

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08J 7/04

(11) 공개번호 특2002 - 0005752
(43) 공개일자 2002년01월17일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 7014787
(22) 출원일자 2001년11월20일
 번역문 제출일자 2001년11월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/12952
(86) 국제출원출원일자 2000년05월12일

(87) 국제공개번호 WO 2000/71611
(87) 국제공개일자 2000년11월30일

(81) 지정국

국내특허 : 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 - 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 아랍에미리트, 알바니아, 중국, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 남아프리카, 코스타리카, 키르기즈, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 스웨덴, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 안티구아바부다, 싱가포르,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비소,

(30) 우선권주장 09/315,558 1999년05월20일 미국(US)

(71) 출원인 바슈 앤드 롬 인코포레이티드
스티븐 에이. 헬링
미국 뉴욕주 14604 - 2701 로체스터 원 바슈 앤드 롬 플레이스

(72) 발명자 벨린트폴엘지니어
미국뉴욕주14534피츠포드팜필드레인1
그로브조지엘더씨드
미국뉴욕주14534피츠포드올드라임로우드14
애먼대니얼엘지니어
미국뉴욕주14609로체스터허스트부운로우드179
맥기조지프에이
미국뉴욕주13214드윅테러스뷰로우드125

(74) 대리인

김승호
김진희
김태홍

심사청구 : 없음

(54) 가요성 탄소 코팅을 사용한 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈의 플라즈마 표면 처리법

요약

본 발명은 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈의 표면 처리에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 렌즈의 친수성을 증강시키기 위해, 렌즈를 $C_4 - C_8$ 디올레핀 화합물로 제조된 탄소 함유층으로 코팅하여 콘택트 렌즈면을 개질시키는 방법에 관한 것이다. 한 구체예에서, 렌즈면을 플라즈마 산화 반응으로 처리한 후, 공기의 부재하에 디올레핀의 존재하에 플라즈마 중합 반응으로 처리하는 순차 처리에 의해 실리콘 하이드로겔 렌즈의 표면에 광학적으로 투명한 친수성 코팅을 제공하는 것이다. 마지막으로, 생성된 탄소층은 추가의 플라즈마 산화 반응에 의해 또는 친수성 중합체층의 부착에 의해 친수성을 갖도록 한다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈의 플라즈마 표면 처리법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 콘택트 렌즈를 $C_4 - C_8$ 디올레핀 화합물로 제조된 탄소 함유층으로 코팅한 후, 렌즈가 친수성을 띠도록 탄소층을 플라즈마 처리 또는 화학 처리함으로써 친수화도를 증강시키는, 콘택트 렌즈의 표면을 개질시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 방법에 의해 생성된 표면을 포함하는 콘택트 렌즈에 관한 것이다.

배경기술

실리콘 소재로 제조된 콘택트 렌즈는 수년간 연구되어 왔다. 이러한 소재는 일반적으로 2 개의 부류, 즉 하이드로겔과 비 - 하이드로겔로 분류할 수 있다. 비 - 하이드로겔은 상당량의 수분을 흡수하지 않는 반면, 하이드로겔은 평형 상태로 수분을 흡수 및 보유할 수가 있다. 하이드로겔은 수분 함량이 일반적으로 약 5 중량% 이상, 더욱 통상적으로는 약 10 약 80 중량%이다. 하이드로겔 실리콘 콘택트 렌즈는 비교적 소수성이어서 표면이 습윤화되지 않는 경향이 있다. 그리하여, 당업자는 눈에서의 눈물에 의한 습윤성 및 생체적합성을 개선시키기 위해 실리콘 콘택트 렌즈 표면이 친수성이 되도록 하기 위한 필요성을 오래 전부터 인지하고 있었다. 또한, 콘택트 렌즈의 착용감도 또한 개선하여야만 한다. 연속 착용 렌즈의 경우, 렌즈를 주간 및 야간 모두 착용하므로 렌즈의 착용감 및 렌즈의 표면이 매우 중요하다. 또한, 연속 착용 렌즈의 표면은 착용감 뿐 아니라, 부적절한 소재로 제조된 렌즈를 연속 착용함으로써 야기될 수도 있는 각막 부종, 염증 및 기타의 부작용을 방지하여야만 한다.

실리콘 렌즈는 이의 표면 특성, 예컨대 표면이 더 큰 친수성, 침착 방지성, 긁힘 방지성 등을 갖도록 하는 플라즈마 표면 처리를 수행하였다. 통상의 플라즈마 표면 처리의 예로는 불활성 기체 또는 산소 (예, 미국 특허 제4,055,378호, 동제 4,122,942호 및 동제4,214,014호 참조); 각종 탄화수소 단량체 (예, 미국 특허 제4,143,949호 참조) 및 산화제 및 탄화수소, 예컨대 물 및 에탄올의 조합물 (예, WO95/04609호 및 미국 특허 제4,632,844호) 등이 있다. 또한, 순차적

인 플라즈마 표면 처리, 예컨대 불활성 기체 또는 산소의 플라즈마로 1차 처리한 후, 탄화수소 플라즈마로 처리하는 것을 포함하는 것 등이 공지되어 있다 (예, 미국 특허 4,312,575호 및 동제5,326,584호 참조).

Peyman et al.의 미국 특허 제4,312,575호에는 탄화수소 대기의 존재하에 전기 미광(glow) 방전 (플라즈마) 기법으로 렌즈를 처리한 후, 유도 방전 중에 산소로 렌즈를 처리함으로써 렌즈 표면의 친수화도를 증가시키는 것으로 이루어지는 실리콘 또는 폴리우레탄상에서의 차단 코팅을 제공하는 방법이 개시되어 있다. Peyman et al.의 문헌에서는 이러한 공정이 산소의 부재하에서 수행되어야만 하며, 알칸, 예컨대 메탄 또는 부탄이 바람직한 것으로 교시되어 있다. 반대로, Yanagihara의 미국 특허 제4,632,844호에는 산소의 존재하에서 콘택트 렌즈를 각종 탄화수소로 플라즈마 처리하는 것이 교시되어 있다. Yanagihara의 문헌에는 부타디엔의 사용이 개시되어 있으나 (실시예 14 및 청구범위 제3항), 실시예에서 실리콘 소재로의 적용예가 상세히 기재되어 있지 않다. WO94/29756호에는 RGP (경질 기체 투과성) 실리콘 렌즈를 표면 처리하기 위한 산소/메탄/산소 다단계 공정이 언급되어 있으나, 이 문헌에는 어떠한 변수도 제공되어 있지 않다.

실리콘 콘택트 렌즈의 표면 특성을 개선시키기 위한 표면 처리법이 개시되어 있기는 하나, 그 결과에 있어서 일관성이 없으며, 그리고 문제점도 내포하고 있으며, 특정의 경우에는 고 Dk 실리콘 하이드로겔 렌즈 소재의 상품화를 가로막는 경우도 있다. 실리콘 하이드로겔 렌즈가 미수화된 상태에서 플라즈마 처리될 수도 있기는 하나, 하이드로겔은 비-하이드로겔 대응물과 달리 수화시에 차후에 팽윤된다는 점으로 인해서, 이러한 렌즈의 코팅이 복잡하게 된다. 사실상, 수화는 통상적으로 렌즈가 렌즈의 수분 함량에 따라서 약 10 약 20 부피% 정도로 팽윤되도록 할 수도 있다. 이러한 렌즈의 팽윤 및, 그에 따라 렌즈를 살균하는 통상의 형태인 고압멸균이 부작용을 일으킬 수도 있으며, 심지어는 박리 현상으로도 지칭되는 특정 성질이 상실된 소정의 코팅을 제거할 수도 있다.

그러므로, 차후의 수화 및 고압멸균에도 견디게 되는 표면에서의 광학적으로 투명하고 친수성을 갖는 코팅을 지닌 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 제공하고자 한다. 연속 착용을 위해 산소 투과성이 매우 높은 실리콘 하이드로겔 렌즈의 경우, 렌즈가 착용하기에 안전하며 또한 착용감이 우수하여 각막에 부작용을 일으키지 않고서도 수주 동안 렌즈를 연속 (주간 및 야간) 착용하게 되는, 수분 흡윤감 및 내구성을 겸비한 코팅을 형성하는 것이 매우 바람직하다.

발명의 개요발명의 개요

본 발명은 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈의 표면 처리에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 $C_4 - C_8$ 디올레핀 화합물로 생성된 탄소 함유층으로 렌즈를 코팅하고, 이 층을 차후에 표면상에서 질소 또는 산소 함유기를 제공하도록 추가의 플라즈마 처리에 의해 산화시키거나 또는 친수성 중합체의 2차 코팅을 제공함으로써 친수화도를 증가시키도록 콘택트 렌즈의 표면을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 방법에 의해 생성된 표면 코팅을 포함하는 콘택트 렌즈에 관한 것이다.

본 발명의 한 구체예에서, 본 발명의 방법은 (1) 원자 산소 또는 질소의 산화 공급원을 사용한 초기 플라즈마 산화, (2) 산소 또는 질소의 산화 공급원의 부재하에 디올레핀을 사용한 플라즈마 처리 및 (3) 산소 또는 질소의 산화 공급원을 사용한 제2의 플라즈마 산화에 의해 표면이 습윤화될 수 있는 추후 처리를 포함한다. 용어 "부재" 라는 것은 산소 또는 질소가 10 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0 중량%로 존재하는 것을 의미한다. 이로 인해서 콘택트 렌즈로부터 박리되지도 않으며 연속 착용 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 위한 내구성, 습윤성 코팅을 제공하는 가요성 코팅이 생성된다.

도면의 간단한 설명도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 콘택트 렌즈와 비교하여, 하기 실시예 7에 기재된 바와 같은 대조용 콘택트 렌즈의 원자력 현미경(AFM) 토포그래피 화상($50 \mu\text{m}^2$)을 도시하는데, 렌즈의 전면의 화상을 도 1의 좌측에 도시하였으며, 후면의 화상을 우측에 도시하였다.

도 2는 본 발명의 한 구체예에 의한 실시예 7에 기재된 바와 같이 코팅한 콘택트 렌즈의 원자력 현미경(AFM) 토포그래피 화상($50 \mu\text{m}^2$)을 도시하는데, 여기서는 렌즈는 부타디엔 플라즈마 중합후, 암모니아 플라즈마 산화된 푸마레이트 실리콘 하이드로겔 렌즈이다.

발명의 상세한 설명

이러한 본 발명의 방법은 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈상에서 얇으며, 내구성, 친수성 표면을 제공하기 위하여, 표준 플라즈마 산화 및 증착 공정 (또한, 이는 "전기 미광 방전 공정"으로도 칭함)을 이용한다. 이러한 공정이 당업계에서 주지되어 있기는 하나, 이하에서 간략하게 설명하고자 한다. 플라즈마 표면 처리법은 저압의 기체를 전기 방전이 통과하는 것을 포함한다. 전기 방전은 일반적으로, 극초단파 및 기타의 주파수를 사용할 수도 있으나, 고주파 (통상적으로 13.56 MHz)를 사용한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 용어 "플라즈마"라는 것은 코로나 방전을 포함한다. 플라즈마에서의 전기 방전은 이들의 기체 상태에서 원자 및 분자에 의해 흡수되며, 그리하여 플라즈마가 콘택트 렌즈의 표면과 상호 작용하는 플라즈마를 형성하게 된다. 산화성 플라즈마, 예를 들면 O_2 (산소 기체), 물, 과산화수소, 공기 등, 암모니아 등을 사용하면, 플라즈마가 렌즈의 표면을 식각하게 되어 라디칼 및 산화된 작용기를 생성하게 되는 경향을 갖게 된다. 단독의 표면 처리로서 사용할 경우, 이러한 산화 반응으로 인해서 실리콘 렌즈의 표면은 친수성이 더욱 커지게 되나, 이러한 표면 처리의 범위는 불완전하게 되며, 실리콘 소재의 벌크 특성은 렌즈의 표면상에서 명백하게 잔존하게 된다 (예를 들면, 렌즈면에 이웃한 실리콘 분자쇄는 회전이 가능하게 되며, 그리하여 외부면에 친수성기가 노출된다). 반대로, 탄화수소 플라즈마는 렌즈면상에서 얇은 탄소층(예, 두께가 수 Å 수천 Å 정도)을 증착시킴으로써 아래의 실리콘 소재와 외부 렌즈면 사이에 차단물이 생성된다. 차단물을 형성하기 위해 렌즈상에서 탄소층을 증착시킨 후, 추가의 플라즈마 산화에 의해 표면의 친수성이 더욱 커지게 된다.

본 발명의 목적은 하이드로겔 렌즈에 개선된 코팅을 제공하고자 하는 것이다. 본 발명에 의한 방법은

- (a) 추후의 탄소 코팅의 접착력을 증진시키기 위해, 렌즈의 표면상에서 산소 또는 질소 함유 작용기를 생성하도록 플라즈마 산화 반응으로 렌즈면을 처리하는 단계,
- (b) 산소의 부재하에 $\text{C}_4 - \text{C}_8$ 디올레핀 화합물로 이루어진 기체를 사용하여 플라즈마 중합 증착으로 렌즈의 산화된 표면을 처리하여 렌즈면상에서 탄소층을 형성하는 단계,
- (c) 탄소 코팅면을 제2의 플라즈마 산화 반응으로 처리하거나 또는 친수성 중합체의 2차 코팅을 적용함으로써 탄소 코팅면이 눈물에 대한 습윤성 또는 친수성을 갖도록 하는 단계를 포함한다.

그래서, 하이드로겔 렌즈의 표면을 우선 플라즈마 산화 반응으로 처리한 후, 차후에 플라즈마 중합 반응으로 처리하여 탄소층을 증착시키고 나서, 최종 플라즈마 산화 반응을 수행한다. 단계 (a)에서의 초기 플라즈마 산화 반응으로 탄소층을 결합시키기 위한 렌즈면을 준비하고, 이를 차후에 단계 (b)에서의 렌즈상의 플라즈마 중합 반응에 의해 증착시킨다. 이러한 탄소층 또는 코팅은 그 아래의 실리콘 소재를 비교적 완전히 덮게 된다. 단계 (c)는 단계 (b)의 탄소 코팅이 친수성이 되도록 한다. 그래서, 렌즈가 최종적으로 수화되는 경우 (여기서, 렌즈는 통상적으로 10 약 20% 정도 팽윤함), 코팅은 그 상태로 유지되며, 렌즈에 결합되어 박리 및/또는 균열 방지성을 갖는 내구성 중합 탄화수소 코팅을 제공하게 된다.

실리콘 하이드로겔 렌즈의 초기 플라즈마 산화는 산화 매체로 이루어진 대기 중에서 수행될 수 있다. 용어 "산화" 또는 "산화 반응"은 본 명세서에서 광의로 사용되었으며, 산소와 결합하는 것에 제한되지 않고, 일반적으로 산소, 질소 및 황을 포함하여 전기음성 원자와 혼합되는 것을 의미한다. 이러한 렌즈의 산화 반응은 산화 매체, 예컨대 산소 또는 질소 함유 화합물, 즉 암모니아, 공기, 물, 과산화수소, O_2 (산소 기체), 메탄올, 아세톤, 알킬아민 등 또는 이들의 적절한 조합으로 이루어진 대기 중에서 수행될 수 있다. (또한, 불활성 기체를 사용한 플라즈마 처리에 의해 표면을 더욱 간접적으로 산화시킨 후, 산화 대기에 노출시킬 수 있다). 전기 방전 주파수가 13.56 MHz인 것을 사용하는 경우, 표면이 순차적으로 처리되는 경우 플라즈마 처리는 약 10 ~ 1,000 W, 바람직하게는 100 ~ 500 W, 그리고 약 0.001 ~ 5.0 torr, 바람직하게는 0.1 ~ 1.0 torr의 압력에서, 약 10 초 ~ 60 분, 바람직하게는 약 1 ~ 10 분의 시간 동안 각 면에 수행한다. 비교적 "강한" 산화 플라즈마를 초기 산화에 사용하는 것, 예를 들면 주위 공기를 5% 과산화수소 용액을 통해 인발시키는 것이 바람직하다.

초기 표면 처리후, 산화된 렌즈 표면을 렌즈상에 중합체 (탄소질) 표면을 형성하기 위해 탄화수소 대기 중에서 플라즈마 중합 반응을 수행한다. 탄화수소는 중합 반응 동안 기체 상태이어야만 하며, 비점이 한 대기에서 약 200°C 이하가 되어야만 한다. $C_4 - C_8$, 바람직하게는 $C_4 - C_6$ 디올레핀은 매우 이로운 것으로 밝혀졌다. 포화 및 불포화 탄화수소 모두를 비롯한 소량의 기타 탄화수소와의 각종 조합을 사용할 수도 있다. 당업계에서 공지된 바와 같이, 이러한 탄화수소는, 이들이 플라즈마를 형성할 수 있으며, 메탄 및 아세틸렌을 포함하는 한, 비치환되거나 또는 치환될 수 있다. 그러나, 가요성이 더 큰 코팅은 주로 C_4 이상의 디올레핀, 예를 들면 이소프렌 및 1,3-부타디엔을 사용하여 생성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 가요성이 더 큰 코팅은 수화시에 크게 팽윤되는 "고 수분" 렌즈의 경우 매우 바람직하거나 또는 특히 이로운 것으로 밝혀졌다.

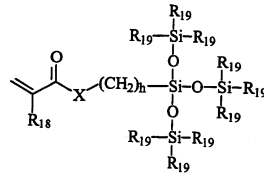
탄화수소 코팅은 예를 들면 저압 대기 (예, 약 0.001 ~ 5 torr)에서, 13.56 MHz의 고주파에서, 약 10 ~ 1,000 W, 바람직하게는 20 ~ 400 W에서, 약 30 초 ~ 10 분 이상, 더욱 바람직하게는 30 초 ~ 3 분 동안 플라즈마로부터 증착시킬 수 있다. 기타의 플라즈마 조건은 예를 들면 펄스 플라즈마를 사용하여 당업자에게 주지되어 있는 바와 같이 적절할 수 있을 것이다. 제공된 탄화수소 코팅이 너무 두꺼울 경우, 이는 흐림을 야기할 수 있으며, 그리하여 뛰어난 렌즈가 생성된다. 또한, 지나치게 두꺼운 코팅은 렌즈와 코팅간의 팽윤차로 인해서 렌즈 수화를 방해할 수 있어서 렌즈 박리를 야기하게 된다. 그러므로, 탄화수소층의 두께는 XPS 분석에 의해 측정된 바와 같이 약 500 Å 미만, 바람직하게는 약 25 ~ 500 Å, 더욱 바람직하게는 50 ~ 200 Å가 되어야만 한다.

렌즈상에서의 탄화수소층의 증착후, 렌즈를 습윤화시켜야만 한다. 본 발명의 한 구체예에서, 표면은 렌즈에 작용기를 부착시킴으로써, 바람직하게는 탄소층을 추가의 플라즈마 산화 반응으로 처리하여 친수성을 갖게 되며, 그리하여 렌즈상에 친수층을 형성하게 된다. 산화 반응은, 비교적 약한 산화 매체, 예컨대 O_2 또는 물이 바람직하기는 하나, 공기, 물, 과산화수소, O_2 (산소 기체), 암모니아, 알킬아민 등 또는 이들의 조합과 같은 산화 매체의 기체 조성을 사용한다. 탄화수소층의 산화 반응은 소정의 시간 동안, 바람직하게는 약 1 ~ 10 분간, 통상적으로 13.56 MHz의 방전 주파수, 100 ~ 500 W 및 약 0.1 ~ 1.0 torr에서 수행한다. 본 발명의 또다른 구체예에서, 탄소층은 그래프트 중합 반응에 의해 또는, 예를 들면 본 명세서에서 참고로 인용하는 본 출원인에게 양도된 동시계류중인 미국 특허 출원 번호 ____ (도CKET 번호 제 P02675호 및 제01764호)에 개시된 바와 같이 섀와 함께 반응성기를 갖는 예비성형된 중합체와의 화학 반응에 의하여 친수성 중합체의 2차 코팅에 의해 친수성을 갖게 될 수 있다.

본 발명은 특히 연속 착용을 위한 실리콘 하이드로겔로의 적용에 있어서 매우 이롭다. 하이드로겔은 평형 상태에서 물을 포함하는 수화, 가교된 중합체를 포함하는 주지된 부류의 소재이다. 이러한 소재는 통상적으로 1 종 이상의 실리콘 함유 단량체 및 1 종 이상의 친수성 단량체를 포함하는 혼합물을 중합시킴으로써 생성된다. 실리콘 함유 단량체 또는 친수성 단량체는 가교제로서 작용할 수 있거나 (가교제는 다수의 중합성 작용기를 갖는 단량체로서 정의함) 또는, 별도의 가교제를 사용할 수도 있다. 실리콘 하이드로겔의 형성에 사용하기 위한 적용 가능한 실리콘 함유 단량체 단위는 당업계에 주지되어 있으며, 다수의 예가 미국 특허 제4,136,250호, 동제4,153,641호, 동제4,740,533호, 동제5,034,461호, 동제5,070,215호, 동제5,260,000호, 동제5,310,779호 및 동제5,358,995호에 제시되어 있다.

적용 가능한 실리콘 함유 단량체 단위의 예로는 벌키 폴리실록사닐알킬 (메트)아크릴 단량체 등이 있다. 벌키 폴리실록사닐알킬 (메트)아크릴 단량체의 예로는 하기 화학식 I의 것이 있다.

화학식 I



상기 화학식에서, X는 -O- 또는 -NR- 이고,

각각의 R₁₈ 은 독립적으로 수소 또는 메틸이며,

각각의 R₁₉ 는 저급 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 $\text{---}\overset{\text{R}_{19'}}{\underset{\text{R}_{19}'}{\text{Si}}}\text{---}$ 의 기이고, 여기서 각각의 R_{19'} 는 독립적으로 저급 알킬 또는 페닐 라디칼이고,

h는 1 ~ 10이다.

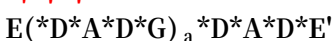
몇몇의 바람직한 벌키 단량체로는 메타크릴옥시프로필 트리스(트리메틸실록시)실란 또는 트리스(트리메틸실록시)실릴프로필 메타크릴레이트 (종종 이를 TRIS로 칭함) 및 트리스(트리메틸실록시)실릴프로필 비닐 카르바메이트 (종종 이를 TRIS-VC로 칭함) 등이 있다.

이러한 벌키 단량체는 실리콘 거대단량체로 공중합시킬 수 있으며, 이는 분자의 2 이상의 단부에서 불포화기로 캡핑된 폴리(오르가노실록산)이다. Deichert et al.의 미국 특허 제4,153,641호에는 예를 들면 아크릴옥시 또는 메타크릴옥시를 비롯한 각종의 불포화기가 개시되어 있다.

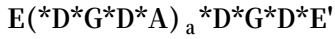
대표적인 실리콘 함유 단량체의 또다른 부류의 예로는 실리콘 함유 비닐 카보네이트 또는 비닐 카바메이트 단량체, 예컨대 1,3-비스[4-비닐옥시카르보닐옥시]부트-1-일]테트라메틸디실록산; 3-(트리메틸실릴)프로필 비닐 카보네이트, 3-(비닐옥시카보닐티오)프로필-[트리스(트리메틸실록시)실란], 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카바메이트, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 알릴 카바메이트, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카보네이트, t-부틸디메틸실록시에틸 비닐 카보네이트, 트리메틸실릴에틸 비닐 카보네이트 및 트리메틸실릴메틸비닐 카보네이트 등이 있다.

실리콘 함유 단량체의 또다른 부류로는 폴리우레탄폴리실록산 거대단량체 (종종 이를 예비중합체로 칭함)가 있는데, 이는 통상의 우레탄 탄성중합체와 같은 경질-연질-경질 블록을 포함할 수 있다. 실리콘 우레탄의 예로는 참고 문헌[Lai, Yu-Chin, "The Role of Bulky Polysiloxanylalkyl Methacrylates in Polyurethane-Polysiloxane Hydrogels", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, 1193-1199 (1996)]을 비롯한 각종의 문헌에 개시되어 있다. PCT 공개 팜플렛 제WO96/31792호에는 이러한 단량체의 예가 개시되어 있으며, 이러한 문헌은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 실리콘 우레탄 단량체의 추가의 예로는 하기 화학식 II 및 화학식 III의 것이 있다.

화학식 II



화학식 III



상기 화학식에서, D는 C₆ - C₃₀ 알킬 디라디칼, 알킬 시클로알킬 디라디칼, 시클로알킬 디라디칼, 아릴 디라디칼 또는 알킬아릴 디라디칼이며,

G는 C₁ - C₄₀ 이고, 주쇄에 에테르, 티오 또는 아민 결합을 함유할 수 있는 알킬 디라디칼, 시클로알킬 디라디칼, 알킬 시클로알킬 디라디칼, 아릴 디라디칼 또는 알킬아릴 디라디칼이고,

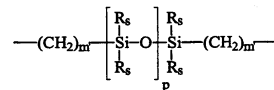
*는 우레탄 또는 우레이도 결합이며,

a는 1 이상이고,

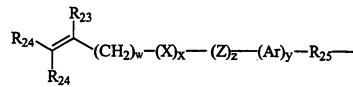
A는 하기 화학식 IV의 2가 중합체 라디칼이며,

E 및 E' 각각은 하기 화학식 VI의 중합성 불포화 유기 라디칼이고,

화학식 IV



화학식 VI



상기 화학식에서, R_s는 독립적으로 C₁ - C₁₀ 이고, 탄소 원자 사이에 에테르 결합을 포함할 수 있는 알킬 또는 플루오로-치환된 알킬기이며,

m'은 1 이상이고,

p는 기 중량이 400 - 10,000이 되도록 하는 수이며,

R₂₃ 은 수소 또는 메틸이고,

R₂₄ 은 수소, C₁ - C₆ 알킬 라디칼 또는 -CO-Y-R₂₆ 라디칼이며, 여기서 Y는 -O-, -S- 또는 -NH- 이고,

R₂₅ 는 C₁ - C₁₀ 2가 알킬렌 라디칼이며,

R₂₆ 은 C₁ - C₁₂ 알킬 라디칼이고,

X는 -CO- 또는 -OCO- 이며,

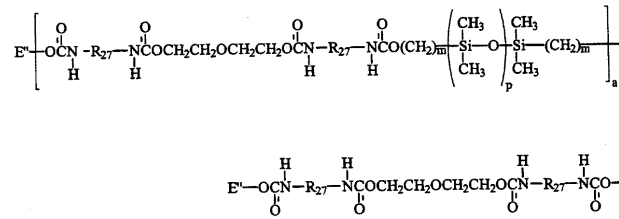
Z는 -O- 또는 -NH- 이고,

Ar은 C₆ - C₃₀ 의 방향족 라디칼이며,

w는 0 ~ 6이고, x는 0 또는 1이며, y는 0 또는 1이고, z는 0 또는 1이다.

바람직한 실리콘 함유 우레탄 단량체는 하기 화학식 VII의 것이다.

화학식 VII



상기 화학식에서, m은 1 이상, 바람직하게는 3 또는 4이고, a는 1 이상, 바람직하게는 1이며, p는 기 중량이 400 10, 000, 바람직하게는 30 이상이 되도록 하는 수이고, R₂₇은 이소시아네이트기의 제거후 디이소시아네이트의 디라디칼, 예컨대 이소포론 디아소시아네이트의 디라디칼이며, 각각의 E"은 의 기이다.

대표적인 실리콘 함유 단량체의 또다른 부류로는 불소화 단량체가 있다. 이러한 단량체는 미국 특허 제4,954,587호 및 동제5,079,319호 및 동제5,010,141호에 기재된 바와 같이 이로부터 생성된 콘택트 렌즈상에서의 침적물의 누적을 감소시키기 위해 플루오로실리콘 하이드로겔의 형성에 사용되어 왔다. 특정의 불소화 측쇄기, 예컨대 - (CF₂) - H를 갖는 실리콘 함유 단량체의 사용으로 인해서 미국 특허 제5,387,662호 및 동제5,321,108호에 기재된 바와 같이 친수성 및 실리콘 함유 단량체 단위 사이의 상용성이 개선되는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 바람직한 구체예에서, 실리콘 하이드로겔 소재는 (벌크 중에, 즉 공중합되는 단량체 혼합물 중에) 5 ~ 50 중량%, 바람직하게는 10 ~ 25 중량%의 1 종 이상의 실리콘 거대단량체, 5 ~ 75 중량%, 바람직하게는 30 ~ 60 중량%의 1 종 이상의 폴리실록사닐알킬 (메트)아크릴 단량체 및, 10 ~ 50 중량%, 바람직하게는 20 ~ 40 중량%의 친수성 단량체를 포함한다. 친수성 단량체의 비제한적인 예로는 에틸렌헥 불포화 락탐 함유 단량체, 예컨대 N-비닐 피롤리디논, 메타크릴산 및 아크릴산; 아크릴 치환된 알콜, 예컨대 2-히드록시에틸메타크릴레이트 및 2-히드록시에틸아크릴레이트 및 아크릴아미드, 예컨대 메타크릴아미드 및 N,N-디메틸아크릴아미드, 비닐 카보네이트 또는 비닐 카바메이트 단량체, 예컨대 미국 특허 제5,070,215호에 개시된 것 및 옥사졸리논 단량체, 예컨대 미국 특허 제4,910,277호에 개시된 것 등이 있다. 기타의 친수성 단량체도 당업자에게 자명할 것이다.

상기의 실리콘 소재는 단순히 예로서 제시한 것이며, 본 발명에 의해 코팅시킴으로써 이로울 수 있는 기재로서 사용하기 위한 기타의 소재도 각종 문헌에 개시되어 있으며, 이는 콘택트 렌즈 및 기타의 의료 장치에 사용하기 위해 끊임없이 개발되고 있다.

본 발명의 적용예를 위한 콘택트 렌즈는 소정의 전면 및 후면 렌즈면을 갖는 성형품을 생성하기 위해 각종의 통상의 기법을 사용하여 제조할 수 있다. 스피ن캐스팅법은 미국 특허 제3,408,429호 및 동제3,660,545호에 개시되어 있으며, 바람직한 정적 캐스팅법은 미국 특허 제4,113,224호 및 동제4,197,266호에 개시되어 있다. 단량체 혼합물의 경화후 주로 소정의 최종 구조를 갖는 콘택트 렌즈를 제공하기 위한 기계 가공 조작을 수행한다. 예로서, 미국 특허 제4,555,732호에는 전면 렌즈면을 갖고, 비교적 큰 두께를 갖는 성형품을 형성하기 위해, 몰드에서 스피ن캐스팅에 의해 경화시킨다. 경화된 스피ن캐스팅 물품의 후면을 편삭 처리하여 소정의 두께 및 후면 렌즈면을 갖는 콘택트 렌즈를 제공한다. 추가의 기계 가공 조작으로 렌즈면의 편삭, 예를 들면 에지 마무리 작업을 수행할 수 있다.

소정의 최종 형상을 갖는 렌즈를 생성한 후, 에지 마무리 작업 이전에 렌즈로부터 잔류 용제를 제거하는 것이 바람직하다. 이는 통상적으로 단량체 혼합물의 중합 반응에 의해 생성된 중합 산물의 상 분리를 최소로 하고 그리고 반응하는 중합체 혼합물의 유리 전이 온도를 강하시키기 위하여 유기 희석제가 초기 단량체 혼합물에 포함되기 때문인데, 이로 인하여 더욱 효과적인 경화 공정이 가능하며, 최종적으로는 더욱 균일하게 중합된 산물이 생성된다. 초기 단량체 혼합물 및 중합 산물의 충분한 균일성은 특히 실리콘 하이드로겔에 관한 문제로서, 이는 주로 친수성 공단량체로부터 분리되는 경향이 있을 수 있는 실리콘 함유 단량체의 포함에 기인한 것이다. 이러한 유기 희석제의 적절한 예로는 $C_6 - C_{10}$ 직쇄형 지방족 1가 알콜을 포함한 1가 알콜, 예컨대 n -헥산올 및 n -노난올 등이 바람직하고; 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜; 폴리올, 예컨대 글리세린; 에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르; 케톤, 예컨대 메틸 에틸 케톤; 에스테르, 예컨대 메틸 에난테이트; 및 탄화수소, 예컨대 톨루엔 등이 있다. 유기 희석제는 상압에서 또는 상압 부근에서의 증발에 의해 경화품으로부터의 이의 제거를 원활히 하기에 충분히 휘발성이어야만 한다. 일반적으로 희석제는 단량체 혼합물의 5 ~ 60 중량%, 바람직하게는 10 ~ 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

그후, 경화된 렌즈의 용제를 제거하는데, 이는 상압에서 또는 상압 부근에서 또는 진공하에서 증발에 의해 수행할 수 있다. 희석제를 증발시키는데 필요한 시간을 단축시키기 위해 고온을 사용할 수 있다. 용제 제거 단계에 대한 시간, 온도 및 압력 조건은 당업자에 의해 용이하게 측정될 수 있는 바와 같이, 희석제 및 특정의 단량체 성분의 휘발도와 같은 요인에 따라서 달라질 수 있다. 바람직한 구체예에 의하면, 제거 단계에 사용된 온도는 바람직하게는 50°C 이상, 예를 들면 $60^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ 이다. 불활성 기체 또는 진공하에서의 선형 오븐 내에서의 일련의 가열 사이클을 사용하여 용제 제거의 효율을 최적화시킬 수 있다. 희석제 제거후 경화된 물품은 20 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하의 희석제를 함유하여야만 한다.

유기 희석제의 제거후, 렌즈를 이형 처리 및 임의의 기계 가공 조작을 수행한다. 이러한 기계 가공 조작의 예로는 렌즈 에지 및/또는 표면의 버프 또는 연마 가공 등이 있다. 일반적으로, 이러한 기계 가공 공정은 몰드의 일부로부터 물품을 이형시키기 전후에 수행할 수 있다. 렌즈를 기계 겸자에 의해 제2 세트의 진공 겸자로 전달하고, 그리고 나서 회전면에 배치하여 표면 또는 에지를 부드럽게 한 후, 몰드로부터 렌즈를 들어올리기 위해 진공 겸자를 사용하여 몰드로부터 렌즈를 건식 이형시키는 것이 바람직하다. 그후, 렌즈의 다른 면을 기계 가공하기 위해 뒤집을 수 있다.

몰드 이형/기계 가공 조작을 수행한 후, 렌즈에 전술한 바와 같이 플라즈마 중합을 비롯한 본 발명에 의한 표면 처리를 수행하여 탄소층을 형성하고, 친수성 반응성 중합체층을 차후에 부착시킨다.

플라즈마 처리는 저압, 바람직하게는 고주파 (통상적으로 13.56 MHz)에서 기체에 전기 방전을 통과시키는 것을 포함한다. 전술한 바와 같이, 이러한 전기 방전은 이의 기체 상태에서 원자 및 분자에 의해 흡수되어 콘택트 렌즈면과 상호 반응하는 플라즈마를 형성한다.

저에너지 방전에 의해 개시된 후, 플라스마내에 존재하는 에너지 자유 전자 사이의 충돌에 의해 이온, 여기 분자 및 자유 라디칼이 형성된다. 이러한 종이 일단 형성되면, 이는 기체상에서 그 자신끼리 뿐 아니라, 추가의 기저 상태의 분자와 반응할 수 있다. 플라스마 처리는 에너지 기체 분자를 비롯한 에너지 의존성 공정으로서 이해할 수 있다. 렌즈의 표면상에서 발생하는 화학 반응의 경우, 전하 상태 및 입자 에너지면에서 필요한 종 (원소 또는 분자)이 요구된다. 일반적으로 고주파 플라스마는 에너지 종의 분포를 발생시킨다. 통상적으로, "입자 에너지"라는 것은 에너지 종에 대한 이른바 볼츠만식 분포의 평균값을 지칭한다. 저 밀도 플라스마에서, 전자 에너지 분포는 플라스마를 유지하는 전기장 강도:방전 압력비(E/p)의 관계를 가질 수 있다. 플라스마 동력 밀도(P)는 당업자에게 숙지되어 있는 바와 같이 전력량, 압력, 기체의 유속 등의 함수이다. 플라스마 기법의 배경 지식은 본 명세서에서 참고로 인용하는데, 예를 들면 참고 문헌 [A.T. Bell, Proc. Intl. Conf. Phenom. Ioniz. Gases, "Chemical Reaction in Nonequilibrium Plasmas", 19-33 (1977); J.M. Tibbitt, R. Jensen, A.T. Bell, M. Shen, Macromolecules, "A Model for the Kinetics of Plasma Polymerization", 3, 648-653 (1977); J.M. Tibbitt, M. Shen, A.T. Bell, J. Macromol. Sci - Chem., "Structural Characterization of Plasma-Polymerized Hydrocarbons", A10, 1623-1648 (1976); C.P. Ho, H. Yasuda, J. Biomed. Mater. Res., "Ultrathin coating of plasma polymer of methane applied on the surface of silicone contact lenses", 22, 919-937 (1988); H. Kobayashi, A.T. Bell, M. Shen, Macromolecules, "Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons", 3, 277-283 (1974); R.Y. Chen, 1979년 3월 13일자로 출원된 미국 특허 제4,143,949호, "Process for Putting a Hydrophilic Coating on a Hydrophobic Contact lens"; 및 H. Yasuda, H.C. Marsh, M.O. Bumgarner, N. Morosoff, J. of Appl. Poly. Sci., "Polymerization of Organic Compounds in an Electroless Glow Discharge. VI. Acetylene with Unusual Co-monomers", 19, 2845-2858 (1975)]를 참고한다.

플라스마 기술 분야에서의 이전의 연구를 토대로 하여, 압력 및 방전 동력 변화의 플라스마 변형율에 대한 효과를 이해할 수 있을 것이다. 일반적으로 이러한 변형율은 압력이 증가할수록 감소된다. 그리하여, 압력이 E/p 의 값으로 증가하면, 플라스마를 유지하는 전기장 강도:기체 압력의 비가 감소하게 되며, 평균 전자 에너지의 감소가 발생하게 된다. 그리하여 전자 에너지의 감소로 인해서 모든 전자-분자 충돌 과정의 속도 계수가 감소하게 된다. 또한, 압력 증가에 의해 전자 밀도가 저하된다. 압력이 일정하게 유지되는 경우, 전자 밀도와 동력간에는 1차 함수의 관계가 성립되어야만 한다.

실제로, 콘택트 렌즈는 이를 미수화 상태로 전기 미광 방전 반응 용기(예, 진공 챔버)내에 배치함으로써 표면 처리된다. 이러한 반응 용기는 시판된다. 렌즈는 알루미늄 트레이(이는 전극으로서 작용함)상에서의 용기내에서 또는 렌즈의 위치를 조정하도록 설계된 기타의 지지 장치를 사용하여 지지할 수 있다. 렌즈의 양면을 표면 처리할 수 있는 특수 지지 장치를 사용하는 것은 당업계에서 공지되어 있으며, 이는 본 발명에서도 사용할 수 있다. 이하의 실시예에는 실리콘 렌즈 또는 기타의 의료 장치상에서의 코팅을 형성하기 위한 최선의 양태를 제공하고자 한다.

표면 처리후, 렌즈내의 잔류물을 제거하기 위해 추출로 처리할 수 있다. 일반적으로, 콘택트 렌즈의 제조시에, 몇몇의 단량체 혼합물은 완전 중합되지 않는다. 중합 공정으로부터 불완전 중합된 소재는 광학 투명도에 영향을 미칠 수 있거나 또는 눈에 해로울 수도 있다. 잔류 물질의 예로는 이전의 용제 제거 공정에 의해 완전히 제거되지 않은 용제, 단량체 혼합물로부터의 미반응 단량체, 중합 공정으로부터의 부산물로서 존재하는 올리고머 또는 심지어는 렌즈를 형성하기 위하여 사용된 몰드로부터 이동될 수 있는 첨가제 등이 있다.

중합된 콘택트 렌즈 소재로부터 상기 잔존하는 소재를 추출하는 통상의 방법은 수시간 동안 알콜 용액을 사용한 추출(소수성 잔류 소재의 추출의 경우)에 이어서, 물을 사용한 추출(친수성 잔류 소재의 추출의 경우) 등이 있다. 그리하여, 특정의 알콜 추출액은 중합된 콘택트 렌즈 소재의 중합체 망상 구조에 잔존하게 되며, 이는 렌즈 소재로부터 추출된 후에 렌즈를 눈에 안전하고도 착용감이 좋게 착용할 수가 있어야만 한다. 렌즈로부터 알콜을 추출하는 것은 수시간동안 고온수를 사용하여 수행할 수 있다. 추출은 가능한한 완전하게 수행되어야만 하는데, 렌즈로부터 잔류 소재의 불완전한

추출이 렌즈의 가용 수명에 치명적인 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 또한, 이러한 잔류물은 렌즈면의 광학 투명도 및 소정의 균일한 친수성을 방해함으로써 렌즈의 성능 및 착용감을 저해할 수가 있다. 선택된 추출 용액은 어떠한 점에서도 렌즈의 광학 투명도에 유해한 영향을 미쳐서는 안되는 점이 중요하다. 광학 투명도는 렌즈를 육안으로 검사하였을때 관찰되는 투명도의 정도로서 주관적인 것으로 이해한다.

추출후, 렌즈를 물, 완충 염수 등으로 완전 수화시키는 수화로 처리한다. 렌즈를 최종적으로 완전 수화시키는 경우(이때, 렌즈는 통상적으로 10 약 20% 이상으로 팽윤될 수 있음), 코팅은 그 상태대로 렌즈에 결합된 상태로 잔존하게 되어 박리 저항이 있는 것으로 밝혀진 내구성 친수성 코팅을 제공하게 된다.

수화후, 숙련된 조사관이 렌즈의 투명도, 구멍, 입자, 기포, 흠, 찢어짐 등과 같은 결함부가 존재하지 않는지에 대하여 검사하는 미적 조사를 수행하였다. 검사는 10 배율 확대 상태에서 수행하는 것이 바람직하다. 렌즈가 미적 검사 단계에 합격한 후, 바이알, 플라스틱 블리스터 포장재 또는 기타의 소비자를 위한 무균 상태에서 렌즈를 유지하기 위한 용기에 따라서 렌즈를 포장한다. 최종적으로 포장된 렌즈를 살균 처리하며, 이 살균은 통상의 고압멸균, 바람직하게는 당업자에게 숙지되어 있는 바와 같이 기류 혼합물 사이클로 지칭되는 공기 가압 살균 사이클하에서 수행한다. 고압 멸균은 100°C 200°C에서 10 120 분 동안 수행하는 것이 바람직하다. 살균후, 살균된 렌즈의 렌즈 크기를 보관 전에 체크할 수 있다.

본 발명의 목적 및 잇점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되기는 하나, 이러한 실시예에 인용된 특정의 소재 및 이의 함량 뿐 아니라, 기타의 조건 및 세부 사항은 본 발명을 부당하게 한정하는 것으로 이해하여서는 아니한다.

실시예

실시예 1 실시예 1

본 실시예는 하기의 실시예에 사용된 대표적인 실리콘 하이드로겔 렌즈 소재를 개시한다. 소재의 배합은 하기 표 1에 기재한다.

[표 1]

성분	중량부
TRIS - VC	55
NVP	30
V ₂ D ₂₅	15
VINAL	1
n - 노나놀	15
Darocur	0.2
색조제	0.05

상기 표에 표기된 성분은 하기와 같다.

TRIS - VC: 트리스(트리메틸실옥시)실릴프로필비닐 카바메이트

NVP: N - 비닐 피롤리돈

V₂D₂₅ : 미국 특허 제5,534,604호에 기재된 바와 같은 실리콘 함유 비닐 카보네이트

VINAL: N - 비닐옥시카보닐 알라닌

Darocur: Darocur - 1173, UV 개시제

색조제: 1,4 - 비스[4 - (2 - 메타크릴옥시에틸)페닐아미노]안트라퀴논

실시예 2 실시예 2

하기 표 2에는 하기의 실시예에 사용된 폴리우레탄 실리콘 하이드로겔 배합을 제시한다.

[표 2]

성분	중량부
우레탄 가교 수지	55
TRIS	20
DMA	25
UV 흡광제	0.5
n - 헥사놀	12
Irgacure - 819	0.5
IMVT	150 ppm

상기 표에 표기된 성분은 하기와 같다.

TRIS: 트리스(트리메틸실옥시)실릴프로필 메타크릴레이트

DMA: N,N - 디메틸아크릴아미드

우레탄: 미국 특허 제5,034,461호에 기재된 바와 같은 실리콘 함유 가교 수지

Irgacure - 819: UV 개시제

IMVT: 색조제로서, 1,4 - 비스[4 - (2 - 메타크릴옥시에틸)페닐아미노]안트라퀴논

실시예 3 실시예 3

하기 표 3에는 하기 실시예에서 렌즈를 제조하는데 사용된 폴리푸마레이트 실리콘 하이드로겔 배합을 제시한다.

[표 3]

성분	중량부
F ₂ D ₂₀	20
TRIS	40
DMA	40
n - 헥사놀	5
Darocur - 1173	0.5
IMVT	150 ppm

상기 표에 표기된 성분은 하기와 같다.

TRIS: 트리스(트리메틸실옥시)실릴프로필 메타크릴레이트

DMA: N,N - 디메틸아크릴아미드

F₂D₂₀ : 미국 특허 제5,374,662호 및 동제5,496,871호에 기재된 바와 같은 실리콘 함유 가교 수지

Darocur: UV 개시제

IMVT: 색조제로서, 1,4 - 비스[4 - (2 - 메타크릴옥시에틸)페닐아미노]안트라퀴논

실시에 4실시에 4

본 실시예는 본 발명에 의한 실리콘 하이드로겔 렌즈의 표면 변형법을 예시한다. 렌즈는 상기 실시예 1에 기재된 소재 (이를 Balafilcon A로 칭함)로 생성하였다. 이 소재를 사용하여 본 발명에 의한 표면 변형 이전의 콘택트 렌즈의 통상적인 제법은 다음과 같다. Balafilcon A 배합으로 제조된 실리콘 하이드로겔 렌즈는 폴리프로필렌 몰드로부터 캐스트 몰딩하였다. 불활성 질소 대기하에서, 배합 45 μl 을 깨끗한 폴리프로필렌 오목 몰드 반절에 주입하고, 보충의 폴리프로필렌 볼록 몰드 반절로 덮었다. 몰드 반절들을 70 psi의 압력에서 압축하고, 혼합물을 약 15 분 동안 UV광(6 11 mW/cm², Spectronic UV 계측기로 측정함)의 존재하에 경화시켰다. 몰드를 UV광에 추가로 약 5 분간 노광시켰다. 상부 몰드 반절을 떼어내고, 렌즈를 60°C에서 3 시간 동안 강제 공기 오븐내에서 배치하여 n - 노나놀을 제거하였다. 그후, 렌즈 에지를 10 초간 2,300 rpm에서 60 g의 힘을 사용하여 볼 버프 처리하였다. 용제를 제거 및 추출한 후, 렌즈를 건조시킨 후, 처리하였다. 렌즈를 Branson RF 플라즈마 유닛(13.56 MHz)에서 2 개의 전극 사이에서 렌즈를 승온시키는 트레이상에 놓고, 렌즈 주위에 기류가 유동되도록 하였다. 플라즈마 유닛을 압력이 1.0 torr에 도달할 때까지 공기를 배기시켰다. 암모니아를 1.0 torr에서 1.0 분간 챔버에 유입하고, 플라즈마를 100 W에서 20.0 초간 점화시켰다. 암모니아 기류를 중지시키고, 부타디엔을 0.3 torr에서 1.0 분간 유입하였다. 부타디엔 플라즈마를 100 W에서 60 초간 점화시켰다. 최종적으로, 부타디엔 기류를 중지시키고, 암모니아를 1.0 torr에서 1.0 분간 재유입시켰다. 또다른 암모니아 플라즈마를 20 초간 100 W에서 점화시켰다. (암모니아 및 부타디엔 기체를 Rochester Welding Supply로부터 입수한 상태로 사용하였으며, 이는 순도가 99.9+%이었다). 그후, 렌즈를 HPLC 등급수 중에서 평형화시키고, 이를 80°C로 가열하고, 냉각한 후, 봉산염 완충액에 넣고, 고압멸균 처리(1 사이클, 30 분간, 121°C)하였다.

플라즈마 조건의 제2 세트를 예시하기 위하여, 대규모의 제2의 실시에서, Balafilcon 렌즈를 Branson RF 플라즈마 유닛(13.56 MHz)에 넣고, 플라즈마 유닛을 압력이 0.2 torr에 도달할 때까지 배기시켰다. 암모니아를 챔버에 주입하였다. 플라즈마를 450 W에서 60.0 초간 155 sccm의 기류로 점화시켰다. 암모니아 기류를 중지시키고, 부타디엔을 1.0 분간 유입하였다. 부타디엔 플라즈마를 325 W에서 60 초간 200 sccm 기류로 점화시켰다. 최종적으로, 부타디엔 기류를 중지시키고, 암모니아를 재유입시켰다. 또다른 암모니아 플라즈마를 60 초간 450 W에서 155 sccm 기류로 점화시켰다. 그후, 렌즈를 HPLC 등급수 중에서 평형화시키고, 이를 80°C로 가열하고, 냉각한 후, 봉산염 완충액에 넣고, 고압멸균 처리(1 사이클, 30 분간, 121°C)하였다.

실시에 5실시에 5

실시에 3의 실리콘 푸마레이트 소재로 생성된 렌즈를 폴리프로필렌 몰드로부터 캐스트 몰딩 처리하고, 렌즈를 플라즈마 챔버로부터 직접 또는 하기에 기재된 바와 같은 완전 처리후 분석하였다. 렌즈를 플라즈마 처리 이전에 예비추출시키고, 모두 완전 처리된 렌즈를 표면 처리후 바이알 내에서 고압멸균 처리하였다. 플라즈마 챔버는 전술한 바와 같다. 모든 렌즈를 임의의 플라즈마 처리 이전에 0.5 torr 이상의 진공으로 예비펌프 처리하였다. 비교를 위해, 메탄 및 부타디엔 플라즈마 중합 반응을 렌즈에 적용하였다.

표면 변형은 공기/물/과산화물 대기(과산화물 용액을 통해 공기를 인발시킴)내에서 5 분간 1.0 torr, 200 W에서 초기 산화 플라즈마로 이루어진다. 그후, 탄화수소 코팅은 150 W에서, 5 분간 각면당 0.5 torr로 증착시켰다. 탄소 코팅후, 수동 TANTEC LAB SYSTEM 코로나 시스템을 사용하여 전기 표면 처리에 의해 표면이 친수성이 되도록 하였다. 시료를 공기 중에서 상압하에 코로나 처리하였다. 이러한 공정은 최대 250 W에서 또는 20,000 V의 피이크 전극 전압(AC

파이크, 약 25 kHz)을 사용하였다. 코로나는 강력한 오존 냄새가 났다. 코로나의 조건은 각면당 3 초간 처리를 사용한 레벨 6이다. 1/2" (1.27 cm) 볼 전극을 표면으로부터 코팅된 렌즈 1/4" (0.635 cm)의 중앙에 쏘았다. 중합체의 표면은 코로나 처리후 물로 완전히 습윤화되었다(HPLC 등급수, 72.4 dyne/cm).

두께가 100 Å (투명) 이상인 탄소 필름을 렌즈 기재상에 증착시켰다. 이 증착은 탄소 증착물이 형성되도록 하는 렌즈 표면으로 가속화되어 이 표면으로 강제 작용하는 메탄 또는 부타디엔을 사용하여 생성된다. 증착 이면의 개념은 XPS 장치의 시료 깊이인 최외 100 Å에서는 하도된 화학물질이 보이지 않도록 기재를 완전히 덮는 것이다. XPS 데이터는 X - 선 광전자 분광계(XPS) Physical Electronics (PHI) 모델 5600을 사용하여 얻었다. 이러한 장치는 PHI 8503A 버전 4.0A 소프트웨어가 탑재된 Apollo 워크스테이션을 포함한다. XPS에 의하면, 실리콘 하이드로겔 기재는 플라스마 반응으로부터 증착된 탄소로 코팅되어 있다는 것을 알 수 있다. 코팅은 주로 산소가 거의 없거나 또는 전혀 없는 조성 (0.1 ~ 2.5%의 원자 조성)에서의 지방족 탄소로 이루어진다. 메탄 및 부타디엔을 사용하는 플라스마에 대한 XPS 데이터는 하기 표 4에 제시되어 있다.

[표 4]

공정 단계		불소	산소	질소	탄소	규소	CH _x	C - O	OCO
대조	평균	0.0	17.4	5.2	65.7	11.6	65.5	27.5	6.9
	STDEV	0.0	0.1	0.1	0.8	0.8	0.8	1.1	0.4
플라즈마 산화 및 메탄 플라즈마	평균	0.0	3.1	0.0	95.2	1.6	100.0	0.0	0.0
	STDEV	0.0	0.6	0.0	0.6	0.3	0.0	0.0	0.0
플라즈마 산화, 메탄 플라즈마 및 코로나 산화	평균	0.0	22.5	1.5	74.7	1.4	76.5	11.2	12.2
	STDEV	0.0	1.9	0.6	1.3	0.6	3.7	3.0	1.1
플라즈마 산화 및부타디엔 플라즈마	평균	0.0	8.7	0.6	90.7	0.1	90.6	7.8	1.6
	STDEV	0.0	0.4	0.6	0.4	0.1	0.6	0.5	0.3

기재의 형태학은 원자력 현미경 사진(AFM)으로 조사하였다. 메탄 플라즈마 탄소 코팅면(부타디엔에 대한 비교를 위해)의 화상은 완전하게 코팅된 것으로 나타났다. 탄소 코팅은 증착후 원자력 현미경 사진에 의해 조사한 바와 같이 균일하며, 거칠기 값이 낮은 것으로 나타났다(50×50 마이크론 비율에서의 거칠기값의 평균 제공근은 5 nm이었다). 초기 기재의 다수의 특징은 탄소와의 코팅 공정중에 재현되는 것으로 나타났다. 필름의 두께는 임의의 소정값으로 변경될 수 있다. 0.1 μm 이하의 탄소 코팅이 생성되었다. 기재의 접착력 증가는 산소 플라즈마를 사용함으로써 가능하다.

메탄으로부터의 탄소 코팅은 하이드로겔 소재의 표면에 배치될 경우에는 팽윤되지 않는 것으로 밝혀졌다. 이러한 표면의 원자력 현미경 사진(AFM) 조사에 의하면, 물, 염수, 붕산염 완충 염수 또는 인산염 완충 염수 중에서 팽윤시 표면에 균열이 형성된 것으로 밝혀졌다. 그러나, 플라즈마 챔버 중의 메탄 가스 대신에 1,3 - 부타디엔을 사용할 경우, 하이드로겔 매트릭스가 수중에서 팽윤될 경우 코팅이 굴곡된다. 코팅을 완전 균열 및 파열시키기 위해서는 1,3 - 부타디엔을 40% 초과로 팽윤시켜야만 한다. 이와 같이 증가된 굴곡성으로 인해서 코팅을 비수화된 콘택트 렌즈상에 배치하며, 코팅을 기재 매트릭스를 사용하여 팽윤시킴으로써 더욱 "강력한" 표면이 생성된다. 코팅의 경도는 최적의 굽힘 방지성을 제공하도록 두께의 변형 그리고, 수소, 헬륨을 기본 플라즈마 기체로의 첨가에 의해 변형될 수 있다. 코팅은 투명한 것으로 측정되었으며, 시험관내에서 테스트시, 렌즈의 성능에는 미적 또는 기능적인 면에서 저하되지 않은 것으로 밝혀졌다.

실시예 6 실시예 6

본 실험은 표면 토폰그래피, 원소 화학 및 렌즈의 투명도 - 흐림도 비율에 대한 부타디엔 코팅 두께의 효과를 연구하고자 하는 것이다. 우레탄 렌즈를 실시예 2의 소재로 제조하고, 처리하며, 30 초, 60 초, 90 초 및 180 초의 상이한 4 종의 부타디엔 플라즈마 조건하에서 플라즈마 처리하였다.

우레탄 렌즈를 용제 제거 및 추출 후 얻었으며, 이를 처리전에 공기 건조시켰다. 렌즈를 Branson RF 플라즈마 유닛(1 3.56 MHz)에서, 전극 사이에서 렌즈를 승온시키는 트레이상에 놓고, 렌즈 주위에 기체가 유동되도록 하였다. 플라즈마 유닛을 압력이 0.15 torr에 도달할 때까지 공기를 배기시켰다. 암모니아를 0.26 torr에서 1.0 분간 155 sccm으로 챔버에 유입하고, 플라즈마를 450 W에서 1.0 분간 점화시켰다. 암모니아 기류를 중지시키고, 부타디엔을 0.25 torr에서 200 sccm, 1.0 분간 유입하였다. 부타디엔 플라즈마를 325 W에서 30 초간, 60 초간, 90 초간 또는 180 초간 점화시켰다. 최종적으로, 부타디엔 기류를 중지시키고, 암모니아를 0.26 torr에서, 155 sccm, 1.0 분간 재유입시켰다. 또다른 암모니아 플라즈마를 1.0 분간 450 W에서 점화시켰다. 플라즈마 코팅된 렌즈를 1.0% (w/v) 무수 아세토니트릴에 넣고, 이를 평형 상태로 팽윤시켰다. 그후, 렌즈를 탈이온수에서 평형화시키고, 고압멸균 처리(1 사이클, 30 분간, 12 1°C)하였다.

각각의 검체를 시료면상에 존재하는 소자를 판별하기 위해 저해상도 스펙트럼(0 1100 eV)를 사용하여 분석하였다(10 100 Å). 고해상도 스펙트럼은 저해상도 측량 스캔으로부터 검출한 이들 소자에 대해 얻었다. 소자 조성은 고해상도 스펙트럼으로부터 측정하였다. 원자 조성은, 장치의 투광 기능과 해당 오비탈에 대한 원자 단면을 사용하여 이들 부위를 감작화시킨 후, 광전자 피이크 아래의 면적으로부터 계산하였다. 렌즈의 전면 및 후면 모두를 테스트하였다. XPS 결과를 하기 표 5에 기재하였다.

[표 5]

시료(처리 시간)		[C]	[O]	[N]	[Si]	[A]**
대조 전면	평균	57.3	22.1	2.8	18.0	0
	Sd*	0.5	0.4	0.2	0.4	
대조 후면	평균	57.6	22.3	2.7	17.4	0
	Sd*	0.8	1.0	0.3	0.6	
0.5 분 처리 전면	평균	64.8	10.7	15.0	3.5	80
	Sd	0.1	0.2	0.2	0.2	
0.5 분 처리 후면	평균	60.8	21.1	8.6	6.9	36
	Sd	1.6	1.2	1.1	1.5	
1.0 분 처리 전면	평균	73.3	8.9	15.1	2.8	82
	Sd	2.9	1.8	1.2	1.1	
1.0 분 처리 후면	평균	63.8	12.3	14.5	4.5	55
	Sd	1.8	0.8	0.1	1.0	
1.5 분 처리 전면	평균	74.5	7.9	17.2	0.5	74
	Sd	0.3	0.1	0.1	0.1	
1.5 분 처리 후면	평균	76.1	7.9	13.9	2.1	65
	Sd	0.5	0.4	0.5	0.4	
3.0 분 처리 전면	평균	78.3	6.7	14.3	0.7	74
	Sd	0.8	0.3	0.2	0.4	
3.0 분 처리 후면	평균	75.0	8.5	15.0	1.6	67
	Sd	1.4	1.0	0.8	1.0	

* 표준 편차** 표 5의 마지막 줄은 탄소 1s 전자를 기준으로 한 코팅 두께의 추정치임

XPS 결과에 의하면, 렌즈의 코팅 두께는 플라즈마 노광 시간이 증가함에 따라 증가하나, 전면은 후면보다 증착 속도가 더 빠른 것으로 나타났다. 렌즈를 각각의 코팅 조건후에 투명도/흐림도에 대하여 평가하였으며, 렌즈를 180 초간 처리한 것을 제외하고 모두 합격하였다. 전면과 후면 사이에서 나타난 증착 속도차는 렌즈 기하 (즉, 오목과 볼록) 주변에서의 기체 유동 그리고 플라즈마 밀도와 관련이 있는 압력차에 기인한 것으로 사료된다. 대조, 30 초, 1.0 분, 1.5 분 부타디엔 플라즈마 처리된 렌즈는 허용 가능하거나(3,3) 또는 투명도/흐림도비가 우수한 반면, 3 분간의 플라즈마 처리된 렌즈는 등급이 1,1로서 실패하였다. 투명도/흐림도 문제는 코팅이 임계 두께에 도달하였을 경우 발생하는 것으로서, 아세토니트릴 중에서의 팽윤시, 코팅은 커다란 파상형이 되거나 뒤틀/또는 표면이 거칠게 된다. 그러므로, 동일한 배합의 경우, 이러한 경우의 우레탄은 코팅 두께가 커짐에 따라 투명도가 감소된다. 이러한 임계 두께는 유행에 따르는 하나, 모든 배합에 대하여 상이할 수 있다. 소재의 수분 함량이 높을 수록, 임계 코팅 두께가 낮다. 이는 수분 함량이 높은 렌즈는 아세토니트릴 중에서 팽윤이 커서 표면이 동일한 코팅 두께를 갖는 수분 함량이 낮은 렌즈에 비하여 거칠어지기 때문이다.

실시에 7실시에 7

상기 실시예 3의 배합으로부터 생성된 푸마레이트 렌즈를 용제 제거 및 추출후 건식으로 얻었다. 렌즈를 Branson RF 플라즈마 유닛(13.56 MHz)에서, 2 개의 전극 사이에서 렌즈를 승온시키는 트레이상에 놓고, 렌즈 주위에 기체가 유동하도록 하였다. 플라즈마 유닛을 압력이 1.0 torr에 도달될 때까지 공기를 배기시켰다. 암모니아를 1.0 torr에서 1.0 분간 챔버에 유입하고, 플라즈마를 100 W에서 20.0 초간 점화시켰다. 암모니아 기류를 중지시키고, 부타디엔을 0.3 torr에서 1.0 분간 유입하였다. 부타디엔 플라즈마를 100 W에서 30 초간 점화시켰다. 최종적으로, 부타디엔 기류를 중지시키고, 암모니아를 1.0 torr에서 1.0 분간 재유입시켰다. 또다른 암모니아 플라즈마를 20 초간 100 W에서 점화시켰다. 렌즈를 HPLC 등급수 중에서 평형화시키고, 80°C로 가열하고, 냉각시킨 후, 봉산염 완충액에 넣고, 고압멸균 처리(1 사이클, 30 분간, 121°C)하였다. 렌즈를 광전자 분광학(XPS)으로 분석하였다. 대조용 렌즈를 습식 처리후 건식으로 얻었다. 이 렌즈에는 더 이상의 추가의 처리를 수행하지 않았다. 대조용 렌즈에 대한 저해상도 스펙트럼에 의해 탄

소, 산소, 규소 및 질소가 검출되었다. 표면에서는 탄소 $65.8\% \pm 0.3$, 산소 $17.7\% \pm 0.2$, 질소 5.7 ± 0.6 및 규소 $10.8\% \pm 0.3$ 이 존재한다. 결과를 하기 표 6에 기재한다.

[표 6]

		[C]	[O]	[N]	[F]	[Si]	[Na]
대조	평균	65.8	17.7	5.7	0.0	10.8	0.0
	SD	0.3	0.2	0.6	0.0	0.3	0.0

그후, 렌즈를 20.0 초간 100 W에서 1.0 torr에서 암모니아 플라즈마 처리하였다. 저해상도 XPS 스펙트럼에 의해 탄소, 산소, 규소 및 질소가 검출되었다. 표면에서는 탄소 $62.0\% \pm 1.1$, 산소 $18.8\% \pm 0.7$, 질소 9.0 ± 0.8 및 규소 $10.2\% \pm 0.8$ 이 존재한다. 대조예와 비교하여, 질소와 산소는 증가되었으나, 탄소는 감소되었으며, 규소는 동일하게 유지되었다. 결과를 하기 표 7에 기재한다.

[표 7]

		[C]	[O]	[N]	[F]	[Si]	[Na]
암모니아플라즈마 처리	평균	62.0	18.8	9.0	0.0	10.2	0.0
	SD	1.1	0.7	0.8	0.0	0.8	0.0

암모니아/부타디엔/암모니아 플라즈마 처리된 푸마레이트 렌즈를 XPS로 분석하였다. 렌즈에 더 이상의 처리를 하지 않았다. 저해상도 XPS 스펙트럼에 의해 탄소, 산소, 규소 및 질소가 검출되었다. 표면에서는 탄소 $78.2\% \pm 2.3$, 산소 $7.8\% \pm 1.6$, 질소 11.5 ± 1.4 및 규소 $2.7\% \pm 1.5$ 가 존재한다. XPS 데이터에 의하면, 규소는 감소하였으며, 질소 및 산소는 증가하였는데, 이는 질소/탄소 함유 코팅은 규소 푸마레이트 기재의 표면에 적용되었다는 것을 나타낸다. 2.7% 규소가 검출된다는 것은, 규소가 그 아래면으로부터 검출되는 한 탄소층 두께가 5 ~ 6 nm가 된다는 것을 나타낸다. 암모니아/부타디엔/암모니아 처리된 푸마레이트 렌즈에 대한 XPS 결과를 하기 표 8에 기재한다.

[표 8]

		[C]	[O]	[N]	[F]	[Si]	[Na]
탄소/ NH_3	평균	78.2	7.8	11.5	0.0	2.7	0.0
플라즈마	SD	2.3	1.6	1.4	0.0	1.5	0.0

대조용 렌즈의 AFM 토포그래피 화상은 도 1에 도시한다. 이러한 대조용 렌즈는 습식 처리후 건식으로 얻은 것이며, 이를 얻은 상태로 분석하였다. 원자력 현미경 사진(AFM) 화상은 $50 \mu\text{m}^2$ 으로 좌측에 전면 (렌즈의 전면) 그리고 우측에 후면을 나타낸다. 양면의 렌즈 표면 토포그래피는 사용된 도구로부터 재현된 라인을 도시한다 (도구로부터의 라인은 렌즈를 생성하는 몰드를 형성한다). 또한, 전면에는 구멍이 있는데, 이는 도구로부터 생성될 수 있거나 또는 단량체 혼합물 중에 포획된 기포일 수도 있다. 렌즈 전면의 거칠기의 평균 제곱근(RMS)은 $4.1 \text{ nm} \pm 0.1$ 이고, 후면의 거칠기의 RMS는 $4.7 \text{ nm} \pm 0.3$ 이다. 통상의 캐스트 몰드 렌즈는 거칠기의 RMS가 2 ~ 25 nm이다. 완전 처리된 친수성 중합체 코팅된 푸마레이트(친수성 중합체에 침지된 암모니아, 부타디엔 및 암모니아 플라즈마 처리된 푸마레이트 렌즈)의 AFM 화상을 도 2에 도시하였다. 친수성 중합체는 디메틸 아크릴아미드(DMA) 및 비닐 - 4,4 - 디메틸 - 2 - 옥사졸린 - 5 - 온(VDMO) (80%/20%)로 생성되었다. AFM 화상은 $50 \mu\text{m}^2$ 으로 좌측에 전면, 우측에 후면을 나타낸다. 화상을 렌즈의 중앙을 향해 취하였다. 토포그래피는 몇몇의 특징을 갖는 대조용 렌즈와 같은 형태를 갖는데, 이는 광 연동(light vermiculation)을 갖는 응력/연신 특성 및 코팅인 것으로 밝혀졌다($0.25 \sim 0.50 \mu\text{m}$ 파장을 갖는 파형면). 코팅이 에지쪽으로 두꺼워질수록, 더 두꺼운 연동 토포그래피가 나타난다. 이러한 연동 토포그래피는 아세토니트릴 용제 중에서 팽윤된 탄소 코팅 때문에 발생한 것이다. 렌즈 전면의 거칠기의 평균 제곱근(RMS)은 $8.0 \text{ nm} \pm 3.4$ 이고, 후면은 $5.3 \text{ nm} \pm 2.2$ 이고, 25 nm 미만인 것이 요구된다.

실시예 8 실시예 8

본 실시예는 친수성 중합체의 2차 코팅을 제공하기 위한 그래프트 중합을 위한 단량체 혼합물의 예를 사용하는 본 발명에 의한 콘택트 렌즈의 표면 개질을 예시한다. 실시예 3의 렌즈(실리콘 푸마레이트, 수화시 36%의 수분)를 플라즈마 챔버로부터 직접 그리고 하기에 제시한 바와 같이 완전 처리한 후 분석하였다. 모든 완전 처리한 렌즈를 바이알내에서 고압멸균 처리하였다. N,N - 디메틸아크릴아미드(DMA)를 포함하는 용액 A는 3 g의 증류된 DMA를 300 ml의 정제수에 용해시켜 생성하였다. 용액 B는 2 g의 DMA 및 0.01 g의 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA)를 200 ml의 정제수에 용해시켜 생성하였다. 용액 C는 1 g의 DMA 및 0.3 g의 SPE (설포베타인 N,N - 디메틸메타크릴옥시에틸 - N - (3 - 설포프로필)암모늄 베타인)를 100 ml의 정제수에 용해시켜 생성하였다. 에탄올 중의 Vazo 64 0.2% (중량/부피, 이하, w/v)의 용액을 생성하고, 200 μ l를 각각의 렌즈 바이알에 첨가하였다. 산화환원 촉매쌍은 10% (w/v) 과황산암모늄 용액 및 5% (v/v) 테트라메틸렌디아민 용액이었다. 각 용액 50 μ l씩을 각각의 렌즈 시료에 첨가하였다. 모든 처리를 밤새 수행하였다. 시료 바이알을 개방하고, 처리 용액 대신에 봉산염 완충 염수를 사용한 후, 고압멸균 사이클을 1회 수행하였다.

하기 표 9에는 시료 번호, 해당 처리 및 XPS 데이터를 기재한다. 10 개의 렌즈를 각각의 케이스에서 처리하였다. 임의의 처리 이전에 렌즈를 추출하고, 건조시켰다.

[표 9]

시료번호	플라즈마 처리	후처리	촉매	온도(°C)	전면/후면	O1s	N1s	Cl1s	Si2p	Na1s
1	NH ₂ /부타디엔	DMA	없음	80	전면	18	6.8	70.7	4.5	0
2	NH ₂ /부타디엔	DMA	없음	80	전면	15.6	5.1	72.8	6.5	0.1
3	NH ₂ /부타디엔	DMA	없음	80	후면	18.2	6.6	67.9	7	0
4	NH ₂ /부타디엔/O ₂	DMA	없음	80	전면	16.7	3.9	73.9	5.5	0
5	NH ₂ /부타디엔/O ₂	DMA	없음	80	전면	19.6	4.5	66	9.8	0.1
6	NH ₂ /부타디엔/O ₂	DMA	없음	80	후면	32.9	6.9	50.6	4.6	2.6
7	NH ₂ /부타디엔/O ₂	DMA/EGDMA	없음	80	전면	15.7	4.7	73.3	6.1	0.1
8	NH ₂ /부타디엔/O ₂	DMA/EGDMA	없음	80	전면	16.3	4.6	75	4	0
9	NH ₂ /부타디엔/O ₂	DMA/EGDMA	없음	80	후면	15.5	4.1	75.9	4.6	0.2
10	NH ₂ /부타디엔	DMA	Vazo 64	80	전면	17.4	5.8	71.9	4.8	0.2
11	NH ₂ /부타디엔	DMA	Vazo 64	80	전면	20.7	6.1	64.9	8.2	0.1
12	NH ₂ /부타디엔	DMA	Vazo 64	80	후면	21.5	6.5	62.2	9.6	0.2
13	NH ₂ /부타디엔	DMA	산화환원	실온	전면	14.5	7.1	77.3	0.9	0.2
14	NH ₂ /부타디엔	DMA	산화환원	실온	전면	15.8	7.7	74.6	1.4	0.5
15	NH ₂ /부타디엔	DMA	산화환원	실온	후면	16.7	5.5	70.5	7.3	0.1
16	NH ₂ /부타디엔	DMA/EGDMA	산화환원	실온	전면	15.3	7.8	74	2.7	0.1
17	NH ₂ /부타디엔	DMA/EGDMA	산화환원	실온	전면	18.5	7.6	71	2.1	0.9
18	NH ₂ /부타디엔	DMA/EGDMA	산화환원	실온	후면	16.3	5.8	71.5	6.4	0
19	NH ₂ /부타디엔	DMA/SPE	산화환원	실온	전면	18.9	7.2	69.8	3.5	0.1
20	NH ₂ /부타디엔	DMA/SPE	산화환원	실온	전면	17.2	7.2	70.1	5.4	0.2
21	NH ₂ /부타디엔	DMA/SPE	산화환원	실온	후면	18	5.4	68.1	8.2	0.2
AA	NH ₂ /부타디엔	없음	없음	실온	전면(평균)	4.86	1	93.1	1	na
AB	NH ₂ /부타디엔	없음	없음	실온	후면(평균)	8.42	2.2	84.7	4.7	na
BA	NH ₂ /부타디엔/O ₂	없음	없음	실온	전면(평균)	19	3.4	74	3.3	na
BB	NH ₂ /부타디엔/O ₂	없음	없음	실온	후면(평균)	23.1	4.9	66.1	4.8	na

본 발명의 다수의 기타의 변형예 및 수정예는 본 명세서의 교시에 비추어서 가능하다. 그러므로, 이하의 특허 청구범위 내에서 본 발명은 구체적으로 기재된 것 이외에도 수행 가능한 것으로 이해한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 플라즈마 산화 반응으로 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈 표면을 처리하는 단계,

(b) 산소의 유효 부재하에 두께가 50 ~ 500 Å 인 탄소층이 형성되도록, C₄ - C₈ 디올레핀을 포함하는 탄화수소 대기중에서의 플라즈마 중합 반응으로 상기 렌즈의 산화된 표면을 처리하는 단계,

(c) 상기 표면을 플라즈마 산화 반응으로 처리하거나 또는 친수성 중합체를 2차 코팅함으로써 단계 (b)의 탄소층이 친수성을 갖도록 하는 단계를 순차적으로 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈의 표면 처리 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 단계 (b)의 렌즈면은, 탄소층의 표면에 친수성 작용기를 생성함으로써 친수성 표면을 형성하도록 산소 또는 질소의 산화 공급원을 사용하여 플라즈마 산화 처리하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 단계 (b)의 렌즈 표면은 자유 라디칼 그래프(graph) 중합 반응에 의해 또는, 렌즈 표면에 보충 반응성기에 결합되는 반응성기를 포함하는 예비성형된 중합체의 부착에 의해 친수성 중합체층으로 코팅되는 것인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 단계 (b)에서의 플라즈마 산화는 10 ~ 1,000 W에서, 10 초 ~ 10 분간 0.001 ~ 1.0 torr의 압력에서 수행하는 것인 방법.

청구항 5.

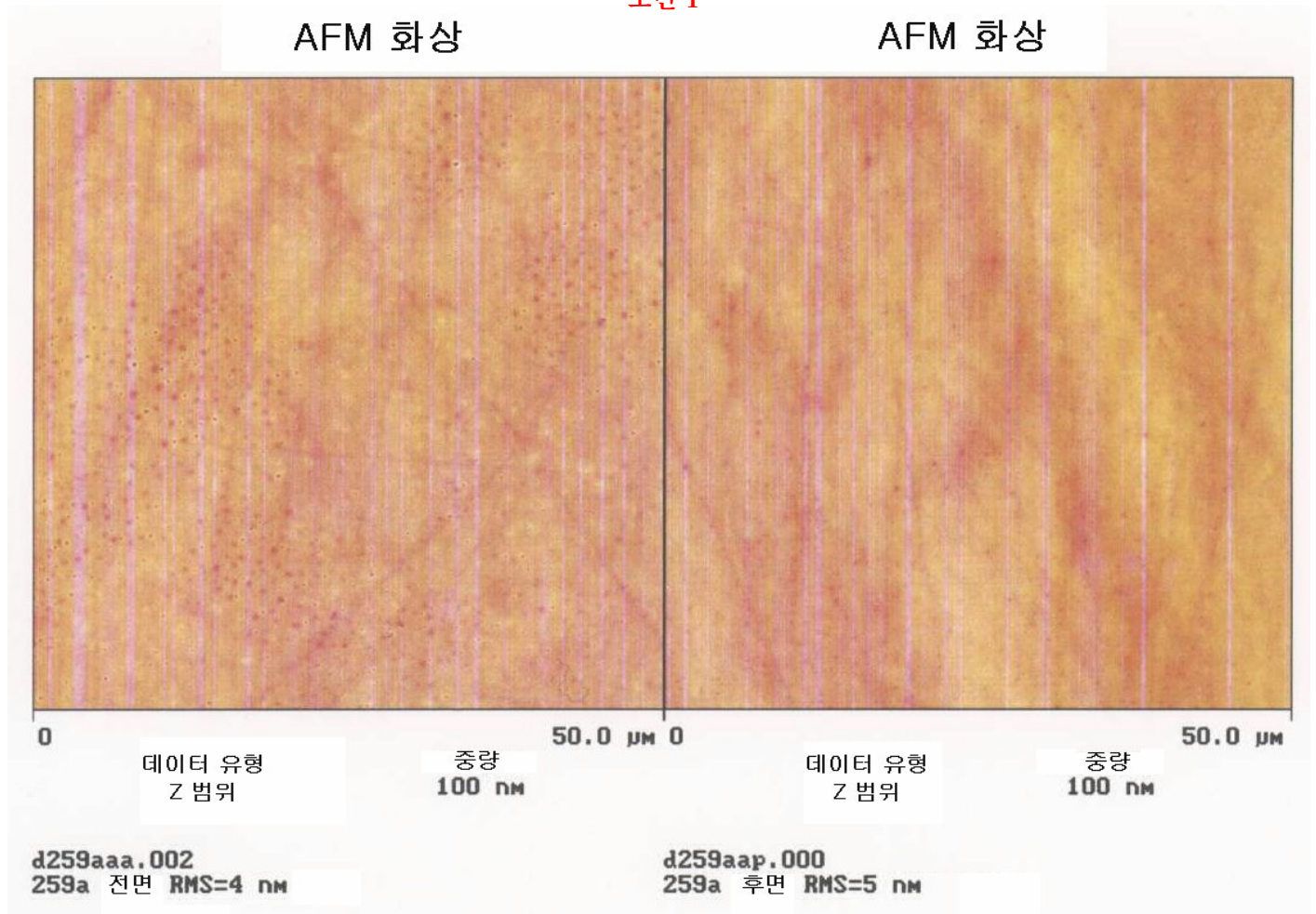
제1항에 있어서, 단계 (a) 및 단계 (c)의 산화 반응은 주위 공기, 산소 기체, 과산화수소, 암모니아, 물 및 이의 조합물 중 1 종 이상으로부터 선택된 산소 또는 질소 함유 대기 중에서 독립적으로 수행되는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 단계 (b)의 플라즈마 중합 반응은 이소프렌 및/또는 1,3 - 부타디엔을 포함하는 대기 중에서 수행되는 것인 방법.

도면

도면 1



도면 2

