(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0140929
(43) 공개일자 2024년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/50 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
C08F 226/10 (2006.01) *C08F 230/08* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/50 (2013.01)
C08F 220/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027274
(22) 출원일자(국제) 2023년01월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/052343
(87) 국제공개번호 WO 2023/148171
국제공개일자 2023년08월10일
(30) 우선권주장
63/305,728 2022년02월02일 미국(US)

(71) 출원인
보오슈 + 롬 아일랜드 리미티드
아일랜드 더블린 24 시티웨스트 비즈니스 캠퍼스 레이크 드라이브 3013
(72) 발명자
아와스티, 알록 쿠마르
미국 뉴욕주 14534 피츠포드 델란시 코트 36
시, 펭-양
미국 뉴욕주 14612 로체스터 라타 로드 427 에이피티. 9
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 발명의 명칭 **다관능성 가교제 및 이로부터 형성된 안과용 장치**

(57) 요 약

다관능성 가교제는 실록사닐 기 또는 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 포함한다. 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 다른 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기이다. 안과용 장치는 하나 이상의 다관능성 가교제, 다관능성 가교제의 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체, 및 다관능성 가교제의 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체를 함유하는 단량체 혼합물의 중합 생성물로부터 형성된다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/54 (2013.01)
C08F 222/102 (2022.08)
C08F 226/10 (2013.01)
C08F 230/085 (2022.08)
C08F 290/068 (2013.01)
G02B 1/043 (2013.01)

(72) 발명자
바탄카 바르노스파데라니, 모하마드
미국 뉴욕주 14625 로체스터 크리크 스트리트 1678
디벨라, 제임스 앤서니
미국 뉴욕주 14502 메이스던 뷰 포인테 드라이브 3551
러셀, 제이드 제이.
미국 뉴욕주 14530 페리 메인 스트리트 노스 94
미스, 마크 알.
미국 뉴욕주 14543 러쉬 러쉬 헨리에타 타운라인 로드 1226

명 세 서

청구범위

청구항 1

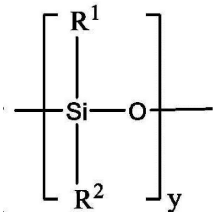
실록사닐 기 또는 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 포함하는 다관능성 가교제로서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기인, 다관능성 가교제.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 3 내지 약 300개의 실록사닐 기의 반복 단위를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 하나 이상의 반복 단위가 하기 구조로 표시되는 실록사닐 기를 포함하는, 다관능성 가교제:



식 중, R^1 및 R^2는 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고, y는 3 내지 약 300임.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 하나 이상의 반복 단위가 1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라-5-옥사사이클로펜탄을 포함하는 단계적 음이온 중합 반응으로부터 유도된 실록사닐 기를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 5

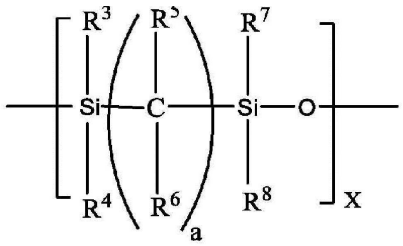
청구항 1에 있어서, 1 내지 약 100개의 실릴-알킬-실록사닐 기의 반복 단위를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 실릴-알킬-실록사닐 기의 알킬 기가 2 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는, 다관능성 가교제.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 하나 이상의 반복 단위가 하기 구조로 표시되는 실릴-알킬-실록사닐 기를 포함하는, 다관능성 가교제:



식 중, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, 및 R^8은 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고; a는 2 내지 4이고, x는 1 내지 약 100임.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 하나 이상의 반복 단위가 헥사메틸사이클로트리실록산을 포함하는 단계적 음이온 중합 반응으로부터 유도된 실릴-알킬-실록사닐 기를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 9

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 및 알릴-함유 반응성 말단기를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 10

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 아크릴아미드-함유 반응성 말단기 및 알릴-함유 반응성 말단기를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 11

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 및 비닐-함유 반응성 말단기를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 12

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 아크릴아미드-함유 반응성 말단기 및 비닐-함유 반응성 말단기를 포함하는, 다관능성 가교제.

청구항 13

하기를 포함하는 단량체 혼합물의 중합 생성물인 안과용 장치:

(a) 실록사닐 기 또는 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 포함하는 하나 이상의 다관능성 가교제로서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기인, 하나 이상의 다관능성 가교제;

(b) 상기 다관능성 가교제의 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체; 및

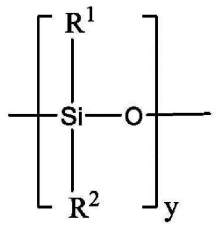
(c) 상기 다관능성 가교제의 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 3 내지 약 300개의 실록사닐 기의 반복 단위를 포함하는, 안과용 장치.

청구항 15

청구항 13에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 하기 구조로 표시되는 하나 이상의 실록사닐 기의 반복 단위를 포함하는, 안과용 장치:



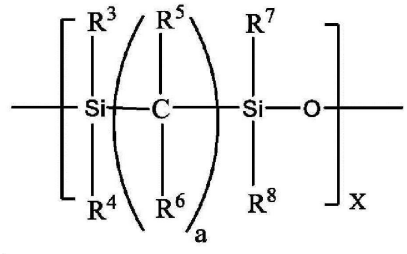
식 중, R^1 및 R^2는 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고, y는 3 내지 약 300임.

청구항 16

청구항 13에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 1 내지 약 100개의 실릴-알킬-실록사닐 기의 반복 단위를 포함하고, 상기 실릴-알킬-실록사닐 기의 알킬 기가 2 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는, 안과용 장치.

청구항 17

청구항 13에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 하기 구조로 표시되는 하나 이상의 실릴-알킬-실록사닐 기의 반복 단위를 포함하는, 안과용 장치:



식 중, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, 및 R^8은 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고; a는 2 내지 4이고, x는 1 내지 약 100임.

청구항 18

청구항 13 내지 17 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 및 알릴-함유 반응성 말단기를 포함하는, 안과용 장치.

청구항 19

청구항 13 내지 17 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 아크릴아미드-함유 반응성 말단기 및 알릴-함유 반응성 말단기를 포함하는, 안과용 장치.

청구항 20

청구항 13 내지 17 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 및 비닐-함유 반응성 말단기를 포함하는, 안과용 장치.

청구항 21

청구항 13 내지 17 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 아크릴아미드-함유 반응성 말

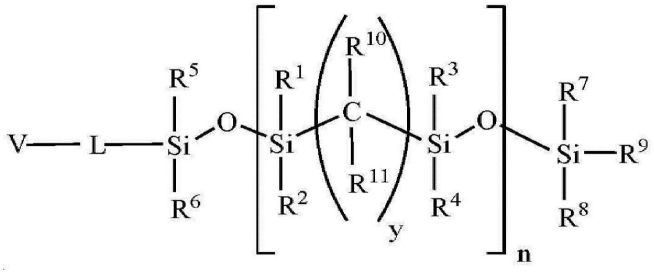
단기 및 비닐-함유 반응성 말단기를 포함하는, 안과용 장치.

청구항 22

청구항 13 내지 21 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체가 하나 이상의 실리콘-함유 공단량체를 포함하는, 안과용 장치.

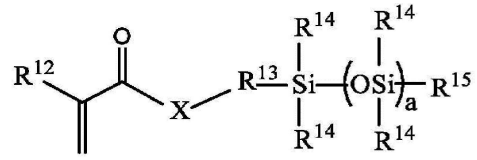
청구항 23

청구항 22에 있어서, 상기 하나 이상의 실리콘-함유 공단량체가 하기 화학식 I의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:



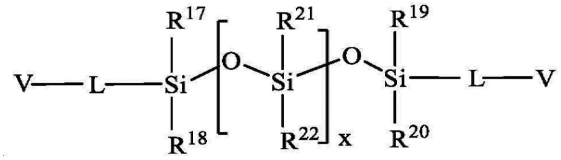
(I)

식 중, V는 에틸린계 불포화 중합성 기이고, L은 링커기(linker group) 또는 결합이고; R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, 및 R^9는 독립적으로 H, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고; R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬 기이며, 여기서 R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 수소이고; y는 2 내지 7이고, n은 1 내지 100임, 하기 화학식 II의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:



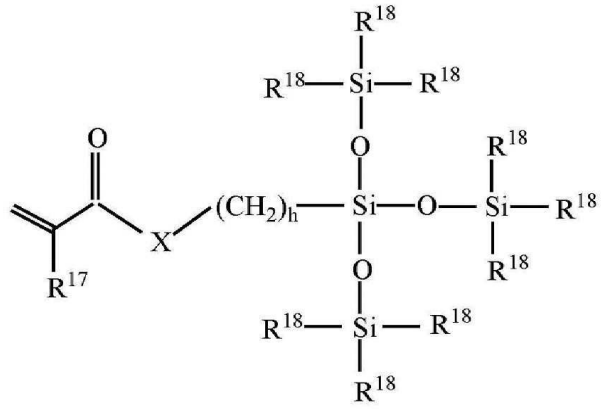
(II)

식 중, R^{12}는 H 또는 메틸이고; X는 O 또는 NR^{16}이고; 여기서 R^{16}은 H, 또는 하나 이상의 하이드록실 기로 선택적으로 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고; R^{13}은 에테르 기, 하이드록실 기, 카바메이트 기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기로 선택적으로 관능화된 2가 알킬 기이고; 각각의 R^{14}는 독립적으로 페닐 기, 또는 불소, 하이드록실 기 또는 에테르 기로 선택적으로 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 기이고; R^{15}는 C_1 내지 C_4 알킬 기이고; a는 2 내지 50임, 하기 화학식 III의 구조로 표시되는 폴리실록산 예비중합체:



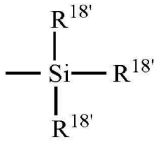
(III)

식 중, 각각의 V는 독립적으로 반응성이 있는 관능성 말단기이고; R^{17} 내지 R^{22}는 독립적으로 직선형 또는 분지형, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 사이클로알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 사이클로알킬알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 사이클로알케닐 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴 기, 및 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬 기이고, L은 독립적으로 연결기(linking group)임, 하기 화학식 IV의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:

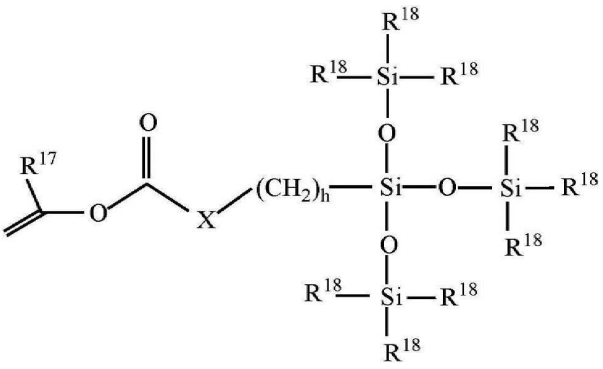


(IV)

식 중, X는 −O− 또는 −NR^{19}−를 나타내며, 여기서 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬 기이고; 각각의 R^{17}은 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고; 각각의 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 기, 페닐 기 또는 하기 식으로 표시되는 기를 나타내며:

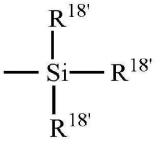


식 중, 각각의 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10임, 및 하기 화학식 V의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:



(V)

식 중, X는 -NR^{19}-를 나타내며, 여기서 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬 기를 나타내고; R^{17}은 수소 또는 메틸을 나타내고; 각각의 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 기, 페닐 기 또는 하기로 표시되는 기를 나타내며:



식 중, 각각의 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 페닐 기를 나타내고; h는 1 내지 10임

로 이루어진 군으로부터 선택되는, 안과용 장치.

청구항 24

청구항 13 내지 23 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체가 친수성 공단량체인, 안과용 장치.

청구항 25

청구항 24에 있어서, 상기 친수성 공단량체가 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 피페리돈, N-비닐-ε-카프로락탐, N-비닐이미다졸리돈, N-비닐석신이미드, N-비닐포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 안과용 장치.

청구항 26

청구항 24에 있어서, 상기 친수성 공단량체가 아크릴아미드인, 안과용 장치.

청구항 27

청구항 26에 있어서, 상기 아크릴아미드가 N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 안과용 장치.

청구항 28

청구항 13 내지 27 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물이 하기를 포함하는, 안과용 장치:

단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%의 하나 이상의 다관능성 가교제;

단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체; 및

단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체.

청구항 29

청구항 13 내지 28 중 어느 한 항에 있어서, 콘택트 렌즈 및 연질 하이드로겔 중 하나인, 안과용 장치.

청구항 30

안과용 장치를 제조하는 방법으로서, 하기를 포함하는, 방법:

(a) 단량체 혼합물을 금형에서 경화시키는 단계로서, 상기 단량체 혼합물은:

(i) 하나 이상의 실록사닐 단위 또는 하나 이상의 실릴-알킬-실록사닐 단위의 하나 이상의 반복 단위, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 포함하는 하나 이상의 다관능성 가교제로서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기인, 하나 이상의 다관능성 가교제;

(ii) 다관능성 가교제의 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체; 및

(iii) 다관능성 가교제의 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체를 포함하는, 단계; 및

(b) 상기 안과용 장치를 금형으로부터 건조 이형시키는 단계.

청구항 31

청구항 30에 있어서, 상기 단량체 혼합물이 하기를 포함하는, 방법:

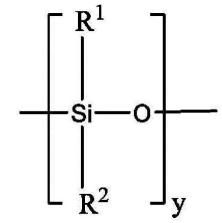
단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%의 하나 이상의 다관능성 가교제;

단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체; 및

단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 80 중량%의 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체.

청구항 32

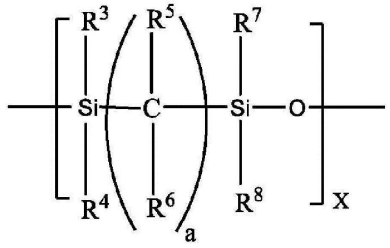
청구항 30 또는 31에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 하기 구조로 표시되는 하나 이상의 실록사닐기의 반복 단위를 포함하는, 방법:



식 중, R^1 및 R^2는 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고, y는 3 내지 약 300임.

청구항 33

청구항 30 또는 31에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 하기 구조로 표시되는 하나 이상의 실릴-알킬-실록사닐 기의 반복 단위를 포함하는, 방법:



식 중, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, 및 R^8은 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고; a는 2 내지 4이고, x는 1 내지 약 100임.

청구항 34

청구항 30 내지 33 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 및 알릴-함유 반응성 말단기를 포함하는, 방법.

청구항 35

청구항 30 내지 33 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 아크릴아미드-함유 반응성 말단기 및 알릴-함유 반응성 말단기를 포함하는, 방법.

청구항 36

청구항 30 내지 33 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 및 비닐-함유 반응성 말단기를 포함하는, 방법.

청구항 37

청구항 30 내지 33 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 다관능성 가교제가 아크릴아미드-함유 반응성 말단기 및 비닐-함유 반응성 말단기를 포함하는, 방법.

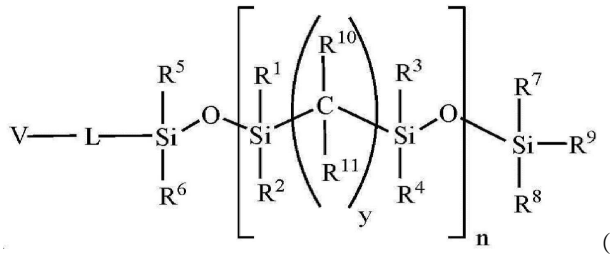
청구항 38

청구항 30 내지 37 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체가 하나 이상의

실리콘-함유 공단량체인, 방법.

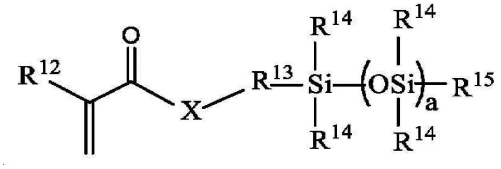
청구항 39

청구항 38에 있어서, 상기 하나 이상의 실리콘-함유 공단량체가 하기 화학식 I의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:



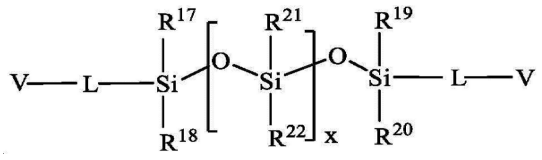
(I)

식 중, V는 에틸린계 불포화 중합성 기이고, L은 링커기 또는 결합이고; R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, 및 R^9는 독립적으로 H, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고; R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬 기이며, 여기서 R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 수소이고; y는 2 내지 7이고, n은 1 내지 100임, 하기 화학식 II의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:



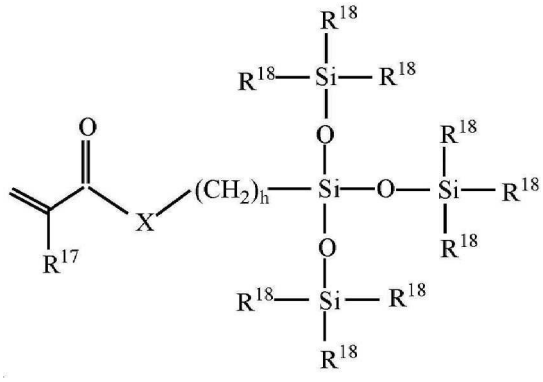
(II)

식 중, R^{12}는 H 또는 메틸이고; X는 O 또는 NR^{16}이며; 여기서 R^{16}은 H, 또는 하나 이상의 하이드록실 기로 선택적으로 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고; R^{13}은 에테르 기, 하이드록실 기, 카바메이트 기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기로 선택적으로 관능화된 2가 알킬 기이고; 각각의 R^{14}는 독립적으로 페닐 기, 또는 불소, 하이드록실 기 또는 에테르 기로 선택적으로 치환된 C_1 내지 C_4 알킬 기이고; R^{15}는 C_1 내지 C_4 알킬 기이고; a는 2 내지 50임, 하기 화학식 III의 구조로 표시되는 폴리실록산 예비중합체:



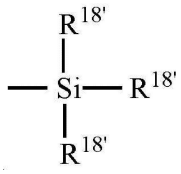
(III)

식 중, 각각의 V는 독립적으로 반응성이 있는 관능성 말단기이고; R^{17} 내지 R^{22}는 독립적으로 직선형 또는 분지형, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 사이클로알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 사이클로알킬알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 사이클로알케닐 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴 기, 및 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬 기이고, L은 독립적으로 연결기임, 하기 화학식 IV의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:

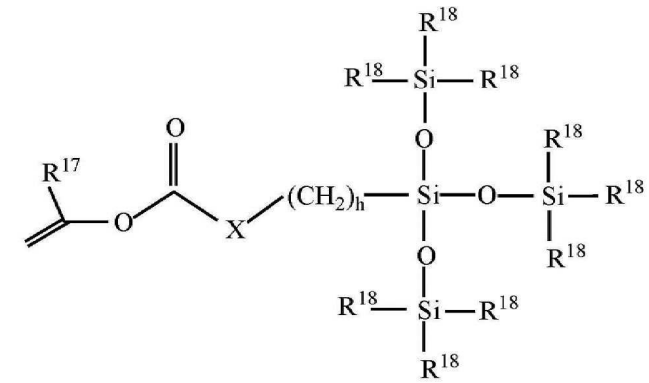


(IV)

식 중, X는 -O- 또는 $-NR^{19}-$를 나타내며, 여기서 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬 기이고; 각각의 R^{17}은 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고; 각각의 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 기, 페닐 기 또는 하기 식으로 표시되는 기를 나타내며:

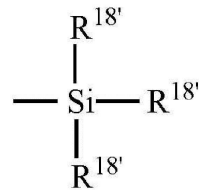


식 중, 각각의 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬, 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10임, 및 하기 화학식 V의 구조로 표시되는 실리콘-함유 공단량체:



(V)

식 중, X는 $-NR^{19}-$를 나타내며, 여기서 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬 기를 나타내고; R^{17}은 수소 또는 메틸을 나타내고; 각각의 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 기, 페닐 기 또는 하기로 표시되는 기를 나타내며:



식 중, 각각의 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 기 또는 페닐 기를 나타내고; h는 1 내지 10임

로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 40

청구항 30 내지 39 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체가 친수성 공단량체인, 방법.

청구항 41

청구항 40에 있어서, 상기 친수성 공단량체가 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 피페리돈, N-비닐-ε-카프로락탐, N-비닐이미다졸리돈, N-비닐석신이미드, N-비닐포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 42

청구항 40에 있어서, 아크릴아미드가 N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 43

청구항 30 내지 42 중 어느 한 항에 있어서, 상기 안과용 장치가 콘택트 렌즈 및 연질 하이드로겔 중 하나인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 우선권 주장

[0002] 본 출원은 2022년 2월 2일에 출원된 "다관능성 가교제 및 이로부터 형성된 안과용 장치"라는 명칭의 미국 특허 가출원 일련 번호 제63/305,728호에 대한 우선권을 주장하고, 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 콘택트 렌즈와 같은 안과용 장치는 경질 가스 투과성 재료, 연질 탄성 재료 및 연질 하이드로겔 재료를 포함한 다양한 중합체 재료로 만들어진다. 현재 판매되는 대부분의 콘택트 렌즈는 연질 하이드로겔 재료로 제조된다. 하이드로겔은 전형적으로 10 내지 80 중량%의 물을 흡수하고 유지하는 가교된 중합체 시스템이다. 하이드로겔 렌즈는 일반적으로 렌즈 형성 단량체 혼합물을 중합하여 제조된다. 실리콘 하이드로겔 렌즈의 경우, 실리콘-함유 단량체는 친수성 단량체와 공중합된다.

[0004] 안과용 장치 분야에서, 예를 들어, 산소 투과성, 습윤성, 재료 강도 및 안정성과 같은 다양한 물리적 및 화학적 특성은 사용 가능한 콘택트 렌즈를 제공하기 위해 신중하게 균형을 이루어야 하는 몇 가지 요소이다. 예를 들어, 각막은 대기와의 접촉으로부터 산소 공급을 받기 때문에, 산소 투과성은 특정 콘택트 렌즈 재료에 대한 중요한 특징이다. 렌즈가 충분히 습윤되지 않으면 윤활 상태가 유지되지 않아 눈에 편안하게 착용할 수 없다는 점에서 습윤성 또한 중요하다. 따라서, 최적의 콘택트 렌즈는 적어도 탁월한 산소 투과성과 탁월한 눈물 습윤성을 둘 모두 가질 것이다.

발명의 내용

[0005] 예시적인 실시양태에 따르면, 다관능성 가교제는 실록사닐 기 또는 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 포함하며, 여기서 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기이다.

[0006] 또 다른 예시적인 실시양태에 따르면, 단량체 혼합물의 중합 생성물인 안과용 장치는:

[0007] (a) 실록사닐 기 또는 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 포함하는 하나 이상의 다관능성 가교제로서, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기인, 하나 이상의 다관능성 가교제;

[0008] (b) 다관능성 가교제의 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체; 및

[0009] (c) 다관능성 가교제의 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체를 포함한다.

[0010] 또 다른 예시적인 실시양태에 따르면, 안과용 장치를 제조하는 방법은:

[0011] (a) 단량체 혼합물을 금형에서 경화시키는 단계로서, 단량체 혼합물은:

[0012] (i) 실록사닐 기 또는 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함하고, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 다관능성 가교제로서, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기인, 다관능성 가교제;

[0013] (ii) 다관능성 가교제의 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체; 및

[0014] (iii) 다관능성 가교제의 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체를 포함하는, 단계; 및

[0015] (b) 안과용 장치를 금형으로부터 건조 이형시키는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본원에 기재된 다양한 예시적인 실시양태는 다관능성 가교제 및 콘택트 렌즈와 같은 안과용 장치를 형성하는 데 있어서의 이의 용도에 대한 것이다.

[0017] 콘택트 렌즈와 같은 안과용 장치는 렌즈 형성 단량체 혼합물을 중합하여 제조된다. 통상적인 중합체 제제는 두 가지 상이한 반응성을 갖는 2개 이상의 자유 라디칼 단량체 및 2개의 단량체가 본질적으로 2개의 단독중합체로서 공존하는 중합체를 제공할 수 있는 단일 가교제를 포함한다. 중합 반응의 초기 단계 동안, 하나의 공단량체는 우선적으로 가교제와 반응하고, 그 공단량체가 거의 소모된 후에만 두 번째 공단량체가 가교제와 반응하기 시작한다. 일부 경우에, 가교제와 제2 공단량체의 반응성의 큰 차이는 상대적으로 많은 양의 미반응 제2 공단량체 또는 올리고머를 갖는 중합체를 제공할 수 있으며, 이는 이어서 중합체로부터 추출되어야 한다.

[0018] 예를 들어, N-비닐-2-피롤리돈(NVP)과 같은 N-비닐 락탐은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공단량체와 공중합될 수 있다. 그러나, N-비닐 락탐은 보다 일반적인 아크릴레이트-, 메타크릴레이트- 및 아크릴아미드- 기반 단량체와의 자유 라디칼 중합 반응에서 느린 것으로 악명높은 것으로 알려져 있다. 이러한 공중합체는 NVP의 N-비닐 기와 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공단량체의 아크릴로일 또는 메타크릴로일 기 사이의 중합 반응 속도의 차이 때문에 균질하게 제어된 방식으로 합성하기가 어렵다. 이러한 문제 중 하나는 하나의 공단량체의 알릴 또는 비닐 기와 또 다른 공단량체의 메타크릴레이트 또는 아크릴아미드 기 사이의 중합 속도의 차이로 인해 메타크릴레이트 단량체가 완전히 반응하는 동안 알릴 또는 비닐 단량체가 완전히 소모되지 않을 수 있다는 것이다. 따라서, 미반응 단량체는 렌즈 정제 단계에서 어려움을 야기할 수 있고, 렌즈 특성에 대한 렌즈 제제의 제어를 감소시킬 수 있다.

[0019] 또한, 이러한 유형의 반응에서는 전형적으로 상 분리와 그에 따른 중합체 렌즈 재료의 투명도가 감소하거나, 렌즈가 물을 흡수함에 따라 렌즈 재료의 기계적 특성이 저하되는 것이 관찰된다. 이는 생산 비용(수율) 측면에서 매우 비효율적이며 재료 특성에 해로울 수 있다. 또한, 한 생산 배치에서 또 다른 생산 배치로 중합체를 제조하고 이러한 가변 반응 조건 하에서 설계 사양 내에서 유지하는 것이 종종 어렵다. 따라서, 상이한 반응성을 갖는 적어도 2개의 단량체를 공중합하는 것과 관련된 문제를 극복하는 개선된 안과용 장치가 필요하다.

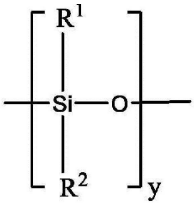
[0020] 본원에 기재된 안과용 장치는 상이한 반응성을 갖는 공단량체를 다관능성 가교제와 반응시켜 다관능성 가교제의 부재 시 형성된 이들 안과용 장치보다 상대적으로 낮은 수준의 추출 가능한 물질을 갖는 안과용 장치를 생성함으로써 전술한 문제를 유리하게 극복한다. 따라서, 안과용 장치-형성 단량체 혼합물에서 다관능성 가교제를 사용하는 것은 안과용 장치를 형성한 후 추출 단계를 피한다.

[0021] 비제한적인 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제는 하나 이상의 실록사닐 기 또는 하나 이상의 실릴-알킬-

실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함하고, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하며, 여기서 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 (메트)아크릴아미드-함유 반응성 말단기이고, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나는 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기이다.

[0022] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "(메트)"는 선택적인 메틸 치환기를 나타낸다. 따라서, "(메트)아크릴레이트"와 같은 용어는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 나타내고, "(메트)아크릴아미드"는 메타크릴아미드 또는 아크릴아미드를 나타낸다.

[0023] 비제한적인 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제는 실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함한다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제는 실록사닐 기의 약 3 내지 약 300개의 반복 단위를 포함한다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제는 실록사닐 기의 약 3 내지 약 90개의 반복 단위를 포함한다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 실록사닐 기는 하기 구조로 표시된다:

[0024] 

[0025] 식 중, R^1 및 R^2는 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, C_1 내지 C_{12} 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고, y는 3 내지 약 300 또는 3 내지 약 90이다.

[0026] 예시적인 실시양태에서, 실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 다관능성 가교제는 단계적 음이온 중합 반응으로 수득될 수 있다. 예를 들어, 하나의 예시적인 실시양태에서, 실록사닐 기의 반복 단위는 선택적으로 유기촉매의 존재 하에 1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라-5-옥사사이클로펜탄(EDS)과 반응하기 위한 제1 반응성 관능기, 예를 들어, 하이드록실 기, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나인 제2 반응성 관능기를 갖는 제1 단량체와 EDS의 개환 중합 반응에 의해 제1 단계에서 유도될 수 있다.

[0027] 예시적인 실시양태에서, 반응의 제1 단계는 약 1분 내지 약 24시간 범위의 기간 동안 약 0 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 수행된다. 예시적인 실시양태에서, 제1 단량체는 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 2 내지 약 20 중량% 범위의 양으로 반응 혼합물에 첨가된다. 예시적인 실시양태에서, EDS 화합물은 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 95 중량% 범위의 양으로 반응 혼합물에 첨가된다.

[0028] EDS 화합물과 반응하기에 적합한 제1 단량체에는, 예를 들어, 알릴 C_1-C_6 알칸올, 예컨대 알릴 알코올 등; 알릴옥시 C_1-C_6 알칸올, 예컨대 알릴옥시메탄올, 알릴옥시에탄올, 알릴옥시프로판올 등; (하이드록시디메틸실릴) C_1-C_6 알킬 메타크릴레이트, 예컨대 (하이드록시디메틸실릴)메틸 메타크릴레이트, (하이드록시디메틸실릴)에틸 메타크릴레이트, (하이드록시디메틸실릴)프로필 메타크릴레이트 등; 및 알칼리 금속 알릴디메틸실라놀레이트, 예컨대 포타슘 일릴디메틸실라놀레이트 등이 포함된다.

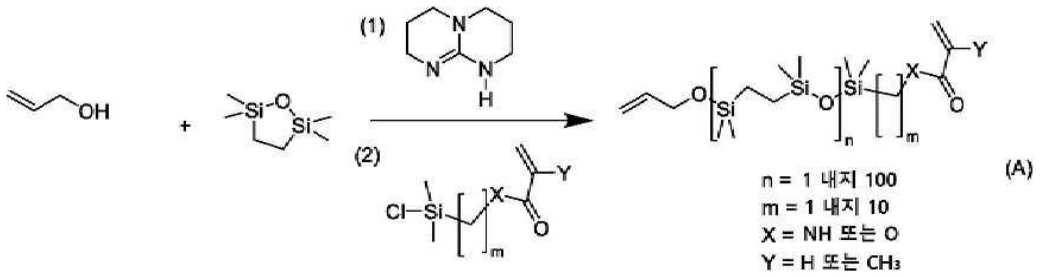
[0029] 적합한 유기 촉매에는, 예를 들어, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데크-5-엔(TBD), 1,3비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리덴, 1,3-디이소프로필-4,5-디메틸이미다졸-2-일리덴, 및 1,3,4,5-테트라메틸이미다졸-2-일리덴이 포함된다. 예시적인 실시양태에서, 유기촉매는 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 20 중량% 범위의 양으로 반응 혼합물에 첨가된다.

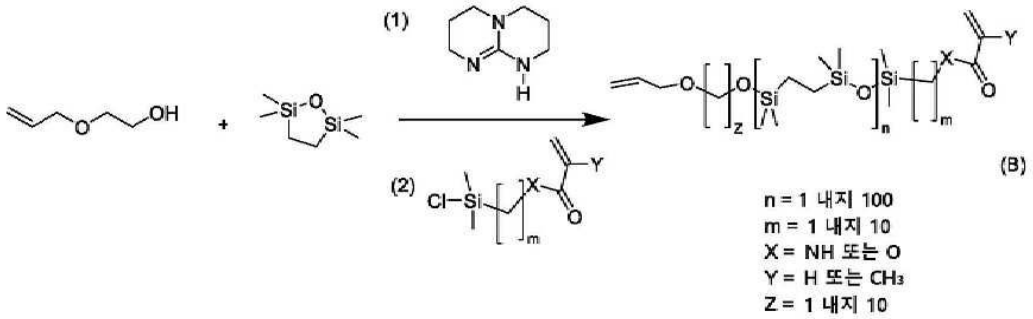
[0030] 다음으로, 제1 단계에서 수득된 개환 중합 반응 생성물은 개환 중합 반응 생성물과 반응하기 위한 제1 반응성 관능기 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나인 제2 반응성 관능기를 갖는 제2 단량체와 반응하여 다관능성 가교제를 형성한다. 적합한 제2 단량체에는, 예를 들어, (디메틸클로로실릴)알킬 메타크릴레이트, 예컨대 3-(디메틸클로로실릴)메틸 메타크릴레이트, 3-(디메틸클로로실릴)에틸 메타크릴레이트, 3-(디메틸클로로실릴)프로필 메타크릴레이트 등; 알릴디메틸클로로실란 등이 포함된다.

[0031] 예시적인 실시양태에서, 반응의 제2 단계는 약 1분 내지 약 24시간 범위의 기간 동안 약 0 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 수행된다. 예시적인 실시양태에서, 제2 단량체는 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 2 내지 약 20 중

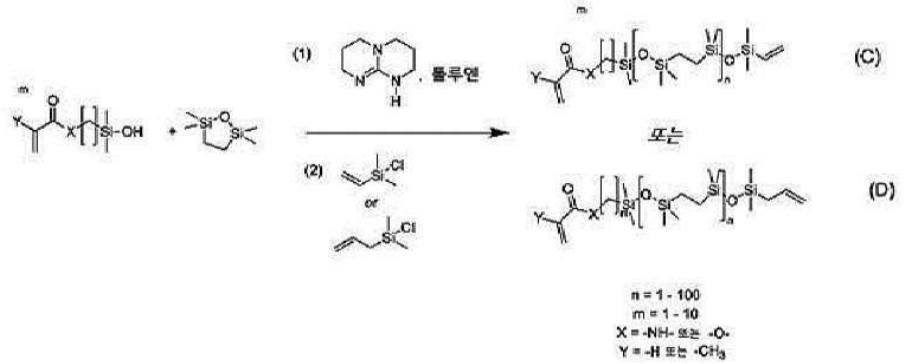
량% 범위의 양으로 반응 혼합물에 첨가된다. 예시적인 실시양태에서, 개환 중합 반응 생성물은 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 95 중량% 범위의 양으로 반응 혼합물에 첨가된다.

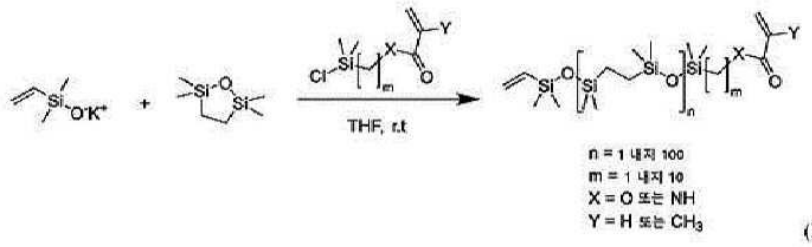
[0032] 실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 다관능성 가교제를 얻기 위한 다양한 합성 반응식이 아래에 기재되어 있다.





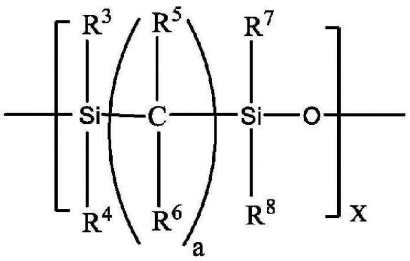
[0033]





[0034]

[0035] 비제한적인 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제는 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함한다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제는 약 1 내지 약 100개의 실릴-알킬-실록사닐 기의 반복 단위를 포함한다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제는 약 1 내지 약 30개의 실릴-알킬-실록사닐 기의 반복 단위를 포함한다. 실릴-알킬-실록사닐 기의 알킬 기는 2 내지 약 4개의 탄소 원자 또는 약 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기일 수 있다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 실릴-알킬-실록사닐 기는 하기 구조로 표시된다:



[0036]

[0037] 식 중, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, 및 R^8은 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, C_3 내지 C_{12} 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고; a는 2 내지 4이고, x는 1 내지 약 100 또는 1 내지 약 30이다.

[0038] 예시적인 실시양태에서, 실릴-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 다관능성 가교제는 상기 기재된 바와 같은 단계적 음이온 중합 반응에서 수득될 수 있다. 예를 들어, 하나의 예시적인 실시양태에서, 실릴-알킬-실록사닐 기는 선택적으로 유기촉매의 존재 하에 헥사메틸사이클로트리실록산과 반응하기 위한 제1 반응성 관능기, 예를 들어 하이드록실 기, 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 하나인 제2 반응성 관능기를 갖는 제1 단량체와 헥사메틸사이클로트리실록산의 개환 중합 반응에 의해 제1 단계에서 유도될 수 있다.

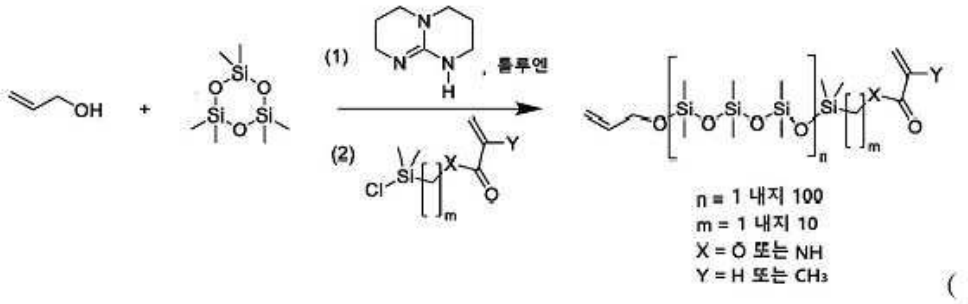
[0039] 반응에 사용되는 제1 단량체 및 유기촉매 및 이들의 양은 상기에 논의된 바와 동일할 수 있다. 또한, 제1 단계의 반응 조건은 상기에 논의된 것들과 동일할 수 있다.

[0040] 예시적인 실시양태에서, 반응 혼합물에 사용되는 헥사메틸사이클로트리실록산의 양은 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 95 중량% 범위일 수 있다.

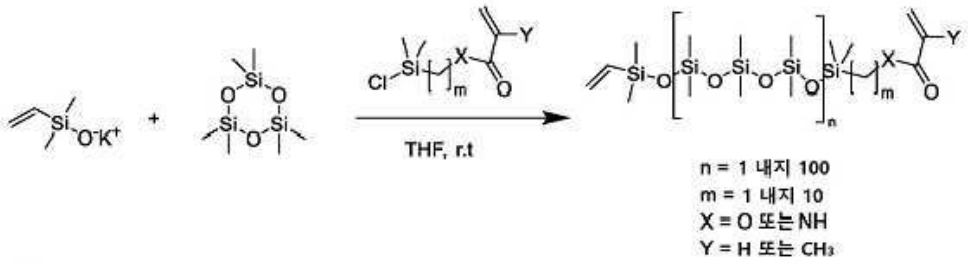
[0041] 다음으로, 제1 단계에서 수득된 개환 중합 반응 생성물은 개환 중합 반응 생성물과 반응하기 위한 제1 반응성 관능기 및 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 다른 하나인 제2 반응성 관능기를 갖는 제2 단량체와 반응하여 다관능성 가교제를 형성한다.

[0042] 반응에서 개환 중합 반응 생성물의 적합한 제2 단량체 및 사용된 양뿐만 아니라 이의 양은 상기 논의된 것들과 동일할 수 있다. 또한, 제2 단계의 반응 조건은 상기 논의된 바와 동일할 수 있다.

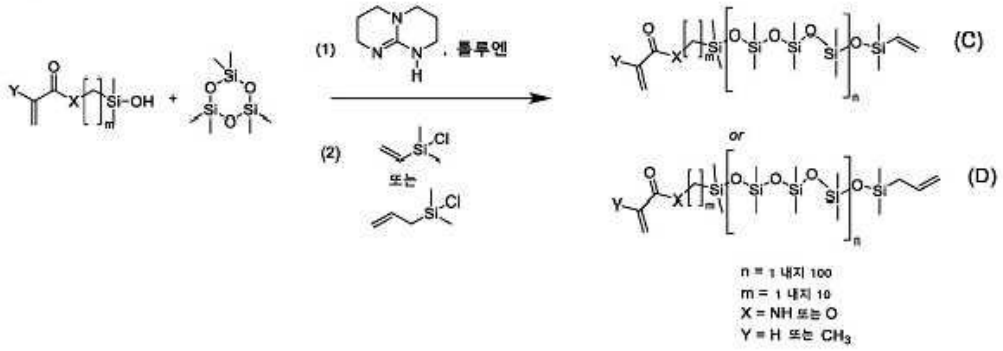
[0043] 실리-알킬-실록사닐 기의 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 다관능성 가교제를 수득하기 위한 다양한 합성 반응식이 아래에 기재되어 있다.



A)

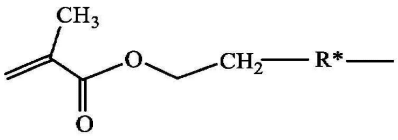


(B)



[0044]

[0045] 예시적인 실시양태에서, 에틸렌계 불포화 반응성 말단기에는, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 말단기, 비닐 말단기, 아크릴아미드 말단기 등이 포함된다. 일 실시양태에서, 에틸렌계 불포화 반응성 말단기는 메타크릴레이트-함유 반응성 말단기이다. 적합한 메타크릴레이트-함유 반응성 말단기는 하기 구조로 표시되는 것들일 수 있다:



[0046]

[0047] 식 중, R*은 연결기(linking group) 또는 결합이다. 적합한 연결기에는, 예를 들어, 임의의 2가 탄화수소 라디칼 또는 모이어티, 예컨대 독립적으로 직선형 또는 분지형, 치환 또는 비치환된 C_1-C_6 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{12} 사이클로알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{12} 사이클로알킬알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{12} 사이클로알케닐 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{12} 아릴 기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{12} 아릴알킬 기, 및 치환 및 비치환된 에테르-함유 기가 포함된다.

[0048] 또 다른 예시적인 실시양태에 따르면, 단량체 혼합물의 중합 생성물인 안과용 장치는:

[0049] (a) 본원에 기재된 하나 이상의 다관능성 가교제;

[0050] (b) 다관능성 가교제의 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제1 안과용 장치-형성 공단량체; 및

[0051] (c) 다관능성 가교제의 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응하는 적어도

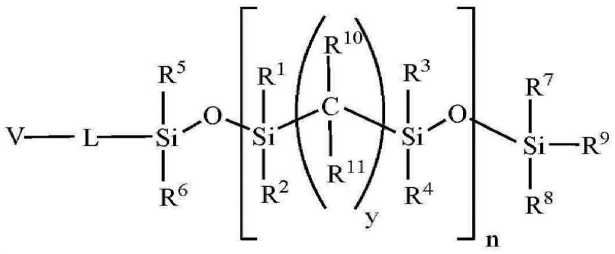
하나의 반응성 기를 갖는 하나 이상의 제2 안과용 장치-형성 공단량체를 포함한다.

[0052] 본원에 기재된 안과용 장치는 신체 조직 또는 체액과 직접 접촉하도록 의도된다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "안과용 장치"는 눈 내부에 또는 눈 위에 위치하는 장치를 지칭한다. 이러한 안과용 장치는 광학 교정, 상처 치료, 약물 전달, 진단 기능 또는 미용 개선 또는 효과, 또는 이러한 특성의 조합을 제공할 수 있다. 유용한 안과용 장치에는 예컨대 연질 콘택트 렌즈, 예를 들어, 연질 하이드로겔 렌즈, 연질 비하이드로겔 렌즈 등과 같은 안과용 렌즈, 예를 들어, 경질 가스 투과성 렌즈 재료 등, 안내 렌즈, 오버레이 렌즈, 안구 삽입물, 광학 삽입물 등과 같은 하드 콘택트 렌즈가 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 렌즈가 깨지지 않고 그 자체로 접을 수 있다면 렌즈는 "연질"인 것으로 간주된다.

[0053] 예시적인 실시양태에서, 본원에 기재된 하나 이상의 다관능성 가교제는 안과용 장치-형성 양으로 단량체 혼합물에 존재한다. 일 실시양태에서, 본원에 기재된 하나 이상의 다관능성 가교제는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 50 중량%의 양으로 단량체 혼합물에 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 본원에 기재된 하나 이상의 다관능성 가교제는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 30 중량%의 양으로 단량체 혼합물에 존재한다.

[0054] 예시적인 실시양태에서, 제1 안과용 장치-형성 공단량체는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기 또는 아크릴아미드-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응할 수 있는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 안과용 장치-형성 공단량체이다. 비제한적인 예시적인 실시양태에서, 제1 안과용 장치-형성 공단량체는 하나 이상의 실리콘 안과용 장치-형성 공단량체이다.

[0055] 예시적인 실시양태에서, 적합한 실리콘 안과용 장치-형성 공단량체는 하기 화학식 I의 구조로 표시되는 화합물을 포함하는 부피가 크지 않은(non-bulky) 유기실리콘-함유 단량체이다:

[0056] 

(I)

[0057] 식 중, V는 에틸린계 불포화 중합성 기이고, L은 링커기(linker group) 또는 결합이고; R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 H, C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 할로 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬 기, 헤테로사이클로알킬 기, C_2 내지 C_{12} 알케닐 기, 할로알케닐 기, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족 기이고; R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬 기이고, 여기서 R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 수소이고; y는 2 내지 7이고, n은 1 내지 100 또는 1 내지 20이다.

[0058] 적합한 에틸렌계 불포화 중합성 기에는, 예를 들어, (메트)아크릴레이트, 비닐 카바메이트, O-비닐 카바메이트, N-비닐 카바메이트, 및 (메트)아크릴아미드가 포함된다.

[0059] 링커기는 임의의 2가 라디칼 또는 모이어티일 수 있고, 예를 들어, 치환 또는 비치환된 C_1 내지 C_{12} 알킬 기, 알킬 에테르 기, 알케닐 기, 알케닐 에테르 기, 할로 알킬 기, 치환 또는 비치환된 실록산 기, 및 개환을 전개할 수 있는 단량체를 포함한다.

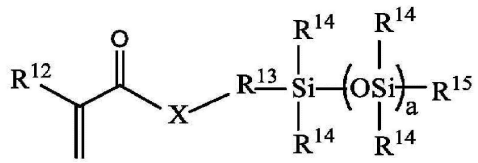
[0060] 일 실시양태에서, V는 (메트)아크릴레이트이고, L은 C_1 내지 C_{12} 알킬렌 기이고, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, 및 R^9는 독립적으로 C_1 내지 C_{12} 알킬 기이고, R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H이고, y는 2 내지 7이고, n은 3 내지 8이다.

[0061] 일 실시양태에서, V는 (메트)아크릴레이트이고, L은 C_1 내지 C_6 알킬 기이고, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, 및 R^9는 독립적으로 C_1 내지 C_6 알킬 기이고, R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H이고, y는 2 내지 7이고, n은 1 내지

20이다.

[0062] 화학식 I의 구조로 표시되는 부피가 크지 않은 유기실리콘-함유 단량체는 당업계에 알려져 있으며, 예를 들어, 그 내용이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제7,915,323호, 제7,994,356호, 제8,420,711호, 제8,827,447호 및 제9,039,174호를 참조한다.

[0063] 예시적인 실시양태에서, 적합한 실리콘 안과용 장치-형성 공단량체는 하기 화학식 II의 구조로 표시되는 화합물을 포함하는 부피가 크지 않은 유기실리콘-함유 단량체이다:

[0064] 

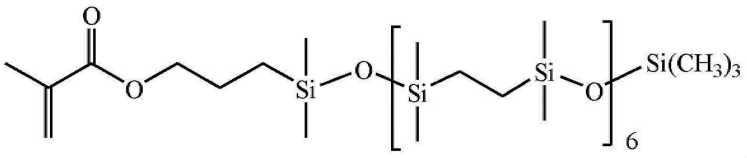
(II)

[0065] 식 중, R^{12}는 H 또는 메틸이고; X는 O 또는 NR^{16}이고; 여기서 R^{16}은 H, 또는 하나 이상의 하이드록실 기로 추가로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고, 일부 실시양태에서, H 또는 메틸이고; R^{13}은 에테르 기, 하이드록실 기, 카바메이트 기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기로 추가로 관능화될 수 있는 2가 알킬 기이고, 또 다른 실시양태에서, 에테르, 하이드록실 및 이들의 조합으로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_6 알킬렌 기이고, 또 다른 실시양태에서, 에테르, 하이드록실 및 이들의 조합으로 치환될 수 있는 C_1 또는 C_3 내지 C_4 알킬렌 기이고; 각각의 R^{14}는 독립적으로 페닐, 또는 불소, 하이드록실 또는 에테르로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬이고, 또 다른 실시양태에서, 각각의 R^{14}는 독립적으로 에틸 및 메틸 기로부터 선택되고, 또 다른 실시양태에서, 각각의 R^{14}는 메틸이고; R^{15}는 C_1 내지 C_4 알킬 기이고; a는 2 내지 50이고, 일부 실시양태에서, 5 내지 15이다.

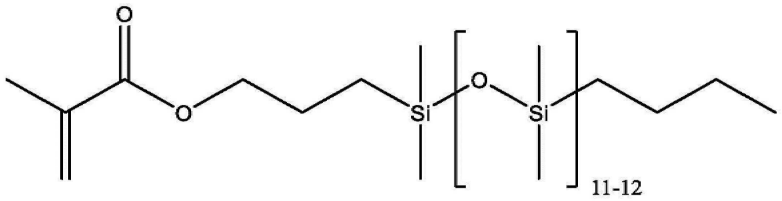
[0066] 화학식 II의 구조로 표시되는 부피가 크지 않은 유기실리콘-함유 단량체는 당업계에 알려져 있으며, 예를 들어, 그 내용이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제8,703,891호, 제8,937,110호, 제8,937,111호, 제9,156,934호 및 제9,244,197호를 참조한다.

[0067] 화학식 II의 구조로 표시되는 부피가 크지 않은 유기실리콘-함유 단량체의 대표적인 예는 다음과 같다:

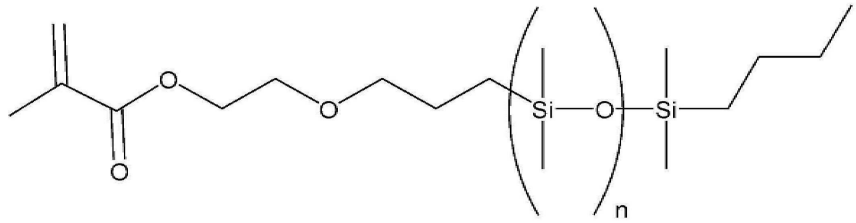
[0068] M1EDS6: 하기 구조를 갖고 Gelest로부터 입수 가능한 화합물:

[0069] 

[0070] MCR-M11: 하기 구조를 갖는 화합물:

[0071] 

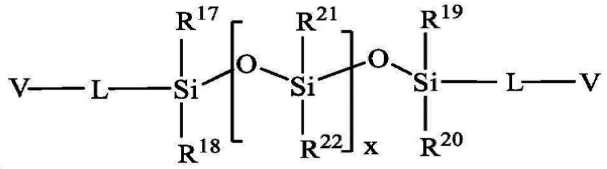
[0072] M1-MCR-C12: 하기 구조를 갖는 화합물:



[0073]

[0074] 식 중, n은 평균 12이다.

[0075] 예시적인 실시양태에서, 적합한 실리콘 안과용 장치-형성 공단량체는 하기 화학식 III의 구조로 표시되는 폴리실록산 예비중합체이다:



[0076] (III)

[0077] 식 중, 각각의 V는 독립적으로 반응성이 있는 관능성 말단기이고, 예를 들어, 하이드록실-함유 반응성이 있는 관능성 말단기, 및 아민-함유 반응성이 있는 관능성 말단기를 포함하고, R^{17} 내지 R^{22}는 독립적으로 직선형 또는 분지형, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 사이클로알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{30} 사이클로알킬알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 사이클로알케닐 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴 기, 및 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬 기이고, L은 독립적으로 연결기이다.

[0078] 본원에 사용하기 위한 하이드록실-함유 반응성이 있는 관능성 말단기는 일반식 -OH의 기이다. 본원에 사용하기 위한 아민-함유 반응성이 있는 관능성 말단기의 대표적인 예에는, 예를 들어, 하기 일반식 $-NHR^{23}$을 갖는 아민이 포함되며, 여기서 R^{23}은 독립적으로 수소 또는 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기, 아릴 기 및 사이클로알킬 기 등이다.

[0079] 연결기 L은 독립적으로 본원에 정의된 바와 같은 직선형 또는 분지형 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기, 에테르 또는 폴리에테르 기, 및 에스테르 기이다.

[0080] 본원에 사용하기 위한 알킬 기의 대표적인 예에는, 예를 들어 분자의 나머지에, 불포화를 갖거나 갖지 않는 1 내지 약 30개의 탄소 원자 또는 1 내지 약 12개의 탄소 원자 또는 1 내지 약 6개의 탄소 원자의 탄소 및 수소 원자를 함유하는 직선형 또는 분지형 알킬 사슬 라디칼, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 1-메틸에틸(이소프로필), n-부틸, n-펜틸, 메틸렌, 에틸렌 등 및, 예를 들어, O 및 N 등의 하나 이상의 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 유사체가 포함된다.

[0081] 본원에 사용하기 위한 사이클로알킬 기의 대표적인 예에는, 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, O 및 N 등을 함유하는, 예를 들어, 약 3 내지 약 30개의 탄소 원자 또는 3 내지 약 12개의 탄소 원자 또는 3 내지 약 6개의 탄소 원자의 치환 또는 비치환된 비방향족 모노 또는 멀티사이클릭 고리 시스템, 예를 들어, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 퍼하이드로나프틸, 아다만틸 및 노르보르닐 기, 브릿지된 사이클릭 기 또는 스피로사이클릭 기, 예를 들어, 스피로-(4,4)-논-2-일 등이 포함된다.

[0082] 본원에 사용하기 위한 사이클로알킬알킬 기의 대표적인 예에는, 예를 들어, 알킬 기에 직접 부착된 다음, 알킬 기의 임의의 탄소에서 단량체의 주요 구조에 부착되어, 예를 들어, 사이클로프로필메틸, 사이클로부틸에틸, 사이클로펜틸에틸 등과 같은 안정한 구조를 생성하는, 약 4 내지 약 30개의 탄소 원자 또는 3 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유하는 치환 또는 비치환된 사이클릭 고리-함유 라디칼이 포함되며, 여기서 사이클릭 고리는 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, O 및 N 등을 함유할 수 있다.

[0083] 본원에 사용하기 위한 사이클로알케닐 기의 대표적인 예에는, 예를 들어, 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 약 3 내지 약 30개의 탄소 원자 또는 3 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유하는 치환 또는 비치환된 사이클릭

고리-함유 라디칼, 예컨대, 예를 들어, 사이클로프로페닐, 사이클로부테닐, 사이클로펜테닐 등이 포함되며, 여기서 사이클릭 고리는 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, O 및 N 등을 함유할 수 있다.

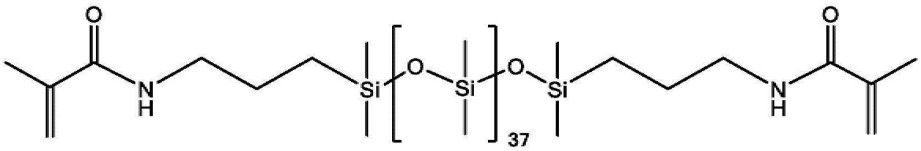
[0084] 본원에 사용하기 위한 아릴 기의 대표적인 예에는 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, O 및 N 등을 함유하는, 예를 들어, 약 6 내지 약 30개의 탄소 원자 또는 약 6 내지 약 12개의 탄소 원자를 함유하는 치환 또는 비치환된 모노방향족 또는 폴리방향족 라디칼, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 테트라하이드로나프틸, 인데닐, 비페닐 등이 포함된다.

[0085] 본원에 사용하기 위한 아릴알킬 기의 대표적인 예에는, 예를 들어, 본원에 정의된 바와 같은 알킬 기에 직접 결합된 본원에 정의된 바와 같은 치환 또는 비치환된 아릴 기, 예를 들어, $-CH_2C_6H_5$, $-C_2H_4C_6H_5$ 등이 포함되며, 여기서 아릴 기는 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어, O 및 N 등을 함유할 수 있다.

[0086] 본원에 사용하기 위한 에스테르 기의 대표적인 예에는, 예를 들어, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카복실산 에스테르 등이 포함된다.

[0087] 본원에 사용하기 위한 에테르 또는 폴리에테르 함유 기의 대표적인 예에는, 예를 들어, 알킬 에테르, 사이클로알킬 에테르, 사이클로알킬알킬 에테르, 사이클로알케닐 에테르, 아릴 에테르, 아릴알킬 에테르가 포함되며, 여기서 알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 사이클로알케닐, 아릴, 및 아릴알킬 기는 본원에 정의된 바와 같다. 예시적인 에테르 또는 폴리에테르-함유 기에는, 예를 들어, 알킬렌 옥사이드, 폴리(알킬렌 옥사이드), 예컨대 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(부틸렌 옥사이드) 및 이들의 혼합물 또는 공중합체, 일반식 $-(R^{14}OR^{15})_t$의 에테르 또는 폴리에테르 기 등이 포함되며, 여기서 R^{14}는 본원에 정의된 바와 같은 결합, 치환 또는 비치환된 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 기이고, R^{15}는 본원에 정의된 바와 같은 치환 또는 비치환된 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 기이고, t는 적어도 1이다.

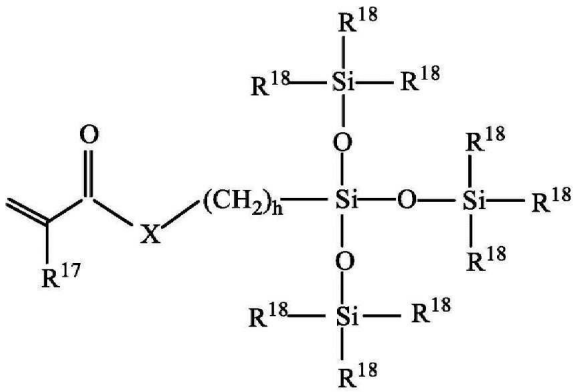
[0088] 폴리실록산 예비중합체의 대표적인 예는 다음과 같다:



[0089]

[0090] 본원에 기재된 폴리실록산 예비중합체를 제조하는 방법은 잘 알려져 있고, 당업자의 범위 내에 있다. 또한, 폴리실록산 예비중합체는 또한, 예를 들어, Gelest, Silar, Shin-Etsu, Momentive 및 Siltech와 같은 이러한 공급업체로부터 상업적으로 입수 가능하다.

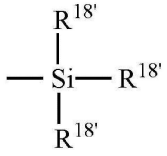
[0091] 예시적인 실시양태에서, 적합한 실리콘 안과용 장치-형성 공단량체는 하기 화학식 IV의 구조로 표시되는 화합물인 부피가 큰 실록산 단량체이다:



[0092] (IV)

[0093] 식 중, X는 −O− 또는 $-NR^{19}-$를 나타내며; 여기서 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬 기이고; 각각의 R^{17}은 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고; 각각의 R^{18}은 독립적으로 저급 알킬 라디칼, 예컨대 C_1-C_6 알킬 라디칼, 페닐 라

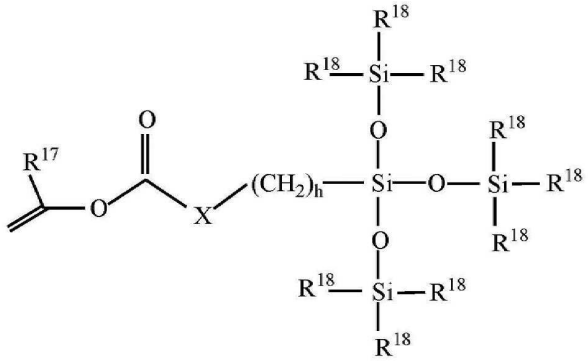
디칼 또는 하기로 표시되는 기를 나타내며:



[0094]

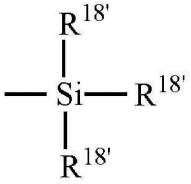
[0095] 식 중, 각각의 $R^{18'}$는 독립적으로 저급 알킬 라디칼, 예컨대 C_1-C_6 알킬, 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10이다.

[0096] 예시적인 실시양태에서, 적합한 실리콘 안과용 장치-형성 공단량체는 하기 화학식 V의 구조로 표시되는 부피가 큰 실록산 단량체이다:



[0097] (V)

[0098] 식 중, X는 $-NR^{19}-$를 나타내며; 여기서 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬 기를 나타내고; R^{17}은 수소 또는 메틸을 나타내고; 각각의 R^{18}은 독립적으로 저급 알킬 라디칼, 예컨대 C_1-C_6 알킬, 페닐 라디칼 또는 하기로 표시되는 기를 나타내며:



[0099]

[0100] 여기서 각각의 $R^{18'}$은 독립적으로 저급 알킬 라디칼, 예컨대 C_1-C_6 알킬 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10이다.

[0101] 하나 이상의 부피가 큰 실록산 단량체의 대표적인 예에는, 예를 들어, 메타크릴옥시프로필 트리스(트리메틸실록시)실란(TRIS), 펜타메틸디실록사닐 메틸메타크릴레이트, 트리스(트리메틸실록시)메타크릴옥시 프로필실란, 페닐트레트라메틸-디실록사닐에틸 아크릴레이트, 메틸디(트리메틸실록시)메타크릴옥시메틸 실란, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카바메이트(TRIS-VC), 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 알릴 카바메이트, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카보네이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0102] 예시적인 실시양태에서, 제1 안과용 장치-형성 공단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 80 중량% 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 수 있다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 제1 안과용 장치-형성 공단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 60 중량% 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 수 있다.

[0103] 예시적인 실시양태에서, 다관능성 가교제의 알릴-함유 반응성 말단기 또는 비닐-함유 반응성 말단기와 우선적으로 반응할 수 있는 적어도 하나의 반응성 기를 갖는 제2 안과용 장치-형성 공단량체는 친수성 안과용 장치-형성 공단량체이다. 따라서, 하나의 비제한적인 예시적인 실시양태에서, 친수성 단량체는 N-비닐 피롤리돈(NVP), N-비닐 피페리돈 및 N-비닐-ε-카프로락탐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 N-비닐 락탐이다. 다른 적합한 친수성 비닐 단량체에는 N-비닐리미다졸리돈, N-비닐석신이미드 및 N-비닐포름아미드가 포함된다.

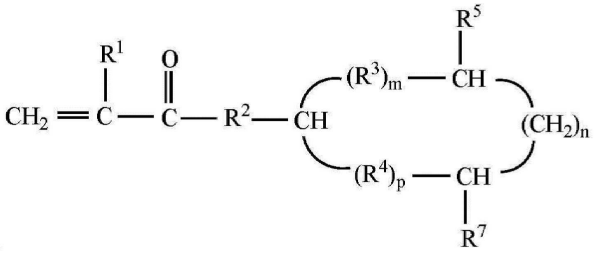
예시적인 실시양태에서, 제2 안과용 장치-형성 공단량체는 NVP이다.

[0104] 다른 비제한적인 예시적인 실시양태에서, 친수성 공단량체는 불포화 카복실산, 아미드, 중합성 아민, 비닐 카보네이트, 비닐 카바메이트, 옥사졸론 단량체, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 유용한 아미드에는 아크릴아미드, 예컨대 N,N-디메틸아크릴아미드 및 N,N-디메틸메타크릴아미드가 포함된다. 다른 친수성 공단량체의 예에는 중합성 기로 관능화된 폴리(알켄 글리콜)과 같은 친수성 예비중합체가 포함된다. 유용한 관능화된 폴리(알켄 글리콜)의 예에는 모노메타크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 말단 캡을 함유하는 다양한 사슬 길이의 폴리(디에틸렌 글리콜)이 포함된다. 일 실시양태에서, 폴리(알켄 글리콜) 중합체는 적어도 2개의 알켄 글리콜 단량체 단위를 함유한다. 추가 예에는 미국 특허 제5,070,215호에 개시된 친수성 비닐 카보네이트 또는 비닐 카바메이트 단량체, 및 미국 특허 제4,910,277호에 개시된 친수성 옥사졸론 단량체가 있다. 다른 적합한 친수성 단량체는 당업자에게 명백할 것이다.

[0105] 예시적인 실시양태에서, 제2 안과용 장치-형성 공단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 80 중량% 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 수 있다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 제2 안과용 장치-형성 공단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 60 중량% 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 수 있다.

[0106] 비제한적인 예시적인 실시양태에서, 단량체 혼합물은 하나 이상의 소수성 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 소수성 단량체에는 에틸린계 불포화 소수성 단량체, 예컨대, 예를 들어, (메트)아크릴레이트-함유 소수성 단량체, N-알킬 (메트)아크릴아미드-함유 소수성 단량체, 알킬 비닐카보네이트-함유 소수성 단량체, 알킬 비닐 카바메이트-함유 소수성 단량체, 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트-함유 소수성 단량체, N-플루오로알킬 (메트)아크릴아미드-함유 소수성 단량체, N-플루오로알킬 비닐카보네이트-함유 소수성 단량체, N-플루오로알킬 비닐카바메이트-함유 소수성 단량체, 실리콘-함유 (메트)아크릴레이트-함유 소수성 단량체, (메트)아크릴아미드-함유 소수성 단량체, 비닐 카보네이트-함유 소수성 단량체, 비닐 카바메이트-함유 소수성 단량체, 스티렌계-함유 소수성 단량체, 폴리옥시프로필렌 (메트)아크릴레이트-함유 소수성 단량체 등 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0107] 예시적인 실시양태에서, 하나 이상의 소수성 단량체는 하기 화학식 VI의 구조로 표시된다:

[0108] 

(VI)

[0109] 식 중, R^1은 메틸 또는 수소이고; R^2는 -O- 또는 -NH-이고; R^3 및 R^4는 독립적으로 $-CH_2-$, -CHOH- 및 $-CHR^6-$으로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 라디칼이고; R^5 및 R^6은 독립적으로 분지형 C_3-C_8 알킬 기이고; R^7은 수소 또는 -OH이고; n은 적어도 1의 정수이고, m 및 p는 독립적으로 0 또는 적어도 1의 정수이고, 단 m, p 및 n의 합은 2, 3, 4 또는 5이다.

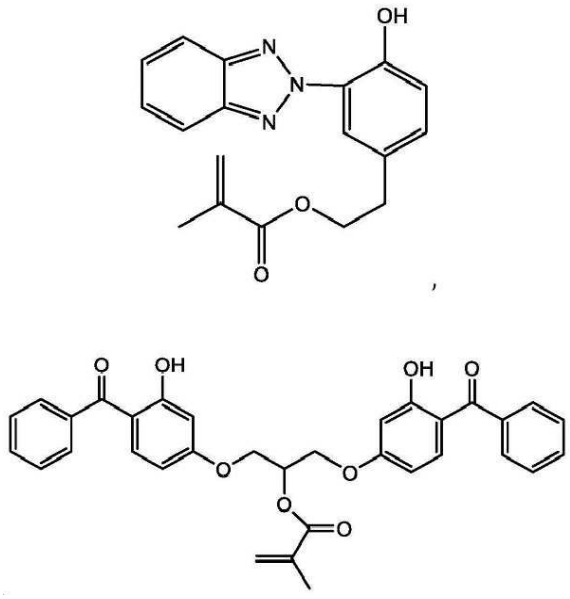
[0110] 화학식 VI의 구조로 표시되는 하나 이상의 소수성 단량체의 대표적인 예에는 4-t-부틸-2-하이드록시사이클로헥실 메타크릴레이트(TBE); 4-t-부틸-2-하이드록시사이클로펜틸 메타크릴레이트; 4-t-부틸-2-하이드록시사이클로헥실 메타크릴아미드(TBA); 6-이소펜틸-3-하이드록시사이클로헥실 메타크릴레이트; 2-이소헥실-5-하이드록시사이클로펜틸 메타크릴아미드, 4-t-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 아다만틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트 등이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 일 실시양태에서, 하나 이상의 소수성 단량체(b)는 R^3이 $-CH_2-$이고, m이 1 또는 2이고, p가 0이고, m과 n의 합이 3 또는 4인 화학식 VI의 화합물을 포함한다.

[0111] 예시적인 실시양태에서, 하나 이상의 소수성 단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 25 중량% 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 것이다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 하나 이상의 소수성 단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량% 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 것이다.

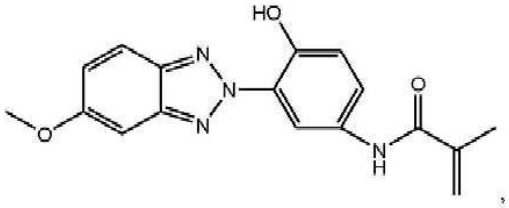
[0112] 단량체 혼합물은, 필요에 따라 그리고 본 개시내용의 목적 및 효과를 손상시키지 않는 한도 내에서, 항산화제, 습윤제, 강인화제 등과 같은 다양한 첨가제 및 당업계에 잘 알려진 기타 첨가제를 추가로 함유할 수 있다.

[0113] 적합한 습윤제에는, 예를 들어, 글리세린, 프로필렌 글리콜, 모노 또는 디사카라이드, 폴리에틸렌 글리콜, 에톡실화 글루코스 및 이들의 조합이 포함된다. 일 실시양태에서, 적합한 습윤제는 폴리아크릴산(PAA)을 함유하는 중합체와 같은 카복실산 관능기를 함유하는 중합체일 수 있다. 특정 코팅 습윤제에는 P(비닐피롤리디논)(PVP)-코-아크릴산(AA)), P(메틸비닐에테르-알트-말레산), P(아크릴산-그래프트-에틸렌옥사이드), P(아크릴산-코-메타크릴산), P(아크릴아미드-코-AA), P(아크릴아미드-코-AA), P(AA-코-말레산), P(부타디엔-말레산) 및 P(N-비닐피롤리돈-코-비닐아세테이트) 및 폴리비닐알코올이 포함된다.

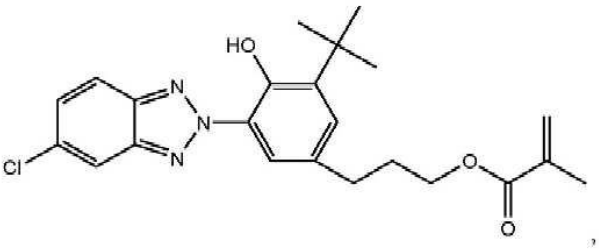
[0114] 또 다른 예시적인 실시양태에서, 단량체 혼합물은 하나 이상의 자외선(UV) 차단제를 추가로 포함한다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 적합한 UV 차단제는, 예를 들어, 하기 화학식의 하나 이상의 화합물을 포함한다:

[0115] 

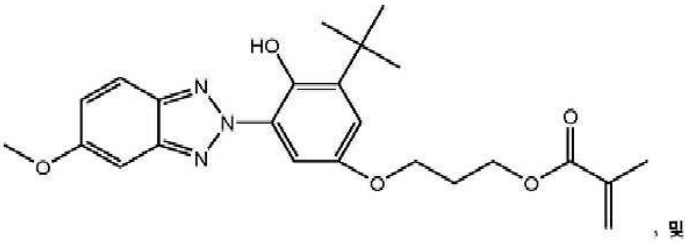
[0116] (2-프로펜산, 2-메틸, 2-(4-벤조일-3-하이드록시페녹시)-1-[(4-벤조일3-하이드록시페녹시)메틸 에스테르),



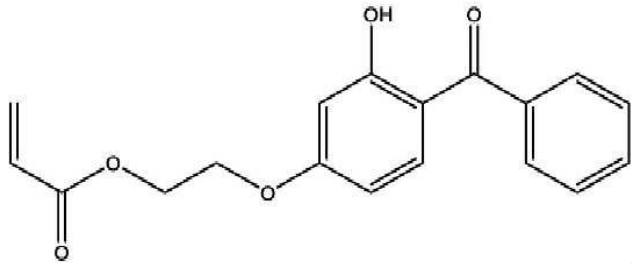
,



,



, 및



.

[0117]

[0118] 이들 화합물은 단지 예시적인 것이며 제한하려는 의도는 아니다. 임의의 알려진 UV 차단제 또는 나중에 개발된 UV 차단제가 본원에서 사용되도록 고려된다.

[0119] 예시적인 실시양태의 안과용 장치, 예를 들어, 콘택트 렌즈 또는 안내 렌즈는, 예를 들어, 선반가공(lathing), 사출 성형, 압축 성형, 절단 등에 의해 후속적으로 적절한 형상으로 형성될 수 있는 생성물을 형성하기 위해 전술한 단량체 혼합물을 중합함으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 콘택트 렌즈 제조 시, 초기 혼합물을 튜브에서 중합하여 막대 형상의 물품을 제공할 수 있으며, 이어서 버튼 형상으로 절단한다. 이어서, 버튼 형상은 콘택트 렌즈로 선반가공할 수 있다.

[0120] 대안적으로, 콘택트 렌즈와 같은 안과용 장치는, 예를 들어, 스핀주조 및 정적 주조 방법에 의해 혼합물로부터 금형, 예를 들어, 폴리프로필렌 금형에 직접 주조할 수 있다. 스핀주조 방법은 미국 특허 제3,408,429호 및 제3,660,545호에 개시되어 있고, 정적 주조 방법은 미국 특허 제4,113,224호, 4,197,266호 및 제5,271,875호에 개시되어 있다. 스핀주조 방법은 중합될 혼합물을 금형에 충전하고 혼합물을 UV 광선과 같은 방사선원에 노출시키면서 제어된 방식으로 금형을 회전시키는 단계를 포함한다. 정적 주조 방법은 2개의 금형 섹션 사이에 단량체 혼합물을 충전하는 단계로서, 하나의 금형 섹션은 전방 렌즈 표면을 형성하도록 형상화되고 다른 금형 섹션은 후방 렌즈 표면을 형성하도록 형상화된 것인, 단계 및 예를 들어, 혼합물의 자유 라디칼 중합에 의해 렌즈를 형성하기 위해 금형 조립체에 유지된 상태에서 혼합물을 경화시키는 단계를 포함한다. 렌즈 재료를 경화시키기 위한 자유 라디칼 반응 기술의 예에는 열 복사, 적외선 복사, 전자빔 복사, 감마 복사, 자외선(UV) 방사선 등이 포함되거나; 이러한 기술의 조합이 사용될 수 있다. 미국 특허 제5,271,875호에는 후방 금형 및 전방 금형에 의해 정의되는 금형 공동에서 완성된 렌즈를 성형할 수 있는 정적 주조 성형 방법이 기술되어 있다. 추가적인 방

법으로서, 미국 특허 제4,555,732호에는 과량의 단량체 혼합물을 금형에서 스핀주조에 의해 경화시켜 전방 렌즈 표면과 상대적으로 큰 두께를 갖는 성형품을 형성하고, 경화된 스핀주조 물품의 후방 표면을 후속적으로 선반가공하여 원하는 두께와 후방 렌즈 표면을 갖는 콘택트 렌즈를 제공하는 공정이 개시되어 있다.

[0121] 중합은 단량체 혼합물을 열 및/또는 방사선, 예컨대 자외선, 가시광선, 또는 고에너지 방사선에 노출시킴으로써 촉진될 수 있다. 중합 단계를 촉진하기 위해 중합 개시제가 혼합물에 포함될 수 있다. 자유 라디칼 열중합 개시제의 대표적인 예에는 아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 스테아로일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 3급부틸 퍼옥시피발레이트, 퍼옥시디카보네이트 등과 같은 유기 퍼옥사이드가 포함된다. 대표적인 UV 개시제는 당업계에 알려진 것들이며, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, Darocure® 1173, 1164, 2273, 1116, 2959, 3331(EM Industries) 및 Irgacure® 651 및 184(Ciba-Geigy), 2,2'아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(VAZO 64) 등을 포함한다. 일반적으로, 개시제는 전체 혼합물의 약 0.01 내지 약 5 중량%의 농도로 단량체 혼합물에 사용될 것이다.

[0122] 중합은 용매, 예를 들어 테트라하이드로푸란 또는 톨루엔을 사용하여, 예를 들어, 용액 또는 분산액과 같은 반응 매질에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 중합은 벌크 중합일 수 있다.

[0123] 일반적으로, 중합은, 예를 들어 질소 또는 아르곤의 불활성 분위기 하에서 약 15분 내지 약 72시간 동안 수행될 수 있다. 원하는 경우, 생성된 중합 생성물은 진공 하에서, 예를 들어, 약 5시간 내지 약 72시간 동안 건조시키거나, 사용 전에 수용액에 방치할 수 있다.

[0124] 혼합물의 중합은 수화될 때 바람직하게는 하이드로겔을 형성하는 중합체를 생성할 것이다. 하이드로겔 렌즈를 제조할 때, 혼합물은 중합 생성물이 수화되어 하이드로겔을 형성할 때 궁극적으로 물로 대체되는 적어도 희석제를 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로, 하이드로겔의 수분 함량은 상기 기재된 바와 같으며, 즉 적어도 약 45 중량%, 또는 적어도 약 50 중량%이다. 사용되는 희석제의 양은 약 50 중량% 미만이어야 하며, 대부분의 경우 희석제 함량은 약 30 중량% 미만일 것이다. 그러나, 특정 중합체 시스템에서, 실제 한계는 희석제에 포함된 다양한 단량체의 용해도에 의해 결정될 것이다. 광학적으로 투명한 공중합체를 제조하기 위해, 공단량체와 희석제 또는 희석제와 최종 공중합체 사이에서 시각적 불투명을 유발하는 상 분리가 발생하지 않는 것이 중요하다.

[0125] 또한, 사용될 수 있는 희석제의 최대량은 희석제가 최종 중합체를 팽윤시키는 양에 따라 달라질 것이다. 과도한 팽윤은 수화 시 희석제를 물로 대체할 때 공중합체가 붕괴되거나 붕괴를 야기할 수 있다. 적합한 희석제에는 에틸렌 글리콜; 글리세린; 액체 폴리(에틸렌 글리콜); 알코올; 알코올/물 혼합물; 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체; 저분자량 선형 폴리(2-하이드록시에틸 메타크릴레이트); 락트산의 글리콜 에스테르; 포름아미드; 케톤; 디알킬설폭사이드; 부틸 카비톨; 글리세롤의 붕산 에스테르와 같은 다가 알코올의 붕산 에스테르 등 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0126] 필요한 경우, 주변 압력 또는 그 근처에서 진공 하에서 증발에 의해 수행될 수 있는 가장자리-마무리 작업 전에 렌즈로부터 잔류 희석제를 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 희석제를 증발시키는 데 필요한 시간을 단축하기 위해 상승된 온도를 사용할 수 있다. 용매 제거 단계를 위한 시간, 온도 및 압력 조건은 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있는 바와 같이, 희석제의 휘발성 및 특정 단량체 성분과 같은 이러한 요인에 따라 달라질 것이다. 원하는 경우, 하이드로겔 렌즈를 제조하는 데 사용되는 혼합물은 하이드로겔 재료를 제조하기 위한 종래 기술에서 알려진 가교제 및 습윤제를 추가로 포함할 수 있다.

[0127] 안내 렌즈의 경우, 중합될 단량체 혼합물은 생성된 중합 생성물의 굴절률을 증가시키기 위한 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 단량체의 예에는 방향족 (메트)아크릴레이트, 예컨대 페닐 (메트)아크릴레이트, 2-페닐에틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 및 벤질 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0128] 본원에서 수득된 콘택트 렌즈와 같은 안과용 장치는 선택적인 기계가공 작업을 거칠 수 있다. 예를 들어, 선택적인 기계가공 단계에는 렌즈 가장자리 및/또는 표면을 버핑(buffing) 또는 연마하는 것이 포함될 수 있다. 일반적으로, 이러한 기계가공 공정은 생성물을 금형 부품에서 이형시키기 전 또는 후에 수행될 수 있으며, 예를 들어, 렌즈를 진공 핀셋을 사용하여 렌즈를 금형으로부터 들어올림으로써 렌즈를 금형에서 건식 이형시키고, 그 후에 렌즈를 기계적 핀셋을 사용하여 두 번째 진공 핀셋 세트로 옮기고 회전하는 표면에 대하여 배치하여 표면 또는 가장자리를 매끄럽게 한다. 이어서, 렌즈의 다른 면을 가공하기 위해 렌즈를 뒤집을 수 있다.

[0129] 이어서, 완충 식염수를 함유하는 개별 렌즈 패키지로 렌즈를 옮길 수 있다. 식염수는 렌즈를 옮기기 전이나 후에 패키지에 추가할 수 있다. 적절한 패키징 디자인 및 재료가 당업계에 알려져 있다. 플라스틱 패키지는 필름

으로 박리 가능하게 밀봉되어 있다. 적합한 밀봉 필름은 당업계에 알려져 있으며, 호일, 중합체 필름 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이어서, 렌즈가 함유하는 밀봉된 패키지를 멸균하여 멸균 제품을 보장한다. 적합한 멸균 수단 및 조건은 당업계에 알려져 있으며, 예를 들어, 고압멸균을 포함한다.

[0130] 당업자라면 상기 기재된 성형 및 패키징 공정에 다른 단계가 포함될 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 이러한 다른 단계는, 예를 들어, 형성된 렌즈를 코팅하는 단계, 형성 동안 렌즈를 표면 처리하는 단계(예를 들어, 금형 전사를 통해), 렌즈를 검사하는 단계, 결함이 있는 렌즈를 폐기하는 단계, 금형 반쪽을 세척하는 단계, 금형 반쪽을 재사용하는 단계 등 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0131] 이하의 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있도록 제공되는 것으로, 단지 예시일 뿐이다. 실시예는 청구범위에 정의된 바와 같이 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0132] 실시예에서는 하기 약어가 사용된다.

[0133] TBD: 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데크-5-엔.

[0134] EDS: 1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라-5-옥사사이클로펜탄.

[0135] D3: 헥사메틸사이클로트리실록산.

[0136] DMA: N,N-디메틸아크릴아미드.

[0137] HEMA: 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트.

[0138] NVP: N-비닐-2-피롤리돈.

[0139] EGDMA: 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트.

[0140] TRIS: 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타크릴레이트.

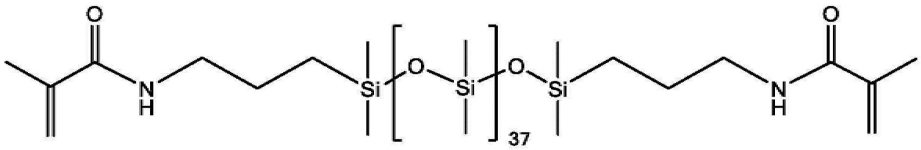
[0141] UV416: 2-(4-벤조일-3-하이드록시페녹시)에틸 아크릴레이트.

[0142] Irgacure 819: Sigma Aldrich로부터 입수 가능한 자유 라디칼 중합용 광개시제

[0143] IMVT: 1,4-비스(4-(2-메타크릴옥시에틸)페닐아미노)안트라퀴논.

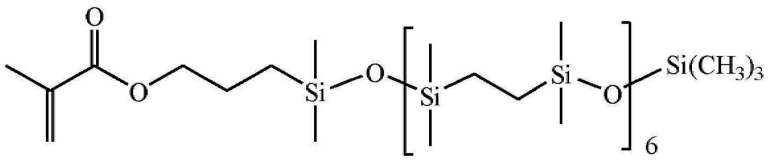
[0144] IPA: 이소프로필 알코올.

[0145] Ma2D37: 하기 구조를 가지며 Shin-Etsu 및 Gelest로부터 입수 가능한 화합물:



[0146]

[0147] M1EDS6: 하기 구조를 가지며 Gelest로부터 입수 가능한 화합물:



[0148]

[0149] 다양한 중합 생성물이 아래에서 논의된 바와 같이 형성되었고 다음과 같은 표준 테스트 절차에 의해 특징화되었다:

[0150] 물 %: 6개의 수화된 렌즈 또는 필름으로 구성된 2세트의 필터를 여과지 조각에서 블로팅 건조시켜 과도한 수분을 제거하고 샘플을 칭량한다(습윤 중량). 이어서, 샘플을 건조제를 함유하는 병 안에서 10분 동안 전자레인지에 넣는다. 이어서, 샘플을 30분 동안 방치하여 실온과 평형을 이루고 다시 칭량한다(건조 중량). 수분 비율은 습윤 중량과 건조 중량으로부터 계산된다.

[0151] 접촉각: 캡티브 버블 접촉각 데이터는 First Ten Angstroms FTA-1000 prop Shape Instrument에서 수집하였다.

모든 샘플은 샘플 표면에서 패키징 용액의 성분을 제거하기 위해 분석 전에 HPLC 등급의 물로 헹구었다. 데이터 수집 전에, 모든 실험에 사용된 물의 표면 장력은 펜던트 드롭 방법(pendant drop method)을 사용하여 측정하였다. 물이 사용하기에 적절한 것으로 인정받기 위해, 70 내지 72 다인/cm의 표면 장력 값이 예상되었다. 모든 렌즈 샘플을 곡선형 샘플 홀더에 놓고 HPLC 등급의 물로 채워진 석영 셀에 담갔다. 전진 및 후진 캡티브 버블 접촉각은 각 샘플에 대해 수집하였다. 전진 접촉각은 기포가 렌즈 표면으로부터 후퇴할 때(물이 표면을 가로질러 전진할 때) 물 속에서 측정된 각도로 정의된다. 모든 캡티브 버블 데이터는 샘플/기포 경계면에 초점을 맞춘 고속 디지털 카메라를 사용하여 수집하였다. 접촉각은 샘플/기포 경계면을 가로지르는 접촉선 이동 직전에 디지털 프레임에서 계산하였다. 후진 접촉각은 기포가 샘플 표면을 가로질러 팽창할 때(물이 표면으로부터 후진할 때) 물 속에서 측정된 각도로 정의된다.

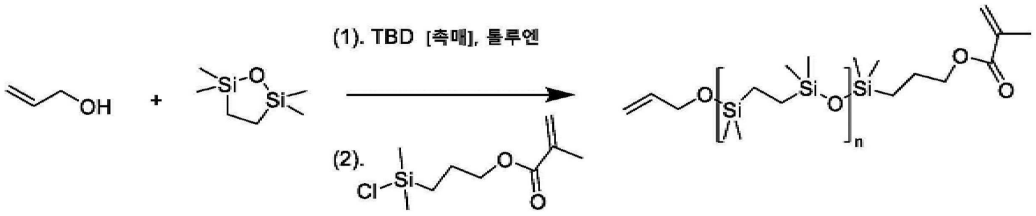
[0152] 모듈러스(g/mm^2)는 Instron(모델 4502) 기기를 사용하여 ASTM 1708에 따라 측정되었으며, 여기서 필름 샘플은 붕산염 완충 식염수에 담그고; 필름 샘플의 적절한 크기는 게이지 길이 22 mm이고 너비가 4.75 mm였으며, 여기서 샘플은 Instron 기기의 클램프로 샘플을 잡을 수 있도록 도그본(dogbone) 형상을 형성하는 말단을 갖고 두께는 100±50 미크론이다.

[0153] 추출성 테스트, PVP 및 실리콘: 생성된 단량체 혼합물은 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 금형 조립체에 도입함으로써 콘택트 렌즈로 주조되었다. 이어서, 금형 조립체 및 단량체 혼합물을 약 -0.5시간 동안 UV 경화시켜 콘택트 렌즈를 형성하였다. 렌즈를 건조 이형시켜 추출 가능한 연구에 직접 제출하였다. 렌즈를 Soxhlet 추출에서 뜨거운 IPA로 24시간 동안 추출하였다. 수집된 IPA를 농축하고 HPLC 측정에 제출하여 추출 가능한 성분의 중량비를 확인하였다.

[0154] UV-Vis 투과율: 렌즈는 콘택트 렌즈 측정을 위해 수평 적분구에 개별적으로 배치하였다. 200 nm에서 800 nm까지 투과율 스펙트럼을 얻었다.

[0155] 실시예 1

[0156] 하기 반응식에 따른 알릴-$(EDS)_{10}$-M1(여기서 n = 10) 가교제의 제조



[0157]

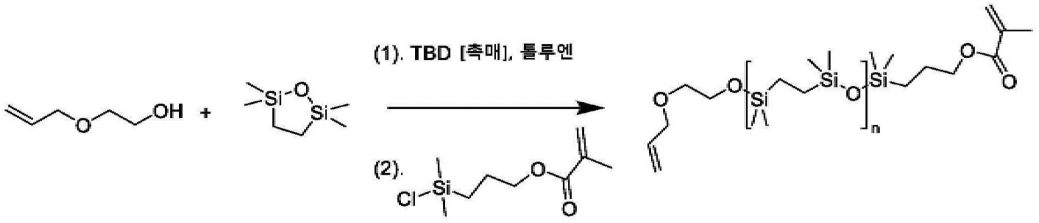
[0158] 교반기가 장착된 100 mL 플라스크를 히트 건을 사용하여 진공 하에서 건조시켰다. 무수 톨루엔(40 mL)을 주사기를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 플라스크를 질소로 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 다음으로, TBD(868 mg, 6.24 mmol, 1 당량) 및 알릴 알코올(434 mg, 7.48 mmol, 1.2 당량)을 글로브박스 내 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 글로브 박스에서 꺼냈다. 용액을 15분 동안 교반한 후, EDS(10 g, 62.4 mmol, 10 당량)를 주사기를 사용하여 용액에 주입하였다. 혼합물을 30분 동안 교반되도록 하였다. 다음으로, 3-(디메틸클로로실릴)프로필 메타크릴레이트(1790 mg, 8.1 mmol, 1.3 당량) 및 무수 피리딘(987 mg, 12.5 mmol, 2 당량)을 용액에 첨가하였다. 용액을 밤새 교반하였다. 용액을 10% 중탄산나트륨 용액(50 mL)으로 세척하고. 유기층을 수집하고 농축하였다. 농축된 용액을 메탄올에서 3회 침전시키고, 하부 층을 수집하고 진공 하에서 건조시켜 투명한 점성 액체인 알릴-$(EDS)_{10}$-M1(8.5 g)을 얻었다.

[0159] 실시예 2

[0160] EDS 단량체를 D3 단량체로 대체하여 알릴-$(D3)_{10}$-M1 가교제를 수득한 것을 제외하고는, 실시예 1의 일반적인 합성 절차를 사용하였다.

[0161] 실시예 3

[0162] 하기 반응식에 따른 알릴-EO1-$(EDS)_{10}$-M1(여기서 n = 10) 가교제의 제조

[0163] 

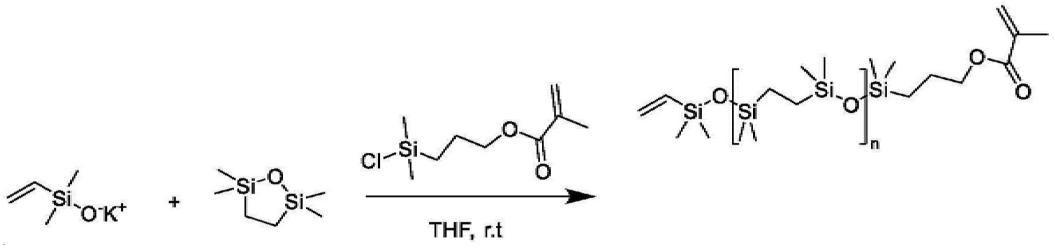
[0164] 교반기가 장착된 100 mL 플라스크를 히트 건을 사용하여 진공 하에서 건조시켰다. 무수 톨루엔(20 mL)을 주사기를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 플라스크를 질소로 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 다음으로, TBD(556 mg, 4 mmol, 1 당량) 및 2-알릴옥시에탄올(490 mg, 4.8 mmol, 1.2 당량)을 글로브박스 내 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 글로브 박스에서 꺼냈다. 용액을 15분 동안 교반한 후, EDS(6.4 g, 40 mmol, 10 당량)를 주사기를 사용하여 용액에 주입하였다. 혼합물을 30분 동안 교반되도록 하였다. 다음으로, 3-(디메틸클로로실릴)프로필 메타크릴레이트(1148 mg, 5.2 mmol, 1.3 당량) 및 무수 피리딘((633 mg, 8 mmol, 2 당량)을 용액에 첨가하였다. 용액을 밤새 교반하였다. 용액을 물(50 mL)로 세척하고. 유기층을 수집하고 농축하였다. 농축된 용액을 메탄올에서 3회 침전시키고, 하부 층을 수집하고, 진공 하에서 건조시켜 투명한 점성 액체인 알릴-EO1-$(EDS)_{10}$-M1(3.9 g)을 얻었다.

[0165] 실시예 4

[0166] EDS 단량체를 D3 단량체로 대체하여 알릴-EO1-$(D3)_{10}$-M1 가교제를 수득한 것을 제외하고는, 실시예 3의 일반적인 합성 절차를 사용하였다.

[0167] 실시예 5

[0168] 하기 반응식에 따른 VS-$(EDS)_{90}$-M1(여기서 n = 90) 가교제의 제조

[0169] 

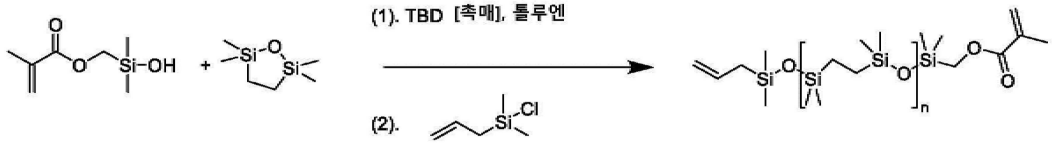
[0170] 교반 막대가 장착된 200 mL 플라스크를 히트 건을 사용하여 진공 하에서 건조시켰다. 무수 테트라하이드로푸란(THF) (100 mL)을 주사기를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 플라스크를 질소로 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 다음으로, 포타슘 비닐디메틸실라놀레이트(460 mg, 4 mmol) 및 18-크라운-6 에테르(1056 mg, 4 mmol)를 THF 용액에 첨가하였다. 용액을 글로브박스 밖으로 옮기고, 실온에서 20분 동안 교반하였다. 1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라-5-옥사사이클로펜탄(6410 mg, 40 mmol)을 주사기를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 용액을 30초 동안 교반되도록 하고, 3-(디메틸클로로실릴)프로필 메타크릴레이트(971 mg, 4.4 mmol) 및 무수 피리딘(380 mg, 4.8 mmol)을 주사기로 개별적으로 용액에 주입하여 중합을 종료시켰다. 이어서, 용액을 탈이온수(50 mL)로 1회 세척하였다. 유기층을 메탄올에서 3회 침전시킨 다음, 하부 층을 수집하고 밤새 진공 하에 두어 VS-$(EDS)_{90}$-M1(4.1 g)의 투명한 액체를 얻었다.

[0171] 실시예 6

[0172] EDS 단량체를 D3 단량체로 대체하여 VS-$(D3)_{90}$-M1 가교제를 수득한 것을 제외하고는, 실시예 5의 일반적인 합성 절차를 사용하였다.

[0173] 실시예 7

[0174] 하기 반응식에 따른 AS-$(EDS)_{10}$-M1(여기서 n = 10) 가교제의 제조.

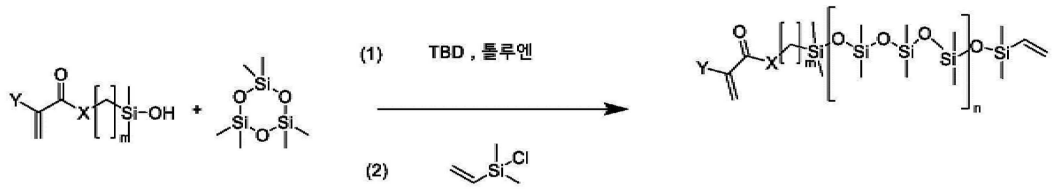


[0175]

[0176] 교반기가 장착된 50 mL 플라스크를 히트 건을 사용하여 진공 하에서 건조시켰다. 무수 톨루엔(20 mL)을 주사기를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 플라스크를 질소로 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 다음으로, TBD(557 mg, 4 mmol, 1 당량)를 플라스크에 첨가하고, 질소 하에 실온에서 20분 동안 교반하였다. 진공 건조된 100 mL 플라스크에 10 mL의 무수 톨루엔을 주입하였다. (하이드록시디메틸실릴)메틸 메타크릴레이트(835 mg, 4.8 mmol, 1.2 당량) 및 1,1,4,4-테트라메틸-1,4-디실라-5-옥사사이클로펜탄(10 g, 62.4 mmol, 10 당량)을 100 mL 플라스크에 첨가하였다. TBD를 무수 톨루엔에 완전히 용해시킨 후, 주사기를 사용하여 용액을 100 mL 플라스크에 옮겼다. 용액을 질소 하에 실온에서 40분 동안 교반하였다. 알릴디메틸클로로실란(700 mg, 5.2 mmol, 1.3 당량) 및 무수 피리딘(633 mg, 8.0 mmol, 2.0 당량)을 주사기를 사용하여 용액에 개별적으로 주입하였다. 용액을 30분 동안 교반하였다. 용액을 회전증발기에서 농축하고, 메탄올(50 mL)에서 3회 침전시켰다. 하부 유기층을 수집하고, 진공에서 밤새 건조시켜 AS-EDS-M1(4.76 g)의 점성의 투명한 액체를 얻었다.

[0177] 실시예 8

[0178] 하기 반응식에 따른 VS-$(D3)_{10}$-M1(여기서 X = O, Y = CH_3, n = 10, m = 1) 가교제의 제조

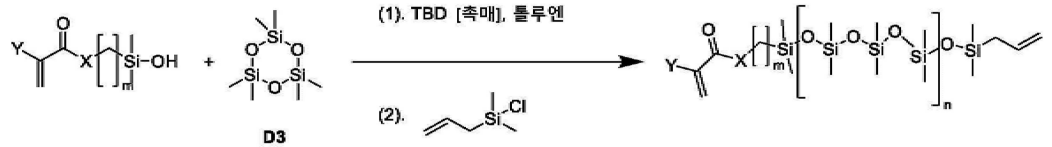


[0179]

[0180] 교반기가 장착된 25 mL 플라스크를 히트 건을 사용하여 진공 하에서 건조시켰다. 무수 톨루엔(15 mL)을 주사기를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 플라스크를 질소로 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 다음으로, TBD(696 mg, 5 mmol, 1 당량)를 플라스크에 첨가하고, 질소 하에 실온에서 20분 동안 교반하였다. 진공 건조된 50 mL 플라스크에 10 mL의 무수 톨루엔을 주입하였다. 다음으로, (하이드록시디메틸실릴)메틸 메타크릴레이트(1044 mg, 6.0 mmol, 1.2 당량) 및 헥사메틸사이클로트리실록산(11.1 g, 50 mmol, 10 당량)을 50 mL 플라스크에 첨가하였다. TBD를 무수 톨루엔에 완전히 용해시킨 후, 주사기를 사용하여 용액을 50 mL 플라스크에 옮겼다. 용액을 질소 하에 실온에서 60분 동안 교반하였다. 비닐디메틸클로로실란(784 mg, 6.5 mmol, 1.3 당량) 및 무수 피리딘(791 mg, 1.0 mmol, 2.0 당량)을 주사기를 사용하여 용액에 개별적으로 주입하였다. 용액을 30분 동안 교반하였다. 용액을 회전증발기에서 농축하고, 아세토니트릴(50 mL)에서 1회 침전시키고 메탄올(50 mL)에서 2회 침전시켰다. 하부 유기층을 수집하고, 진공에서 밤새 건조시켜 VS-$(D3)_{10}$-M1(10.2 g)의 점성의 투명한 액체를 얻었다.

[0181] 실시예 9

[0182] 하기 반응식에 따른 AS-$(D3)_{10}$-M1(여기서 X = O, Y = CH_3, n = 10, m = 1) 가교제의 제조



[0183]

[0184] 교반기가 장착된 25 mL 플라스크를 히트 건을 사용하여 진공 하에서 건조시켰다. 무수 톨루엔(15 mL)을 주사기를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 플라스크를 질소로 채워진 글로브 박스로 옮겼다. 다음으로, TBD(696 mg, 5 mmol, 1 당량)를 플라스크에 첨가하고, 질소 하에 실온에서 20분 동안 교반하였다. 진공 건조된 50 mL 플라스크에 10 mL의 무수 톨루엔을 주입하였다. 다음으로, (하이드록시디메틸실릴)메틸 메타크릴레이트(1044 mg, 6.0 mmol, 1.2 당량) 및 헥사메틸사이클로트리실록산(11.1 g, 50 mmol, 10 당량)을 50 mL 플라스크에 첨가하였다.

TBD를 무수 톨루엔에 완전히 용해시킨 후, 주사기를 사용하여 용액을 50 mL 플라스크에 옮겼다. 용액을 질소 하에 실온에서 60분 동안 교반하였다. 알릴디메틸클로로실란(784 mg, 6.5 mmol, 1.3 당량) 및 무수 피리딘(791 mg, 1.0 mmol, 2.0 당량)을 주사기를 사용하여 용액에 개별적으로 주입하였다. 용액을 30분 동안 교반하였다. 용액을 회전증발기에서 농축하고, 아세토니트릴(50 mL)에서 1회 침전시키고 메탄올(50 mL)에서 2회 침전시켰다. 하부 유기층을 수집하고, 진공에서 밤새 건조시켜 VS-D3-M1(10.2 g)의 점성의 투명한 액체를 얻었다.

[0185] 실시예 10-20

[0186] 단량체 혼합물은 중량당 양으로 표 1에 나열된 하기 성분을 혼합하여 제조하였다.

[0187] 표 1

[0188]

제제	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20
TRIS	28	28	28	25	25	25	28	25	25	25	25
Ma2D37	6	7	8	9	10	4	6	8	10	12	14
M1EDS6	12	12	13	13	14	14	15	15	15	16	16
실시예 3 의 Al-EO1-EDS-M1	3	3	3	3	3	6	6	6	9	9	9
NVP	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
EGDMA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
HEMA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DMA	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
헥산올	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38	7.38
UV416	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50

[0189] 생성된 단량체 혼합물은 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 금형 조립체에 도입하여 콘택트 렌즈로 주조하였다. 이어서, 금형 조립체 및 단량체 혼합물을 약 0.5시간 동안 UV 경화시켜 콘택트 렌즈를 형성하였다. 생성된 콘택트 렌즈를 금형 조립체에서 이형시키고, 50/50 IPA/물에서 10분 동안 1회, IPA에서 30분 동안 1회, 50/50 IPA/물에서 10분 동안 1회, 100% 물에서 각각 10분 동안 2회 추출하고, 붕산화 완충 용액(BBS)에 넣은 후 고압멸균하였다.

[0190] 실시예 21-23

[0191] 단량체 혼합물은 중량당 양으로 표 2에 나열된 하기 성분을 혼합하여 제조하였다.

[0192] 표 2

제제	실시예 21	실시예 22	실시예 23
TRIS	28	28	28
Ma2D37	6	6	6
M1EDS6	12	8	3
실시예 5 의 VS-EDS-M1	3	7	12
NVP	34	34	34
EGDMA	0.1	0.1	0.1
HEMA	1	1	1
DMA	7	7	7
헥산올	7.38	7.38	7.38
UV416	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.50	0.50	0.50

[0193]

[0194] 생성된 단량체 혼합물은 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 금형 조립체에 도입하여 콘택트 렌즈로 주조하였다. 이어서, 금형 조립체 및 단량체 혼합물을 약 -0.5시간 동안 UV 경화시켜 콘택트 렌즈를 형성하였다. 생성된 콘택트 렌즈를 금형 조립체에서 이형시키고, 50/50 IPA/물에서 10분 동안 1회, IPA에서 30분 동안 1회, 50/50 IPA/물에서 10분 동안 1회, 100% 물에서 각각 10분 동안 2회 추출하고, 붕산화 완충 용액(BBS)에 넣은 후 고압멸균하였다.

[0195] 실시예 24-29

[0196] 단량체 혼합물은 중량당 양으로 표 3에 나열된 하기 성분을 혼합하여 제조하였다.

[0197] 표 3

제제	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29
TRIS	25	25	28.9	25	35	25
Ma2D37	10	10	14.74	20	10	20
M1EDS6	8	8	6.5	5	5	5
실시예 8 의 VS-$(D3)_{10}$-M1	10	10	4.34	10	8.5	10
NVP	28	34	31	25.3	25	26.8
EGDMA	0	0.3	0.15	0	0.3	0
HEMA	5	0	2.64	5	0	0
DMA	7	3	3.82	0	7	7
헥산올	5	8	6.47	8	8	5
UV416	1	1	1	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.70	0.70	0.45	0.70	0.20	0.20
테스트						
CBCA	-	36	36	37	41	35
모듈러스	-	257	177	-	-	-

[0198]

[0199] 생성된 단량체 혼합물은 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 금형 조립체에 도입하여 콘택트 렌즈로 주조하였다. 이어서, 금형 조립체 및 단량체 혼합물을 약 3.0시간 동안 열경화시켜 콘택트 렌즈를 형성하였다. 생성된 콘택트 렌즈를 금형 조립체에서 이형시키고, 50/50 IPA/물에서 1회, 100% IPA에서 1회, 50/50 IPA/물에서 1회, 100%

물에사 각각 10분 동안 2회 추출하고. 붕산화 완충 용액(BBS)에 넣은 후 고압멸균하였다.

[0200] 실시예 30-32 및 비교예 A

[0201] 단량체 혼합물은 중량당 양으로 표 4에 나열된 하기 성분을 혼합하여 제조하였다.

[0202] 표 4

제제	실시예 30	실시예 31	실시예 32	비교예 A
TRIS	28	28	28	28
Ma2D37	6	6	6	6
M1EDS6	12	8	3	15
실시예 7 의 AS-EDS-M1	3	7	12	0
NVP	34	34	34	34
EGDMA	0.1	0.1	0.1	0.1
HEMA	1	1	1	1
DMA	7	7	7	7
헥산올	7.38	7.38	7.38	7.38
UV416	1	1	1	1
IMVT	0.02	0.02	0.02	0.02
Irgacure 819	0.50	0.50	0.50	0.50

[0203]

[0204] 생성된 단량체 혼합물은 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 금형 조립체에 도입하여 콘택트 렌즈로 주조하였다. 이어서, 금형 조립체 및 단량체 혼합물을 약 3.0시간 동안 열경화시켜 콘택트 렌즈를 형성하였다. 생성된 콘택트 렌즈를 금형 조립체에서 이형시키고, 50/50 IPA/물에서 1회, 100% IPA에서 1회, 50/50 IPA/물에서 1회, 및 100% 물에서 각각 10분 동안 2회 추출하고, 붕산화 완충 용액(BBS)에 넣은 후 고압멸균하였다.

[0205] 실시예 30 내지 32 및 비교예 A로부터 제조된 콘택트 렌즈에 대한 시험 결과는 아래 표 5에 기재되어 있다.

[0206] 표 5

제제	실시예 30	실시예 31	실시예 32	비교예 A
수분 함량 %	51.87	50.86	46.31	54
CBCA 후진	34	34	35	-
CBCA 전진	38	42	58	-
모듈러스 (g/mM1)	51	56	75	50
추출성 테스트, PVP	42.9	41.2	33.1	51.3
추출성 테스트, 실리콘	52.2	52.3	44.7	54.1
UV-Vis 투과율 % (316-380nm/ 280-315 nm)	24.1	24.8	22	-

[0207]

[0208] 본원에 개시된 다양한 특징은, 간결함을 위해, 단일 실시양태의 맥락에서 설명되지만, 별도로 또는 임의의 적절한 하위-조합으로 제공될 수 있다. 실시양태의 모든 조합은 마치 각각의 모든 조합이 개별적으로 그리고 명백하게 개시된 것처럼 본원에 개시된 예시적인 실시양태에 구체적으로 포함된다. 또한, 이러한 변수를 설명하는 실

시양태에 나열된 모든 하위-조합은 또한 본 제제에 의해 구체적으로 포함되며, 마치 각각의 모든 이러한 하위-조합이 본원에 개별적으로 그리고 명백하게 개시된 것처럼 본원에 개시된다.

[0209] 본원에 개시된 실시양태에 대해 다양한 변형이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 상기 설명은 제한적인 것으로 해석되어서는 안 되며, 단지 바람직한 실시양태의 예시로서 해석되어야 한다. 예를 들어, 상기 설명하고 본 발명을 작동하기 위한 최상의 모드로 구현된 기능은 단지 예시 목적일 뿐이다. 다른 배열 및 방법은 본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않고 당업자에 의해 구현될 수 있다. 또한, 당업자는 여기에 부가된 특징 및 이점의 범위 및 사상 내에서 다른 변형을 구상할 것이다.