



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

A61L 15/26 (2006.01)

A61L 15/16 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0121162

(43) 공개일자 2006년11월28일

(21) 출원번호 10-2006-7011367

(22) 출원일자 2006년06월09일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년06월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/035720

(87) 국제공개번호 WO 2005/061012

국제출원일자 2004년10월28일

국제공개일자 2005년07월07일

(30) 우선권주장 10/732,715 2003년12월10일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 레완도우스키, 케빈, 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
판슬러, 듀안, 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
웬드랜드, 마이클, 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
헤일만, 스티븐, 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
갯담, 바부, 엔.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 반응성 친수성 올리고머

(57) 요약

본 발명에는, 펜던트 친수성 기, 및 제1 올리고머의 반응성 관능기와 상보적인 관능기를 갖는 공동-반응성 제2 성분과 (정상 가공 온도에서) 효율적인 속도로 반응할 수 있는 펜던트 반응성 관능기를 함유하는 제1 성분 올리고머로부터 제조된 친수성 조성물이 기재된다. 상기 조성물은 의료 장치용 친수성 겔 코팅 또는 층의 제조에서 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기, 및 펜던트 친수성 폴리알킬렌 옥시드기를 포함하는 복수의 중합 단량체 단위를 포함하는 제1 성분 올리고머; 및

(b) 상기 제1 성분 올리고머의 상기 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기와 공동-반응성을 갖는 펜던트 관능기를 포함하는 복수의 중합 단량체 단위를 포함하는 제2 올리고머를 포함하는, 상기 제1 성분 올리고머와 공동-반응성을 갖는 제2 다관능성 성분

을 포함하는, 친수성의 단계-성장 경화성 올리고머 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

(a) 조성물이 100 °C 이하의 온도에서 용융-가공성임;

(b) 제1항의 조성물에서 a) 및 b) 중 하나 이상이 2 초과의 관능가를 가짐;

(c) 상기 올리고머 a) 및 b)의 평균 중합도가 300 미만임;

(d) 상기 조성물의 잔류물 함량이 2 중량% 미만임;

(e) 상기 제2 성분의 양이 제1 성분 올리고머채 당 2 초과의 가교기를 제공하기에 충분함; 및

(f) 100 °C 미만의 온도에서 점도가 500 내지 10,000 cP임

중 하나 이상을 만족하는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 제1 성분 올리고머의 상기 펜던트 폴리알킬렌 옥시드기가 화학식 $-(CH(R^1)-CH_2-O)_m-R^2$ (식 중, R^1 은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬기이고, R^2 는 H, C_1 내지 C_4 알킬기, 아릴 또는 이들의 조합이며, m은 2 내지 100임)을 갖는 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 펜던트 폴리(알킬렌 옥시드)기가 폴리(에틸렌 옥시드) (공)중합체인 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 제1 성분 올리고머 20 내지 99.9 중량부, 및 상기 제2 성분 올리고머 99.9 내지 0.1 중량부를 포함하는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 제1 성분 올리고머가

- (a) 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 20 내지 99.9 중량부;
 - (b) 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0.1 내지 35 중량부;
 - (c) 극성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 50 중량부;
 - (d) 소수성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 20 중량부; 및
 - (e) 하나 이상의 기타 단량체 0 내지 10 중량부
- 를 포함하는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 제2 성분 올리고머가

- (a) 펜던트 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 20 내지 99 중량부;
 - (b) 펜던트 공동-반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0.1 내지 35 중량부;
 - (c) 극성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 35 중량부;
 - (d) 소수성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 20 중량부; 및
 - (e) 하나 이상의 기타 단량체 0 내지 10 중량부
- 를 포함하는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 반응성 관능기 및 공동-반응성 관능기 중 하나 이상이 보호된 관능기인 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 친핵성 관능기를 갖는 상기 에틸렌계 불포화 단량체의 상기 친핵성 관능기가 히드록시, 아미노, 이소시아네이트 및 아즈락톤 관능기로부터 선택되는 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 단계-성장 촉매를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 11.

가교기들간의 평균 분자량이 1000 이상인, 제10항의 조성물을 포함하는 가교 조성물.

청구항 12.

(a) 기재 상에 제10항의 올리고머 조성물을 코팅하는 단계; 및

(b) 제1 올리고머의 반응성 기와 제2 성분의 공동-반응성 기 사이의 공유 결합을 형성함으로써 상기 제1 올리고머 성분과 제2 성분을 열적으로 가교시키는 단계

를 포함하는, 적어도 한쪽 표면 상에 가교 중합체 조성물의 코팅을 갖는 기재의 제조 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 올리고머 조성물을 단계 a) 이전에 22 °C에서 750 내지 7,500 cP의 코팅성 점도로 부분 전환시키는 것인 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 올리고머 조성물이

(a) 상기 제1 성분 올리고머 100 중량부에 대해, 제1 성분 올리고머쇄 당 2개 초과와 가교기를 제공하기에 충분한 양의 상기 제2 성분 올리고머;

(b) 2 중량부 미만의 잔류물 함량; 및

(c) 0.0001 내지 약 3.0 중량부의 단계-성장 촉매

를 포함하는 것인 방법.

청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 제1 올리고머의 분자량 (M_n)이 영킴 분자량 미만인 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 제1 성분 올리고머의 분자량을 쇠 전달제로 조절하는 것인 방법.

청구항 17.

제12항에 있어서, 상기 펜던트 반응성 관능기가 히드록실 관능기이고, 상기 펜던트 공동-반응성 관능기가 무수물 관능기 및 아즈락톤 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 18.

(1) 제10항의 경화성 올리고머 조성물을 코팅하는 단계; 및

(2) 제1 성분 올리고머의 반응성 기와 제2 성분의 공동-반응성 기 사이의 공유 결합을 형성함으로써 상기 제1 올리고머 성분과 제2 성분을 가교시키는 단계

를 포함하는, 적어도 한쪽 표면 상에 가교 중합체 조성물의 코팅을 갖는 기재의 제조 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 가교 단계 (2)가 촉매의 존재 하에 수행되는 것인 방법.

청구항 20.

제10항의 가교 조성물을 포함하는 친수성 겔 흡수층을 포함하는 흡수성 드레싱.

청구항 21.

제20항에 있어서,

투과성 페이싱층,

둘레에서 상기 페이싱층에 접합된 배킹층, 및

배킹층과 페이싱층 사이에 배치된 친수성 겔 흡수층

을 포함하는 흡수성 드레싱.

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 친수성의 단계-성장 가교성 올리고머 조성물 및 이로부터 제조된 물품에 관한 것이다. 상기 조성물은 겔 물질 및 이러한 물질을 혼입한 의료 용품, 특히 상처 드레싱으로서 유용한 의료 용품 제조에서 유용하다.

배경기술

역사적으로, 상처로부터의 삼출물은 흡수성 물질을 함유하는 드레싱을 사용하여 이를 흡수시킴으로써 처리되어 왔다. 전형적인 드레싱은 접착성 테이프 배킹(backing)에 부착된 패드화된 흡수성 물질을 함유한다. 패드화된 흡수성 물질은 상처에 적용되어 상처 삼출물을 흡수한다. 이러한 유형의 드레싱이 갖는 난점은, 상처가 치유됨에 따라 전형적으로 패드의 일부로서 및 패드내에 가피가 형성된다는 것이다. 따라서, 드레싱이 제거되면, 가피가 제거된다. 이러한 문제는 흡수성 물질과 상처 사이에 다공성 필름을 제공하여 형성된 가피가 흡수성 물질에 부착되는 경향성을 감소시킴으로써 처리되어 왔다.

보다 최근에는, 소위 욕창 및 궤양을 위한 "폐쇄" 드레싱의 사용이 용인되고 있다. 이들 제품 대부분은 적어도 내부 피부 접촉층 및 외부 배킹층을 포함하는 여러 층으로 형성된다. 드레싱은 피부에 대해 접촉 밀봉하는 상처 부위 주위의 가장자리 부를 제공하는 크기로 상처 또는 궤양에 대한 커버로서 적용된다. 내부층은 수 흡수성 물질을 함유함으로써, 상처로부터의 액체가 이 층에 흡수되어 드레싱이 수일 이상 제자리에 유지될 수 있도록 한다. 이러한 폐쇄 드레싱은 가피 형성 없이 상처를 습윤 상태 하에 유지하고, 박테리아 감염에 대한 장벽으로서 작용함으로써 치유를 증진시키는 경향이 있다. 이러한 "습윤 상처 치유"를 위한 드레싱은 특히 진피 화상, 외상 피부 결손, 절창 등에 유용하다.

현재 사용되고 있는 상처 관리 용품은 수성콜로이드 흡수제를 이용한다. 이러한 물질은 전형적으로 낮은 투명성을 가져서 치료 상태가 외부에서 보이지 않을 수 있다. 또한, 이러한 물질은 상처 액체를 흡수한 후에 그의 일체성을 부분적으로 손실할 수 있다. 수성콜로이드 드레싱의 가요성은 낮을 수 있고, 이는 드레싱을 관철 등과 같은 신체의 곡선 부분에 적용하기 어렵게 한다. 흡수제가 상처와 접촉된 부분을 겔형 물질로 전환시켜, 드레싱이 제거되면 이 흡수성 물질의 일부가 상처에 남아 있을 수 있고, 이는 평가를 가능하게 하기 위해 밋(또는) 또다른 드레싱을 적용하기 전에 제거되어야 한다.

<발명의 요약>

상처 드레싱과 같은 의학 용도에 유용한 공지된 친수성 겔이 존재하지만, 많은 것들이 흡수와 밀착 강도의 적절한 균형을 갖지 않는다. 따라서, 추가의 이들 물질이 필요하다. 또한, 상처 드레싱 또는 상처 팩킹 물질과 같은 의학 용품에 사용하기 위해 또한 투명하고(거나) 가요성인 폐쇄 재료를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 용융-가공성인 조성물을 제공하는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명은 각종 단계-성장 메커니즘에 의해 경화되어 균일한 코팅, 특히 겔 코팅을 얻을 수 있는 반응성 용융-가공성 물질을 기재한다. 올리고머 성분 및 반응 정도 또는 가교 밀도는 응용 범위를 위한 특정 특성을 제공하기 위해 변화될 수 있다. 이들 물질의 분자량은 용이하게 가공되어 경제적 및 환경적 이점을 제공할 수 있는 분자량으로 한다. 이어서, 물질을 열 적용에 의해 경화시켜, 방사선 경화에 의해 부가되는 두께 및 노출 한계 없이도 최종 기계적 특성을 개선시킬 수 있다. 따라서, 이들 물질은 현 기술의 상당한 진보를 나타낸다.

요약하면, 본 발명은 펜던트 친수성 기 및 펜던트 관능기를 함유하는 제1 올리고머, 및 펜던트 공동-반응성(co-reactive) 관능기를 갖는 공동-반응성 제2 성분 올리고머로부터 제조된 신규한 친수성 올리고머 조성물을 제공한다. 제2 성분 올리고머는 펜던트 친수성 기를 갖는 중합성 단량체 단위를 추가로 포함할 수 있다. 별법으로, 조성물은 제3 성분으로서 단계-성장 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 조성물은 용융-가공성일 수 있다.

일면에서 본 발명은,

(a) 탄소-탄소 주쇄를 가지며, 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기, 및 펜던트 친수성 폴리알킬렌 옥시드기를 포함하는 복수의 중합 단량체 단위를 포함하는 제1 성분 올리고머; 및

(b) 탄소-탄소 주쇄를 가지며, 상기 제1 성분 올리고머의 상기 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기와 공동-반응성을 갖는 펜던트 관능기를 포함하는 복수의 중합 단량체 단위, 및 임의로는 펜던트 친수성 폴리(알킬렌 옥시드)기를 포함하는 제2 올리고머를 포함하는, 상기 제1 성분 올리고머와 공동-반응성을 갖는 제2 다관능성 성분을 포함하며,

바람직하게는 상기 a) 및 b) 중 하나 이상이 2 초과와 관능기를 갖고, 바람직하게는 조성물이 100 °C 이하의 온도에서 용융-가공성인,

단계-성장 경화성 올리고머 조성물을 제공한다.

본 발명은, 제1 올리고머의 반응성 관능기와 상보적인 관능기를 갖는 공동-반응성 제2 성분과 (정상 가공 온도에서) 효율적인 속도로 반응할 수 있는 반응성 관능기를 함유하는 제1 올리고머로부터 제조된 신규한 조성물을 제공한다. "상보적"이란, 올리고머의 반응성 관능기가 본래 친전자성인 경우, 제2 성분이 공동-반응성인 친핵성 기를 가져야 함을 의미한다. 반대로, 즉 올리고머가 반응성 친핵성 기를 함유하는 경우, 제2 성분은 공동-반응성인 친전자성 기를 함유하는 것도 유용하다. 또한, 본 발명의 올리고머 반응물이 관여되는 반응은, 올리고머-올리고머 커플링 반응이 단지 반응성 관능기와 공동-반응성 관능기간의 반응에 의해서만 일어난다는 점에서 통제적이며 정교하다.

또다른 면에서 본 발명은, 바람직하게는 유효량의 단계-성장 촉매를 추가로 포함하는 본 발명의 신규한 올리고머 조성물을 제공하는 단계, 및 상기 조성물에 충분한 열 에너지를 적용하여, 단계-성장 과정에 의해 반응성 관능기와 공동-반응성 관능기 사이에 공유 결합을 형성함으로써 제1 성분 올리고머와 제2 성분 올리고머를 가교시키는 단계를 포함하는, 신규한 조성물의 제조 방법을 제공한다.

또다른 면에서 본 발명은, 가교되어 반응에 따른 부산물을 생성하지 않거나 최소량 생성하고, 단계-성장 부가 과정에 의해 가교 밀도를 달성하는 반응성 조성물을 제공한다. 본 발명은 여러 이점을 갖는다. 본 발명의 조성물은 점도가 낮고, 용이하

게 용융 가공성 및 코팅성을 가지며, 용매, 단량체, 가소제 및(또는) 점도 개질제 등의 잔류물 함량이 최소량이다. 본 발명의 조성물은 특수화된 장비가 요구되지 않으면서, 독성 또는 자극성을 가질 수 있는 미반응된 저분자량 단량체종 또는 반응 생성물에 대한 염려 없이 신속하고 신뢰성 높게 제조할 수 있다.

일 실시양태에서, 본 발명은 의료 용품 및 그에 사용하기 위한, 바람직하게는 흡수성, 보다 바람직하게는 흡수성 및 투명성을 갖는 중합체 겔 물질을 제공한다. "겔" (또는 "중합체 겔" 또는 "중합체 겔 물질" 또는 "친수성 겔")이란, 물 (또는 혈액, 혈장, 및 생리식염수 등의 체액과 유사한 세포내액(들)과 같은 수성액)과 접촉시 팽윤될 수 있으나 물 중에 용해되지는 않는 겔 물질을 의미한다. 겔은 (트랩핑된 기포 또는 균열과 같은 경미한 결점이 존재할 수는 있으나) 실질적으로 연속성이고, 즉 셀 또는 공극 구조를 갖지 않고, 따라서 일반적으로 고체 또는 반-고체형이다. 용어 "겔"은 수화 상태와 관계 없이 사용된다. 바람직하게는, 겔은 물을 흡수하는 표면 (예를 들어, 상처)과 접촉될 때까지 물을 포함하지 않는다. 유의하게는, 물 (또는 다른 가소제)이 없는 경우에도 본 발명의 겔 물질의 바람직한 실시양태는 가요성이다.

"흡수성"이란, 액체, 특히 체액을 흡수할 수 있고, 바람직하게는 다량의 체액을 완화시키면서 그의 구조적 일체성을 유지 (즉, 상처 드레싱으로서 작용하는 기능을 수행할 수 있도록 충분히 무손상 상태를 유지)할 수 있는 물질을 의미한다.

바람직하게는, 겔 물질은 투명성이고, 액체 흡수 후에도 그의 투명성을 유지한다. "투명"이란, 바람직한 물질을 환자 (예를 들어, 상처 부위)에 적용하였을 때 드레싱이 놓인 부위가 보인 의료 작업자가 상처를 관찰할 수 있도록 충분히 가시화될 수 있는 것을 의미한다.

본원에서 용어 "친수성"은 노출된 물을 상당량, 전형적으로는 약 50 중량% 초과, 바람직하게는 100 중량%, 보다 바람직하게는 200 중량% 초과, 양으로 흡수할 수 있는 올리고머 조성물을 기재하기 위해 사용된다.

의료적 실행에 대한 수 팽윤성 중합체 겔의 응용은, 예를 들어, 상처 드레싱, 상처 팩킹, 접착제 (특히 감압성 접착제), 콘택트 렌즈, 안내 렌즈, 생물 조직용 접착제, 접착 방지 물질, 혈액 정제용 흡착제, 약리 제제 방출용 기재 물질 등에서 나타난다. 또다른 가능한 의료 용품 용도로는 치과용 성형물 또는 인상물용 물질이 있다. 따라서, 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "의료" 용도는 치과용 접착제, 복원체, 코팅, 복합체, 실란트 등을 비롯한 치과 용도를 포함한다. 수 팽윤성 중합체 겔은 생물 조직과 유사한 조성물 및 기계적 특성을 갖기 때문에, 이러한 겔은 미래에 폭넓게 다양한 분야에 적용할 수 있다.

가교 밀도를 변화시키는 능력은 상기한 각종 용도에 적합한 특성의 개질을 가능하게 한다. 본 발명의 신규한 조성물은 강도, 탄성, 흡수성 및 인성 등의 맞춤형(tailorable) 특성을 갖는 가교 조성물을 형성하는 반응성 및 공동-반응성 중합성 관능기에 의해, 예를 들어 특정 구성성분의 선택에 의해, 및 가교 밀도의 조절에 의해 경화된다. 예를 들어 의료용 겔 및 가요성 코팅에 대한 요건은 매우 상이하지만, 가교 조성물을 제조하는 동일한 방법을 유지하면서도 물질의 구조 및 결합 밀도는 변경될 수 있다. 최대 가교 밀도는 가교성 조성물 중에 혼입되는 중합성 관능기의 비율에 의해 예측된다. 또한, 개선된 가공을 위해 시스템을 부분적으로 전환 또는 적합화하면서 후속 경화 단계에서 최종 특성을 얻는 방법을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

본원에 사용된 바와 같이, 용어 "용융 가공성" 또는 간략히 "가공성"은, 용매, 단량체, 가소제 및(또는) 점도 개질제의 필요 없이, 및 과도한 압력의 필요 없이, 통상적인 압출 또는 코팅 장비를 이용하여 100 °C 이하의 온도에서 코팅 또는 압출하기에 적합한 저밀도를 갖거나 달성하는 올리고머 조성물을 지칭하기 위해 사용된다. 본 발명은 2 중량% 미만의 잔류물을 갖는 조성물을 제공한다.

본원에 사용된 바와 같이, 용어 "단계-성장 과정"은, 상보적 반응성 관계를 갖는 유기 관능기, 즉 친전자체-친핵체 사이의 공유 결합을 형성하는 반응을 의미한다. 상기 과정은, 단계-성장 부가 반응의 경우에는 관능기 재배열에 의해, 또는 단계-성장 축합 반응의 경우에는 물 또는 알콜과 같은 소분자의 제거에 의해 일어날 수 있다.

본원에 사용된 바와 같이, 용어 "가교"는, 무한한 분자량을 갖는 중합체 네트워크의 형성을 의미하며, 2 초과, 3 초과, 4 초과, 5 초과, 6 초과, 7 초과, 8 초과, 9 초과, 10 초과, 11 초과, 12 초과, 13 초과, 14 초과, 15 초과, 16 초과, 17 초과, 18 초과, 19 초과, 20 초과, 21 초과, 22 초과, 23 초과, 24 초과, 25 초과, 26 초과, 27 초과, 28 초과, 29 초과, 30 초과, 31 초과, 32 초과, 33 초과, 34 초과, 35 초과, 36 초과, 37 초과, 38 초과, 39 초과, 40 초과, 41 초과, 42 초과, 43 초과, 44 초과, 45 초과, 46 초과, 47 초과, 48 초과, 49 초과, 50 초과, 51 초과, 52 초과, 53 초과, 54 초과, 55 초과, 56 초과, 57 초과, 58 초과, 59 초과, 60 초과, 61 초과, 62 초과, 63 초과, 64 초과, 65 초과, 66 초과, 67 초과, 68 초과, 69 초과, 70 초과, 71 초과, 72 초과, 73 초과, 74 초과, 75 초과, 76 초과, 77 초과, 78 초과, 79 초과, 80 초과, 81 초과, 82 초과, 83 초과, 84 초과, 85 초과, 86 초과, 87 초과, 88 초과, 89 초과, 90 초과, 91 초과, 92 초과, 93 초과, 94 초과, 95 초과, 96 초과, 97 초과, 98 초과, 99 초과, 100 초과, 101 초과, 102 초과, 103 초과, 104 초과, 105 초과, 106 초과, 107 초과, 108 초과, 109 초과, 110 초과, 111 초과, 112 초과, 113 초과, 114 초과, 115 초과, 116 초과, 117 초과, 118 초과, 119 초과, 120 초과, 121 초과, 122 초과, 123 초과, 124 초과, 125 초과, 126 초과, 127 초과, 128 초과, 129 초과, 130 초과, 131 초과, 132 초과, 133 초과, 134 초과, 135 초과, 136 초과, 137 초과, 138 초과, 139 초과, 140 초과, 141 초과, 142 초과, 143 초과, 144 초과, 145 초과, 146 초과, 147 초과, 148 초과, 149 초과, 150 초과, 151 초과, 152 초과, 153 초과, 154 초과, 155 초과, 156 초과, 157 초과, 158 초과, 159 초과, 160 초과, 161 초과, 162 초과, 163 초과, 164 초과, 165 초과, 166 초과, 167 초과, 168 초과, 169 초과, 170 초과, 171 초과, 172 초과, 173 초과, 174 초과, 175 초과, 176 초과, 177 초과, 178 초과, 179 초과, 180 초과, 181 초과, 182 초과, 183 초과, 184 초과, 185 초과, 186 초과, 187 초과, 188 초과, 189 초과, 190 초과, 191 초과, 192 초과, 193 초과, 194 초과, 195 초과, 196 초과, 197 초과, 198 초과, 199 초과, 200 초과, 201 초과, 202 초과, 203 초과, 204 초과, 205 초과, 206 초과, 207 초과, 208 초과, 209 초과, 210 초과, 211 초과, 212 초과, 213 초과, 214 초과, 215 초과, 216 초과, 217 초과, 218 초과, 219 초과, 220 초과, 221 초과, 222 초과, 223 초과, 224 초과, 225 초과, 226 초과, 227 초과, 228 초과, 229 초과, 230 초과, 231 초과, 232 초과, 233 초과, 234 초과, 235 초과, 236 초과, 237 초과, 238 초과, 239 초과, 240 초과, 241 초과, 242 초과, 243 초과, 244 초과, 245 초과, 246 초과, 247 초과, 248 초과, 249 초과, 250 초과, 251 초과, 252 초과, 253 초과, 254 초과, 255 초과, 256 초과, 257 초과, 258 초과, 259 초과, 260 초과, 261 초과, 262 초과, 263 초과, 264 초과, 265 초과, 266 초과, 267 초과, 268 초과, 269 초과, 270 초과, 271 초과, 272 초과, 273 초과, 274 초과, 275 초과, 276 초과, 277 초과, 278 초과, 279 초과, 280 초과, 281 초과, 282 초과, 283 초과, 284 초과, 285 초과, 286 초과, 287 초과, 288 초과, 289 초과, 290 초과, 291 초과, 292 초과, 293 초과, 294 초과, 295 초과, 296 초과, 297 초과, 298 초과, 299 초과, 300 초과, 301 초과, 302 초과, 303 초과, 304 초과, 305 초과, 306 초과, 307 초과, 308 초과, 309 초과, 310 초과, 311 초과, 312 초과, 313 초과, 314 초과, 315 초과, 316 초과, 317 초과, 318 초과, 319 초과, 320 초과, 321 초과, 322 초과, 323 초과, 324 초과, 325 초과, 326 초과, 327 초과, 328 초과, 329 초과, 330 초과, 331 초과, 332 초과, 333 초과, 334 초과, 335 초과, 336 초과, 337 초과, 338 초과, 339 초과, 340 초과, 341 초과, 342 초과, 343 초과, 344 초과, 345 초과, 346 초과, 347 초과, 348 초과, 349 초과, 350 초과, 351 초과, 352 초과, 353 초과, 354 초과, 355 초과, 356 초과, 357 초과, 358 초과, 359 초과, 360 초과, 361 초과, 362 초과, 363 초과, 364 초과, 365 초과, 366 초과, 367 초과, 368 초과, 369 초과, 370 초과, 371 초과, 372 초과, 373 초과, 374 초과, 375 초과, 376 초과, 377 초과, 378 초과, 379 초과, 380 초과, 381 초과, 382 초과, 383 초과, 384 초과, 385 초과, 386 초과, 387 초과, 388 초과, 389 초과, 390 초과, 391 초과, 392 초과, 393 초과, 394 초과, 395 초과, 396 초과, 397 초과, 398 초과, 399 초과, 400 초과, 401 초과, 402 초과, 403 초과, 404 초과, 405 초과, 406 초과, 407 초과, 408 초과, 409 초과, 410 초과, 411 초과, 412 초과, 413 초과, 414 초과, 415 초과, 416 초과, 417 초과, 418 초과, 419 초과, 420 초과, 421 초과, 422 초과, 423 초과, 424 초과, 425 초과, 426 초과, 427 초과, 428 초과, 429 초과, 430 초과, 431 초과, 432 초과, 433 초과, 434 초과, 435 초과, 436 초과, 437 초과, 438 초과, 439 초과, 440 초과, 441 초과, 442 초과, 443 초과, 444 초과, 445 초과, 446 초과, 447 초과, 448 초과, 449 초과, 450 초과, 451 초과, 452 초과, 453 초과, 454 초과, 455 초과, 456 초과, 457 초과, 458 초과, 459 초과, 460 초과, 461 초과, 462 초과, 463 초과, 464 초과, 465 초과, 466 초과, 467 초과, 468 초과, 469 초과, 470 초과, 471 초과, 472 초과, 473 초과, 474 초과, 475 초과, 476 초과, 477 초과, 478 초과, 479 초과, 480 초과, 481 초과, 482 초과, 483 초과, 484 초과, 485 초과, 486 초과, 487 초과, 488 초과, 489 초과, 490 초과, 491 초과, 492 초과, 493 초과, 494 초과, 495 초과, 496 초과, 497 초과, 498 초과, 499 초과, 500 초과, 501 초과, 502 초과, 503 초과, 504 초과, 505 초과, 506 초과, 507 초과, 508 초과, 509 초과, 510 초과, 511 초과, 512 초과, 513 초과, 514 초과, 515 초과, 516 초과, 517 초과, 518 초과, 519 초과, 520 초과, 521 초과, 522 초과, 523 초과, 524 초과, 525 초과, 526 초과, 527 초과, 528 초과, 529 초과, 530 초과, 531 초과, 532 초과, 533 초과, 534 초과, 535 초과, 536 초과, 537 초과, 538 초과, 539 초과, 540 초과, 541 초과, 542 초과, 543 초과, 544 초과, 545 초과, 546 초과, 547 초과, 548 초과, 549 초과, 550 초과, 551 초과, 552 초과, 553 초과, 554 초과, 555 초과, 556 초과, 557 초과, 558 초과, 559 초과, 560 초과, 561 초과, 562 초과, 563 초과, 564 초과, 565 초과, 566 초과, 567 초과, 568 초과, 569 초과, 570 초과, 571 초과, 572 초과, 573 초과, 574 초과, 575 초과, 576 초과, 577 초과, 578 초과, 579 초과, 580 초과, 581 초과, 582 초과, 583 초과, 584 초과, 585 초과, 586 초과, 587 초과, 588 초과, 589 초과, 590 초과, 591 초과, 592 초과, 593 초과, 594 초과, 595 초과, 596 초과, 597 초과, 598 초과, 599 초과, 600 초과, 601 초과, 602 초과, 603 초과, 604 초과, 605 초과, 606 초과, 607 초과, 608 초과, 609 초과, 610 초과, 611 초과, 612 초과, 613 초과, 614 초과, 615 초과, 616 초과, 617 초과, 618 초과, 619 초과, 620 초과, 621 초과, 622 초과, 623 초과, 624 초과, 625 초과, 626 초과, 627 초과, 628 초과, 629 초과, 630 초과, 631 초과, 632 초과, 633 초과, 634 초과, 635 초과, 636 초과, 637 초과, 638 초과, 639 초과, 640 초과, 641 초과, 642 초과, 643 초과, 644 초과, 645 초과, 646 초과, 647 초과, 648 초과, 649 초과, 650 초과, 651 초과, 652 초과, 653 초과, 654 초과, 655 초과, 656 초과, 657 초과, 658 초과, 659 초과, 660 초과, 661 초과, 662 초과, 663 초과, 664 초과, 665 초과, 666 초과, 667 초과, 668 초과, 669 초과, 670 초과, 671 초과, 672 초과, 673 초과, 674 초과, 675 초과, 676 초과, 677 초과, 678 초과, 679 초과, 680 초과, 681 초과, 682 초과, 683 초과, 684 초과, 685 초과, 686 초과, 687 초과, 688 초과, 689 초과, 690 초과, 691 초과, 692 초과, 693 초과, 694 초과, 695 초과, 696 초과, 697 초과, 698 초과, 699 초과, 700 초과, 701 초과, 702 초과, 703 초과, 704 초과, 705 초과, 706 초과, 707 초과, 708 초과, 709 초과, 710 초과, 711 초과, 712 초과, 713 초과, 714 초과, 715 초과, 716 초과, 717 초과, 718 초과, 719 초과, 720 초과, 721 초과, 722 초과, 723 초과, 724 초과, 725 초과, 726 초과, 727 초과, 728 초과, 729 초과, 730 초과, 731 초과, 732 초과, 733 초과, 734 초과, 735 초과, 736 초과, 737 초과, 738 초과, 739 초과, 740 초과, 741 초과, 742 초과, 743 초과, 744 초과, 745 초과, 746 초과, 747 초과, 748 초과, 749 초과, 750 초과, 751 초과, 752 초과, 753 초과, 754 초과, 755 초과, 756 초과, 757 초과, 758 초과, 759 초과, 760 초과, 761 초과, 762 초과, 763 초과, 764 초과, 765 초과, 766 초과, 767 초과, 768 초과, 769 초과, 770 초과, 771 초과, 772 초과, 773 초과, 774 초과, 775 초과, 776 초과, 777 초과, 778 초과, 779 초과, 780 초과, 781 초과, 782 초과, 783 초과, 784 초과, 785 초과, 786 초과, 787 초과, 788 초과, 789 초과, 790 초과, 791 초과, 792 초과, 793 초과, 794 초과, 795 초과, 796 초과, 797 초과, 798 초과, 799 초과, 800 초과, 801 초과, 802 초과, 803 초과, 804 초과, 805 초과, 806 초과, 807 초과, 808 초과, 809 초과, 810 초과, 811 초과, 812 초과, 813 초과, 814 초과, 815 초과, 816 초과, 817 초과, 818 초과, 819 초과, 820 초과, 821 초과, 822 초과, 823 초과, 824 초과, 825 초과, 826 초과, 827 초과, 828 초과, 829 초과, 830 초과, 831 초과, 832 초과, 833 초과, 834 초과, 835 초과, 836 초과, 837 초과, 838 초과, 839 초과, 840 초과, 841 초과, 842 초과, 843 초과, 844 초과, 845 초과, 846 초과, 847 초과, 848 초과, 849 초과, 850 초과, 851 초과, 852 초과, 853 초과, 854 초과, 855 초과, 856 초과, 857 초과, 858 초과, 859 초과, 860 초과, 861 초과, 862 초과, 863 초과, 864 초과, 865 초과, 866 초과, 867 초과, 868 초과, 869 초과, 870 초과, 871 초과, 872 초과, 873 초과, 874 초과, 875 초과, 876 초과, 877 초과, 878 초과, 879 초과, 880 초과, 881 초과, 882 초과, 883 초과, 884 초과, 885 초과, 886 초과, 887 초과, 888 초과, 889 초과, 890 초과, 891 초과, 892 초과, 893 초과, 894 초과, 895 초과, 896 초과, 897 초과, 898 초과, 899 초과, 900 초과, 901 초과, 902 초과, 903 초과, 904 초과, 905 초과, 906 초과, 907 초과, 908 초과, 909 초과, 910 초과, 911 초과, 912 초과, 913 초과, 914 초과, 915 초과, 916 초과, 917 초과, 918 초과, 919 초과, 920 초과, 921 초과, 922 초과, 923 초과, 924 초과, 925 초과, 926 초과, 927 초과, 928 초과, 929 초과, 930 초과, 931 초과, 932 초과, 933 초과, 934 초과, 935 초과, 936 초과, 937 초과, 938 초과, 939 초과, 940 초과, 941 초과, 942 초과, 943 초과, 944 초과, 945 초과, 946 초과, 947 초과, 948 초과, 949 초과, 950 초과, 951 초과, 952 초과, 953 초과, 954 초과, 955 초과, 956 초과, 957 초과, 958 초과, 959 초과, 960 초과, 961 초과, 962 초과, 963 초과, 964 초과, 965 초과, 966 초과, 967 초과, 968 초과, 969 초과, 970 초과, 971 초과, 972 초과, 973 초과, 974 초과, 975 초과, 976 초과, 977 초과, 978 초과, 979 초과, 980 초과, 981 초과, 982 초과, 983 초과, 984 초과, 985 초과, 986 초과, 987 초과, 988 초과, 989 초과, 990 초과, 991 초과, 992 초과, 993 초과, 994 초과, 995 초과, 996 초과, 997 초과, 998 초과, 999 초과, 1000 초과, 1001 초과, 1002 초과, 1003 초과, 1004 초과, 1005 초과, 1006 초과, 1007 초과, 1008 초과, 1009 초과, 1010 초과, 1011 초과, 1012 초과, 1013 초과, 1014 초과, 1015 초과, 1016 초과, 1017 초과, 1018 초과, 1019 초과, 1020 초과, 1021 초과, 1022 초과, 1023 초과, 1024 초과, 1025 초과, 1026 초과, 1027 초과, 1028 초과, 1029 초과, 1030 초과, 1031 초과, 1032 초과, 1033 초과, 1034 초과, 1035 초과, 1036 초과, 1037 초과, 1038 초과, 1039 초과, 1040 초과, 1041 초과, 1042 초과, 1043 초과, 1044 초과, 1045 초과, 1046 초과, 1047 초과, 1048 초과, 1049 초과, 1050 초과, 1051 초과, 1052 초과, 1053 초과, 1054 초과, 1055 초과, 1056 초과, 1057 초과, 1058 초과, 1059 초과, 1060 초과, 1061 초과, 1062 초과, 1063 초과, 1064 초과, 1065 초과, 1066 초과, 1067 초과, 1068 초과, 1069 초과, 1070 초과, 1071 초과, 1072 초과, 1073 초과, 1074 초과, 1075 초과, 1076 초과, 1077 초과, 1078 초과, 1079 초과, 1080 초과, 1081 초과, 1082 초과, 1083 초과, 1084 초과, 1085 초과, 1086 초과, 1087 초과, 1088 초과, 1089 초과, 1090 초과, 1091 초과, 1092 초과, 1093 초과, 1094 초과, 1095 초과, 1096 초과, 1097 초과, 1098 초과, 1099 초과, 1100 초과, 1101 초과, 1102 초과, 1103 초과, 1104 초과, 1105 초과, 1106 초과, 1107 초과, 1108 초과, 1109 초과, 1110 초과, 1111 초과, 1112 초과, 1113 초과, 1114 초과, 1115 초과, 1116 초과, 1117 초과, 1118 초과, 1119 초과, 1120 초과, 1121 초과, 1122 초과, 1123 초과, 1124 초과, 1125 초과, 1126 초과, 1127 초과, 1128 초과, 1129 초과, 1130 초과, 1131 초과, 1132 초과, 1133 초과, 1134 초과, 1135 초과, 1136 초과, 1137 초과, 1138 초과, 1139 초과, 1140 초과, 1141 초과, 1142 초과, 1143 초과, 1144 초과, 1145 초과, 1146 초과, 1147 초과, 1148 초과, 1149 초과, 1150 초과, 1151 초과, 1152 초과, 1153 초과, 1154 초과, 1155 초과, 1156 초과, 1157 초과, 1158 초과, 1159 초과, 1160 초과, 1161 초과, 1162 초과, 1163 초과, 1164 초과, 1165 초과, 1166 초과, 1167 초과, 1168 초과, 1169 초과, 1170 초과, 1171 초과, 1172 초과, 1173 초과, 1174 초과, 1175 초과, 1176 초과, 1177 초과, 1178 초과, 1179 초과, 1180 초과, 1181 초과, 1182 초과, 1183 초과, 1184 초과, 1185 초과, 1186 초과, 1187 초과, 1188 초과, 1189 초과, 1190 초과, 1191 초과, 1192 초과, 1193 초과, 1194 초과, 1195 초과, 1196 초과, 1197 초과, 1198 초과, 1199 초과, 1200 초과, 1201 초과, 1202 초과, 1203 초과, 1204 초과, 1205 초과, 1206 초과, 1207 초과, 1208 초과, 1209 초과, 1210 초과, 1211 초과, 1212 초과, 1213 초과, 1214 초과, 1215 초과, 1216 초과, 1217 초과, 1218 초과, 1219 초과, 1220 초과, 1221 초과, 1222 초과, 1223 초과, 1224 초과, 1225 초과, 1226 초과, 1227 초과, 1228 초과, 1229 초과, 1230 초과, 1231 초과, 1232 초과, 1233 초과, 1234 초과, 1235 초과, 1236 초과, 1237 초과, 1238 초과, 1239 초과, 1240 초과, 1241 초과, 1242 초과, 1243 초과, 1244 초과, 1245 초과, 1246 초과, 1247 초과, 1248 초과, 1249 초과, 1250 초과, 1251 초과, 1252 초과, 1253 초과, 1254 초과, 1255 초과, 1256 초과, 1257 초과, 1258 초과, 1259 초과, 1260 초과, 1261 초과, 1262 초과, 1263 초과, 1264 초과, 1265 초과, 1266 초과, 1267 초과, 1268 초과, 1269 초과, 1270 초과, 1271 초과, 1272 초과, 1273 초과, 1274 초과, 1275 초과, 1276 초과, 1277 초과, 1278 초과, 1279 초과, 1280 초과, 1281 초과, 1282 초과, 1283 초과, 1284 초과, 1285 초과, 1286 초과, 1287 초과, 1288 초과, 1289 초과, 1290 초과, 1291 초과, 1292 초과, 1293 초과, 1294 초과, 1295 초과, 1296 초과, 1297 초과, 1298 초과, 1299 초과, 1300 초과, 1301 초과, 1302 초과, 1303 초과, 1304 초과, 1305 초과, 1306 초과, 1307 초과, 1308 초과, 1309 초과, 1310 초과, 1311 초과, 1312 초과, 1313 초과, 1314 초과, 1315 초과, 1316 초과, 1317 초과, 1318 초과, 1319 초과, 1320 초과, 1321 초과, 1322 초과, 1323 초과, 1324 초과, 1325 초과, 1326 초과, 1327 초과, 1328 초과, 1329 초과, 1330 초과, 1331 초과, 1332 초과, 1333 초과, 1334 초과, 1335 초과, 1336 초과, 1337 초과, 1338 초과, 1339 초과, 1340 초과, 1341 초과, 1342 초과, 1343 초과, 1344 초과, 1345 초과, 1346 초과, 1347 초과, 1348 초과, 1349 초과, 1350 초과, 1351 초과, 1352 초과, 1353 초과, 1354 초과, 1355 초과, 1356 초과, 1357 초과, 1358 초과, 1359 초과, 1360 초과, 1361 초과, 1362 초과, 1363 초과, 1364 초과, 1365 초과, 1366 초과, 1367 초과, 1368 초과, 1369 초과, 1370 초과, 1371 초과, 1372 초과, 1373 초과, 1374 초과, 1375 초과, 1376 초과, 1377 초과, 1378 초과, 1379 초과, 1380 초과, 1381 초과, 1382 초과, 1383 초과, 1384 초과, 1385 초과, 1386 초과, 1387 초과, 1388 초과, 1389 초과, 1390 초과, 1391 초과, 1392 초과, 1393 초과, 1394 초과, 1395 초과, 1396 초과, 1397 초과, 1398 초과, 1399 초과, 1400 초과, 1401 초과, 1402 초과, 1403 초과, 1404 초과, 1405 초과, 1406 초과, 1407 초과, 1408 초과, 1409 초과, 1410 초과, 1411 초과, 1412 초과, 1413 초과, 1414 초과, 1415 초과, 1416 초과, 1417 초과, 1418 초과, 1419 초과, 1420 초과, 1421 초과, 1422 초과, 1423 초과, 1424 초과, 1425 초과, 1426 초과, 1427 초과, 1428 초과, 1429 초과, 1430 초과, 1431 초과, 1432 초과, 1433 초과, 1434 초과, 1435 초과, 1436 초과, 1437 초과, 1438 초과, 1439 초과, 1440 초과, 1441 초과, 1442 초과, 1443 초과, 1444 초과, 1445 초과, 1446 초과, 1447 초과, 1448 초과, 1449 초과, 1450 초과, 1451 초과, 1452 초과, 1453 초과, 1454 초과, 1455 초과, 1456 초과, 1457 초과, 1458 초과, 1459 초과, 1460 초과, 1461 초과, 1462 초과, 1463 초과, 1464 초과, 1465 초과, 1466 초과, 1467 초과, 1468 초과, 1469 초과, 1470 초과, 1471 초과, 1472 초과, 1473 초과, 1474 초과, 1475 초과, 1476 초과, 1477 초과, 1478 초과, 1479 초과, 1480 초과, 1481 초과, 1482 초과, 1483 초과, 1484 초과, 1485 초과, 1486 초과, 1487 초과, 1488 초과, 1489 초과, 1490 초과, 1491 초과, 1492 초과, 1493 초과, 1494 초과, 1495 초과, 1496 초과, 1497 초과, 1498 초과, 1499 초과, 1500 초과, 1501 초과, 1502 초과, 1503 초과, 1504 초과, 1505 초과, 1506 초과, 1507 초과, 1508 초과, 1509 초과, 1510 초과, 1511 초과, 1512 초과, 1513 초과, 1514 초과, 1515 초과, 1516 초과, 1517 초과, 1518 초과, 1519 초과, 1520 초과, 1521 초과, 1522 초과, 1523 초과, 1524 초과, 1525 초과, 1526 초과, 1527 초과, 1528 초과, 1529 초과, 1530 초과, 1531 초과, 1532 초과, 1533 초과, 1534 초과, 1535 초과, 1536 초과, 1537 초과, 1538 초과, 1539 초과, 1540 초과, 1541 초과, 1542 초과, 1543 초과, 1544 초과, 1545 초과, 1546 초과, 1547 초과, 1548 초과, 1549 초과, 1550 초과, 1551 초과, 1552 초과, 1553 초과, 1554 초과, 1555 초과, 1556 초과, 1557 초과, 1558 초과, 1559 초과, 1560 초과, 1561 초과, 1562 초과, 1563 초과, 1564 초과, 1565 초과, 1566 초과, 1567 초과, 1568 초과, 1569 초과, 1570 초과, 1571 초과, 1572 초과, 1573 초과, 1574 초과, 1575 초과, 1576 초과, 1577 초과, 1578 초과, 1579 초과, 1580 초과, 1581 초과, 1582 초과, 1583 초과, 1584 초과, 1585 초과, 1586 초과, 1587 초과, 1588 초과, 1589 초과, 1590 초과, 1591 초과, 1592 초과, 1593 초과, 1594 초과, 1595 초과, 1596 초과, 1597 초과, 1598 초과, 1599 초과, 1600 초과, 1601 초과, 1602 초과, 1603 초과, 1604 초과, 1605 초과, 1606 초과, 1607 초과, 1608 초과, 1609 초과, 1610 초과, 1611 초과, 1612 초과, 1613 초과, 1614 초과, 1615 초과, 1616 초과, 1617 초과, 1618 초과, 1619 초과, 1620 초과, 1621 초과, 1622 초과, 1623 초과, 1624 초과, 1625 초과, 1626 초과, 1627 초과, 1628 초과, 1629 초과, 1630 초과, 1631 초과, 1632 초과, 1633 초과, 1634 초과, 1635 초과, 1636 초과, 1637 초과, 1638 초과, 1639 초과, 1640 초과, 1641 초과, 1642 초과, 1643 초과, 1644 초과, 1645 초과, 1646 초과, 1647 초과, 1648 초과, 1649 초과, 1650 초과, 1651 초과, 1652 초과, 1653 초과, 1654 초과, 1655 초과, 1656 초과, 1657 초과, 1658 초과, 1659 초과, 1660 초과, 1661 초과, 1662 초과, 1663 초과, 1664 초과, 1665 초과, 1666 초과, 1667 초과, 1668 초과, 1669 초과, 1670 초과, 1671 초과, 1672 초과, 1673 초과, 1674 초과, 1675 초과, 1676 초과, 1677 초과, 1678 초과, 1679 초과, 1680 초과, 1681 초과, 1682 초과, 1683 초과, 1684 초과, 1685 초과, 1686 초과, 1687 초과, 1688 초과, 1689 초과, 1690 초과, 1691 초과, 1692 초과, 1693 초과, 1694 초과, 1695

밀도를 현저히 증가시켜 최종 부피 수축을 일으킬 수 있다. 공지된 바와 같이, 수축은 많은 경우에 일반적인 접착력 손실 뿐만 아니라 상당한 이동 및 예측 불가능한 레지스트레이션을 초래할 수 있다. 수축은 또한 코팅에 잔류 응력을 생성시킬 수 있고, 이어서 이는 기계적 결함을 일으킬 수 있다.

본 발명의 조성물은 용매 증발 및(또는) 단량체 중합으로 인한 수축을 최소화한다. 본 발명의 저수축 조성물은 치과용 성형 용도, 또는 정확한 성형 및(또는) 레지스트레이션이 요구되는 임의의 용도에 특히 유용하다. 본 발명은 100 % 고체로서 배합되고, 열 수단에 의해 경화되며, 용매 함유 또는 시럽 중합체의 특성을 충족하거나 초과하는 특성을 나타낼 수 있는 반응성 올리고머의 신규한 군을 제공한다. 본 발명은 2 % 미만의 수축률, 바람직하게는 1 % 미만의 수축률을 나타내는 조성물을 제공한다.

또한, 고성능 물질을 제조하기 위해서는 물질의 순도 및 가공시 깨끗한 환경도 중요하다. 코팅, 젤 및 접착제에 사용되는 중합체는 흔히, 임의의 오염물을 제거하기 위해 바람직하게는 상당량의 휘발성 물질 (예컨대, 단량체중) 없이 전달된다. 그러나, 잔류 휘발성 물질의 문제로 인해, 특히 이동가능한 휘발성 불순물의 허용 한계가 수 ppm 정도의 크기인 경우에는 훨씬 방대한 도진이 요구된다. 의료 및 식품 포장 등의 산업에서는 고순도 및 저가의 물질이 요구된다. 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 잔류물 함량을 갖는 본 발명의 조성물은 화학종 오염으로 인한 문제를 피한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 친수성 젤의 제조에 유용한 가교성 조성물을 제공한다. 조성물은 펜던트 반응성 관능기를 갖고, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 형성된 올리고머로부터 제조된다. 조성물은,

- a) 탄소-탄소 주쇄를 가지며, 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기 및 펜던트 친수성 폴리(알킬렌 옥시드)기를 포함하는 복수의 중합 단량체를 포함하는 제1 성분 올리고머;
- b) 탄소-탄소 주쇄를 가지며, 상기 제1 성분 올리고머의 상기 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기와 공동-반응성을 갖는 펜던트 관능기, 및 임의로는 펜던트 친수성 폴리(알킬렌 옥시드)기를 포함하는 복수의 중합 단량체 단위를 포함하는, 상기 제1 성분과 공동-반응성을 갖는 제2 성분 올리고머; 및
- c) 임의로는 단계-성장 촉매를 포함하며;

여기서, 바람직하게는 a) 및 b) 중 하나 이상이 2 초과와 관능기를 갖고, 조성물이 100 °C 이하의 온도에서 용융-가교성인, 단계-성장 경화성 올리고머 조성물을 포함한다.

조성물은 경화 또는 가교시에, 제1 성분 올리고머 100 중량부에 대해, 제1 성분 올리고머쇄 당 2개 초과와 가교기를 제공하기에 충분한 양의 제2 성분을 포함한다. 상기 제1 성분 올리고머 및 제2 성분 올리고머의 상대적 양은 폭넓게, 즉 제1 성분 올리고머 0.1 내지 99.9 중량부 및 제2 성분 올리고머 0.1 내지 99.9 중량부로 변할 수 있다. 그러나, 상대적 양은 가교 조성물이 친수성이 되도록, 즉 50 중량% 이상의 물을 흡수하도록 선택된다.

일 실시양태에서, 제1 올리고머는

- (a) 펜던트 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 20 내지 99.9 중량부;
- (b) 펜던트 반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0.1 내지 35 중량부;
- (c) 극성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 50 중량부;
- (d) 소수성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 20 중량부; 및
- (e) 하나 이상의 기타 단량체 0 내지 10 중량부

를 포함한다.

일 실시양태에서, 제2 성분 올리고머 (b)는

(a) 펜던트 공동-반응성 친핵성 또는 친전자성 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0.1 내지 35 중량부;

(b) 극성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 50 중량부;

(c) 소수성 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 0 내지 20 중량부; 및

(d) 하나 이상의 기타 단량체의 중합 단량체 단위 0 내지 10 중량부

를 포함한다.

임의로는, 제2 성분 올리고머는 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위 20 내지 99 중량부를 추가로 포함할 수 있다. 별법으로, 올리고머 조성물은 광산 발생제를 비롯한 단량체 또는 중합체 산 촉매 등의 촉매를 추가로 함유할 수 있다.

제2 성분 올리고머는 가교 이전에 잔류물 함량이 2 중량% 미만이라면 동일계에서 제조할 수 있거나, 또는 제2 성분 올리고머를 별도로 제조하여 올리고머 혼합물에 첨가할 수 있다. 본 발명의 가교 조성물은 반응성 관능기와 공동-반응성 관능기의 반응에 의해 단계-성장 과정으로부터 형성된다. 제1 성분 올리고머 및 제2 성분 올리고머는, 올리고머가 반응성 펜던트 관능기 및 공동-반응성 펜던트 관능기 양쪽 모두를 함유한다면 동일한 성분일 수 있다. 바람직하게는, 제1 성분 올리고머 및 제2 성분 올리고머는 동일한 성분이다.

제1 성분 올리고머 및 임의로는 제2 성분 올리고머는, 화학식 $Z-Q-(CH(R^1)-CH_2-O)_m-R^2$ (식 중, Z는 중합성 에틸렌계 불포화 잔기이고, R^1 은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬기이고, R^2 는 H, C_1 내지 C_4 알킬기, 아릴기 또는 이들의 조합이며, m은 2 내지 100, 바람직하게는 5 내지 20이고, Q는 $-O-$, $-NR^1-$, $-CO_2-$ 및 $-CONR^1$ 로부터 선택된 2가 결합기임)의 펜던트 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 중합 단량체 단위를 포함한다. 일 실시양태에서, 폴리(알킬렌 옥시드)기는 폴리(에틸렌 옥시드) (공)중합체이다. 또다른 실시양태에서, 펜던트 폴리(알킬렌 옥시드)기는 폴리(에틸렌 옥시드-코-프로필렌 옥시드) 공중합체이다. 이러한 공중합체는 블록 공중합체, 랜덤 공중합체 또는 그래디언트 공중합체일 수 있다.

단량체의 유용한 에틸렌계 불포화 잔기 Z는 하기의 것을 포함할 수 있다.

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R}^3 \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{R}^3 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{NR}^3\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} -\text{CH}=\text{CH}_2, \text{ 및} \\ -\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$

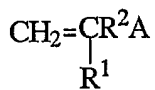
식 중, R^3 은 H 또는 Me이고, r은 1 내지 10이다.

폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 단량체는, 예를 들어, 일관능성 또는 이관능성 알킬렌 옥시드 (공)중합체 (전형적으로 상업적으로 입수가능함)를 반응성 에틸렌계 불포화 화합물 (예를 들어, 아크릴레이트)와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 폴리(알킬렌 옥시드) 종결 관능기는 히드록시기, 아민기 및 카르복시기를 포함할 수 있다. 아크릴레이트 유도체 등의 각종 반응성 에틸렌계 불포화 화합물을 사용할 수 있으며, 여기에는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴로일 클로라이드, (메트)아크릴산 무수물 및 2-이소시아네이트에틸 (메트)아크릴레이트가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 단량체는 일관능성 또는 이관능성 알킬렌 옥시드 (공)중합체를 (메트)아크릴산 무수물과 반응시킴으로써 제조한다. 전형적으로, 화학량론적 양의 에틸렌계 불포화 반응물을 일관능성 알킬렌 옥시드 (공)중합체 (예컨대, 노노히드록시 종결된 알킬렌 옥시드 (공)중합체)와 조합하는 경우, 일치환된 생성물로의 100 % 전환이 얻어진다.

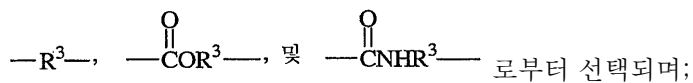
적합한 일관능성 폴리(알킬렌 옥시드) 단량체의 예로는, 폴리(에틸렌 옥시드) (메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 옥시드) (메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드) (메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합이 포함된다. 이러한 단량체는 바람직하게는 1개의 비반응성 말단기, 예컨대 (C₁-C₄)알콕시, 아릴옥시 (예를 들어, 페녹시) 및 (C₁-C₄)알크아릴옥시를 포함한다. 이들 기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 이들 단량체는 폭넓은 범위의 분자량을 가질 수 있고, 사토머 컴파니(Sartomer Company, 미국 펜실바니아주 엑스톤 소재); 신나카무라 케미칼 컴파니 리미티드(Shinnakamura Chemical Co., Ltd., 일본 도쿄 소재); 알드리치(Aldrich, 미국 위스콘신주 밀와우키 소재); 및 오사카 오가닉 케미칼 인더스트리 리미티드(Osaka Organic Chemical Ind., Ltd., 일본 오사카 소재) 등의 시판원으로부터 상업적으로 입수가능하다.

유용한 관능성 단량체는, 추가의 반응이 가능한 관능기, 예컨대 히드록실, 아미노, 알킬 할라이드, 술폰산 에스테르, 아즈락톤, 옥사졸리닐, 3-옥소부타노일 (즉, 아세토아세틸), 카르복실, 이소시아네이트, 에폭시, 아지리디닐, 아실 할라이드 또는 시클릭 무수물기를 포함하는 약 36개 이하의 탄소 원자를 갖는 불포화 지방족, 시클로지방족 및 방향족 화합물을 포함한다.

바람직한 관능성 단량체는 하기 화학식을 갖는다.



식 중, R¹은 수소, C₁ 내지 C₄ 알킬기 또는 페닐기, 바람직하게는 수소 또는 메틸기이고; R²는 에틸렌계 불포화기를 관능기 A에 연결하고, 34개 이하, 바람직하게는 18개 이하, 보다 바람직하게는 10개 이하의 탄소, 및 임의로는 산소 및 질소 원자를 함유하는 2가 결합기 또는 단일 결합이며, R²가 단일 결합이 아닌 경우에는 바람직하게는



R³은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 5 또는 6원 시클로알킬렌기, 또는 각각의 알킬렌이 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌-옥시알킬렌기이거나, 또는 6 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족기이고; A는 공동-반응성 관능기 (불포화 단량체의 일부임)와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는, 바람직하게는 히드록실, 아미노 (특히 2급 아미노), 카르복실, 이소시아네이트, 아지리디닐, 할라이드, 술폰산 에스테르, 에폭시, 아실 할라이드, 아즈락톤, 옥사졸리닐, 아세토아세틸 및 시클릭 무수물기로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기이다.

대표적 히드록실기 치환된 관능성 단량체로는, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 및 히드록시알킬 (메트)아크릴아미드, 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필메틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 4-히드록시시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3-아크릴로일옥시페놀, 2-(4-아크릴로일옥시페닐)-2-(4-히드록시페닐)프로판 (또한, 비스페놀 A 모노아크릴레이트로 불림), 2-프로판-1-올 및 3-부탄-1-올이 포함된다.

대표적 아미노기 치환된 관능성 단량체로는, 2-메틸 아미노에틸 메타크릴레이트, 3-아미노프로필 메타크릴레이트, 4-아미노시클로헥실 메타크릴레이트, N-(3-아미노페닐)아크릴아미드, 4-아미노스티렌, N-아크릴로일에틸렌디아민 및 4-아미노페닐-4-아크릴아미도페닐술폰이 포함된다.

대표적 아즈락톤기 치환된 관능성 단량체로는, 2-에테닐-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4-메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-이소프로페닐-1,3-옥사졸린-5-온; 2-이소프로페닐-4-메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4-메틸-4-에틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-이소프로페닐-3-옥사-1-아자[4.5]스피로데스-1-엔-4-온; 2-에테닐-5,6-디히드로-4H-1,3-옥사진-6-온; 2-에테닐-4,5,6,7-테트라히드로-1,3-옥사제핀-7-온; 2-이소프로페닐-5,6-디히드로-5,5-디(2-메틸페닐)-4H-1,3-옥사진-6-온; 2-아크릴로일옥시-1,3-옥사졸린-5-온; 2-(2-아크릴로일옥시)에틸-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 2-에테닐-4,5-디히드로-6H-1,3-옥사진-6-온 및 2-에테닐-4,5-디히드로-4,4-디메틸-6H-1,3-옥사진-6-온이 포함된다.

대표적 옥사졸리닐기 치환된 관능성 단량체로는, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-(5-헥세닐)-2-옥사졸린, 2-아크릴옥시-2-옥사졸린, 2-(4-아크릴옥시페닐)-2-옥사졸린 및 2-메타크릴옥시-2-옥사졸린이 포함된다.

대표적 아세토아세틸기 치환된 관능성 단량체로는, 2-(아세토아세톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 스티릴 아세토아세테이트, 이소프로페닐 아세토아세테이트 및 헥스-5-에닐 아세토아세테이트가 포함된다.

대표적 카르복실기 치환된 관능성 단량체로는, (메트)아크릴산, 3-(메트)아크릴로일옥시-프로피온산, 4-(메트)아크릴로일옥시-부티르산, 2-(메트)아크릴로일옥시-벤조산, 3-(메트)아크릴로일옥시-5-메틸 벤조산, 4-(메트)아크릴로일옥시 메틸-벤조산, 프탈산 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시-에틸]에스테르, 2-부테노산 및 4-펜테노산이 포함된다.

대표적 이소시아네이트기 치환된 관능성 단량체로는, 2-이소시아네이트에틸 (메트)아크릴레이트, 3-이소시아네이트프로필 (메트)아크릴레이트, 4-이소시아네이트시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 4-이소시아네이트스티렌, 2-메틸-2-프로페노일 이소시아네이트, 4-(2-아크릴로일옥시에톡시카르보닐아미노)페닐이소시아네이트, 알릴 2-이소시아네이트에테르 및 3-이소시아네이트-1-프로펜이 포함된다.

대표적 에폭시기 치환된 관능성 단량체로는, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 티오글리시딜 (메트)아크릴레이트, 3-(2,3-에폭시프로폭시)페닐 (메트)아크릴레이트, 2-[4-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]-2-(4-아크릴로일옥시-페닐)프로판, 4-(2,3-에폭시프로폭시)시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 3,4-에폭시시클로헥실 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

대표적 아지리디닐기 치환된 관능성 단량체로는, N-(메트)아크릴로일아지리딘, 2-(1-아지리디닐)에틸 (메트)아크릴레이트, 4-(1-아지리디닐)부틸 (메트)아크릴레이트, 2-[2-(1-아지리디닐)에톡시]에틸 (메트)아크릴레이트, 2-[2-(1-아지리디닐)에톡시카르보닐아미노]에틸 (메트)아크릴레이트, 12-[2-(2,2,3,3-테트라메틸-1-아지리디닐)에톡시카르보닐아미노]도데실 (메트)아크릴레이트 및 1-(2-프로페닐) 아지리딘이 포함된다.

대표적 아실 할라이드기 치환된 관능성 단량체로는, (메트)아크릴로일 클로라이드, α -클로로아크릴로일 클로라이드, 아크릴로일옥시아세틸 클로라이드, 5-헥세노일 클로라이드, 2-(아크릴로일옥시)프로피오닐 클로라이드, 3-(아크릴로일티옥시)프로피오노일 클로라이드 및 3-(N-아크릴로일-N-메틸아미노)프로피오노일 클로라이드가 포함된다.

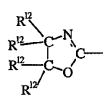
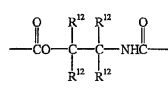
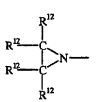
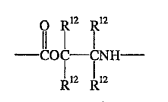
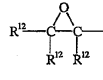
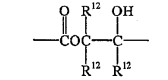
대표적 무수물기 치환된 관능성 단량체로는, 말레산 무수물, 아크릴산 무수물, 이타콘산 무수물, 3-아크릴로일옥시프탈산 무수물 및 2-메타크릴옥시시클로헥산디카르복실산 무수물이 포함된다.

제1 및 제2 성분 올리고머에 대한 상기 기재 내용에서, 반응성 관능기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체 ("반응성 단량체")는 제1 성분 올리고머가 제2 성분 올리고머의 펜던트 관능기와 공동-반응성인 펜던트 관능기를 갖도록 제1 및 제2 성분이 상호 공동-반응성이 되도록 선택된다는 것을 이해할 것이다. 반응성 관능기 및 공동-반응성 관능기는, 친전자성 관능기와 친핵성 관능기 쌍 사이의 결합기를 형성함으로써 제1 성분 올리고머와 제2 성분 올리고머간의 가교를 형성하고, 통상 에틸렌계 불포화기의 중합보다는 치환, 축합 및 부가 반응으로서 지칭되는 반응을 포함할 수 있다.

일부 이탈기의 치환 및 부산물 분자의 생성에 의해 반응하는 친핵체-친전자체 조합을 사용하는 것이 본 발명의 범위내에 포함되나, 부산물의 제거에는 추가의 가공 단계가 요구될 수 있다. 친핵체-친전자체 조합이 부산물 분자가 생성되지 않는 부가 반응에 의해 반응하는 것이 바람직하고, 예시적 반응 파트너는 이러한 바람직한 방식에 의해 반응한다. 예시적 조합은, 아즈락톤-, 이소시아네이트- 및 무수물-관능기와 반응하는 히드록실 또는 아미노 관능기와, 이소시아네이트- 및 옥사졸린-관능기와 반응하는 카르복실기를 포함한다.

반응성 제1 관능기와 공동-반응성 제2 관능기 사이의 이러한 상호작용의 이해를 위해, 표 1에 대표적 예로서 카르복실기 및 히드록실기를 사용하는 일부 가능한 관능기의 조합을 요약하였다. 당업자는 또한 상기한 다른 관능기를 사용하여 공유 결합기를 형성하는 방식을 용이하게 인식할 것이다.

[표 I]

관능기	공동-반응성 관능기	생성된 결합기
카르복실 —COOH	옥사졸리닐 	
	아지리디닐 	
	에폭시 	

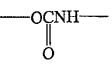
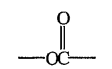
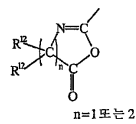
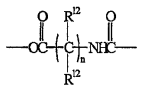
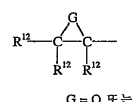
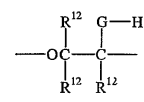
관능기	공동-반응성 관능기	생성된 결합기
히드록실 —OH	이소시아네이트 O=C=N—	—OCNH— 
	산 할라이드 XC=O	—OC=O 
	아즈락톤 	
	(티오)에폭시 	

표 I에서, R¹²는 각각 독립적으로 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 페닐기이다.

제1 성분 올리고머, 및 임의로는 제2 성분 올리고머는 하나 이상의 극성 단량체를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "극성 단량체"는, 운점에 도달하지 않으면서 1 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상의 수 혼화성을 갖는, 폴리(알킬렌 옥시드)단량체를 제외한 중합성 단량체 (수 중 단량체)이다.

극성 단량체를 사용하여 겔 물질을 형성하는 데 사용되는 가교 중합체의 흡수성을 증가시키고(거나) 기계적 특성 (예를 들어, 인장 강도)을 개선할 수 있다. 바람직한 극성 단량체는 또한 생성된 중합체에 대해 순응성을 제공할 수 있다. 적합한 극성 단량체의 예로는, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 피롤리돈, 아크릴로니트릴, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 아크릴아미드, 모노- 또는 디-N-알킬 치환된 아크릴아미드 (메트)아크릴산, 이타콘산, 베타-카르복시

에틸 아크릴레이트, 글리세롤 메타크릴레이트, [2-(메트)(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드, [2-(메트)(아크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 메틸 술페이트, 및 이들의 조합이 포함된다. 바람직한 극성 단량체로는, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 아세트아미드, 및 이들의 혼합물 등이 포함된다.

제1 및 제2 올리고머는 소수성 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 소수성 단량체를 사용하여 겔 물질을 형성하는 데 사용되는 중합체의 흡수성을 감소시키고 (따라서 보다 잘 조절하고), 바람직하게는 중합체의 강도를 향상시킬 수 있다.

소수성 단량체의 유용한 군에는, 알킬 아크릴레이트 에스테르 및 아미드, 예를 들어 C_1-C_{30} 알킬기를 함유하는 알킬 에스테르 및 C_5-C_{30} 알킬기를 함유하는 모노- 또는 디알킬 아크릴아미드의 직쇄, 시클릭 및 분지쇄 이성질체가 포함된다. T_g 및 측쇄 결정화도를 고려하면, C_5-C_{12} 알킬기를 갖는 것이 바람직하지만, 조합되어 평균 탄소 원자수 C_5-C_{12} 의 분자를 제공한다면 C_1-C_4 및 $C_{13}-C_{14}$ 알킬기의 사용 또한 유용하다. 그러나, 많은 용도에서 $C_{12}-C_{30}$ 알킬기가 바람직할 수 있다.

알킬 아크릴레이트 에스테르의 유용한 구체예로는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소-아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-헵틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소-옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소-노닐 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 운데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트 및 테트라데실 아크릴레이트가 포함된다. 알킬 아크릴아미드의 유용한 구체예로는, 펜틸, 헥실, 헵틸, 이소보르닐, 옥틸, 2-에틸헥실, 이소-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실 및 테트라데실기를 갖는 모노- 및 디아크릴아미드가 포함된다. 상응하는 메타크릴레이트 에스테르를 사용할 수 있다.

제1 및 제2 성분 올리고머는 기타 단량체를 추가로 포함할 수 있다. (제1 및 제2 성분의) 관능성 올리고머(들)을 제조하는 데 유용한 "기타 단량체"는 최종 가교 물질이 그의 용도에 적합한 특성을 갖도록 선택된다. 예를 들어, "기타 단량체"를 사용하여 인장 강도 또는 다른 기계적 특성을 증가시키거나, 또는 중합체의 T_g 를 조절할 수 있다. 유용한 "기타 단량체"로는, 비닐 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트, 스티렌 및 알킬 비닐 에테르, 말레산 무수물 및 다관능성 단량체가 포함된다. 이러한 기타 단량체는 미량 (예를 들어, 1 중량% 이하)으로 사용하는 것이, 생성된 중합체의 모듈러스를 조절하고, 고도로 분지화된 중합체를 생성함으로써 점도를 감소시키는 데 유용하다.

본 발명의 겔 물질을 제조하는 데 사용되는 바람직한 제1 성분 올리고머는 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 단량체 단위를 20 내지 99 중량부 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 제1 성분 올리고머는 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 단량체 단위를 50 내지 99 중량부, 가장 바람직하게는 60 내지 99 중량부 포함한다.

바람직한 제2 성분 올리고머는 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 단량체 단위를 20 내지 99 중량부 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 제2 성분 올리고머는 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 단량체 단위를 50 내지 99 중량부, 가장 바람직하게는 60 내지 99 중량부 포함한다.

본 발명의 바람직한 제1 및 제2 성분 올리고머는 펜던트 (공동)-반응성 관능기를 갖는 단량체 단위를 0.1 내지 35 중량부 포함한다. 보다 바람직하게는, 제1 및 제2 성분 올리고머는 펜던트 (공동)-반응성 관능기를 갖는 단량체 단위를 0.5 내지 35 중량부, 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부 포함한다.

본 발명의 바람직한 제1 및 제2 성분 올리고머는 0 내지 50 중량부의 극성 단량체를 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 극성 단량체는 올리고머 총 중량을 기준으로 약 35 중량부 이하의 양으로 사용된다. 가장 바람직하게는, 극성 단량체는 약 30 중량부 이하의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 극성 단량체는 약 5 중량부 이상의 양으로 사용된다. 보다 바람직하게는, 극성 단량체는 약 10 중량부 이상의 양으로 사용된다.

본 발명의 바람직한 제1 및 제2 성분 올리고머는 약 20 중량부 이하의 소수성 단량체를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 소수성 단량체는 약 10 중량부 이하의 양으로 사용된다. 가장 바람직하게는, 소수성 단량체는 약 5 중량부 이하의 양으로 사용된다.

본 발명의 바람직한 제1 및 제2 성분 올리고머는 올리고머 총 중량을 기준으로 약 10 중량부 이하의 "기타 단량체"를 포함한다. 보다 바람직하게는, 관능성 단량체는 올리고머 총 중량을 기준으로 5 중량부 미만의 양으로 사용된다.

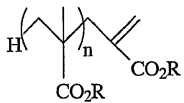
제1 및 제2 올리고머에 대한 상기 기재 내용에서, 제1 및 제2 성분 올리고머 중의 펜던트 폴리(알킬렌 옥시드)기를 갖는 단량체 단위의 양, 및 제1 성분 올리고머 및 제2 성분 올리고머의 상대적 양은 경화된 조성물이 상기 정의한 바와 같이 친수성이 되도록 하는 양이라는 것을 이해할 것이다.

제1 및 제2 성분의 올리고머는 비교적 저분자량을 갖고, 따라서 펜던트 가교성 반응성 관능기를 통한 올리고머의 단계-성장 과정에 의해 분자량 (및 강도)가 축적된다. 비교적 저분자량을 갖는 결과로, 가교 이전의 낮은 용융 점도로 인해, 용매, 가소제 또는 점도 개질제의 필요 없이 올리고머가 코팅, 분무, 압출 및 사출 성형 등의 작업시 용이하게 가공성이 된다. 본 발명의 올리고머에서는, 점도 대 분자량 (M_n)의 로그-로그 플롯의 기울기가 약 1인데 반해, 고분자량 중합체의 경우에는 이 기울기가 3.4이다. 본 발명의 올리고머는 가공성을 제공하여, 올리고머의 가교는 요구되는 물성, 예컨대 인성, 경도, 내충격성 및 경화 상태에서 나타나는 다른 특성을 제공한다. 달리 언급하지 않는 한, 분자량은 수평균 분자량을 나타낸다.

제1 및 제2 성분의 올리고머를 포함하는 조성물의 평균 중합도 (DP)는 일반적으로 약 300 미만이다. (300 초과 중합도를 갖는 중합체에 대한) 점도 예상치를 초과하는 것은 중합체쇄의 엉킴(entanglement)에 기인한다. 경험적으로, 300개 미만의 반복 단위를 갖는 중합체 또는 올리고머는 엉키지 않은 것으로 나타났다. 본 발명 이전에는, 엉키지 않는 중합체는 가공성을 갖지만 낮은 강도를 갖는 것으로 나타났다. 바람직하게는, 제1 성분 올리고머 및 제2 성분 올리고머 양쪽 모두 약 300 미만의 중합도를 갖는다.

원하는 경우, 보다 고분자량 중합체를 저분자량 올리고머와 블렌딩하여 혼합물의 점도가 100 °C 미만의 온도에서 500 내지 10,000 cP가 되도록 할 수 있다.

분자량은 메르캅탄, 디설피드, 탄소 알파-스티렌, 탄소 테트라클로라이드 및 당업계에 공지된 다른 것들을 비롯한 쇠 전달제를 사용함으로써 조절할 수 있다. 또한, 유용한 쇠 전달제는 미국 특허 제4,680,352 및 동 제4,694,054호에 기재된 바와 같은 코발트 킬레이트, 및 미국 특허 제5,362,826호 및 동 제5,773,534호에 기재된 바와 같은



(식 중, R은 각각 저급 알킬기 또는 관능기 (상기한 바와 같음)이고, n은 전형적으로 10 이하의 수임)로 예시되는 올리고머 쇠 전달제를 포함할 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 복수의 펜던트 관능기를 갖는 제1 올리고머 성분, 복수의 펜던트 공동-반응성 관능기를 갖는 제2 성분 및 임의로는 단계-성장 촉매를 포함한다. 조성물의 물리적 형태는 점성 액체, 저융점 고체 또는 분체일 수 있고, 이는 유리전이온도 및 분자량과 관련된다. 각 단량체 성분의 양 및 제1 성분 올리고머와 제2 성분 올리고머의 상대적 양은 원하는 친수성, 용융-가공성 및 기계적 특성을 갖는 조성물을 얻도록 조절할 수 있다. 올리고머 중 폴리(알킬렌 옥시드)의 양으로 인해, 올리고머는 일반적으로 저융점 고체 또는 액체이다.

본 발명의 겔 물질을 제조하는 데 사용되는 올리고머는 상기한 단량체를 통상적인 중합 방법에 의해 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 사용가능한 전형적인 중합 방법은 열 및(또는) 광화학 뿐만 아니라 벌크 및 용액 중합을 포함한다.

전형적인 용액 중합법에서는, 단량체 혼합물을 용매 및 중합 개시제의 존재 하에 교반하며 가열한다. 용매의 예로는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 톨루엔, 크실렌 및 에틸렌 글리콜 알킬 에테르가 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 이들의 혼합물로서 사용할 수 있다. 중합 개시제의 예로는, 벤조일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴이 있다. 이들 중합 개시제는 단독으로 또는 이들의 혼합물로서 사용할 수 있다.

전형적인 광중합법에서는, 광중합 개시제 (즉, 광개시제)의 존재 하에 단량체 혼합물에 자외선 (UV선)을 조사한다. 바람직한 광개시제는, 시바 스페셜티 케미칼 코퍼레이션(Ciba Speciality Chemical Corp., 미국 뉴욕주 테리타운 소재)으로부터 상표명 이르가큐어(IRGACURE) 및 다로쿠르(DAROCUR) 하에 입수가능한 것들이고, 이는 1-히드록시 시클로헥실 페닐 케톤 (이르가큐어 184), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (이르가큐어 651), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥시드 (이르가큐어 819), 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (이르가큐어

2959), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄온 (이르가큐어 369), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (이르가큐어 907) 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (다로쿠르 1173)을 포함한다. 특히 바람직한 광개시제는 이르가큐어 819, 184 및 2959이다.

이들 광개시제 및 열 개시제는 단량체 조성물 100 중량부 (pbw) 당 약 0.0001 내지 약 3.0 pbw, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1.0 pbw, 보다 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.5 pbw 범위의 농도로 사용할 수 있다.

제1 올리고머를 (예를 들어, 용액 중합 후 단리함으로써) 제조한 후, 별도로 제조한 제2 성분과 조합할 수 있다. 제조에 사용된 단량체 및(또는) 용매의 임의의 잔류물은 일반적으로 증류, 진공 증발 등의 통상적인 기술로 제거한다. 사용되는 코팅 공정의 유형에 따라, 올리고머(들)의 상대적 양은 크게 변할 수 있다. 중합은 제1 및 제2 성분의 관능기와 반응하지 않는 에틸 아세테이트, 톨루엔 또는 테트라히드로푸란과 같은 적합한 용매의 존재 하에 수행할 수 있다.

중합은 광개시제의 존재 하에 단량체 성분을 에너지에 노출시킴으로써 달성할 수 있다. 에너지 활성화된 개시제는, 예를 들어 이온화 방사선을 사용하여 중합을 개시하는 경우에는 불필요할 수 있다. 이들 광개시제는 조성물 100 pbw 당 약 0.0001 내지 약 3.0 pbw, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 1.0 pbw, 보다 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.5 pbw 범위의 농도로 사용할 수 있다.

코팅성 올리고머 조성물은 제1 올리고머, 제2 올리고머 및 임의로는 촉매를 함유하는 두 성분을 조합함으로써 제조된다. 22 °C에서 약 500 내지 10,000 cP, 보다 바람직하게는 약 750 내지 7500 cP의 코팅성 점도를 나타내는, 겔을 함유하지 않는 농후화된 용액을 얻기 위하여 두 성분의 부분적 전환이 필요할 수 있다.

일반적으로, 첨가 순서는 반응성 관능기와 공동-반응성 관능기 사이의 반응을 최소화한 후에 코팅하여 유용한 저장 수명 또는 "개방 시간", 즉 조성물이 가공되어 기재에 적용되는 동안의 시간을 최대화하도록 수행한다. 긴 개방 시간이 일반적으로 바람직하다. 저장 수명은 올리고머 조성물이 조기 겔화 없이 저장될 수 있는 시간의 양을 지칭한다.

조기 겔화를 피하기 위해, 일반적으로 제1 올리고머 성분 상에 반응성 기 및 공동-반응성 기 양쪽 모두를 갖거나, 또는 제2 올리고머 성분 상에 반응성 기 및 공동-반응성 기 양쪽 모두를 갖는 것을 피하는 것이 유리하다. 반응성 기 및 공동-반응성 기가 고도로 반응성이 아닌 경우, 즉 주변 온도에서 또는 단계-성장 개시제의 부재 하에 상당한 속도로 반응하지 않는 경우에는, 제1 올리고머 성분 상에 반응성 기 및 공동-반응성 기를 수용할 수 있다. 유사하게, 반응성 관능기 또는 공동-반응성 관능기의 상대적 농도가 낮은 경우에는, 두 반응기는 상당한 속도로 반응하지 않아 겔화를 피할 수 있다. 그러나, 두 반응기가 상당한 속도로 반응하는 경우에는, 코팅 전에 성분들 중 하나를 첨가함으로써 겔화를 피할 수 있다.

당업자에게 명백한 바와 같이, 상이한 반응성 비율을 갖는 단량체를 효과적으로 도입하거나, 또는 조기 겔화를 최소화하여, 히드록시 관능기와 아즈락톤 관능기 사이의 조기 반응을 막기 위해서, 단량체를 일부분씩(portion-wise) 또는 순차적으로 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 올리고머(들)은 반응성 관능기 함유 단량체와 다른 비-반응성 관능기 비함유 단량체의 혼합물을 부분 중합하고, 이어서 공동-반응성 관능기 함유 단량체를 첨가한 후, 혼합물을 추가로 중합하는 순차적 첨가에 의해 제조할 수 있다.

별법으로, 1개 이상의 반응성 관능기를 "보호된 관능기"로 전환시켜 일시적으로 비반응성 또는 불활화되도록 할 수 있다. 이어서, 열 수단, 광화학적 수단에 의해, 또는 보호기와 반응하면서 조성물 중의 관능기의 다른 잔기와는 반응하지 않는 선택적 시약을 사용하여 보호기를 제거할 수 있다. 예를 들어, 히드록실기를 트리메틸실릴기로 전환시키고, 원하는 경우 가공하고, 이어서 플루오르화물 시약으로 처리하여 트리메틸실릴 보호기를 이탈시켜 가공시킬 수 있다. 보호기의 선택 및 사용은 문헌 [Protective Groups in Organic Synthesis, T. Greene and P. G. M. Wuts, Eds., 3rd edition, Wiley Interscience, N. Y, N. Y, 1999]에 기재되어 있다. 따라서, 반응성 관능기 및 공동-반응성 관능기 중 하나 이상이 보호된 관능기일 수 있다.

올리고머 조성물은 유용하고 비교적 시간에 따라 안정한 25 내지 500 μm 이상 범위의 두께로 기재 상에 코팅할 수 있다. 안정한 두께는 올리고머 조성물이 가교 조성물을 형성하는 반응 전에 원하는 코팅 두께를 유지하기 위해 필수적이다. 코팅은 롤러, 딥, 나이프 또는 압출 코팅 등의 임의의 통상적인 수단에 의해 달성할 수 있다.

가교 물품을 제조하는 바람직한 방법은, 반응성 관능기 및 공동-반응성 관능기를 부분적으로 전환시켜 제1 성분과 제2 성분 사이의 결합을 형성하고, 부분적으로 전환된 올리고머 조성물을 기재 (예컨대, 테이프 베킹) 상에 코팅하고, 이어서 반응성 관능기 및 공동-반응성 관능기를 추가로 전환시켜 완전히 가교된 물질을 얻는 것을 포함한다. 부분적 전환은 제1 성분과 제2 성분의 코팅성 혼합물을 제공한다.

가교된 조성물은 제2 성분으로부터의 펜던트인 2개 이상의 공동-반응성 관능기의 잔기에 화학적으로 결합된 2개 이상의 펜던트 관능기의 잔기를 갖는 제1 올리고머쇄를 갖는 중합체로서 특징화된다. 가교를 달성하기 위해 두 성분 중 하나 이상은 평균 2개 초과인 관능기를 가져야 한다. 따라서, 열 에너지로의 노출 동안, 관능기는 제2 올리고머쇄로부터의 제2 공동-반응성 펜던트 관능기와 반응하여 쇄 사이에 가교(결합)를 형성한다. 가교기들간의 바람직한 분자량(M_c)은 용도에 따라 다르고, 일반적으로 물질의 M_c 가 클수록 연질이다. 예를 들어, 감압성 접착제의 경우, 본 발명의 가교 조성물의 가교기들간의 유효 분자량(M_c)은 1,000 이상, 바람직하게는 3,000 이상이다. 가교기들간의 유효 분자량(M_c)은 동적 기계 분석에 의해 측정할 수 있다.

올리고머쇄로부터의 펜던트인 펜던트 관능기의 수 및 농도에 의해 가교도를 용이하게 조절할 수 있다. 일반적으로, M_c 가 작을수록 탄성율이 낮고, 따라서 보다 경질의 필름이 된다. 반면, 가교도가 낮은 필름은 보다 큰 가요성을 나타낸다. 관능기 또는 공동-반응성 관능기를 함유하는 성분을 화학양론적 과량으로 사용하는 것이 상기에 명시된 조건 하에 반응성 관능기와 공동-반응성 관능기 사이의 반응 정도를 조절하고, 따라서 M_c 를 조절하기 위해 유용할 수 있다. 심지어 10배의 화학양론적 과량은 전체 조성물에 대한 비교 중량 기준에서 미량을 나타낸다.

단계-성장 촉매를 사용하여 반응성 관능기와 공동-반응성 관능기 사이의 반응 속도를 증가시켜 성분의 가교가 수행되도록 할 수 있다. 디부틸틴 디라우레이트 및 디부틸틴 디아세테이트와 같은 금속 촉매가 알콜-이소시아네이트 조합에 효과적이다. 에탄술폰산, 트리플루오로아세트산 및 메탄술폰산과 같은 강산이 아즈락톤-알콜 및 무수물-알콜에 유용하다. 촉매제의 유효 농도는 화학양론적 제한 반응물 농도를 기준으로 0.01 내지 5.00 중량%이다. 강염기로는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데스-7-엔(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔(DBN) 및 N-메틸-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데스-5-엔(MeTBD)이 포함된다.

상기에 언급한 성분들 이외에, 올리고머 조성물은 특정 다른 물질, 예컨대 안료, 가소제, 점착부여제 및 강화제를 포함할 수 있다. 그러나, 임의의 이러한 물질의 첨가는 복잡성을 부가하고, 따라서 다른 간소하고 수월한 경제적인 조성물 및 공정을 위한 비용을 부가하여, 특정 결과를 달성하기 위한 경우를 제외하고는 바람직하지 않다.

본 발명의 조성물을 사용하여 겔 물질을 제조하는 경우, 본 발명의 겔 물질은 1종 이상의 활성 제제, 예컨대 약리적 활성 제제를 포함할 수 있다. 그 예로는, 성장 인자(예를 들어, TGF, FGF, PDGF, EGF 등), 항균제(예를 들어, 페니실린, 네오마이신 술페이트, 술폰아미드, 술파디아진, 은 술파디아진, 트리메토프림 및 다른 항생제, 및 포비돈 요오드, 요오드, 은, 염화은 및 클로르헥시딘), 항진균제(예를 들어, 그리세오펜, 클로르미다졸 히드로클로라이드, 클로트리마졸, 케토코나졸, 미코나졸, 미코나졸 니트레이트, 니스타틴 및 톨나프테이트), 소독제 및 방부제(예를 들어, 벤즈알코늄 클로라이드, 세트알코늄 클로라이드, 클로르헥시딘 글루코네이트, 에탄올, 요오드, 메틸벤제토늄, 포비돈 요오드, 이소프로판올, 은, 산화은, 은염, 예컨대 은 락테이트 및 은 클로라이드, 트리클로산), 국소 마취제(예를 들어, 테트라카인, 벤조카인, 프릴로카인, 프로카인), 창상조직제거제(debriding agent), 항염증제(예를 들어, 인도메타신, 케토프로펜, 디클로페낙, 이부프로펜 등), 수렴제, 효소, 영양소(예를 들어, 비타민, 미네랄, 산소 등), 찜질용 약물(예를 들어, 멘톨, 캄포르, 페파민트, 고추 추출물, 캅사이신 등) 및 냄새 흡수제(예를 들어, 제올라이트, 실리카이트, 키토산, 시클로텍스트린 등)가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 활성 제제는 포비돈 요오드, 요오드, 은, 염화은 및 클로르헥시딘 등의 항균제이다. 활성 제제는 단독으로 또는 이들의 혼합물로서 사용할 수 있다. 이들은 중합체의 중합을 방해하지 않는 한, 본 발명의 반응 생성물을 경화시키기 전 또는 경화시킨 후에 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 이들은 최종 겔 물질의 기능 또는 투명성을 방해하지 않는 방식 또는 양으로 첨가한다.

임의로는, 본 발명의 겔 물질은 전형적으로는 입자 형태인 수성콜로이드를 포함할 수 있으나, 이들은 겔 물질의 투명성을 감소시킬 수 있기 때문에 반드시 바람직한 것은 아니다. 수성콜로이드의 예로는, 천연 검, 예컨대 식물 삼출물(검 아라빅, 가티, 카라야 및 트라가칸트); 식물 종자 검(구아, 로커스트 빈 및 아카시아), 해조 추출물(아가, 알긴, 알기네이트염 및 카라기닌), 시리얼 검(스타치 및 개질 스타치), 발효 또는 미생물 검(텍스트란 및 크산탄 검), 개질 셀룰로스(히드록시메틸 셀룰로스, 미세결정 셀룰로스 및 카르복시메틸셀룰로스), 펙틴, 젤라틴, 카세인 및 합성 검(폴리비닐피롤리돈, 저 메톡실 펙틴, 프로필렌글리콜 알기네이트, 카르복시메틸 로커스트 빈 검 및 카르복시메틸 구아 검) 및 수 팽윤성 또는 수화성 수성콜로이드가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 용어 "수성콜로이드"는 수화 상태와 관계 없이 사용된다. 본 발명의 겔 물질은 바람직하게는 물질이 투명하게 되도록 하는(바람직하게는, ASTM D1003-00에 따른 전체 광 투과율이 84 % 초과가 되도록 하는) 양의 수성콜로이드를 포함한다. 전형적으로, 사용된다면 수성콜로이드의 양은, 겔 물질 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 미만이다.

본 발명의 겔 물질 중에 혼입될 수 있는 다른 첨가제로는, 점도 개질제 (예를 들어, 중합체 증점제, 예컨대 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠(International Specialty Products, 미국 뉴저지주 웨인 소재)로부터 상표명 갠트레즈(GANTREZ) 수지 하에 상업적으로 입수가 가능한 것); 쇄 전달제 또는 지연제 (예를 들어, 알킬 메르캅탄, 예컨대 도데실 메르캅탄, 이소옥틸 티오글리콜레이트), 및 알파-메틸스티렌 (후자는 상기 논의한 바와 같은 소수성 단량체일 수도 있음); 착색제; 지시제; 점착부여제; 가소제 (예를 들어, 물, 글리세린, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 및 이들의 혼합물, 예컨대 바스프 컴파니(BASF Co.)로부터 상표명 플루로닉스(PLURONICS) 하에 상업적으로 입수가 가능한 것, 및 중합체를 가소화시킬 수 있는 각종 저분자량 화합물); 산화방지제; 등이 포함된다. 이러한 첨가제는 당업자에게 공지된 기술을 이용하여 중합 전 또는 후에 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 사용된다면 이들은 겔 물질의 기능 또는 투명성을 방해하지 않는 방식 및 양으로 첨가할 수 있다.

바람직하게는, 본 발명의 겔 물질은 물을 비롯한 가소제를 실질적으로 함유하지 않는다. 적어도 특정 포장에 요구되지 않기 때문에 유리하다. 또한, 가소제는, 예를 들어 드레싱의 일체성에 악영향을 줄 수 있는 다른 드레싱 부분, 또는 드레싱이 배치된 환자의 신체로 이동할 수 있다.

임의로, 겔 물질은 그의 적어도 한쪽 주표면 상에 패터닝된 표면을 가질 수 있다. 패터닝된 표면은 상처 표면을 향해 배향되는 경우 상처 삼출물이 흡수되는 표면적을 증가시키면서 상처와 직접 또는 간접 접촉되는 흡수성 표면적을 감소시킨다. 보다 유익하게는, 패터닝된 표면은 흡수층이 상처에 대해 팽윤되고 밀어내는 경향성을 감소시키고, 급격확산 (즉, 겔층이 다공성 필름을 통해 팽창)되는 것을 막고, 또한 피부로부터 점착제 층의 조기 분리를 막는다.

겔 물질 층의 표면에 부여되는 임의의 패턴은 미리 선택된 임의의 적합한 3차원 패턴일 수 있다. 바람직하게는, 패턴은 흡수가 가능한 표면적을 증가시키고, 상처로의 팽윤을 감소시키고, 급격확산을 지연시키고(거나), 수화시 물질의 일체성을 향상시키는 패턴이다. 패턴은 봉우리형, 채널형, 마운드형, 피크형, 반구형, 피라미드형, 실린더형, 원뿔형, 블럭형 및 말단 절단형(truncated variation) 및 이들의 조합을 포함하나, 이에 제한되지는 않는 패턴 요소의 어레이를 포함할 수 있다. 패턴은 흡수층의 두께를 통해 연장되는 소정의 형상 및 크기를 갖는 개구를 추가로 포함할 수 있다.

특정 패턴 요소는 유리하게는, 존재하는 경우 페이싱(facing) 필름 또는 상처와 접촉되는 표면적이 최소로 존재하도록 선택된다. 최소 표면적은 또한 겔 물질이 상처로 팽윤되거나, 급격확산되거나, 또는 상처 부위에 점착되는 경향을 감소시킨다. 특히 유용한 요소는 피라미드형, 원뿔형 및 이들의 말단절단형, 및 단면적이 삼각형인 봉우리형을 포함한다. 요소는 x 방향, y 방향 또는 양쪽 모두로 랜덤 또는 비-랜덤일 수 있다. 제작의 용이성을 위해, 패턴이 겔의 표면 상에 배치된 요소의 비-랜덤 어레이를 포함하는 것이 바람직하다.

원하는 경우, 패턴을 겔층의 외부 표면 (즉, 상처 표면에서 먼쪽을 대향하는 겔층의 주표면)에 부여할 수도 있다. 이러한 패턴의 부여는 겔층의 표면적을 증가시키고, 겔 물질로부터의 액체 증발을 크게 촉진할 수 있다. 이 패턴은 겔 물질의 페이싱 표면 상의 패턴과 동일하거나 상이할 수 있으며, 패턴 요소의 크기도 이룰 수 있다. 또한, 겔 물질의 한쪽 표면 상의 개별 요소는 표면 중의 함몰부 또는 표면으로부터 연장되는 돌출부일 수 있다.

원하는 경우, 겔 물질은 상처 및(또는) 피부 표면과 직접 접촉할 수 있다. 그러나, 직접 접촉은 다른 적합한 수성폴로이드 및 하이드로겔 흡수성 물질에 의해 제공될 수 있다.

바람직한 의료 용품에서, 겔 물질은 총 두께가 일반적으로 약 250 μm (즉, 마이크론) 내지 약 5000 μm 인 층을 형성한다.

임의로는, 본 발명의 상처 드레싱은 제1 흡수층 및 제2 흡수층의 2층 이상의 흡수층을 포함할 수 있다. 제1 흡수층은 전형적으로 제2 흡수층보다 더욱 흡수성이고, 제2 흡수층보다 큰 부피의 체액을 보유할 수 있다. 제2 흡수층은 제1 흡수층과 상처 사이에 위치되도록 배치된다. 이 제2 흡수층은 상처 드레싱의 일체성을 제공하고, 제1 흡수층이 상처로 전달되는 것을 막는다.

제1 흡수층은 전형적으로 올리고머 조성물로부터 제조된 상기한 바와 같은 중합체를 함유한다. 제2 흡수층은 전형적으로 제1 흡수층과 접촉되어 배치되고, 전형적으로 제1 흡수층보다 체액을 덜 흡수한다. 제2 흡수층은, 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 비-3급 알콜의 아크릴산 에스테르; 친수성 에틸렌계 불포화 단량체; 및 극성 에틸렌계 불포화 단량체의 반응 생성물을 함유할 수 있으나, 다른 조성물을 제2 흡수층에 사용할 수도 있다.

일반적으로, 제2 흡수층은 (삼출물이 불균일하게 급속히 흡수되거나 또는 약 500 % 초과로 흡수하는 경우 부분적으로 "분해"할 수 있는) 제1 흡수층과 상처 사이의 "장벽"으로서 기능한다. 바람직하게는 제2 흡수층은 점착성을 갖고 (또는 감압성

접착제임), 상처 드레싱의 전체적 일체성을 향상시키는 기능을 한다. 이와 관련하여, 제2 흡수층은 제1 흡수층을 상처-페이싱층에 대해 (또는 상처 자체에 대해) 접합시킨다. 접착성을 가짐으로써, 이 제2 흡수층은 삼출물의 흡수 조절을 도울 뿐만 아니라 드레싱의 다른 성분들을 물리적으로 연결시킨다.

상기에 언급한 바와 같이, 제1 흡수층은 전형적으로 제2 흡수층보다 현저하게 더욱 흡수성이고, 바람직하게는 제2 흡수층의 흡수율에 비해 100 % 이상 큰 흡수율을 갖는다. 제1 흡수층은 바람직하게는, 실온에서 24시간 후에 등장성 식염수 중에 침적시킨 후, 그의 중량의 400 % 이상을 흡수한다.

본 발명의 전형적인 상처 드레싱은 바람직하게는 다공성 또는 비-다공성 페이싱층을 포함하여 상처 부위와 겔층 사이의 액체 투과성 장벽을 제공한다. 페이싱층은 상처로부터 겔층으로 수분 (즉, 액체 및 증기)이 수송되도록 하여, 드레싱의 다른 성분들로부터 상처를 단리시킬 수 있다. 페이싱층은 바람직하게는 연질, 가요성, 정합성, 비-자극성 및 비-민감성이다. 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드 또는 폴리에스테르 물질을 비롯한 임의의 각종 중합체를 사용할 수 있다. 또한, 페이싱층은 수증기 투과성 필름, 천공 필름, 직물, 부직물 또는 편직물 웹 또는 스크림 형태일 수 있다. 바람직한 페이싱층은 폴리우레탄 필름을 포함한다.

하나의 유용한 실시양태에서, 페이싱층은 동물 (인간 포함)의 해부학적 표면에 대해 정합성이고, 40 °C에서 80 % 상대 습도차에서 수증기 투과율 (MVTR)이 24시간 당 300 g/m² 이상이고 (첸(Chen)의 미국 특허 제5,733,570호의 방법에 따름), 실질적으로 그의 전체 비천공 영역에 걸쳐서는 액체수에 대해 불투과성이면서, 페이싱층을 통해 상처 삼출물을 통과시키기 위한 천공 수단을 함유한다. 이는 페이싱층이, 포지티브형으로 천공되어 삼출물을 저장소로 통과시키는 페이싱층 내의 위치에서를 제외하고는, 정상 상처 치료 조건 하에 액체수를 통과시키지 않음을 의미한다.

페이싱층의 바람직한 수증기 투과율은 40 °C에서 80 % 상대 습도차에서 24시간 당 600 g/m² 이상이다. 페이싱층은 감압성 접착제 층을 추가로 포함할 수 있다. 접착성 코팅된 페이싱층은 바람직하게는 상기 MVTR을 갖는다. 따라서, 페이싱층이 천공 수단을 제외하고는 액체수에 대해 불투과성이면 접착제가 액체수에 대해 투과성일 수 있고, 역의 경우도 가능하다. 천공 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에테르-아미드, 폴리우레탄, 염소화된 폴리에틸렌, 스티렌/부타디엔 블럭 공중합체 (크라톤(KRATON) 상표 열가소성 고무, 쉘 케미칼 컴파니(Shell Chemical Company, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)) 및 폴리(비닐 클로라이드), 및 미국 특허 제3,121,021호 (Copeland)에 기재된 것들 (이들은 액체수에 대해 투과성이 아닌 감압성 접착제로 피복된 것임)과 같은 다공성 또는 비-다공성 페이싱층을 페이싱층으로 사용할 수 있다. 임의로 이들 필름은 천공될 수 있다. 추가의 다공성 물질은 직물 및 부직물 기재를 포함한다.

페이싱층이 상기 언급한 수증기 또는 액체 투과성을 가짐으로써, (1) 상처 드레싱 하부의 피부의 짓무름이 발생하지 않고, (2) 페이싱층 하부에 축적된 수분이 페이싱층, 및 따라서 상처 드레싱이 피부로부터 들어올려지지 않고, (3) 상처 연부의 근접화가 향상되도록 하는 것이 바람직하다. 바람직한 페이싱층은 상기 특징을 함께 갖는 감압성 접착제로 임의로 코팅된 중합체 박막이다.

페이싱층 중의 천공 수단은 홀 또는 슬릿, 또는 액체수 또는 상처 삼출물을 상처로부터 상처 드레싱의 흡수층으로 유도하는 다른 천공이다. 페이싱 필름의 전면 (상처를 향해 대향하는 표면)이 감압성 접착제 층으로 코팅되는 경우, 천공은 접착제 층을 통해 추가로 연장될 수 있다.

배킹층은 본 발명의 모든 실시양태에서 존재할 수 있다. 바람직하게는 배킹층은 동물 해부학적 표면에 대해 정합성이고, 액체수에 대해 불투과성이고, 40 °C에서 80 % 상대 습도차에서 수증기 투과율이 24시간 당 600 g/m² 이상이다. 배킹층은 페이싱층과 함께, 겔층을 둘러싸고 상처로부터의 삼출물이 통과되는 저장소 (예를 들어, 주머니 또는 외피)를 형성하도록 구조화될 수 있다. 이 저장소는 액체수 또는 삼출물이 그로부터 통과되지 않도록 한다. 대신에, 겔층이 삼출물을 흡수하고, 삼출물 중의 수분이 수증기 형태로 배킹층을 통해 주위로 통과한다. 저장소 드레싱은 상처 삼출물이 상처 부위로부터 신속히 제거될 수 있게 하고, 드레싱 외부로부터의 박테리아 또는 액체가 상처 부위를 오염시키는 것을 막는다.

수증기를 제거하기 위해, 배킹층의 수증기 투과율은 적어도 상기한 바와 같고, 바람직하게는 40 °C에서 80 % 상대 습도차에서 24시간 당 1200 g/m² 이상이다.

페이싱층 및 배킹층에 대한 바람직한 실시양태는 정합성 중합체 박막이다. 일반적으로, 필름은 두께가 약 12 마이크론 내지 약 50 마이크론, 바람직하게는 약 12 마이크론 내지 약 25 마이크론이다. 정합성은 두께에 따라 다소 달라지며, 따라서 박막일수록 보다 정합성인 필름이 된다. 본원에서는 동물의 해부학적 표면에 대해 정합성인 본 발명의 의료 용품 (예를 들

어, 상처 드레싱)에 사용되는 필름을 언급한다. 이는, 본 발명의 필름이 동물의 해부학적 표면에 적용되는 경우, 이들이 표면이 이동하는 경우에도 표면에 정합하는 것을 의미한다. 바람직한 필름은 동물의 해부학적 관절에 대해 정합성이다. 관절이 굴곡되었다가 굴곡되지 않은 위치로 되돌아오면, 필름이 신장되어 관절의 굴곡을 수용하면서, 관절이 굴곡되지 않은 조건으로 되돌아올 때 관절에 대해 계속 정합하기에 충분한 탄성을 갖는다.

페이싱층 또는 배킹층으로서 본 발명에 유용한 필름의 예로는, 비 에프 굿리치(B. F. Goodrich, 미국 오하이오주 클리블랜드 소재)로부터 상표명 에스탄(ESTANE) 하에 입수가 가능한 것과 같은 폴리우레탄, 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 컴파니(E. I. duPont de Nemours & Co., 미국 델라웨어주 월밍톤 소재)로부터 상표명 하이트렐(HYTREL) 하에 입수가 가능한 것과 같은 엘라스토머 폴리에스테르, 폴리우레탄과 폴리에스테르의 블렌드, 폴리비닐 클로라이드, 및 엘프-아토켄(Elf-Atochem)으로부터 상표명 페박스(PEBAX) 하에 입수가 가능한 것과 같은 폴리에테르-아미드 블럭 공중합체가 포함된다. 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 필름은 폴리우레탄 및 엘라스토머 폴리에스테르 필름이다. 폴리우레탄 및 엘라스토머 폴리에스테르 필름은 필름이 양호한 정합성을 갖게 하는 탄성을 나타낸다.

특히 유용한 필름에는, 상이한 수증기 투과율(MVTR)을 갖는 "스피로소벤트(spyrosorbent)" 필름이 포함된다. 스피로소벤트 필름을 포함하는 드레싱은 흡수에 의해 상처 삼출물을 관리할 뿐만 아니라 삼출물의 양에 따라 수증기 투과 특성을 조정하는 능력을 갖는다. 이러한 스피로소벤트 필름은 친수성이고, 수증기 투과성이며, 비교적 높은 MVTR을 갖고(습윤), 1 초과, 바람직하게는 3:1 초과의 MVTR 비율차(습윤 대 건조)를 갖는다. 건조 MVTR은 24시간 당 약 2600 g/m² 초과, 바람직하게는 24시간 당 약 3000 내지 4000 g/m²이다. 배킹층으로서 유용한 특히 바람직한 스피로소벤트 필름은 분절된 폴리우레탄, 예컨대 폴리테트라메틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜 폴리올 기재의 분절된 폴리에테르 폴리우레탄 우레아이다. 이러한 스피로소벤트 필름은 미국 특허 제5,653,699호 및 동 제4,849,458호(Reed et al.)에 기재되어 있다.

또다른 적합한 배킹층은 액체의 방향 조절이 가능한 채널을 갖는 하나 이상의 미세구조 함유 표면을 갖는 액체 조절 필름이다. 이 필름을 사용하여 액체를 먼 위치로 수송함으로써 액체(예를 들어, 상처 삼출물)의 제거를 용이하게 할 수 있다. 이러한 필름은 국제 특허 출원 공개 제WO 00/42958호에 개시되어 있다.

페이싱층, 겔층 및 배킹층을 갖는 많은 상이한 구조의 상처 드레싱이 가능하다. 일 실시양태에서, 페이싱층 및 배킹층의 면적은 겔층의 면적보다 크고, 페이싱층은 배킹층에 접합되어, 겔이 두 층 사이에 배치된 주머니를 형성한다. 또다른 실시양태에서, 페이싱층 또는 배킹층 중 하나가 겔층과 실질적으로 동일한 면적을 갖고, 다른 하나는 보다 큰 면적을 가질 수 있다. 페이싱층 또는 배킹층 중 보다 큰 면적은 접착제 층 및 배출 라이너가 부착될 수 있는 돌레를 형성한다. 페이싱층 및(또는) 배킹층이 겔층의 인접 표면에 부착되거나 접합되어 연속적인 층 구조를 형성할 수 있고, 여기서 배킹층 및 페이싱층은 겔층과 동일한 또는 보다 큰 면적을 가질 수 있음을 또한 이해할 것이다. 별법으로, 배킹층 및 페이싱층은 서로 접합될 수 있고, 겔층에 접합되거나 접합되지 않을 수 있다. 후자의 구조에서, 겔층은 페이싱층과 배킹층이 서로 부착되어 생성된 주머니내로 구속된다. 이들 층은 접착제, 가열 밀봉 또는 다른 접합 수단 등의 임의의 통상적인 수단에 의해 서로 접합시킬 수 있다.

본 발명의 의료 용품의 페이싱층 및 배킹층은 적어도 반투명하고, 보다 바람직하게는 적용되는 상처 부위가 의료 용품을 통해 가시화될 수 있도록 충분히 투명한 것이 바람직하다. 상처 부위를 불필요하게 건드리거나 상처가 환경에 노출되는 것을 피하기 위해, 상처 드레싱을 제거하지 않고 상처 및 그의 치유를 관찰하고 평가하는 것이 유리하며, 이는 오염 가능성을 감소시키고, 드레싱이 제거되는 경우와 같이 상처를 정화할 필요가 없게 한다. 드레싱은 또한 상처, 삼출물, 상처주변 피부의 색을 평가할 수 있도록 투명하면서 무색인 것이 바람직하다. 상처 부위의 가시적 관찰을 가능하게 하는 페이싱층 및 배킹층에 사용하기에 바람직한 투명 필름에는, 비 에프 굿리치(미국 오하이오주 클리블랜드 소재)로부터 상표명 에스탄 하에 입수가 가능한 것과 같은 폴리우레탄; 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 컴파니(미국 델라웨어주 월밍톤 소재)로부터 상표명 하이트렐 하에 입수가 가능한 것과 같은 엘라스토머 폴리에스테르; 및 엘프 아토켄 노쓰 아메리카(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)로부터 상표명 페박스 하에 입수가 가능한 것과 같은 폴리에테르 블럭 아미드가 포함된다. 다른 유용한 필름은 미국 특허 제4,499,896호(Heinecke); 동 제4,598,004호(Heinecke); 및 동 제5,849,325호(Heinecke et al)에 기재되어 있다.

페이싱층은 감압성 접착제 이외의 수단에 의해 그의 표면 상에서 상처에 부착될 수도 있으나, 상기 접착제를 사용하는 것이 바람직하다. 페이싱층에서의 접착제의 존재는 통상 페이싱층의 수증기 투과율을 감소시킨다. 따라서, 페이싱층에 복수의 천공을 추가하기 전에 접착 코팅하는 것이 바람직하다. 따라서, 상처 삼출물이 천공 접착 코팅된 페이싱층을 통해 용이하게 통과할 수 있다. 바람직하게는, 페이싱층 및 배킹층 양쪽 모두 접착제 층으로 예비코팅하여 페이싱층에 대한 배킹층의 접합(주머니 형성) 및 상처 부위에 대한 페이싱층의 접합 양쪽 모두를 용이하게 한다.

페이싱층은 통상 접착제에 의해 상처 부위에 부착됨으로써 연속적이거나 패턴 코팅될 수 있다. 본 발명의 상처 드레싱에 사용할 수 있는 바람직한 접착제는 미국 특허 제Re. 24,906호 (Ulrich)에 기재된 것과 같은 피부에 적용되는 통상적인 접착제, 특히 96 % 이소-옥틸 아크릴레이트 단위와 4 % 아크릴아미드 단위의 공중합체 및 94 % 이소-옥틸 아크릴레이트 단위와 6 % 아크릴산 단위의 공중합체이다. 다른 유용한 접착제는, 구조식 --A--B--A--- (식 중, A는 각각 약 5000 내지 125,000의 평균 분자량을 가지며 실온 초과 (즉, 약 20 °C 초과)의 유리전이온도를 갖는 열가소성 중합체 블록이고, B는 약 15,000 내지 250,000의 평균 분자량을 갖는 공액 디엔의 중합체 블록임)를 갖는 3개 이상의 중합체 블록 구조를 갖는 블록 공중합체를 포함하는, 미국 특허 제3,389,827호에 기재된 것들이다. 유용한 접착제의 추가 예는, 아크릴계 접착제, 예컨대 이소-옥틸 아크릴레이트/N-비닐 피롤리돈 공중합체 접착제, 및 가교된 아크릴레이트 접착제, 예를 들어 미국 특허 제4,112,213호 (Waldman)에 기재된 것들이다. 접착제 중의 약제의 혼입은 상처 치유를 향상시키기 위해 유용하고, 요오드 등의 항균제의 혼입은 감염 예방을 위해 유용하다.

접착제는 임의로는, 미국 특허 제5,614,310호 (Delgado et al.)에 기재된 바와 같은 낮은 외상 특성을 갖는 미세구 접착제; 또는 미국 특허 제6,171,985 B1호 (Joseph et al.)에 기재된 바와 같은 낮은 외상 특성을 갖는 섬유상 접착제일 수 있거나; 또는 미국 특허 제6,198,016 B1호 (Lucast et al.) 및 국제 특허 출원 공개 제WO 99/13866호 및 동 제WO 99/13865호에 기재된 접착제와 같이 습윤 피부에 대해 특히 양호한 접착력을 가질 수 있거나; 또는 미국 특허 출원 공개 제2001/0051178 A1호 (Blatchford et al.)에 개시된 바와 같은 다층 접착제일 수 있다. 특히 바람직한 접착제로는, 미국 특허 제5,849,325호 (Heinecke et al.)의 실시예 1에 따라 제조된 15 중량% 아크릴산, 15 중량% 메톡시폴리에틸렌 옥시드 400 아크릴레이트, 70 중량% 이소옥틸 아크릴레이트가 포함된다.

접착제는 물 또는 상처 삼출물에 대해 투과성이 되도록 선택할 수 있거나, 또는 접착제는 겔층으로의 삼출물 유동을 방해하지 않도록 상처 드레싱의 전면 (즉, 상처 부위와 접촉된 표면으로서, 이는 페이싱층의 전면이든 배킹층의 전면이든 상관 없음) 상에 패턴 코팅될 수 있고, 즉 접착제는 상처 드레싱의 둘레에서 코팅될 수 있다. 별법으로, 접착제 층은 페이싱 필름에 대해 기재된 바와 같이 천공되어 삼출물의 액체 경로를 제공할 수 있다.

취급의 용이성을 위해 배출 라이너를 접착제 층에 부착할 수 있다. 배출 라이너의 예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 플루오로카본으로 코팅되거나 이로부터 제조된 라이너, 및 실리콘 코팅된 배출 페이퍼 또는 폴리에스테르 필름이 있다. 실리콘 코팅된 배출 페이퍼의 예로는, 에이치 피 스미쓰 컴파니(H. P. Smith Co., 미국 일리노이주 시카고 소재)로부터 공급되는 폴리실크(POLYSLIK S-8004, 83 파운드 (135.4 g/m²) 표백된 실리콘 배출 페이퍼, 및 다우버트 케미칼 컴파니 (Daubert Chemical Co., 미국 일리노이주 덕손 소재)로부터 공급되는 80 파운드 (130.5 g/m²) 표백된 2면 실리콘 코팅된 페이퍼 (2-80-BKG-157)가 있다.

본 발명의 상처 드레싱은 드레싱이 상처에 보다 용이하게 적용되도록 하는 프레임도 포함할 수도 있다. 프레임은 비교적 강성 물질로 제조되어 상처 부위로의 적용 및 취급 동안 드레싱의 형상을 유지한다. 프레임은 일반적으로 배킹 필름의 후면에 이탈가능하게 부착되어, 상처 드레싱의 적용 후에는 제거된다. 적합한 프레임은 미국 특허 제5,531,855호 (Heinecke et al.) 및 동 제5,738,642호 (Heinecke et al.)에 기재되어 있다.

통상적인 성형 기술에 의해 임의의 패턴화된 표면을 겔 물질에 부여할 수 있다. 별법으로, 엠보싱 기술을 이용하여 원하는 패턴을 부여할 수 있다. 이러한 기술의 예는 국제 특허 출원 공개 제WO 01/60296 A1호에 기재되어 있다.

실시예

달리 표시되지 않는 한, 모든 시약 및 용매는 미국 위스콘신주 밀와우키 소재의 알드리치 케미칼 컴파니로부터 구입한 것 또는 구입할 수 있는 것이다.

본원에 사용된 바와 같이,

"AMS"는 알파-메틸스티렌을 나타내고;

"HEMA"는 미쯔비시 레이온 컴파니 리미티드(Mitsubishi Rayon Co., Ltd., 일본 도쿄 소재)로부터 입수가 가능한 2-히드록시에틸 메타크릴레이트를 나타내며;

"MPEG"는 오사까 오가닉 케미칼 인터스트리 리미티드 (일본 오사까 소재)로부터 입수가 가능한, M_w 가 대략 400 g/mol인 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 메타크릴레이트를 나타내고;

"VDM"은 그룹 SNPE(Groupe SNPE, 프랑스 파리 소재)로부터 입수가 가능한 비닐 디메틸 아즈락톤을 나타내며;

"DMACM"은 N,N'-디메틸 아크릴아미드를 나타내고;

"DBU"는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]온데스-7-엔을 나타내고;

VAZO 52는 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 컴파니 (미국 델라웨어주 월밍톤 소재)로부터 입수가 가능한 2,2-아조비스(2,4-디메틸펜탄니트릴)을 나타낸다.

<시험 방법>

흡수율

각각 대략 1.1 mm의 두께를 갖는 칭량된 조성물의 3 cm 직경 디스크를 0.9 중량%의 수성 NaCl 대략 200 mL 중에 침지시켜, 각각의 예시 조성물의 흡수율을 측정하였다. 각 샘플의 중량을 "건조 중량"으로서 기록하였다. 24시간 후, 각 샘플을 용액으로부터 제거하고, 과량의 액체를 1분 동안 샘플로부터 적하시켰다. 샘플을 다시 칭량하고, 이 중량을 "습윤 중량"으로서 기록하였다. 샘플 중량 증가에 따라 각 샘플의 흡수율을 계산하고, 하기 수학적식에 따라 건조 중량의 백분율로 나타내었다.

$100 (\text{습윤 중량} - \text{건조 중량}) / \text{건조 중량}$.

제조예 1

MPEG, HEMA 및 AMS의 반응성 친수성 공중합체의 제조

MPEG (99.9 g), HEMA (0.1 g), AMS (1.0 g), 에틸 아세테이트 (100 g) 및 VAZO 52 (0.4 g)의 혼합물을 나사캡 유리 용기 중에 배치하였다. 대략 20분 동안 혼합물을 통해 질소 기체를 버블링한 후, 용기를 캡으로 밀봉하였다. 용기를 수조 진탕기 중에 배치하고, 여기서 수온을 60 °C에서 16시간 동안 유지하였다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켜 반응성 친수성 공중합체의 용액을 수득하였다.

제조예 2

MPEG, VDM 및 AMS의 반응성 친수성 공중합체의 제조

MPEG (99.9 g), VDM (0.1 g), AMS (1.0 g), 에틸 아세테이트 (100 g) 및 VAZO 52 (0.4 g)의 혼합물을 나사캡 유리 용기 중에 배치하였다. 대략 20분 동안 혼합물을 통해 질소 기체를 버블링한 후, 용기를 캡으로 밀봉하였다. 용기를 수조 진탕기 중에 배치하고, 여기서 수온을 60 °C에서 16시간 동안 유지하였다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켜 반응성 친수성 공중합체의 용액을 수득하였다.

제조예 3

MPEG, HEMA 및 AMS의 반응성 친수성 공중합체의 제조

MPEG (90 g), HEMA (10 g), AMS (1.0 g), 에틸 아세테이트 (100 g) 및 VAZO 52 (0.4 g)의 혼합물을 나사캡 유리 용기 중에 배치하였다. 대략 20분 동안 혼합물을 통해 질소 기체를 버블링한 후, 용기를 캡으로 밀봉하였다. 용기를 수조 진탕기 중에 배치하고, 여기서 수온을 60 °C에서 16시간 동안 유지하였다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켜 반응성 친수성 공중합체의 용액을 수득하였다.

제조예 4

MPEG, VDM 및 AMS의 반응성 친수성 공중합체의 제조

MPEG (90 g), VDM (10 g), AMS (1.0 g), 에틸 아세테이트 (100 g) 및 VAZO 52 (0.4 g)의 혼합물을 나사캡 유리 용기 중에 배치하였다. 대략 20분 동안 혼합물을 통해 질소 기체를 버블링한 후, 용기를 캡으로 밀봉하였다. 용기를 수조 진탕기 중에 배치하고, 여기서 수온을 60 °C에서 16시간 동안 유지하였다. 이어서, 혼합물을 실온까지 냉각시켜 반응성 친수성 공중합체의 용액을 수득하였다.

실시예 1 내지 8

반응성 친수성 공중합체를 포함하는 가교된 조성물의 제조

실시예 1 내지 8 각각에 대해, 표 1에 기재된 바와 같이 제조예 1 내지 4의 반응성 친수성 공중합체의 두가지 용액을 유리 용기 중에서 조합하였다. 각 혼합물을 균질하게 보일 때까지 목재 어플리케이터 스틱으로 온화하게 교반하였다. 이어서, 각 혼합물을 실온에서 대략 30분 동안 방치하여 임의의 혼입 기포가 방출되도록 하였고, 즉 각 혼합물이 혼입 기포를 실질적으로 함유하지 않을 때까지 방치하였다. 이어서, DBU (혼합물 중 반응성 기의 총 농도를 기준으로 5 몰%)를 각 바이알에 첨가하고, 각 혼합물을 온화하게 교반하였다. 이어서, 각 혼합물을 씨피필름즈(CPFilms, 미국 버지니아주 마틴스빌 소재)로부터 상표명 "클리어실(CLEARFIL)" 하에 입수가능한 것과 같은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 배출 라이너의 시트 상에 코팅하고, 코팅을 실온에서 대략 24시간 동안 방치함으로써 용매를 증발시켰다. 이어서, 각 건조 코팅을 70 °C에서 4시간 동안 오븐 중에서 가열하여 코팅을 가교시켰다. 이어서, 각 가교된 코팅에 대해 상기한 바와 같이 흡수율을 평가하였다. 데이터를 표 1에 기재하였다. 표 1에서, "N/A"는 상응하는 반응성 친수성 올리고머가 조성물 중에 포함되지 않았음을 의미한다.

[표 1]

실시예 1 내지 8의 가교 조성물*

실시예	제조예1로부터의 올리고머 중량	제조예2로부터의 올리고머 중량	제조예3으로부터의 올리고머 중량	제조예4로부터의 올리고머 중량	흡수율
1	3g	N/A	N/A	7g	1216%
2	N/A	5g	5g	N/A	1356%
3	N/A	7g	3g	N/A	1560%
4	N/A	N/A	5g	5g	354%
5	N/A	N/A	7g	3g	260%
6	N/A	N/A	0.5g	9.5g	1054%
7	N/A	N/A	3g	7g	1287%
8	N/A	N/A	9.5g	0.5g	598%

*중량은 전형적으로 50% 고체로서 코팅된 고체 중량이다.