

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08J 07/04		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년05월01일 10-0171571 1998년10월20일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1990-0702589 1990년12월11일 1990년12월11일 PCT/US 90/01868 1990년04월12일 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 스웨덴 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 덴마크 스페인 OA OAPI특허 : 베냉 카메룬 중앙아프리카 차드 콩고 가봉 말리 모 리타니 세네갈 토고 부르키나파소 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 핀란 드 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 모나코 마다가스카르 말라위 노 르웨이 루마니아 수단 러시아 미국	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자	특1992-0700252 1992년02월19일 W0 90/12840 1990년11월01일
(30) 우선권주장 (73) 특허권자 (72) 발명자 (74) 대리인	338,077 1989년04월14일 미국(US) 쉐링 코포레이션 스타이너 브이. 캔스타드 미합중국 뉴저지 07033 케닐워스 갠로핑 힐 로오드 2000 마이클 에이취. 쿤 미합중국 인디애나 46383 벨패라이소 슌힐 드라이브 3253 이병호, 최달용		

심사관 : 홍정표

(54) 콘택트렌즈에 관한 색상 결합 메카니즘

요약

신규 착색된 콘택트 렌즈 및 이의 제조방법을 기술한 것이다. 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 작용성 그룹 $-CH_2-O-R^1$ (여기서, R^1 은 수소 또는 C_1 내지 C_{16} 알킬이다)을 함유하는 화합물을 사용함으로써 색도료(Color coat)를 렌즈에 결합시킨다.

명세서

[발명의 명칭]

콘택트 렌즈에 대한 색상 결합 메카니즘

[발명의 상세한 설명]

로스핵(Loshaek)의 미합중국 특허 제4,668,240호에는, 바람직한 실시양태로서, 렌즈 중합체 및 작용성 그룹 $-OH$ 및 $-COOH$ 를 함유하는 결합 중합체와 그룹 $-NCO$ (이소시아네이트) 분자당 2개 이상의 그룹을 함유하는 추가의 화합물로부터 제조된 착색된 콘택트 렌즈가 기술되어 있다. 1987년 11월 24일자로 출원된 미합중국 특허원 제124,724호인 미합중국 특허 제4,857,072호는 로스핵의 특허와는 상이하지만 또한 이의 바람직한 실시양태로 이소시아네이트 화합물을 필요로 하는 색상 결합 메카니즘을 기술하고 있다.

비록 로스핵 특허의 바람직한 실시양태에 따라 제조한 렌즈가 커다란 상업적 성공을 이루기는 했지만, 이를 제고하기 위해서는 색상을 렌즈에 결합시키기 위해 이소시아네이트 화합물이 사용되어야 한다. 그러나, 이러한 이소시아네이트 화합물은 몇 가지 단점이 있다. 이의 증기가 유해하고 과량을 흡입할 경우 유독하다. 그러므로, 이 화합물을 사용할 때에는 각별한 주의를 요한다. 이소시아네이트 화합물은 물 분자에서 $-OH$ 와 같은 활성 수소 그룹과의 화학 반응성이 높다. 따라서, 이의 제조 환경에 물 분자들이 존재할 경우 이의 농도는 비경제적으로 감소될 수 있다. 또한, 반응성이 크기 때문에 이를 착색 화합물에 가한 후 보존 기간 문제를 야기한다. 따라서, 이소시아네이트 화합물을 착색 잉크에 가한 후, 점도가 급속도로 증가하여 잉크를 버려야 하는 정도가 된다. 점도의 변화는 피복 공정의 조절을 곤란하게 하고 피막의 품질에 영향을 미친다.

이소시아네이트 화합물의 사용을 필요로 하지 않는 본 발명은 로스핵의 바람직한 실시양태에 비해 여러 장점이 있다 :

1. 유해하고 유독한 이소시아네이트 화합물을 취급할 필요가 없다.
2. 완전히 수화된 친수성 렌즈를 날염시킬 수 있으므로, 이소시아네이트 화합물을 함유하는 잉크를 실제 사용하지 않는 것으로 믿어진다.

3. 이소시아네이트 화합물을 함유하지 않는 잉크는 보다 양호한 보존 기간을 갖는다.
4. 잉크 점도는 보다 안정하여 조절하기가 더욱 쉽다.

[발명의 요약]

본 발명의 첫 번째 양태는 a) 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 비친수성 중합체 또는 친수성 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 하나 이상의 안료, 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 결합 중합체 및 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 분자당 2개 이상 갖는 정착체(adhesion promotor)를 포함하는 착색 피막(color coat)으로 피복시키는 단계 및 c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 작용시키는 단계를 포함하는 착색 콘택트 렌즈의 제조방법으로 요약될 수 있다.

바람직하게는, 렌즈 중합체는 친수성이고, 1개 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 (여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다)로부터 선택된 작용성 그룹을 갖는다.

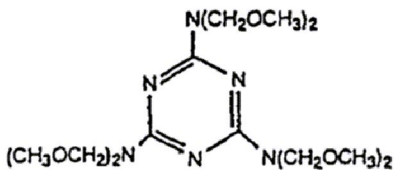
렌즈 중합체 및 결합 중합체는 친수성이고 하나 이상의 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 및 메타크릴산의 하이드록시 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르, 아크릴산 및 메타크릴산의 아미노 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르, 아크릴산 및 메타크릴산의 글리세롤 에스테르 및 이의 혼합물을 포함하는 단량체로부터 형성되는 것이 또한 바람직하다.

렌즈 중합체 및 결합 중합체가 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산을 포함하는 단량체의 혼합물로부터 형성되는 것이 더욱 바람직하다.

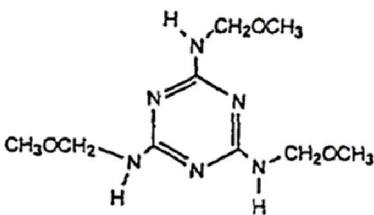
렌즈 중합체가 친수성이고 비닐 피롤리돈을 포함하는 단량체 및 소수성 단량체로부터 형성되는 것이 또한 바람직하다.

정착제가 하기 일반식의 화합물, 또는 이의 중합체 및 이의 혼합물인 것이 또한 바람직하다.

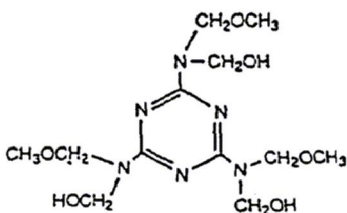
화학식 1



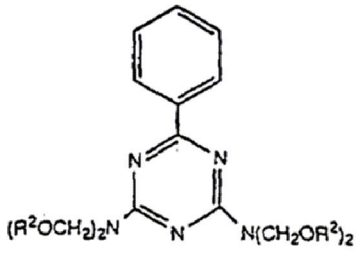
화학식 2



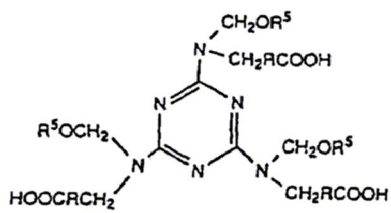
화학식 3



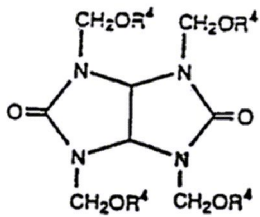
화학식 4



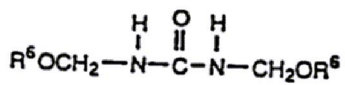
화학식 5



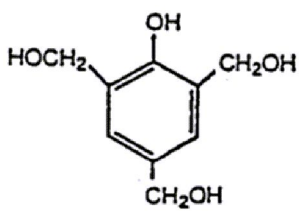
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기식에서, R^2 는 CH_3 또는 C_2H_5 이고, R 은 탄소-대-탄소 단일 결합이거나 C_1 내지 C_6 알킬렌이며, R^5 는 독

립적으로 C₁ 내지 C₆ 알킬이고, R⁴는 각각 독립적으로 H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, 또는 -C₄H₉이며, R⁶은 각각 독립적으로 H, -CH₃ 또는 이소부틸이다.

본 발명의 두 번째 양태는 a) 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 비친수성 중합체 또는 친수성 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 갖는 정착제와 하나 이상의 안료를 함유하는 착색 피막으로 피복시키는 단계 및 c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 작용시키는 단계를 포함하는, 착색 콘택트 렌즈의 제조방법으로 요약될 수 있다.

본 발명의 세 번째 양태는 a) 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 갖는 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 그룹을 갖는 결합 중합체와 하나 이상의 안료를 함유하는 착색 피막으로 피복시키는 단계, c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 적용시키는 단계를 포함하는, 착색 콘택트 렌즈의 제조방법으로 요약될 수 있다.

본 발명의 네 번째 양태는 a) 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 갖는 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 하나 이상의 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 갖는 중합체 및 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 분자당 둘 이상 갖는 정착제를 함유하는 착색 피막으로 피복시키는 단계 및 c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 적용시키는 단계를 포함하는, 착색 콘택트 렌즈의 제조방법으로 요약될 수 있다.

본 발명의 다섯 번째 양태는 상기한 4가지 방법 중의 어느 하나에 의해 제조된 착색 콘택트 렌즈로서 요약될 수 있다.

본 발명의 여섯 번째 양태는 a) 중합체로 이루어진 렌즈 및 b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체 위에 존재하는 정착제와 혼합된 안료를 포함하는 착색 콘택트 렌즈로서 요약될 수 있으며, 이때 정착제와 렌즈 중합체는 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 제1 작용성 그룹과, 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)의 제2 작용성 그룹과의 반응에 의해 서로 결합된다. 바람직하게는, 렌즈 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 또는 메타크릴산의 하이드록시 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르, 아크릴산 및 메타크릴산의 아미노 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르, 아크릴산 및 메타크릴산의 글리세롤 에스테르 및 이의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 형성된다. 더욱 바람직하게는, 렌즈 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 및 하이드록시 에틸 메타크릴레이트 중에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 형성된다.

본 발명의 주요 장점은 정착제로서, 또는 안료 결합 및 정착의 이중 목적을 위해 사용한 화합물이 선행 기술의 이소시아네이트 화합물과는 상이한 축합반응, 산-염기 축매 메커니즘에 좌우된다는 점이다. 따라서, 이소시아네이트 화합물은 미량의 물 또는 알코올과의 반응성이 매우 큰 반면, 본 발명의 화합물은 물 또는 알코올이 다량으로 존재할 경우 일반적으로 안정하다. 이러한 유형의 화학 반응에 의해 특정 구조 및 반응매질[예 : 물, 알코올, 또는 이소시아네이트 화합물과 문제를 발생시키는 기타 활성 수소 화합물]에 따라 반응속도를 보다 큰 폭으로 조절할 수 있고, 혼화성의 범위가 더 광범위해진다. 그 결과, 보존 기간 및 점도 변화의 조절이 더 자유로워지며, 이는 제품 품질의 개선으로 해석될 수 있다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 첫 번째 양태에 의해 착색된 렌즈는 메틸 메타크릴레이트, 3급-부틸스티렌[미합중국 특허 제4,228,269호, 로스핵 및 쉐(Shen)] 또는 실리콘 중합체[예 : 미합중국 특허 제4,120,570호, 게이로드(Gaylord)]와 같은 소수성 단량체와 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 친수성 단량체로부터 형성된 비친수성 중합체로 이루어질 수 있다. 친수성 단량체의 양은 렌즈를 친수성이 디게 하기에 충분하지 못하다. 즉, 렌즈는 물을 거의 흡수하지 않아 하이드로겔을 형성하지 않는다.

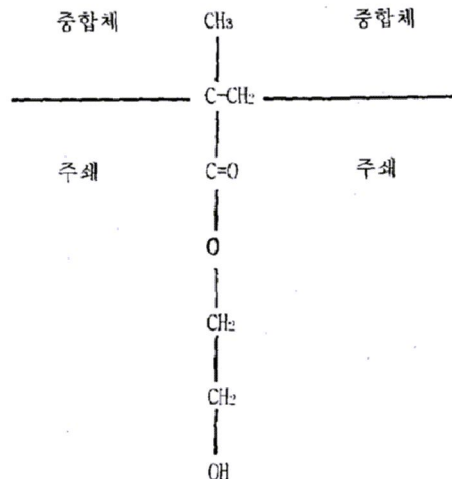
대안으로, 본 발명의 첫 번째 양태에 의해 착색된 렌즈는 작용성 그룹 -COOH, -OH 및/또는 -NH-R을 갖는 친수성 중합체 또는 이러한 작용성 그룹이 전해 업소 친수성 중합체로 이루어질 수 있다. 각 경우에, 친수성 중합체는 상당량의 물을 흡수하여 하이드로겔을 형성한다. 작용성 그룹을 함유하는 바람직한 친수성 중합체는 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 및 메타크릴산의 하이드록시 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르(예 : 하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 하이드록시부틸 아크릴레이트), 아크릴산 및 메타크릴산의 아미노 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르(예 : 아미노에틸 아크릴레이트 또는 N-에틸 아미노 메틸 메타크릴레이트), 아크릴산 및 메타크릴산의 글리세롤 에스테르, 및 이의 혼합물로부터 형성된다. 작용성 그룹을 갖는 바람직한 친수성 렌즈는 미합중국 특허 제4,405,773호(로스핵)에 기술되어 있는 하이드록시에틸 메

타크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트 및 메타크릴사의 혼합물로부터 형성된다. 작용성 그룹을 갖지 않는 바람직한 친수성 단량체는 합합중국 특허 제4,158,089호(로스핵)에 기술되어 있는 친수성 단량체인 비닐 피롤리돈 및 소수성 단량체(예 : 아클리산 및 메타크릴산의 알킬 에스테르)로부터 형성된다. 실질적으로 작용성 그룹 -COOH, -OH, -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈ 알킬이다). -NCO 및 에폭시를 전혀 갖지 않는 친수성 중합체로 제조된 기타 콘택트 렌즈는 1987년 11월 24일에 출원한 미합중국 특허 원 제124,724호인 미합중국 특허 제4,857,072호에 기술되어 있다. 이러한 유형의 전형적인 중합체는 친수성 비닐 헤테로사이클릭 단량체[예: N-비닐 피롤리돈, N-석신이미드, N-비릴-e-카프로락탐, 비닐 피리딘 또는 N-비닐 글루타르이미드]와 소수성 단량체[예: 스티렌 또는 아클리산 및 메타크릴산의 C₁ 내지 C₈ 알킬 에스테르(예: 메틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트 등)]를 공중합 반응시켜 제조된다. 렌즈 중합체는 디알리 이타코네이트, 알릴 메타크릴레이트 또는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 같은 가교결합체로 전형적으로 가교결합되어 있다. 그룹 -OH, -COOH 및 -NH-R, -NCO 및 에폭시를 전혀 갖지 않는 전형적인 친수성 렌즈는 미합중국 특허 제4,158,089호(로스핵), 제4,182,802호(로스핵) 및 영국 특허 제1,395,501호(National Reserch Development Corp.)에 기술되어 있다.

본 발명에 의해 착색된, 상기 작용성 그룹을 실질적으로 전혀 갖지 않는 친수성 렌즈는 바람직하게는 친수성 단량체(예 : N-비닐 피롤리돈)를 포함하는 단량체로부터 형성된다. 렌즈에서 N-비닐 피롤리돈의 양은 바람직하게는 약 50 내지 약 90중량%, 더욱 바람직하게는 약 60 내지 약 80중량%, 가장 바람직하게는 약 65 내지 75중량%이다. N-비닐 피롤리돈 이외의 N-비닐 헤테로사이클릭 친수성 단량체를 사용할 경우에도, 상기 바람직한 중량%를 또한 적용한다. 일반적으로, 렌즈에 사용한 소수성 단량체의 양은 렌즈를 소수성이 되게 하기에 충분하지 않다.

중합체란 용어는 하나 이상의 단량체 화합물 또는 이러한 단량체의 혼합물을 중합반응시켜 형성된 물질을 의미한다. 작용성 그룹을 갖는 중합체에 대해서, 작용성 그룹은 중합체 주쇄로부터 돌출된 다른 그룹으로부터 돌출된다. 예를 들어, 중합된 하이드록시에틸 메타크릴레이트를 하기와 같이 표시할 수 있다 :

화학식 9



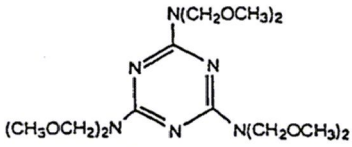
하이드록실 작용성 그룹은 위의도식의 하부 끝에 있다.

중합반응 및 렌즈 성형은 본 분야에 익히 공지되어 있고 본 발명의 일부가 아니다. 익히 공지된 기술 중의 어느 것이나 사용할 수 있다.

본 발명의 첫 번째 양태에 따라 렌즈를 제조하기 위해, 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 비친수성 중합체나 친수성 중합체로 이루어진 렌즈는, 이의 표면의 일부 또는 전체를 하나 이상의 안료, 하나 이상의 -OH, -COOH 및 -NH-R 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 결합 중합체, 및 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R₁의 작용성 그룹(여기서, R₁은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 분자당 2개 이상 갖는 정착체를 함유하는 착색 피막으로 피복시킨다. 필요한 작용성 그룹을 갖는 결합 중합체에 대한 설명은 작용성 그룹을 갖는 렌즈 중합체에 대해 상기한 바와 같다.

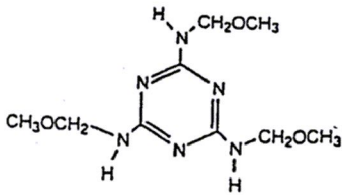
분자 1개당 일반식 -CH₂-O-R₁의 그룹을 둘 이상 갖는 정착체는 포름알데히드와 기타 다양한 화합물을, 기타 화합물 한 분자당 포름알데히드 분자 둘 이상의 비로 반응시켜 일반적으로 형성한다. 바람직한 정착체는 다음과 같고, 이들은 모두 상업적으로 시판되고 있다 : 단순화된 하기 구조식의 시멜(cymel) 30TM로서 시판되는 핵사메톡시메틸멜라민 수지

화학식 10



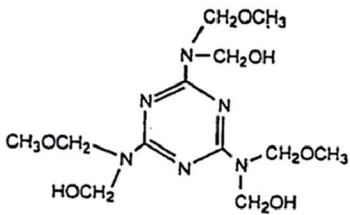
단순화된 하기 구조식의 시엘 30TM로서 시판되는 메톡시메틸-아미노 멜라민-포름알데히드 수지

화학식 11



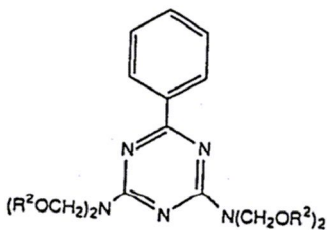
단순화된 하기 구조식의 시엘 385TM로서 시판되는 메톡시메틸-메틸을 멜라민-포름알데히드 수지

화학식 12



단순화된 하기 구조식의 시엘 1123TM로서 시판되는 메틸화 에틸화 벤조쿠안아민

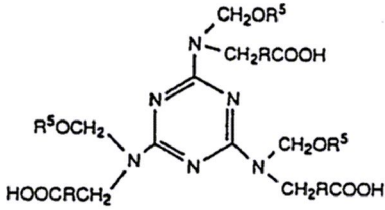
화학식 13



(여기서, R^2 는 각각 독립적으로 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ 또는 이의 혼합물이다) :

산성 그룹을 함유하는 단순화된 하기 구조식의 시엘 1141TM로서 시판되는 메틸화-이소부틸화 멜라민-포름알데히드 수지

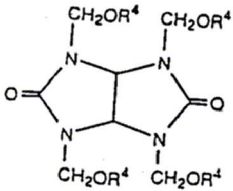
화학식 14



(여기서, R는 독립적으로 탄소 대 탄소 단일 결합이거나 C₁ 내지 C₆ 알킬렌, 바람직하게는 메틸렌이고, R₅는 독립적으로 C₁ 내지 C₆이다.) :

단순화된 하기 일반식의 시멜 1171TM 및 시멜 1172TM로서 시판되는 메틸화 에틸화 또는 테트라메틸을 글리콜우릴 수지

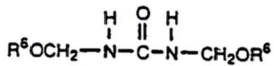
화학식 15



여기서, R⁴는 각각 독립적으로 H, -CH₃ 또는 -CH₂CH₅이다) :

단순화된 하기 일반식의 비틀(Beetle) 60TM으로서 시판되는 메틸화 우레아 포름알데히드 수지

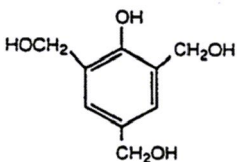
화학식 16



여기서, R⁶는 독립적으로 H, -CH₃ 또는 이소부틸이다) ; 및

단순화된 하기 구조식의 레졸 수지

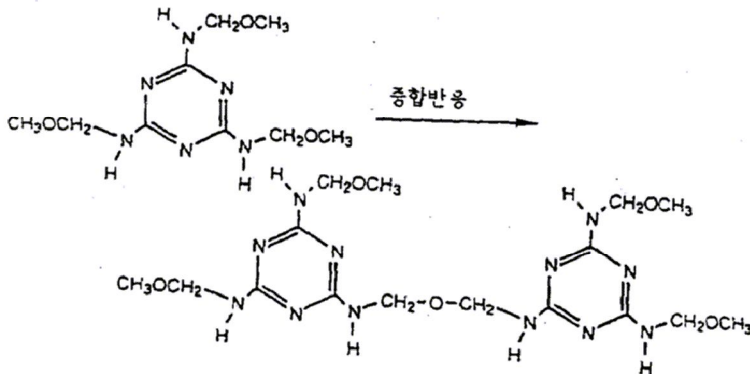
화학식 17



시멜TM 수지 및 비틀TM 수지는 더 아메리칸 시안아미드 캄파니(The American Cyanamid Co., Wayne, New Jersey)에서 시판 중이다. 레졸 수지는 모노머-폴리머 앤드 데이잭 래보//리즈, 인코포레이티드(Monomer-Polymer and Dajac Laboratories, Inc., Treviso, Pennsylvania)에서 시판 중이다.

분자당 둘 이상의 $-CH_2-O-R^1$ 의 그룹을 갖는 상기 화합물의 모두는 소규모로 중합반응시키므로, 각각의 구조식을 단순화된으로서 기술하고 있다. 예를 들어, 시멜 327™은 하기 반응에 따라 중합반응시킬 수 있다 :

화학식 18



이러한 중합반응된 중합체는 분자당 둘 이상의 $-CH_2-O-R^1$ 의 그룹을 여전히 함유할 것이다.

반응성을 얻기 위해, 메틸올(예 : CH_2OH) 또는 치환된 메틸올 그룹은 질소, 산소의 원자 또는 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합된다. 방향족 환은 바람직하게는 레졸 수지 화합물에서와 같이 벤젠환이지만, 푸란, 피롤, 이미다졸, 티오펜, 티아졸, 나프탈렌, 인돌, 퓨린, 안트라센, 페난트렌 등과 같은 기타 불포화 환을 사용할 수 있다.

피복 단계를 수행하기 위해, 필요한 작용성 그룹을 갖는 결합 중합체, 안료, 분자당 둘 이상의 $-CH_2-O-R^1$ 의 그룹을 갖는 추가 화합물 및 용매의 혼합물을 렌즈의 앞 또는 뒤 표면의 일부 또는 전체에 피복시킨다. 비록 이 혼합물을 사용한 일단계 피복이 바람직하더라도, 피복 단계는 둘 이상의 부단계, 예를 들어 처음에 렌즈를 결합 중합체, 안료 및 용매의 혼합물로 피복시킨 후, 용매 및 추가 화합물의 피복물을 제1 피막 위에 도포하여 수행할 수 있다.

사용하거나 존재할 경우, 결합 중합체는 바람직하게는 로스핵의 미합중국 특허 제4,668,240호, 컬럼 5에 기술된 것과 동일한 과정, 즉 결합 중합체를 형성하는데 사용할 단량체, 단량체에 대한 용매, 분자량 개질제 및 중합반응 개시제를 함유하는 용액을 사용하여 제조된다. 중합반응은 바람직하게는 가열된 반응 용기 중에서 수행한다. 그러나, 본 발명에서 결합 중합체를 제조하는데 사용된 용매는, 묘할 경우, 정착제에 대해 상기한 바와 같은 상이한 반응 메커니즘 때문에 활성 수소 그룹이 없는 분자로 제한될 필요가 없음을 주목해야 한다.

적당한 분자량 개질제는 2-머캅토에탄올, 1-도데실머캅탄, 기타 알킬 머캅탄 또는 여분의 용매를 포함한다. 적당한 중합반응 개시제에는 2, 2'-아조비스(이소부티로니트릴), 벤조일 퍼옥사이드, 3급-부틸 퍼옥시벤조에이트 및 3급-부틸 퍼옥사이드와 같은 자유 라디칼 개시제가 포함된다. 적당한 용매에는 에틸 셀로솔브, 사이클로펜타논, 에탄올, 3급-부탄올, 아세톤 및 기타 지방족 및 지환족 케톤, 에틸 락테이트, 및 결합 중합체 제조용 단량체가 포함된다.

안료의 선택은 매우 유용적이다. 목적하는 색상을 제공하는 특정 착색 물질 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직한 안료에는 청색용 프탈로시아닌 블루(안료블루 15, C.I. 74160) (C.I.는 색상 지수 번호이다). 코발트 블루(안료 블루 36, C.I. 77434) : 녹색용 프탈로시아닌 그린(안료 그린 7, C.I. 74260) 및 크롬 세스퀴옥사이드 : 황색, 적색, 갈색 또는 흑색용 각종 산화철 ; 자색용 카바졸 바이올렛이 포함된다. 물론 이러한 착색 물질의 혼합물을 사용하여 목적하는 색상을 얻는다. 불투명한 착색 피막에 대해 이산화티탄 또는 기타 불투명제를 사용할 수 있다. 본 명세서 및 특허청구의 범위 내에서 안료로 간주되는 불투명제를 기타 안료와 혼합하여 착색 피막에 도입한다.

피복 후, 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 정착되도록 하는 조건에 두어 착색 콘택트 렌즈를 형성하는 방식으로 결합 중합체 내에서 안료를 트랩핑(trapping)한다. 예를 들어, 착색 렌즈를 대부분의 용매가 건조되도록 주위 온도에서 유지시킨 후, 불활성 기체(예 : 질소)로 퍼지시킨 오븐에서, 및/또는 부분 진공하에서 경화시킬 수 있다. 물론 착색 피막의 정착을 야기하는 특정 조건을 사용할 수 있다.

렌즈가 친수성 중합체로 이루어진 경우 착색되지 않은 렌즈에 대해 통상적으로 사용한 방법에 의해 경화시킨 후 수화시킨다. 착색 피막에서 성분의 농도는 선택한 특정 결합 중합체 및 추가 화합물에 따라 매우 광범위하게 변화시킬 수 있다. 실시예는 사용할 수 있는 특정 제형을 제공하고 하기 표는 일반적인 범위를 표시한다 :

[표 1]

착색 피막중 성분의 중량%

성분	넓은 범위	바람직한 범위
안료	0.5-30	6.5-20
결합 중합체(특정한 잔여의 미반응 단량체를 포함)	0-50	13-25
추가 단량체	0-50	15-30
2개 이상의 CH ₂ -O-R ¹ 그룹을 갖는 정착제	0.5-10	0.5-5
중합반응 개시제 ⁽¹⁾	0-1.0	0.05-0.5
산 촉매	0-10	0-3
용매 ⁽²⁾	도함 100%가 되도록 첨가	도함 100%가 되도록 첨가

(1) 잉크가 추가 단량체를 함유하는 경우에만 통상적으로 사용.

(2) 용액 중합반응을 수행하고 용매를 안료 분쇄에 사용한 경우, 결합 중합체의 용액 중합반응으로부터의 용매를 포함한다.

하기 실시예는 본 발명을 설명하는 것이지만 이로 제한되는 것은 아니다. 이들 실시예에서 착색 피막은 렌즈 위에 날염되므로 잉크라 칭한다. 물론, 착색 피막의 기타 유형(예 : 페인트)이 또한 적합할 수 있다.

[제조실시예 1]

투명한 콘택트 렌즈

[표 2]

렌즈 중합체 번호	L1	L2	L3
성분	중량 분획		
하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)	.8838	-	-
에톡시에틸 메타크릴레이트(EOEMA)	.0982	-	-
메타크릴산(MAA)	.0170	-	-
N,N-디메틸아크릴아미드	-	-	.7068
N-비닐 피롤리돈	-	.7056	-
메틸 메타크릴레이트	-	.2643	.2623
이소부틸 아크릴레이트	-	.0249	.0249
디알릴 이타코네이트	-	.0016	.0015
아조비스이소부티로니트릴	.0010	-	-
2,5-디메틸-2,5-비스(2-에틸 헥소일퍼옥시) 헥산	-	.0030	.0030
3급-부틸 퍼옥시벤조에이트	-	.0006	.0015
총	1.0000	1.0000	1.0000

투명한 렌즈 L1의 제조

모든 성분의 혼합물을 약 15분간 약 0.1mm 수은(mmHg)에서 탈기시키고 유리 튜브에 넣고 밀봉하여 튜브를 약 7일간 35℃에서 일정한 온도의 수욕에 놓는다. 이어서, 튜브를 오븐으로 옮겨 온도를 약 48시간의 기간에 걸쳐서 90℃로 단계적으로 상승시킨다. 오븐을 냉각시키고 튜브를 오븐으로부터 제거한다. 유리 튜브를 파괴시켜 중합체의 로드(갱)를 수득한다. 중합체 로드를 보닛(bonnet) 형으로 절단하고, 이를 차례로 본 분야에서 익히 공지된 과정에 의해 콘택트 렌즈로 가공한다.

투명한 렌즈 L2의 제조

성분을 플라스크에서 약 15분간 약 150mmHg에서 탈기시키고 이어서 유리 튜브에 놓는다. 충전된 튜브를 캡핑하여 20℃에서 72시간, 이어서 30℃에서 96시간 동안 수욕에 놓는다. 성분은 이 기간 동안 고화된다. 유리 튜브를 수욕에서 제거하고 오븐에서 다음과 같이 처리한다. 50℃에서 24시간, 70℃에서 4시간 및 110℃에서 24시간, 중합체를 이어서 유리 튜브로부터 제거하고 140℃에서 2시간 동안 가열한다. 중합체를 통상의 방법에 의해 콘택트 렌즈로 성형한다.

투명한 렌즈 L3의 제조

투명한 렌즈 L3은 충전된 유리 튜브를 오븐 처리 이전에 수욕에서 6일간 35℃에서 가열하는 점을 제외하고는 투명한 렌즈 L2에 대해 기술한 방법과 실질적으로 동일하게 제조한다.

중합된 HEMA 및 MAA를 함유하는 렌즈 L1은 작용성 그룹 -OH 및 -COOH를 갖는다. 렌즈 L2 또는 렌즈 L3은 둘 다 상기 작용성 그룹을 갖지 않는다. 모든 3가지 중합체는 친수성이고 생리 식염수에서 팽윤되어 소위 소프트 렌즈를 형성한다. 그러나, 팽윤되기 전에 이들을 다음에 기술하는 바와 같이 잉크로 날염시킨다.

[제조실시예 2]

결합 중합체 용액

[표 3]

용액 번호	S1
성분	중량 분비
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.3776
에톡시에틸 메타크릴레이트	.0416
메타크릴산	.0064
사이클로펜타논	.5699
아조비스이소부티로니트릴	.0022
2-머캅토에탄올	.0022
하이드로퀴논 모노메틸에테르	.0001
총	1.0000

중합반응 과정

결합제 중합반응을 교반기, 질소 유입구 및 배기 부분이 장착된 3구 플라스크에 하이드로퀴논 모노메틸 에테르를 제외한 모든 성분을 충전시켜 수행한다. 플라스크를 40℃로 유지시킨 수욕에 놓는다. 질소를 서서히 교반된 용액 위로 통과시킨다.

중합반응은 3rpm에서 제3호 스피들이 부착된 브룩필드(Brookfield) 점도계에서 측정된 점도가 20,000 내지 40,000 센티포이즈(cps)가 될 때까지 주기적으로 샘플링한다. 하이드로퀴논 모노메틸에테르를 이 기간에 가한다. 이어서, 생성물을 3구 플라스크로부터 제거하고 냉장고에 저장한다.

이 경우 결합 중합체를 용액 중합반응에 의해 용액으로 제조한다. 물론, 기타 중합방법, 예를 들어 현탁 중합 또는 벌크 중합반응을 사용할 수도 있다.

[제조 실시예 3]

잉크

시멜 301을 함유하는 잉크 :

[표 4]

잉크 번호 성분	1	2	3	4
	중량 분율			
하이드록시메틸 메타크릴레이트	.2332	.2139	.2234	.2276
에톡시메틸 메타크릴레이트	.0264	.0242	.0252	.0258
메타크릴산	.0043	.0040	.0042	.0042
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0012	.0013	.0013
중합된 결합제 용액 S1	.5034	.4616	.4828	.4956
에틸 락테이트	.1615	.1481	.1549	.1590
프탈로시아닌 블루	.0027	.0025	.0026	.0026
이산화티탄	.0551	.0506	.0529	.0543
시멜 301™	.0121	.0939	.0527	.0254
축매 4040™**	-	-	-	.0042
총	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

* 시멜 301™은 핵사메톡시메틸멜라닌 수지이다.

** 축매 4040™은 팔성화 용액에 가한 이소프로판올 중 40% 톨루엔설펜산 용액이다.

시멜 327을 함유하는 잉크 :

[표 5]

잉크 번호; 성분	5	6	7	8
	중량 분율			
하이드록시메틸 메타크릴레이트	.2345	.2145	.2319	.2140
에톡시메틸 메타크릴레이트	.0265	.0243	.0262	.0242
메타크릴산	.0044	.0040	.0040	.0037
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0012	.0013	.0012
중합된 결합제 용액 S1	.5037	.4633	.5003	.4616
에틸 락테이트	.1616	.1487	.1605	.1482
프탈로시아닌블루	.0027	.0025	.0026	.0024
이산화티탄	.0552	.0508	.0548	.0505
시멜 327™*	.0101	.0907	.0184	.0942
축매 4040™**	-	-	-	-
총	1.000	1.000	1.000	1.000

* 시멜 327™은 이소부탄올 중 메톡시메틸-이미노멜라민-포름알데히드 수지의 90% 용액이다.

** 축매 4040™은 이소프로판올 중의 톨루엔 설펜산의 40% 용액이다.

[표 6]

잉크번호	9	10	11	12
성분	중량 분획			
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2243	.2108	.2212	.2112
에톡시에틸 메타크릴레이트	.0254	.0239	.0250	.0239
메타크릴산	.0042	.0039	.0041	.0039
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0012	.0012	.0012
중합된 결합제 용액 S1	.4839	.4555	.4827	.4595
에틸 락타이트	.1554	.1462	.1549	.1475
프탈로시아블루	.0026	.0024	.0026	.0024
이산화티탄	.0530	.0499	.0529	.0503
시멘트 327 TM *	.0384	.0954	.0328	.0976
축매 4040 TM **	.0115	.0108	.0026	.0025
총	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

* 시멘트 327TM은 이소부탄올 중 에톡시에틸-이미노멜라민-포름알데히드 수지의 90% 용액이다.

** 축매 4040TM은 이소프로판올 중의 폴루렌 설펜산의 40% 용액이다.

용액 9 및 10에서 축매 4040을 활성화된 페이스트에 가한다.

잉크 11 및 12에서 축매 4040을 활성화 용액에 가한다.

시멘트 385을 함유하는 잉크 :

잉크 번호	13	14
성분	중량 분획	
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2315	.2128
에톡시에틸 메타크릴레이트	.0261	.0240
메타크릴산	.0043	.0040
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0012
중합된 결합제 용액 S1	.5030	.4629
에틸 락타이트	.1614	.1486
프탈로시아블루	.0027	.0025
이산화티탄	.0551	.0507
시멘트 385 TM *	.0119	.0908
축매 4040 TM **	.0027	.0025
총	1.0000	1.0000

* 시멘트 385TM은 물 중 에톡시에틸-에틸올 멜라민-포름알데히드 수지의 80% 용액이다.

** 축매 4040TM은 활성화 용액에 가한 이소프로판올 중 폴루렌 설펜산의 40% 용액이다.

시멘트 1123TM을 함유하는 잉크 :

[표 7]

잉크 번호	15	16
성분	중량 분획	
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2311	.2106
에폭시에틸 메타크릴레이트	.0261	.0238
메타크릴산	.0043	.0039
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0012
중합된 결합제 용액 S1	.4981	.4552
에틸 락테이트	.1598	.1461
프탈로시아블루	.0027	.0024
이산화티탄	.0546	.0499
시멜 1123 [™] *	.0111	.0968
축매 4040 [™] **	.0109	.0101
총	1.0000	1.0000

* 시멜 1123[™]은 메틸화, 에틸화된 벤조구안아민 수지이다.

** 축매 4040[™]은 활성화된 잉크 페이스트에 가한 이소프로판올 중 불루엔 설펜산의 40% 용액이다.

시멜 1141을 함유하는 잉크 :

[표 8]

잉크 번호	17	18
성분	중량 분획	
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2307	.2106
에폭시에틸 메타크릴레이트	.0261	.0238
메타크릴산	.0043	.0039
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0012
중합된 결합제 용액 S1	.4985	.4563
에틸 락테이트	.1600	.1463
프탈로시아블루	.0026	.0024
이산화티탄	.0546	.0500
시멜 1141 [™] *	.0120	.0922
축매 4040 [™] **	.0099	.0133
총	1.0000	1.0000

* 시멜 1141[™]은 이소부탄올 중 산성 그룹을 함유하는 메틸화-이소부틸화 멜라민-포름알데히드 수지의 85% 용액이다.

** 축매 4040[™]은 활성화된 잉크 페이스트에 가한 이소프로판올 중 불루엔 설펜산의 40% 용액이다.

시멜 1171을 함유하는 잉크 :

[표 9]

잉크 번호 성분	19 중량 분획
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2308
에톡시에틸 메타크릴레이트	.0261
메타크릴산	.0043
아조비스이소부티로니트릴	.0013
중합원 결합제 용액 S1	.4963
에틸 락타이트	.1593
프탈로시아블루	.0026
이산화티탄	.0544
시멜 1171 TM *	.0147
축매 4040 TM **	.0102
총	1.0000

* 시멜 1171TM은 N-부틸 알코올 중 메틸화, 에틸화된 글리콜우릴 수지의 95% 용액이다.

** 축매 4040TM은 활성화된 잉크 캐이스트에 가한 이소프로판올 중 불루엔 설펜산의 40% 용액이다.

시멜 1172을 함유하는 잉크 :

[표 10]

잉크 성분 성분	20	21	22	23	24
	중량 분획				
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2211	.2062	.2328	.2246	.2134
에톡시에틸 메타크릴레이트	.0250	.0233	.0264	.0254	.0242
메타크릴산	.0042	.0039	.0043	.0042	.0040
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0012	.0013	.0013	.0012
중합원 결합제 용액 S1	.4766	.4457	.5039	.4843	.4607
에틸 락타이트	.1530	.1430	.1617	.1554	.1478
프탈로시아블루	.0025	.0024	.0027	.0026	.0024
이산화티탄	.0522	.0488	.0552	.0531	.0505
시멜 1172 TM *	.0490	.0977	.0117	.0491	.0958
축매 4040 TM **	.0149	.0278	-	-	-
총	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

* 시멜 1172TM은 물 중 테트라메틸올 글리콜우릴의 45% 용액이다.

** 축매 4040TM은 활성화된 잉크 캐이스트에 가한 이소프로판올 중 불루엔 설펜산의 40% 용액이다.

비틀 60을 함유하는 잉크 :

[표 11]

잉크 번호 성분	25	26	27	28	29
	중량 분석				
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2305	.2240	.2143	.2285	.2246
에폭시에틸 메타크릴레이트	.0261	.0254	.0243	.0258	.0255
메타크릴산	.0043	.0042	.0040	.0042	.0042
아조비스이소부티로니트릴	.0013	.0013	.0012	.0013	.0013
중합된 결합제 용액 S1	.4795	.4839	.4635	.4941	.4878
에틸 락테이트	.1597	.1552	.1487	.1585	.1566
프탈로시아닌 블루	.0026	.0026	.0025	.0026	.0026
이산화티탄	.0545	.0530	.0508	.0541	.0535
비블60 TM	.0235	.0504	.0907	.0309	.0397
흑매 4040 TM **	-	-	-	-	.0042
총	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

* 비블 60TM은 이소프로필 알코올 중 메틸화된 우레아-포름알데히드 수지의 85% 용액이다.

** 흑매 4040TM은 이소프로판올 중 물루엔 설펜산의 40% 용액이다. 잉크 29에서 흑매 4040을 활성화 용액에 가한다.

레졸수지를 함유하는 잉크(중합된 결합제 용액을 첨가하지 않음) :

[표 12]

잉크 번호 성분	30 중량 분석
중합된 결합제 용액 S1	.000
하이드록시에틸 메타크릴레이트	.2246
에폭시에틸 메타크릴레이트	.0254
메타크릴산	.0043
아조비스이소부티로니트릴	.0013
레졸*	.4863
에틸 락테이트	.1553
프탈로시아닌 블루	.0026
이산화티탄	.0531
흑매 4040 TM **	.0471
총	1.0000

* 레졸은 페놀-포름알데히드 수지이다.

** 흑매 4040TM은 활성화된 잉크 페이스트에 가한 이소프로판올 중 물루엔 설펜산의 40% 용액이다.

잉크의 제조 :

에틸 락테이트, 프탈로시아닌 블루 및 이산화티탄을 입자크기가 헵만(Hegman) 분쇄 게이지 상에서 5 μ m 미만이 될 때까지 세라믹 볼 밀에서 함께 분쇄하여 분쇄된 안료 혼합물을 형성한다. 분쇄 사이클 종료시 중합된 결합제 용액(또는 사용할 경우 레졸)을 분쇄된 혼합물에 가하여 페이스트를 형성한다. 활성화 용

액으로 지칭되는 남은 성분을 페이스트와 혼합하여 활성화된 잉크 페이스트를 형성한다. 활성화 용액은 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 아조비스이소부티로니트릴, 정착제(예 시멜 수지) 및 임의로 가한 촉매(예 : 촉매 4040)를 함유한다. 촉매를 사용할 경우 활성화 용액 또는 활성화된 잉크 페이스트에 가하여 잉크로 지칭되는 완제품 잉크를 형성할 수 있다.

[본 발명의 첫 번째 양태에 따른 실시예]

각각의 렌즈에 대한 렌즈 날염 과정

렌즈를 미합중국 특허 제4,582,402호(Knapp)에 따라 착색된 점 패턴을 갖는 피복물 형태로 날염시킨다.

각각의 잉크 및 렌즈에 대해 잉크를 오목한 셀 패턴에 의해 형성된 상을 포함하는 금속 클리셰판(cliche) 위에 놓는다. 표면을 닥터 블레이드로 닦아 과량의 잉크를 클리셰판으로부터 제거한다. 오목한 상 안의 잉크를 오목한 상 위에서 압착시킨 연질 고무 패드로 이동시켜 제거한다. 이어서, 고무 패드 위의 잉크부분을 렌즈와 접촉시켜 렌즈로 이동시킨다. 새로이 날염된 렌즈를 질소 대기하 90 °C에서 3시간 이하 동안 가열한다.

접착성 시험 과정

날염된 렌즈를 pH 8 생리 식염수 용액 중에서 98°C에서 2시간 동안 수화시킨다. 수화된 렌즈를 어떤 날염유형이 수화 공정 동안 제거되는지를 결정하기 위해 검사한다. 이를 시험 1로 언급한다. 더욱 엄격한 시험인 시험 2는, 에어 브러시(air brush)로부터 4in 되는 곳에 수화된 렌즈의 날염된 측면을 올려놓아 수행시킨다. 에어 브러시를 사용하여 질소 40psi 압력하에 렌즈를 메탄올로 30초간 분부시킨다. 에어 브러시 처리 후 렌즈를 2 내지 3분간 pH 7.4 생리 식염수 용액에 놓는다.

접착성은 피막 중의 하나라도 시험 1의 수화도중 또는 시험 2의 마지막 생리식염수 처리 도중 제거되면 통과되지 않는 것으로 간주한다(NP). 그렇지 않으면 접착성에 대해 통과로 간주한다(P). 접착성 시험 결과는 하기에 기재되어 있다.

본 발명의 첫 번째 양태에 대한 접착성 시험 결과의 요약

[표 13]

잉크번호	경화제			촉매 농도(%)	접착성 시험			
	유형	잉크 중 농도(%)	농도(%)		P=통과; NP=통과 못함 렌즈 중합체			
					L1		L2	
시험1	시험2	시험1	시험2	시험1	시험2	시험1	시험2	
1	시멜	301 TM	1.21	-	-	-	P	P
2			9.39	-	-	-	P	P
3			5.27	-	P	P	-	-
4			2.54	0.42	P	P	-	-
5	시멜	327 TM	1.01	-	P	P	-	-
6			9.07	-	P	P	-	-
7			1.84	-	-	-	P	NP
8			9.42	-	-	-	P	NP
9			3.84	1.15	P	P	P	NP
10			9.54	1.08	P	P	P	NP
11			5.28	0.20	P	P	P	NP
12			9.76	0.25	P	P	P	P
13	시멜	385 TM	1.19	0.27	P	P	P	NP
14			9.08	0.25	P	P	P	NP
15	시멜	1123 TM	1.11	1.09	P	P	P	P
16			9.68	1.01	P	P	P	P
17	시멜	1141 TM	1.20	0.99	**	**	**	**
18			9.22	1.33	**	**	**	**
19	시멜	1171 TM	1.47	1.02	P	NP	P	NP
20	시멜	1172 TM	4.90	1.49	P	P	P	P
21			9.77	2.78	P	P	P	P
22			1.17	-	-	-	P	P
23			4.91	-	-	-	P	NP
24			9.58	-	-	-	P	NP
25	비블	80 TM	2.35	-	-	-	P	P
26			5.04	-	-	-	P	NP
27			9.07	-	-	-	P	NP
28			3.09	-	P	NP	-	-
29			3.97	0.42	P	P	-	-

* 촉매 4040(이소프로판올 중 (40%) 톨루엔 설펜산)

** 잉크는 날염되기 전에 겔화된다.

모든 렌즈 위의 날염 패턴은 시험 1을 통과했다. 렌즈 중합체 L1을 가진 대부분의 날염 패턴은 시험 2를 통과했고 렌즈 중합체 L2 중에서는 소수가 시험 2를 통과했다. 렌즈를 메탄올로 분부시키는 시험 2의 시험 과정은 물리적 및 화학적으로 매우 가혹하며, 렌즈를 통상적으로 사용할 때 발생하는 통상의 마찰보다 더 가혹하다. 그러므로, 이러한 렌즈가 시험 1을 부분적으로나마 통과했기 때문에 시험 2를 통과하지

못한 렌즈가 반드시 쓸모없는 렌즈임을 나타내는 것은 아니다.

작용성 그룹 -OH 및 -COOH를 함유하는 렌즈(예 : 렌즈 중합체 L1으로 이루어진 렌즈)의 대부분이 시험 2를 통과했다. 예외로는 시멜 1171를 함유하는 잉크(잉크 번호 19)로 날염된 렌즈 및 비틀 60를 함유하는 잉크(잉크 번호 28)로 날염된 다른 렌즈가 있다. 잉크 중 시멜 1171 또는 비틀 60의 양이 더 많거나 촉매 농도가 더 높으면 개선된 결과가 얻어지는 것으로 사료된다. 그룹 -CH-O-R을 갖는 다른 추가 화합물을 함유하는 잉크로 날염된 하나 이상의 렌즈가 시험을 통과했다.

예상한 바와 같이, 그룹으로서 작용성 그룹을 갖는 렌즈(예 L1)가 작용성 그룹 -OH, -COOH 또는 -NH-R이 없는 렌즈인 렌즈 중합체 L2로 이루어진 렌즈에 비해 시험 1 및 시험 2를 둘 다 통과한 개수가 더 많은 것으로 밝혀졌다. 그러나, 잉크 중 추가 화합물이 시멜 301, 시멜 327, 시멜 1123, 시멜 1172 및 비틀 60인 경우 후자 유형의 하나 이상의 렌즈가 시험을 통과했다. 이는 본 발명이 작용성 그룹 -OH, -COOH 또는 -NR-R을 갖지 않는 친수성 렌즈에 대해 실행 가능함을 가리킨다.

시멜 1141을 함유하는 잉크는 둘 다 날염되기 전에 겔화된다. 소량의 촉매 또는 상이한 촉매를 사용하거나 촉매를 사용하지 않고, 촉매를 함유하는 용액으로 날염시킨 렌즈를 오버피복시키면 겔화 문제가 극복될 것으로 믿어진다.

본 발명의 두 번째 양태에 따른 실시예

렌즈 날염 과정 및 접착성 시험 과정은 중합된 결합제 용액 S1을 날염시 사용한 잉크에 가하는 점을 제외하고는 본 발명의 첫 번째 양태에 대한 실시예에서 사용한 방법과 유사하다. 그 결과는 하기와 같다 :

본 발명의 두 번째 양태에 대한 접착성 시험결과의 요약

[표 14]

잉크번호	정착제		촉매농도(%)	접착성 시험			
	유형	잉크 중 농도(%)		P=통과; NP=통과 못함 렌즈 중합체 L1 L2			
30	레졸	48.63	4.71	P	P	P	NP

작용성 그룹 -OH 및 -COOH를 함유하는 렌즈(예 : 렌즈 중합체 L1로 이루어진 렌즈)는 시험 1 및 시험 2를 둘 다 통과한 반면, 작용성 그룹 -OH 및 -COOH가 없는 렌즈 L2는 시험 1만을 통과했다.

본 발명을 상기의 특정 실시양태와 연관지어 기술하였으나, 많은 대안, 수정 및 변형이 가능하다는 것이 본 분야의 통상의 숙련자에게는 명백할 것이다. 모든 이러한 대안, 수정 및 변형은 본 발명의 취지 및 범주 내에 속하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 비친수성 중합체 또는 친수성 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 하나 이상의 안료, 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 결합 중합체 또는 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소원자 또는 산소원자에 결합되는 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 분자당 2개 이상 갖는 정착제(adhesion promotor)를 포함하는 착색 피막(color coat)으로 피복시키는 단계 및 c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 작용시키는 단계를 필수적으로 이루어진 콘택트 렌즈에 대한 착색 피막의 결합방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 렌즈 중합체가 친수성이고, 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 방법.

청구항 3

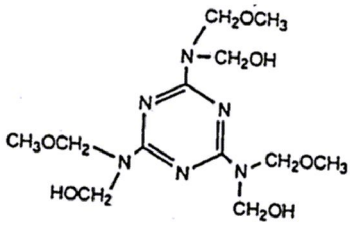
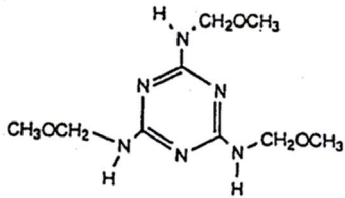
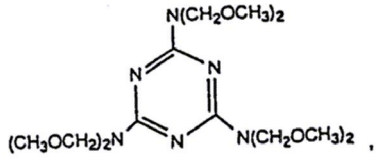
제1항 또는 제2항에 있어서, 렌즈 중합체와 결합 중합체가 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 에톡시에틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 혼합물로부터 형성되는 방법.

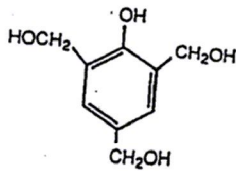
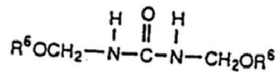
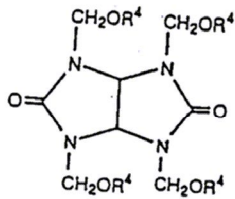
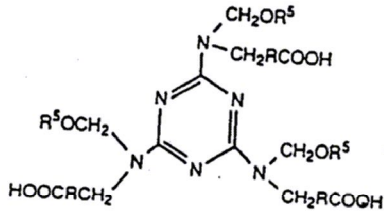
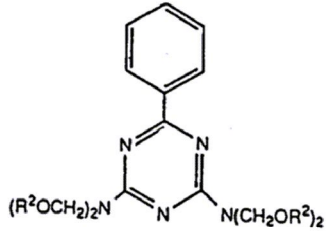
청구항 4

제1항에 있어서, 렌즈 중합체가 친수성이고, 비닐 피롤리돈을 포함하는 단량체 및 소수성 단량체로부터 형성되는 방법.

청구항 5

제1항, 제2항 및 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 정착제가 단순화 된 하기 일반식의 화합물, 이의 중합체 또는 이들의 혼합물인 방법.





상기식에서, R^2 는 CH_3 또는 C_2H_5 이고, R은 탄소-대-탄소 단일 결합이거나 C_1 내지 C_6 알킬렌이며, R^5 는 독립적으로 C_1 내지 C_6 알킬이고, R^4 는 각각 독립적으로 H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, 또는 $-C_4H_9$ 이며, R^6 은 각각 독립적으로 H, $-CH_3$ 또는 이소부틸이다.

청구항 6

제1항에 따르는 방법으로 제조한 렌즈.

청구항 7

a) 하나 이상의 $-COOH$, $-OH$ 및 $-NH-R$ (여기서, R은 수소 또는 C_1 내지 C_8 알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 갖는 비친수성 중합체 또는 친수성 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 $-CH_2-O-R^1$ 의 작용성 그룹(여기서, R^1 은 수소 또는 C_1 내지 C_{16} 알킬이다)을 갖는 정착체와 하나 이상의 안료를 포함하는 착색 피막으로 피복시키는 단계 및 c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 작용시키는 단계를 필수적으로 이루어진, 콘택트 렌즈에 대한 착색 피막의 결합방법.

청구항 8

제7항에 따르는 방법으로 제조한 렌즈.

청구항 9

a) 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소원자 또는 산소원자에 결합된 일반식 $-CH_2-O-R^1$ 의 작

용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 갖는 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 그룹을 갖는 결합 중합체와 하나 이상의 안료를 함유하는 착색 피막으로 피복시키는 단계, c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 적용시키는 단계로 필수적으로 이루어진, 콘택트 렌즈에 대한 착색 피막의 결합시키는 방법.

청구항 10

제9항에 따르는 방법으로 제조한 렌즈.

청구항 11

a) 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소원자 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 갖는 중합체로 이루어진 콘택트 렌즈를 제공하는 단계, b) 렌즈 표면의 일부 또는 전체를, 하나 이상의 안료, 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소원자 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)을 갖는 중합체 및 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 작용성 그룹을 분자당 2개 이상 갖는 장착제를 함유하는 착색 피막으로 피복시키는 단계, c) 피복된 렌즈를 착색 피막이 렌즈에 접촉되도록 하는 조건에 적용시키는 단계로 필수적으로 이루어진, 콘택트 렌즈에 대한 착색 피막의 결합시키는 방법.

청구항 12

제11항에 따르는 방법으로 제조한 렌즈.

청구항 13

중합체로 이루어진 렌즈(a)와 렌즈 표면의 일부 또는 전체 위에 접촉된, 정착제와 혼합된 안료(b)를 포함하며, 정착제와 렌즈 중합체는 하나 이상의 -COOH, -OH 및 -NH-R(여기서, R은 수소 또는 C₁ 내지 C₈알킬이다) 중에서 선택된 제1 작용성 그룹과 방향족 환의 일부인 탄소원자에 결합되거나 질소 또는 산소원자에 결합된 일반식 -CH₂-O-R¹의 제2 작용성 그룹(여기서, R¹은 수소 또는 C₁ 내지 C₁₆알킬이다)과의 반응에 의해 서로 결합되어 있는 착색 콘택트 렌즈.

청구항 14

제13항에 있어서, 렌즈 중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 또는 메타크릴산의 하이드록시 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르, 아크릴산 및 메타크릴산의 아미노 C₁ 내지 C₆알킬 에스테르, 아크릴산 및 메타크릴산의 글리세롤 에스테르 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 형성되는 렌즈.

청구항 15

제13항에 있어서, 렌즈 중합체는 아크릴산, 메타크릴산 및 하이드록시 에틸 메타크릴레이트 중에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 형성되는 렌즈.