포함하도록 제조할 수 있다. 표면층을 형성하는 적절한 물질이 당해 분야에 공지되어 있다. 바람직한 물질에는 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(말레산), 폴리(이타콘산), 폴리(아크릴아미드); (메트)아크릴산, 아크릴산, 말레산, 이타콘산과 특정 반응성 비닐 단량체와의 블록 또는 랜덤 공중합체; 카복시메틸화 중합체(예: 카복시메틸셀룰로즈 등) 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직하게는, 카복실 관능성 친수성 중합체는 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(메트)아크릴아미드 또는 폴리(아크릴아미드)이다. 보다 바람직하게는, 폴리(아크릴산) 또는 폴리(아크릴아미드)가 사용된다. 콘택트 렌즈의 피복법이 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제6,087,415호에 기재되어 있다.

하기의 비제한적 예는 본 발명을 추가로 설명한다. 본 실시예에서, 하기 약어가 사용된다:

실시예

MBM: 3-메타크릴옥시프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란

MPD: 메타크릴옥시프로필펜타메틸 디실록산

TRIS: 3-메타크릴옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란

DMA: N,N-디메틸아크릴아미드

THF: 테트라하이드로푸란

TMI: 디메틸 메타-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트

HEMA: 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트

TEGDMA: 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트

EGDMA: 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트

MMA: 메틸 메타크릴레이트

TBACB: 테트라부틸 암모늄-m-클로로벤조에이트

mPDMS: 모노메타크릴옥시프로필 말단화 폴리디메틸실록산

PDMS: 폴리디메틸실록산

3M3P: 3-메틸-3-프로판올

Norbloc: 2-(2'-하이드록시-5-메타크릴릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸

CGI 1850: 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 및 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드의 1:1(wt) 혼합물

PVP: 폴리(N-비닐 피롤리돈)

IPA: 이소프로필 알콜

DAROCURE 1173: 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온

D3O: 3,7-디메틸-3-옥탄올

HOAc: 아세트산

TAA: 3급 아밀 알콜

제조 1 - 폴리실록산 단량체의 제조

α, ω -비스아미노프로필 폴리디메틸실록산(분자량 5000) 500g 및 글리시딜 메타크릴레이트 68g을 합하고, 100°C에서 10시간 동안 교반하에 가열한다. 생성물을 아세토니트릴 1500ml로 5회 추출하여 잔류하는 글리시딜 메타크릴레이트를 제거하여 맑은 오일을 수득한다. IR: 3441, 2962, 1944, 1725, 1638, 1612, 1412 cm^{-1} . 이 생성물은 "글리시딜 메타크릴레이트 및 분자량(Mw)이 5000인 α, ω -비스아미노프로필 폴리디메틸실록산의 반응 생성물" 또는 비스(N,N-비스-2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필)아미노프로필 폴리디메틸실록산으로 칭한다.

실시예 1

제조 1의 생성물 38.2중량부를 MBM 28.8부, DMA 33부 및 다로쿠르(DAROCUR) 1173 1부와 혼합하고, 3-메틸-3-펜탄올로 희석시켜 희석제가 완전한 반응 혼합물 질량의 9%를 차지하는 반응 혼합물을 제조한다. 생성된 반응 혼합물은 맑고 균질한 용액이다. 폴리프로필렌 콘택트 렌즈 주형을 채우고, 밀폐하여, 형광 UV 광원으로부터의 자외선을 총 3.2J/cm²로 30분 동안 조사한다. 주형을 개방하고, 렌즈를 이소프로판올로부터 꺼낸 다음, 탈이온수로 옮긴다.

렌즈는 청정하고, 인장 모듈러스가 205 ±12g/mm²이며, 파단 신도는 133 ±37%이고, 평형 함수량은 24.2 ±0.2%이다. 인장 특성은 인스트론(InstronTM) 모델 1122 인장 시험기를 사용하여 측정한다. 평형 함수량(EWC: Equilibrium Water Contents)은 중량으로 측정하고, 다음과 같이 나타낸다:

$$\text{EWC}(\%) = 100 \times (\text{수화된 렌즈의 질량} - \text{건조된 렌즈의 질량}) / \text{수화된 렌즈의 질량}$$

실시예 2 내지 16

반응 혼합물은 실시예 1의 제형을 사용하여 제조하되, 표 1에 제시된 양을 사용한다. 모든 반응 혼합물 및 렌즈는 깨끗하다.

[표 1]

실리콘 하이드로겔 제형 및 특성

실시예	1	2	3	4
조성				
에비 마크로머	38.2	33.5	27.6	22.3
MBM	28.8	33.5	39.4	44.7
DMA	33	33	33	33
다로쿠르 1173	0.4	0.4	0.4	0.4
희석제(%)	9	7	5	4
EWC(%)	24.2±0.2	23.3±0.3	22.4±0.2	24.2±0.3
모듈러스 (psi)	205±12	178±11	136±4	109±3
신도(%)	133±37	156±39	168±48	200±58
Dk (barrers)	142.3	144.9	145.1	109.3
실시예	5	6	7	8
조성				
에비 마크로머	37.1	32.5	26.8	21.7
MBM	27.9	32.5	38.2	43.3
DMA	35	35	35	35
다로쿠르 1173	0.4	0.4	0.4	0.4
희석제(%)	10	7	5	11
EWC(%)	26.1±0.3	25.8±0.3	25.8±0.3	25.8±0.1
모듈러스 (psi)	179±5	215±7	132±6	101±4
신도(%)	151±42	106±30	195±65	179±47
Dk (barrers)	118.8	129.6	116.5	107.9
실시예	9	10	11	12
조성				
에비 마크로머	35.4	31	25.5	20.7
MBM	26.6	31	36.5	41.3
DMA	38	38	38	38
다로쿠르 1173	0.4	0.4	0.4	0.4
희석제(%)	12	7	7	5
EWC(%)	29.4±0.3	30.0±0.3	26.6±0.2	26.7±0.3
모듈러스 (psi)	215±7	175±7	132±51	106±4
신도(%)	99±22	132±40	166±51	204±55
Dk (barrers)	106.6	115.7	104.9	100.3
실시예	13	14	15	16
조성				
에비 마크로머	34.2	30	24.7	20
MBM	25.8	30	35.3	40
DMA	40	40	40	40
다로쿠르	0.4	0.4	0.4	0.4
희석제(%)	12	11	8	9
EWC(%)	32.1±0.1	31.2±0.2	31.6±0.3	31.7±0.2
모듈러스 (psi)	218±11	170±6	131±4	95±3
신도(%)	110±34	130±51	185±53	203±47
Dk (barrers)	112.4	104.6	90.8	92.3

* 반응성 성분의 전체 반응 혼합물 및 희석제의 %

실시예 17

평균 분자량이 5000g/mol인 α, ω -비스메타크릴옥시프로필 폴리디메틸실록산 21.5%를 MBM 42.5%, DMA 35% 및 다로쿠르 1173 1%와 혼합하고, 3-메틸-3-펜탄올로 희석시켜 22중량%의 희석제를 함유하는 맑은 용액을 수득한다. 렌즈를 실시예 1의 방법에 따라 제조한다. 렌즈 특성은 표 2에 제시되어 있다.

실시예 18

렌즈는 실시예 17에 기재된 방법 및 반응 혼합물을 사용하여 제조하되, 단 MBM 대신에 MPD를 사용한다. 렌즈 특성은 표 2에 제시되어 있다.

비교 실시예 1

반응 혼합물은 실시예 17의 제형을 사용하여 제조하되, 단 MBM 대신에 TRIS를 사용하고, 희석제 20%를 사용한다. 렌즈는 실시예 1의 방법에 따라 제조한다. 표 2에 제시된 렌즈 특성은 MBM(실시예 17) 또는 MPD(실시예 18)의 사용으로 TRIS 대신에 사용되는 경우에 보다 낮은 모듈러스가 수득됨을 알 수 있다.

[표 2]

실리콘 하이드로겔 중합체의 조성 및 특성

	실시에 17	비교 실시에 1	실시에 18
PDMS*	21.5	21.5	21.5
TRIS		42.5	
MBM	42.5		
MPD			42.5
DMA	35	35	35
단량체/희석제	78/22	80/20	78/22
모듈러스	65±2 psi	87±3 psi	55±2 psi
파단 신도	278±60%	307±88%	263±81%
Dk	110 barrers	147 barrers	75.6 barrers
EWC	28.2±0.3%	28.9±0.3%	31.0±0.3%

PDMS* = α,ω-비스메타크릴옥시프로필 폴리디메틸실록산, 평균 분자량은 5000 g/mol

실시에 19

평균 분자량이 5000g/mol인 α,ω-비스메타크릴옥시프로필 폴리디메틸실록산 29.0%를 모노메타크릴옥시프로필 말단화 PDMS(T1, 화학식 II, MW = 800 내지 1000) 35%, DMA 35% 및 다로쿠르 1173 1%와 혼합하고, 3-메틸-3-펜탄올로 희석시켜 23.0중량%의 희석제를 함유하는 맑은 용액을 수득한다. 렌즈는 실시에 1의 방법에 따라 제조한다. 렌즈 특성은 표 3에 제시되어 있다.

실시에 20

평균 분자량이 5000g/mol인 α,ω-비스메타크릴옥시프로필 폴리디메틸실록산 29.0%를 (3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시)프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란(T2) 35%, DMA 35% 및 다로쿠르 1173 1%와 혼합하고, 3M3P로 희석시켜 37.6중량%의 희석제를 함유하는 맑은 용액을 수득한다. 렌즈는 실시에 1의 방법에 따라 제조한다. 렌즈 특성은 표 3에 제시되어 있다.

[표 3]

실리콘 하이드로겔 중합체의 조성 및 특성

	실시에 19	실시에 20
PDMS	29.0	29.0
T1	35.0	
T2		35.0
DMA	35.0	35.0
다로쿠르	1173 1.0	1.0
희석제%	23.0	37.6
모듈러스	193±15 psi	175±11 psi
파단 신도	87.9±42%	108±54%
Dk	171 barrers	94 barrers
EWC	31.1±0.2%	33.4±0.2%

실시에로부터, 화학식 I의 실리콘 함유 단량체를 사용하여 제조한 콘택트 렌즈는 투명하고, 영률이 비교 실시에에 따라 제조한 콘택트 렌즈의 것보다 낮은 콘택트 렌즈를 제공함을 알 수 있다. 낮은 모듈러스가 착용감이 좋은 콘택트 렌즈를 제공하는 데 바람직하다.

실시에 21

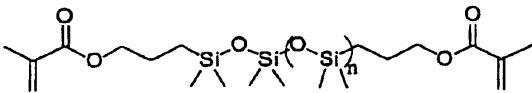
하기 조성물을 제조하고, 자외선을 사용하여 평평한 시트로 경화시킨다. 이들 시트를 이소프로판올로 추출하여 희석제 및 미반응 단량체를 제거한 다음, 등장성 보레이트 완충된 염수로 평형화시킨다.

	A*	B*	C*	D	E
PDMS 1000 MW	11.41g	0g	0g	0g	0g
PDMS 3000 MW	0g	11.38g	0g	0g	0g
TRIS	0g	0g	11.38g	0g	0g
mPDMS 1000 MW	0g	0g	0g	11.38g	0g
mPDMS 5000 MW	0g	0g	0g	0g	11.38g
DMA	6.13g	6.15g	6.13g	6.13g	6.13g
EGDMA	0g	0g	0.35g	0.37g	0.35g
다르쿠르 1173	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
희석제	7.50g	10.40g	7.50g	7.50g	15.42g

* 비교용, 본 발명에 따르지 않음.

+ 3M3P

PDMS의 구조는 다음과 같다:

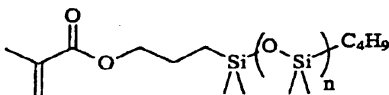


1000 MW는 "MCR-M11" 브랜드 mPDMS로서 젤레스트 인코포레이티드(Gelst Inc.)로부터 구입한다.

5000 MW는 "MCR-M17" 브랜드 mPDMS로서 젤레스트 인코포레이티드로부터 구입한다.

(상기 제시된 mPDMS 및 PDMS의 분자량은 수평균 분자량임)

본 실시예에서 사용된 mPDMS의 구조는 다음과 같다:



수화 후 특성의 측정을 위해, 직경이 25mm인 하이드로겔 디스크(각각 대략 0.7mm 두께임)를 수직력이 10N인 조절된 응력 레오미터(ATS Stresstech)의 25mm 직경 평행판(결정 클래드 80/100 그릿 피복물로 도금함) 사이에 유지한다. 디스크를 시험 도중 물에 침지시켜 탈수를 방지한다. 1Hz 및 25°C에서 100 내지 10,000Pa인 응력 스위프(stress sweep)를 각 물질의 디스크에 대해 수행하여 각각의 제형에 대한 선형 점탄성 영역의 범위를 결정한다.

일단 선형 점탄성 영역의 범위를 결정하면, 레오미터는 소정 범위 미만인 응력과 G', G'', η*를 사용하는 주파수 스위프 모드로 설정하고, 직경이 25mm인 수화된 디스크의 tan δ는 몇몇 온도(10, 25, 40 및 55°C)에서 0.01 내지 30Hz의 주파수의 함수로서 측정하며, 이때 모두는 하이드로겔 디스크 상에서 10N의 수직력을 유지한다. 이어서, G' 및 tan δ의 개개 주파수 스캔을 합하여 각 물질에 대한 주 곡선을 형성한다. 25°C의 기준 온도에서 하이드로겔의 전단 모듈러스 G' 및 tan δ에 대한 데이터는 표 4 및 표 5에 제시되어 있다.

샘플 A의 전단 모듈러스는 이들이 시험된 주파수 범위에서 B보다 크고(단지 이들간의 차는 가교결합 사이의 분자량임으로 예상되는 바와 같음: 1000 대 3000), 이들의 전단 모듈러스는 주파수가 증가함에 따라 서서히 증가한다. 높은 주파수에서, 샘플 A는 전이에 근접하는 것으로 나타나는데, 이는 모듈러스가 보다 신속한 증가 범위에 근접하는 것으로 나타나기 때문이다.

샘플 A 및 B의 tan δ는 대부분의 경우 0.2 미만이며, 샘플 A의 tan δ는 보다 높은 주파수의 전이가 예상되는 높은 주파수에서 증가한다.

유사하게, 샘플 D의 전단 모듈러스는 이들이 시험된 주파수 범위에서 E보다 크고(단지 이들간의 차는 결합된 쇠의 분자량 임: 1000 대 5000), 이들의 전단 모듈러스는 주파수가 증가함에 따라 서서히 증가한다.

샘플 D 및 E의 $\tan \delta$ 는 이들이 시험되는 전체 주파수 범위에서 0.1 미만이며, 샘플 E(분자량 1000)의 $\tan \delta$ 는 샘플 D(분자량 5000)의 것 미만이다.

샘플 C의 전단 모듈러스는 이들이 시험되는 주파수 범위에서 신속히 증가하며, 이는 고무상으로부터 보다 단단한 상태로의 전이를 나타낸다. 벌키한 TRIS 잔기는 하이드로겔의 내부 분자 이동성을 감소시키고(PDMS 및 mPDMS 중합체에 비하여), 낮은 주파수(= 보다 고온)로 이동하는 "유리" 전이를 유발한다.

샘플 C의 $\tan \delta$ 는 전이의 표시인, 40 °C의 기준 온도 및 100Hz에서 최대에 이른다.

모노-캡핑된 PDMS의 부가는 하이드로겔의 $\tan \delta$ 를 감소시킴에 있어서 디-캡핑된 PDMS의 부가보다 효과적이다. 물질의 탄성 특성은, 물질의 균질성을 유지하면서, mPDMS의 현명한 부가로 조절한다. 한편, TRIS의 첨가로 물질의 $\tan \delta$ 가 증가된다.

[표 4]

주파수 (Hz)	G' (Pa)				
	A	B	C	D	E
30.0000	5.84E+05	2.89E+05	2.03E+06	3.41E+05	2.22E+05
20.0000	5.70E+05	2.92E+05	1.81E+06	3.43E+05	2.24E+05
15.0000	5.56E+05	2.92E+05	1.63E+06	3.42E+05	2.23E+05
10.0000	5.37E+05	2.90E+05	1.42E+06	3.39E+05	2.24E+05
9.0000	5.34E+05	2.89E+05	1.37E+06	3.37E+05	2.24E+05
8.0000	5.27E+05	2.89E+05	1.35E+06	3.38E+05	2.24E+05
6.9971	5.22E+05	2.88E+05	1.29E+06	3.38E+05	2.22E+05
6.0000	5.16E+05	2.86E+05	1.22E+06	3.35E+05	2.22E+05
5.0000	5.08E+05	2.85E+05	1.13E+06	3.34E+05	2.22E+05
4.0000	4.96E+05	2.82E+05	1.07E+06	3.31E+05	2.20E+05
3.0000	4.84E+05	2.81E+05	9.88E+05	3.28E+05	2.20E+05
2.0000	4.74E+05	2.76E+05	8.49E+05	3.24E+05	2.20E+05
1.5000	4.63E+05	2.73E+05	7.85E+05	3.21E+05	2.20E+05
1.0000	4.48E+05	2.71E+05	6.96E+05	3.16E+05	2.19E+05
0.9000	4.46E+05	2.70E+05	6.72E+05	3.18E+05	2.19E+05
0.8000	4.43E+05	2.69E+05	6.62E+05	3.15E+05	2.17E+05
0.7001	4.39E+05	2.68E+05	6.33E+05	3.12E+05	2.18E+05
0.6000	4.35E+05	2.65E+05	6.07E+05	3.12E+05	2.18E+05
0.5000	4.32E+05	2.65E+05	5.78E+05	3.10E+05	2.17E+05
0.4000	4.25E+05	2.62E+05	5.48E+05	3.07E+05	2.16E+05
0.3000	4.18E+05	2.60E+05	5.06E+05	3.06E+05	2.15E+05
0.2000	4.07E+05	2.58E+05	4.59E+05	3.01E+05	2.14E+05
0.1500	4.00E+05	2.56E+05	4.31E+05	2.99E+05	2.18E+05
0.1000	3.91E+05	2.53E+05	3.93E+05	2.94E+05	2.12E+05
0.0900	3.90E+05	2.54E+05	3.82E+05	2.94E+05	2.12E+05
0.0800	3.86E+05	2.52E+05	3.75E+05	2.91E+05	2.13E+05
0.0700	3.86E+05	2.52E+05	3.63E+05	2.90E+05	2.13E+05
0.0600	3.83E+05	2.51E+05	3.52E+05	2.89E+05	2.12E+05
0.0500	3.80E+05	2.50E+05	3.39E+05	2.87E+05	2.12E+05
0.0400	3.75E+05	2.49E+05	3.27E+05	2.88E+05	2.13E+05
0.0300	3.74E+05	2.49E+05	3.07E+05	2.83E+05	2.11E+05
0.0200	3.64E+05	2.44E+05	2.87E+05	2.79E+05	2.09E+05
0.0150	3.60E+05	2.44E+05	2.76E+05	2.75E+05	2.07E+05
0.0100	3.53E+05	2.41E+05	2.58E+05	2.71E+05	2.08E+05

[표 5]

	tan δ				
주파수 (Hz)	A	B	C	D	E
30.0000	0.2371	0.1084	0.5259	0.1025	0.0500
20.0000	0.2107	0.0964	0.5392	0.0869	0.0394
15.0000	0.1925	0.0917	0.5584	0.0767	0.0347
10.0000	0.1804	0.0917	0.5664	0.0725	0.0326
9.0000	0.1690	0.0877	0.5745	0.0671	0.0270
8.0000	0.1622	0.0871	0.5540	0.0704	0.0290
6.9971	0.1631	0.0876	0.5534	0.0702	0.0240
6.0000	0.1594	0.0883	0.5381	0.0682	0.0298
5.0000	0.1538	0.0872	0.5690	0.0656	0.0260
4.0000	0.1471	0.0839	0.5568	0.0635	0.0284
3.0000	0.1461	0.0879	0.5192	0.0633	0.0226
2.0000	0.1472	0.0902	0.5352	0.0607	0.0240
1.5000	0.1219	0.0892	0.5221	0.0654	0.0172
1.0000	0.1199	0.0953	0.5070	0.0648	0.0259
0.9000	0.1209	0.0915	0.4974	0.0553	0.0242
0.8000	0.1294	0.0978	0.4892	0.0601	0.0267
0.7001	0.1230	0.0898	0.4852	0.0647	0.0260
0.6000	0.1160	0.0953	0.4742	0.0640	0.0310
0.5000	0.1096	0.0939	0.4754	0.0664	0.0150
0.4000	0.1133	0.0969	0.4641	0.0626	0.0254
0.3000	0.1113	0.0976	0.4469	0.0651	0.0147
0.2000	0.1083	0.1019	0.4256	0.0653	0.0270
0.1500	0.1067	0.1047	0.4039	0.0699	0.0244
0.1000	0.1039	0.1066	0.3895	0.0744	0.0277
0.0900	0.1045	0.1084	0.3848	0.0761	0.0300
0.0800	0.1042	0.1066	0.3831	0.0774	0.0234
0.0700	0.0988	0.1076	0.3749	0.0709	0.0155
0.0600	0.0969	0.1112	0.3705	0.0755	0.0262
0.0500	0.1024	0.1137	0.3496	0.0765	0.0209
0.0400	0.0887	0.1117	0.3349	0.0782	0.0257
0.0300	0.0914	0.1160	0.3282	0.0830	0.0322
0.0200	0.1060	0.1185	0.3248	0.0792	0.0241
0.0150	0.1038	0.1270	0.2978	0.0753	0.0391
0.0100	0.1038	0.1326	0.2800	0.0846	0.0285

실시에 22 - SEAL 연구

이중 차단된 대측성의 랜덤화된 완전 차단 임상 연구는 콘택트 렌즈의 SEAL와 영률간의 관계를 결정하기 위하여 수행한다. 렌즈는 다음과 같은 2개의 상이한 실리콘 하이드로겔 조성물로부터 제조된다.

[표 6]

성분	렌즈 A (Wt %)	렌즈 B(Wt %)
실리콘계 마크로머	17.98	17.98
TRIS	21	14
mPDMS	21	28
DMA	25.5	26
HEMA	5	5
PVP	5	5
TEGDMA	1.5	1

실리콘계 마크로머는 1mol이 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 평균 19.1mol, 메틸 메타크릴레이트 2.8mol, 메타크릴 옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란 7.9mol 및 모노메타크릴옥시프로필 말단화 모노 부틸 말단화 폴리디메틸실록산 3.3mol으로부터 제조되는 예비중합체를 의미한다. 마크로머는 상기 언급한 물질을, 마크로머 생성물의 제조에 사용된 그룹 전이 중합용 촉매로서 디부틸틴 디라우레이트를 사용하여 3-이소프로페닐- ω,ω -디메틸벤질 이소시아네이트 1mol당 2.0mol로 반응시켜 완성된다.

중량%는 모든 성분의 전체 중량을 기준으로 계산되었고, 표 5에서 조성물의 나머지는 개시제 및 첨가제를 포함한다. mPDMS는 모노-메타크릴옥시 프로필 말단화 mPDMS이다.

공칭 기본 곡선이 8.5mm이고 직경이 14.0mm인 렌즈가 22°C에서 이들 조성물로부터 제조된다. 이들은 공칭 중심 두께가 0.110mm이고, 측정된 중심 두께는 0.119mm(렌즈 A) 및 0.085mm(렌즈 B)이다. 두 렌즈는 친수성 피복물로 피복시켜 생체 적합성 및 습윤성을 증진시킨다. 렌즈 A는 영률이 109.4psi이고, 렌즈 B는 영률이 88.5psi이다.

연구에 참여하는 대상은 기준선 시험을 하고, 표 6에 제시된 조성물로부터 제조되는 렌즈를 고정시킨다. 이어서, 이들은 렌즈를 1주 동안 착용한다. 렌즈는 매일 착용을 위해 착용한다. SEAL 존재하의 임상적 평가 및 다른 임상 데이터(예: 시력)를 위해 대상을 돌려 보낸다. 피험자 19명(렌즈 착용 눈 38개)으로 연구를 완결하며, 이들 중 8명은 SEAL의 히스토리를 갖는다. 렌즈 A를 착용한 10개의 눈은 SEAL을 나타낸다. 렌즈 B를 착용한 눈에서는 SEAL이 나타나지 않는다.

실시에 23 - SEAL 연구

실시에 22와 유사한 연구를 중심 두께가 상이한 렌즈를 사용하여 수행한다. 렌즈는 다음의 특성을 가지며, 표 7에 제시된 결과를 수득한다. 표 7에서, 칼럼 4, "E"는 영률을 나타내고, "CT"는 중심 두께를 나타낸다.

[표 7]

렌즈 형태	모듈러스 (psi)	CT (μm)	E(CT ²) (psi •mm ²)	SEALs (%)
에타필콘	40	110	0.48	1
렌즈 A*	110	124	1.69	10
렌즈 B*	88	105	0.97	0
렌즈 B*	88	170	2.54	24
로트라필콘 A	238	80	1.52	5
벨라필콘 A	155	90	1.26	5

* 실시에 22에 상응하는 렌즈 조성을 의미함.

본 실시예는 SEAL에 대한 렌즈 중심 두께 및 모듈러스의 혼합 효과를 나타내는 것이다.

실시에 24(예상)

한 세트의 렌즈 특성을 SEAL에 기인하지 않는 렌즈에 대해 정립한다. 이는 상대 편차 $[k(Et^2)^{-1}]$ (여기서, k는 상수이고, E는 영률이며, t는 모듈러스가 상이한 렌즈의 중심 두께이다)를 SEAL을 유도하지 않는 실시에 22의 렌즈의 모듈러스 및 두께의 것과 비교하여 수립한다. 이 범위는 이의 사용시 SEAL을 유도하지 않는 렌즈를 생성하는 mPDMS 농도 범위를 정하는 데 사용된다.

E(psi)	두께(μm)	[mPDMS](중량%)*
60	< 129	30
100	< 100	20
130	< 88	5

* 조성물을 기준으로 하는 mPDMS 농도는 실시에 22의 렌즈 B의 성분으로 구성된다. 당해 분야의 숙련가는 렌즈가 부가 또는 다른 성분을 포함하는 실리콘 하이드로겔을 기준으로 하는 경우에 mPDMS 농도의 조절을 알 것이다.

실시에 25(GTP 마크로머 제조)

마크로머 A:

THF 중의 TBACB 1M 용액 13.75ml, 비스(디메틸아미노)메틸실란 30.0g, p-크실렌 61.39g, 메틸 메타크릴레이트 154.28g, 및 THF 4399.78g 중의 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이트 1892.13g의 용액에 N₂ 대기하에 14°C에서 1-트리메틸실록시-1-메톡시-2-메틸프로펜 191.75g을 가하고, THF(0.40M) 중 추가의 TBACB 30ml를 260분 동안 가하며, 이러한 도중에 반응 혼합물은 발열 반응하도록 한 다음, 30 °C로 냉각시킨다. 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이

트를 첨가한 지 60분 후에, 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이트 467.56g, mPDMS 3636.6g, TRIS 3673.84g 및 비스(디메틸아미노)메틸실란 20.0g의 용액을 가하고, 혼합물을 발열 반응하도록 한 다음, 30°C로 2시간 동안 냉각시킨다. 이어서, 비스(디메틸아미노)메틸실란 10.0g, 메틸 메타크릴레이트 154.26g 및 2-(트리메틸실록시)에틸 메타크릴레이트 1892.13g의 용액을 첨가하고, 혼합물을 다시 발열 반응시킨다. 2시간 후에, 2gallon의 무수 THF를 가한 다음, 물 439.69g, 메탄올 740.6g 및 디클로로아세트산 8.8g의 용액을 34°C로 냉각시킨 후에 이를 가한다. 혼합물을 4.5시간 동안 환류시키고, 110°C의 오일욕에서 가열한 다음, 휘발성 물질은 증기 온도가 110°C에 이를 때까지 물의 제거를 돕기 위하여 톨루엔을 첨가하면서 135°C에서 증류시킨다.

반응 플라스크를 110°C로 냉각시키고, TMI 443g 및 디부틸틴 디라우레이트 5.7g의 용액을 가한다. 혼합물을 3.5시간 동안 반응시킨 다음, 30°C로 냉각시킨다. 톨루엔을 감압하에 증발시켜 회백색의 무수 왁스형 반응성 마크로머를 수득한다. 마크로머의 이론적 OH 함량은 1.69mmol/g이다.

마크로머 B:

마크로머 A에 대한 방법을 사용하되, 단 HEMA 19.1mol부, MAA 7.8mol부, TRIS 7.9mol부, TRIS 3.3mol부 및 TMI 2.0mol부를 사용한다.

마크로머 C:

마크로머 A에 대한 방법을 사용하되, 단 HEMA 19.1mol부, TRIS 7.9mol부, TRIS 3.3mol부 및 TMI 2.0mol부를 사용한다.

실시예 26 내지 36(렌즈 성형)

하이드로겔은 표 8에 제시된 단량체 혼합물로부터 제조한다. 모든 양은 혼합물의 전체 중량의 중량%로서 계산되었고, 혼합물의 나머지는 소량의 첨가제이다. 중합은 제시된 희석제의 존재하에 수행한다.

콘택트 렌즈는 단량체 혼합물 약 0.10g을 미국 특허 제4,640,489호에 기재된 형태의 8개 공동(cavity) 렌즈 주형의 공동에 가하여, 1200초 동안 경화시킴으로써 형성한다. 중합은 질소 퍼어징하에 수행하고, 안도버 코포레이션(Andover Corp.) 제품인 420PS 10-25 AM39565-02 광 필터에 의해 생성되는 자외선 5mWcm⁻²로 광개시시킨다. 경화 후에, 주형을 개방하고, 렌즈를 물 및 에탄올의 1:1 혼합물에 넣은 다음, 에탄올에서 삼출시켜 잔류하는 단량체 및 희석제를 제거한다. 최종적으로, 렌즈는 생리학적 보레이트 완충된 염수로 평형화시킨다. 렌즈는 표 8에 기재된 특성을 갖는다.

[표 8]

실시예	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
마크로머	A	B	B	C	C	B	B	B	B	B	B
마크로머	30.00	17.98	25.00	60.00	20.00	17.98	17.98	19.98	17.98	17.98	19.98
Tris	0.00	14.00	18.00	0.00	40.00	21.00	21.00	8.00	20.00	25.00	20.00
DMA	27.00	26.00	28.00	36.00	36.00	25.50	25.50	26.00	22.00	9.00	23.00
MPDMS	39.00	28.00	18.00	0.00	0.00	21.00	21.00	28.50	25.50	30.00	28.50
Norbloc	2.00	2.00	2.00	3.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
CGI 1850	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TEGDMA	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.50	1.50	1.50	1.50	0.50	1.50
HEMA	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00	5.00	5.00	7.00	5.00
Blue HEMA	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
PVP	0.00	5.00	8.00	0.00	0.00	5.00	5.00	8.00	5.00	7.50	9.00
회색계 %	41	20	20	20	None	20	50.00	37.50	20.00	40.00	50.00
회색계	3M3P	*D30	3M3P	3M3P	3M3P	D30	TAA	3M3P	에틸 락테이트	3M3P	3M3P
%EW/C	49.2	39.1	48.5	40.9	37.1						
모듈러스 (psi)	73	85.3	59	273	102						
신도%	200	251	261	74	384						
Dk (엡지 보정됨)	109.4	109	97.9	34.5	79.8						

* 5% HOAc 첨가됨

실시예 37

45°C에서 물 중 분자량이 250,000인 1.0% 폴리아크릴산의 용액에 침지시킨 실시예 27로부터 제조된 렌즈에 0.1% 1-[3-(디메틸아미노)프로필]-3-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드를 가한다. 30분 동안 교반한 후, 렌즈를 보레이트 완충된 염수 용액으로 세정한다. 생성된 폴리(나트륨 아크릴레이트) 피복된 렌즈의 동적 접촉각은 전면 44°이고, 후면 42°이다.

비교 실시예 2

렌즈는 57.5% TRIS, 40.0% DMA, 1.5% 1,3-비스(3-메타크릴옥시프로필)테트라키스(트리메틸실록시)디실록산 및 1.0% 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온(중량 기준)의 혼합물을 자외선하에 콘택트 렌즈 주형에서 경화시켜 제조한다. 렌즈는 에탄올로 꺼내어, 보레이트 완충된 염수 용액으로 옮긴다. 렌즈는 표 9에 제시된 특성을 갖지만, 연장시키는 경우에, 이들은 이들의 높은 tan δ로 인하여 이들의 본래 형태로 매우 서서히 되돌아간다. 실제로, 심지어 통상의 렌즈 취급 도중에도, 이들 렌즈는 통상 대칭 형태를 유지하지 못한다. 또한, 이들은 바람직한 Dk 미만이고, 매우 비습윤성이다.

[표 9]

비교 실시예 2로부터 제조된 렌즈의 특성

인장 모듈러스 (psi)	67
---------------	----

파단 신도(%)	674
함수량(%)	40.2
에젯 보정된 Dk(barrers)	70.2