



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0048224
(43) 공개일자 2014년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02C 7/04 (2006.01) A61F 2/14 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7002636
(22) 출원일자(국제) 2012년08월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년01월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/070775
(87) 국제공개번호 WO 2013/024880
국제공개일자 2013년02월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-178665 2011년08월17일 일본(JP)
JP-P-2012-045096 2012년03월01일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본 103 도쿄도 죠오구 니혼바시 무로마찌 2조메
1방 1고
(72) 발명자
기타가와, 류미코
일본 5208558 시가Ken 오츠시 소노야마 1쵸메 1방
1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
나카무라, 마사타카
일본 5208558 시가Ken 오츠시 소노야마 1쵸메 1방
1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
오가사하라, 사토루
일본 5208558 시가Ken 오츠시 소노야마 1쵸메 1방
1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

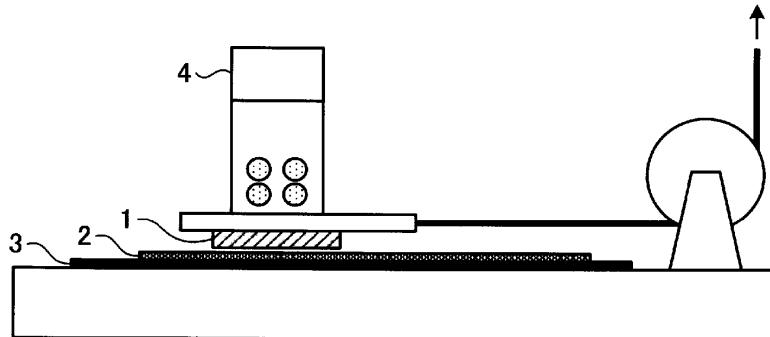
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 저함수성 연질 안용 렌즈 및 그의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 착용시에 렌즈가 각막에 부착되는 현상을 대폭 감소 내지 회피할 수 있음과 동시에, 저함수성 연질 안용 렌즈를 문지름 세정했을 때의 코팅층의 성능 저하를 억제할 수 있는 저함수성 연질 안용 렌즈 및 그의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 폴리실록산 화합물을 포함하는 기재 표면의 적어도 일부에, 친수성 중합체를 포함하는 층을 갖고, 상기 층 내의 적어도 일부가 가교되어 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기재를 포함하는 저함수성 연질 안용 렌즈로서,

상기 기재 표면의 적어도 일부에, 친수성 중합체를 포함하는 층이 형성되고, 적어도 상기 층 내의 일부가 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 2

렌즈 형상을 이루는 규소 함유 기재와,

상기 규소 함유 기재에 대하여 코팅을 실시함으로써, 상기 규소 함유 기재 표면의 적어도 일부에 형성된 친수성 중합체를 포함하는 층

을 구비하고,

상기 친수성 중합체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않고,

상기 코팅 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비를 X로 하고, 상기 코팅 후, 문지름 세정 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Y로 하고, 문지름 세정한 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Z로 했을 때, $Y-X \geq 0.05$ 와 $Z-X \geq 0.04$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 3

렌즈 형상을 이루는 규소 함유 기재와,

상기 규소 함유 기재 표면의 적어도 일부에 형성된 친수성 중합체를 포함하는 층

을 구비하고,

상기 친수성 중합체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않고,

문지름 세정 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비를 Y로 하고, 문지름 세정 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Z로 했을 때, $Y-Z \leq 0.05$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 중합체가 산성 중합체 및/또는 염기성 중합체인 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재와 상기 층 사이에서 적어도 일부가 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 층 내의 일부는, 상기 기재에 적어도 상기 친수성 중합체를 부착시킨 상태로 방사선을 조사함으로써 가교되어 있는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재가 하기 성분 A의 중합체, 또는 하기 성분 A 및 성분 B의 공중합체를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈:

성분 A: 1분자당 복수개의 중합성 관능기를 갖고, 수 평균 분자량이 6000 이상인 폴리실록산 화합물,

성분 B: 플루오로알킬기를 갖는 중합성 단량체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 층이, 산성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 또는 2회, 및 염기성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 또는 2회로 하여, 합계 3회 처리를 행함으로써 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 층이, 2종류의 산성 중합체 용액에 의한 처리를 2회 및 염기성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 행함으로써 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 층을 형성하는 적어도 1종류의 친수성 중합체가 수산기 및 아미드기로부터 선택된 기를 갖는 중합체인 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈.

청구항 11

하기 공정1 내지 공정4를 이 순서로 포함하는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법:

<공정1>

단량체의 혼합물을 중합하여 저함수성 연질의 렌즈 형상의 성형체를 얻는 공정,

<공정2>

성형체를 염기성 중합체 용액에 접촉시킨 후, 나머지의 상기 염기성 중합체 용액을 세정 제거하는 공정,

<공정3>

성형체를 산성 중합체 용액에 접촉시킨 후, 나머지의 상기 산성 중합체 용액을 세정 제거하는 공정,

<공정4>

성형체에 방사선을 조사하는 공정.

청구항 12

렌즈 형상을 이루는 규소 함유 기재에 대하여, 상기 규소 함유 기재 표면의 적어도 일부에, 산성 중합체 및 염기성 중합체를 포함하는 층을 코팅에 의해 형성하는 공정을 포함하고,

상기 염기성 중합체 및 산성 중합체 중 적어도 하나의 중합체는, 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않고,

상기 코팅 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비를 X로 하고, 상기 코팅 후, 문지름 세정 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Y로 하고, 문지름 세정한 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Z로 했을 때, $Y-X \geq 0.05$ 와 $Z-X \geq 0.04$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 단량체의 혼합물이, 1분자당 복수개의 중합성 관능기를 갖고 수 평균 분자량이 6000 이상인 폴리실록산 화합물인 성분 A, 및 플루오로알킬기를 갖는 중합성 단량체인 성분 B를 포함하는 혼합물인 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 코팅 후, 상기 층에 방사선을 조사하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법.

청구항 15

제11항 또는 제14항에 있어서, 상기 방사선의 조사량이 1kGy 이상 40kGy 이하인 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법.

청구항 16

제11항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방사선이 γ선 또는 전자선인 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 방사선이, 조사량 1kGy 이상 25kGy 이하의 γ선, 또는 조사량 1kGy 이상 40kGy 이하의 전자선인 것을 특징으로 하는 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 저함수성 연질 안용 렌즈 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

시판되고 있는 연질 안용 렌즈의 대표예로서 소프트 콘택트 렌즈가 있다. 시판되고 있는 소프트 콘택트 렌즈에는 25% 내지 80% 정도의 함수율을 갖는 히드로겔 소재가 일반적으로 이용되고 있다. 그러나, 히드로겔 소재를 포함하는 함수성 소프트 콘택트 렌즈는 물을 포함하고 있기 때문에 콘택트 렌즈로부터 물이 증발하는 현상이 발생한다. 이에 따라, 어느 일정 비율의 콘택트 렌즈 착용자는 맨눈일 때보다 강한 건조감을 느끼, 불쾌하다고 느끼는 경우가 있었다. 그 중에는 콘택트 렌즈 드라이 아이라고 불리는 증상을 호소하는 사람도 존재하였다. 또한, 히드로겔 소재를 포함하는 함수성 소프트 콘택트 렌즈는 눈물 내의 성분에 의해서 오염되기 쉽고, 게다가 다량의 물을 포함하고 있기 때문에 세균 번식의 위험도 있었다.

[0003]

한편, 고산소 투과성의 저함수성 소프트 콘택트 렌즈로서는, 예를 들면 분자쇄 양쪽 말단이 비닐메틸실릴기로 봉쇄된 폴리디메틸실록산과 메틸히드로젠폴리실록산의 혼합물에 백금계의 촉매를 가하고, 물당법으로 가열 경화시키는 방법으로 얻어지는 실리콘 고무 렌즈가 알려져 있다(특허문현 1 참조).

[0004]

또한, 복수개의 중합성 관능기를 갖는 폴리실록산을 주체로 한 산소 투과성이 높은 콘택트 렌즈 재료도 특허문현 2 내지 6 등에 기재되어 있다. 이 중, 특허문현 6에는 2관능성 유기 실록산 거대 단량체를 단독으로, 또는 다른 단량체와 공중합시켜 얻어지는 중합체를 포함하는 콘택트 렌즈 재료가 개시되어 있고, 공중합에 이용되는 단량체로서는 아크릴산플루오로알킬에스테르 또는 메타크릴산플루오로알킬에스테르, 및 아크릴산알킬에스테르 또는 메타크릴산알킬에스테르가 개시되어 있다.

[0005]

그러나, 종래의 고산소 투과성의 저함수성 소프트 콘택트 렌즈에도 다음과 같은 문제점이 보였다. 우선 실리콘 고무 렌즈에 대해서는, 렌즈 표면의 소수성을 개선하기 위해서 실시한 친수화 처리층이 박리되거나, 탄력성이 너무 크기 때문에 각막에 대한 고착이 발생한다는 등의 결점이 있어, 널리 실용화되기까지는 이르지 않았다.

[0006]

또한, 복수개의 중합성 관능기를 갖는 폴리실록산을 주체로 하는 재료는 산소 투과성이 높고, 유연성도 갖고 있어, 콘택트 렌즈에 적합한 재료 중 하나라고 생각된다. 그러나, 중합 후의 렌즈 표면에 점착성이 남기 때문에 각막에 고착될 염려가 있고, 또한 렌즈의 유연성과 내절곡성 등의 기계 물성의 균형이 불충분하였다.

[0007]

연질 안용 렌즈의 표면을 개질하는 방법에 대해서는 여러가지 알려져 있지만, 그 중에서 2종류 이상의 중합체 재료의 층을 1층씩 코팅하여 적층시키는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문현 7 내지 9를 참조). 그 중에서도 2개의 반대의 하전을 갖는 중합체 재료를 1층씩 교대로 코팅하는 방법은 LbL법 등으로 불리며, 재료의 각각의 층이, 상이한 재료의 다른 층과 비공유 결합적으로 결합된다고 생각되고 있다. 그러나, 이 방법의 유용성이 명시되어 있는 고산소 투과성 연질 안용 렌즈는 실리콘 히드로겔 소재의 것뿐이고, 저함수성 연질 안용 렌즈에 대한 유용성을 알려져 있지 않았다. 또한 종래의 LbL 코팅은 4층 내지 20층 정도와 같은 다층으로 행해지고 있어, 제조 공정이 길어져 제조 비용의 증대를 초래할 우려가 있었다.

[0008]

또한, 안용 렌즈 표면의 다른 개질 방법에 대해서, 특허문현 10에는, 렌즈에 특정한 에틸렌옥시드 유도체를 접촉시킨 상태에서 방사선을 조사하여 렌즈 표면에 고정화시키는 것이 개시되어 있다. 또한 특허문현 11에는, 안용 렌즈를, 수용성 과산화물을 함유하는 친수성 화합물 용액 내에 침지시키고 그라프트 중합시키는 것이 개시되

어 있다. 또한, 특허문헌 12에는, 히드로겔 기재를 고분자 화합물의 용액 내에 침지시키고, γ선을 조사하는 것이 개시되어 있다.

[0009] 그러나, 이들 특허문헌 10 내지 12 중 어디에도, 착용시에 각막에 부착되는 현상을 감소 또는 회피하기 위한 표면 처리에 대해서는 일체 개시되어 있지 않다.

[0010] 한편, 특허문헌 13에는, 연질 안용 렌즈 기재 표면의 적어도 일부에 산성 중합체 및 염기성 중합체를 포함하는 층(이하 코팅층)을 형성함으로써, 착용시에 각막에 부착되는 현상을 대폭 감소 내지 회피할 수 있으며, 간편한 공정으로 염가로 제조할 수 있는 연질 안용 렌즈의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0011] 그러나, 2주간 착용나 1개월 착용의 일회용 안용 렌즈의 경우, 착용 중이나 안용 렌즈의 문지름 세정 중에 상기 코팅층의 성능이 저하될 가능성이 있어, 개선이 요구되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (소)54-81363호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (소)54-24047호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 (소)56-51715호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 (소)59-229524호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 (평)2-188717호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 (평)5-5861호 공보

(특허문헌 0007) 일본 특허 공표 2002-501211호 공보

(특허문헌 0008) 일본 특허 공표 2005-538418호 공보

(특허문헌 0009) 일본 특허 공표 2009-540369호 공보

(특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2005-309228호 공보

(특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2000-10055호 공보

(특허문헌 0012) 일본 특허 공개 제2008-122937호 공보

(특허문헌 0013) 국제 공개 제2011/102356호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기를 감안하여 이루어진 것으로서, 착용시에 렌즈가 각막에 부착되는 현상을 대폭 감소 내지 회피할 수 있음과 동시에, 문지름 세정했을 때의 코팅층의 성능 저하를 억제할 수 있는 저함수성 연질 안용 렌즈 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 그와 같은 저함수성 연질 안용 렌즈를 간편한 공정으로 염가로 제조하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상술한 과제를 해결하여 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 하기의 구성을 갖는다.

[0015] 본 발명에 따른 저함수성 연질 안용 렌즈는 기재를 포함하는 저함수성 연질 안용 렌즈로서, 이 기재 표면의 적어도 일부에 친수성 중합체를 포함하는 층이 형성되고, 적어도 상기 층 내의 일부가 가교되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 저함수성 연질 안용 렌즈는, 렌즈 형상을 이루는 규소 함유 기재와, 상기 규소 함유 기재에 대하여 코팅을 실시함으로써 상기 규소 함유 기재 표면의 적어도 일부에 형성된 친수성 중합체를 포함하는

층을 구비하고, 상기 친수성 중합체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않고, 상기 코팅 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비를 X로 하고, 상기 코팅 후, 문지름 세정 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Y로 하고, 문지름 세정한 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Z로 했을 때, $Y-X \geq 0.05$ 와 $Z-X \geq 0.04$ 를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 상기 X는 「상기 기재의 코팅이 실시되어 있지 않은 부분에 있어서의 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비」와 동의이다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 저함수성 연질 안용 렌즈는, 렌즈 형상을 이루는 규소 함유 기재와, 상기 규소 함유 기재 표면의 적어도 일부에 형성된 친수성 중합체를 포함하는 층을 구비하고, 상기 친수성 중합체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않고, 문지름 세정 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비를 Y로 하고, 문지름 세정 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Z로 했을 때, $Y-Z \leq 0.05$ 를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 상기 친수성 중합체가 산성 중합체 및/또는 염기성 중합체인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 상기 기재와 상기 층 사이에서 적어도 일부가 가교되어 있는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 상기 층 내의 일부는, 상기 기재에 적어도 상기 산성 중합체 및/또는 상기 염기성 중합체를 부착시킨 상태로 방사선을 조사함으로써 가교되어 있는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 상기 기재가 하기 성분 A의 중합체, 또는 하기 성분 A 및 성분 B의 공중합체를 주성분으로 하는 것을 특징으로 한다: 성분 A: 1분자당 복수개의 중합성 관능기를 갖고, 수 평균 분자량이 6000 이상인 폴리실록산 화합물; 성분 B: 플루오로알킬기를 갖는 중합성 단량체.

[0023] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 상기 층이, 산성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 또는 2회, 및 염기성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 또는 2회로 하여, 합계 3회 처리를 행함으로써 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0024] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 상기 층이, 2종류의 산성 중합체 용액에 의한 처리를 2회 및 염기성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 행함으로써 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 상기 층을 형성하는 적어도 1종류의 친수성 중합체가, 수산기 및 아미드기로부터 선택된 기를 갖는 중합체인 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명에 따른 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법은, 하기 공정1 내지 공정4를 이 순서로 포함하는 것을 특징으로 한다:

[0027] <공정1>

[0028] 단량체의 혼합물을 중합하여 저함수성 연질의 렌즈 형상의 성형체를 얻는 공정;

[0029] <공정2>

[0030] 성형체를 염기성 중합체 용액에 접촉시킨 후, 나머지의 상기 염기성 중합체 용액을 세정 제거하는 공정;

[0031] <공정3>

[0032] 성형체를 산성 중합체 용액에 접촉시킨 후, 나머지의 상기 산성 중합체 용액을 세정 제거하는 공정;

[0033] <공정4>

[0034] 성형체에 방사선을 조사하는 공정.

[0035] 본 발명에 따른 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법은, 렌즈 형상을 이루는 규소 함유 기재에 대하여, 상기 규소 함유 기재 표면의 적어도 일부에 산성 중합체 및 염기성 중합체를 포함하는 층을 코팅에 의해 형성하는 공정을 포함하고, 상기 염기성 중합체 및 산성 중합체 중 적어도 하나의 중합체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않고, 상기 코팅 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비를 X로 하고, 상기 코팅 후, 문지름 세정 전의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Y로 하고, 문지름 세정한 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Z로 했을 때, $Y-X$

≥ 0.05 와 $Z-X \geq 0.04$ 를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 본 발명에 따른 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법은, 렌즈 형상을 이루는 규소 함유 기재에 대하여, 상기 규소 함유 기재 표면의 적어도 일부에 산성 중합체 및 염기성 중합체를 포함하는 층을 코팅에 의해 형성하는 공정을 포함하고, 상기 염기성 중합체 및 산성 중합체 중 적어도 하나의 중합체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않고, 상기 코팅 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 규소 원자의 함유율에 대한 질소 원자의 함유율의 비율인 N/Si 원소 함유비를 Y 로 하고, 문지름 세정한 후의 렌즈 표면에 있어서의 상기 N/Si 원소 함유비를 Z 로 했을 때, $Y-Z \leq 0.05$ 를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법에 있어서, 상기 단량체의 혼합물이 1분자당 복수개의 중합성 관능기를 갖고 수 평균 분자량이 6000 이상인 폴리실록산 화합물인 성분 A, 및 플루오로알킬기를 갖는 중합성 단량체인 성분 B를 포함하는 혼합물인 것이 바람직하다.

[0038] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법은, 상기 코팅 후, 상기 층에 방사선을 조사하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법에 있어서, 상기 방사선의 조사량이 1kGy 이상 40kGy 이하인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법에 있어서, 상기 방사선이 γ 선 또는 전자선인 것이 바람직하다.

[0041] 상기 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법에 있어서, 상기 방사선이 조사량 1kGy 이상 25kGy 이하의 γ 선, 또는 조사량 1kGy 이상 40kGy 이하의 전자선인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 따르면, 종래의 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서 문제였던 착용시에 각막에 부착되는 현상을 대폭 감소 내지 회피할 수 있다. 또한, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 따르면, 저함수성이기 때문에 세균의 번식 위험을 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 높은 산소 투과성을 갖고, 습윤성이 우수하고, 유연하고 착용감이 우수하며, 게다가 내절곡성 등의 기계 물성이 우수한 저함수성 연질 안용 렌즈를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 간편한 공정으로 염가로 제조할 수 있다는 이점도 있다. 또한, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 표면의 적어도 일부에 친수성 중합체를 포함하는 층이 형성되고, 적어도 상기 층 내의 일부가 가교되어 있기 때문에, 코팅층의 내구성이 향상되는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 샘플의 필름과 인공피혁 사이의 동마찰력을 측정하는 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하에, 본 발명에 따른 저함수성 연질 안용 렌즈 및 그의 제조 방법의 실시 형태를 설명한다. 또한, 이 실시 형태에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0045] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 저함수성이란 함수율이 10질량% 이하인 것을 의미한다. 또한, 연질이란 인장 탄성률이 10MPa 이하인 것을 의미한다.

[0046] 여기서 함수율은, 예를 들면 콘택트 렌즈 형상의 시험편의 건조 상태에서의 질량과, 봉산 완충액에 의한 습윤 상태의 시험편의 표면 수분을 닦아내었을 때의 질량(습윤 상태에서의 질량)으로부터, $\{(\text{습윤 상태에서의 질량}) - (\text{건조 상태에서의 질량})\} / \text{습윤 상태에서의 질량} \times 100\%$ 로 계산된다.

[0047] 본 명세서에 있어서 습윤 상태란, 시료를 실온(23°C 내지 25°C)의 순수(純水) 또는 봉산 완충액 중에 24시간 이상 침지시킨 상태를 의미한다. 습윤 상태에서의 물성치의 측정은 시료를 순수 중 또는 봉산 완충액 중으로부터 취출한 후, 가급적 빠르게 실시된다.

[0048] 또한, 본 명세서에 있어서 건조 상태란, 습윤 상태의 시료를 40°C에서 16시간 진공 건조시킨 상태를 의미한다. 상기 진공 건조에 있어서의 진공도는 2hPa 이하로 한다. 건조 상태에서의 물성치의 측정은 상기 진공 건조 후, 가급적 빠르게 실시된다.

[0049] 본 명세서에 있어서 봉산 완충액이란, 일본 특허 공표 2004-517163호 공보의 실시예 1 중에 기재된 「염 용액」

이다. 구체적으로는 염화나트륨 8.48g, 봉산 9.26g, 봉산나트륨(4봉산나트륨 10수화물) 1.0g 및 에틸렌디아민4아세트산 0.10g을 순수에 녹여 1000mL로 한 수용액이다.

[0050] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 저함수성이기 때문에, 착용자의 눈의 건조감이 작고 착용감이 우수하다는 특징을 갖는다. 또한 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 저함수성이기 때문에, 세균의 번식 위험이 작다는 이점을 갖는다. 함수율은 5질량% 이하가 보다 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하고, 1질량% 이하가 가장 바람직하다. 함수율이 너무 높으면, 안용 렌즈 착용자의 눈의 건조감이 커지거나, 세균의 번식 위험이 높아지거나 하기 때문에 바람직하지 않다.

[0051] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 인장 탄성률의 하한은 0.01MPa 이상이 바람직하고, 0.1MPa 이상이 보다 바람직하다. 한편, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 인장 탄성률의 상한은 5MPa 이하가 바람직하고, 3MPa 이하가 보다 바람직하고, 2MPa 이하가 더욱 바람직하고, 1MPa 이하가 한층 더욱 바람직하고, 0.6MPa 이하가 가장 바람직하다. 인장 탄성률이 너무 작으면, 너무 부드러워 취급이 어려워지는 경향이 있다. 한편, 인장 탄성률이 너무 크면, 너무 딱딱하여 착용감이 나빠지는 경향이 있다. 인장 탄성률이 2MPa 이하가 되면 양호한 착용감이 얻어지고, 1MPa 이하가 되면 더욱 양호한 착용감이 얻어지기 때문에 바람직하다. 인장 탄성률은 봉산 완충액에 의한 습윤 상태의 시료로 측정된다.

[0052] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 인장 신도(파단 신도)는 100% 내지 1000%가 바람직하고, 200% 내지 700%가 보다 바람직하다. 인장 신도가 작으면, 저함수성 연질 안용 렌즈가 찢어지기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 인장 신도가 너무 큰 경우에는, 저함수성 연질 안용 렌즈가 변형되기 쉬워지는 경향이 있어 바람직하지 않다. 인장 신도는 봉산 완충액에 의한 습윤 상태의 시료로 측정된다.

[0053] 안용 렌즈는 동적 접촉각(전진 시, 침지 속도: 0.1mm/초)이 100° 이하인 것이 바람직하고, 90° 이하가 보다 바람직하고, 80° 이하가 더욱 바람직하다. 착용자의 각막에 대한 부착을 방지하는 관점에서 동적 접촉각은 보다 낮은 것이 바람직하고, 65° 이하가 바람직하고, 60° 이하가 보다 바람직하고, 55° 이하가 더욱 바람직하고, 50° 이하가 한층 바람직하고, 45° 이하가 가장 바람직하다. 동적 접촉각은 봉산 완충액에 의한 습윤 상태의 시료로, 봉산 완충액에 대하여 측정된다.

[0054] 또한, 착용자의 각막에 대한 부착을 방지하는 관점에서는, 안용 렌즈 표면의 액막 보유 시간이 긴 것이 바람직하다. 여기서 액막 보유 시간이란, 봉산 완충액에 침지시킨 안용 렌즈를 액으로부터 끌어올리고, 공중에 직경 방향이 수직이 되도록 보유했을 때에, 안용 렌즈 표면의 액막이 끊어지지 않고 보유되는 시간이다. 액막 보유 시간은 5초 이상이 바람직하고, 10초 이상이 더욱 바람직하고, 20초 이상이 가장 바람직하다. 여기서 직경이란, 안용 렌즈의 테두리부가 구성하는 원의 직경이다.

[0055] 착용자의 각막에 대한 부착을 방지하는 관점에서는, 안용 렌즈의 표면이 우수한 이활성(易滑性)을 갖는 것이 바람직하다. 이활성을 나타내는 지표로서는, 본 명세서의 실시예에 나타낸 방법으로 측정되는 마찰이 작은 쪽이 바람직하다. 마찰은 60gf(0.59 N) 이하가 바람직하고, 50gf(0.49 N) 이하가 보다 바람직하고, 40gf(0.39 N) 이하가 더욱 바람직하고, 30gf(0.29 N) 이하가 가장 바람직하다. 또한, 마찰이 극단적으로 작으면 탈착용시의 취급이 어려워지는 경향이 있기 때문에, 마찰은 5gf(0.049 N) 이상, 바람직하게는 10gf(0.098 N) 이상인 것이 바람직하다. 마찰은 봉산 완충액에 의한 습윤 상태의 시료로 측정된다.

[0056] 안용 렌즈의 방오성은, 뮤신 부착, 지질(팔미트산메틸) 부착, 및 인공 눈물 침지 시험에 의해 평가할 수 있다. 이를 평가에 의한 부착량이 적은 것일수록, 착용감이 우수함과 동시에, 세균 번식 위험이 감소되기 때문에 바람직하다. 뮤신 부착량은 5 μ g/cm² 이하가 바람직하고, 4 μ g/cm² 이하가 보다 바람직하고, 3 μ g/cm² 이하가 가장 바람직하다.

[0057] 안용 렌즈 착용자의 눈에 대한 대기로부터의 산소 공급의 관점에서, 저함수성 연질 안용 렌즈는 높은 산소 투과성을 갖는 것이 바람직하다. 산소 투과 계수 [$\times 10^{-11}$ (cm²/초)mLO₂/(mL · hPa)]는 50 내지 2000이 바람직하고, 100 내지 1500이 보다 바람직하고, 200 내지 1000이 더욱 바람직하고, 300 내지 700이 가장 바람직하다. 산소 투과성을 너무 크게 하면 기계 물성 등의 다른 물성에 악영향을 미치는 경우가 있어 바람직하지 않다. 산소 투과 계수는 견조 상태의 시료로 측정된다.

[0058] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 렌즈 형상의 성형체(이하, 기재라고 부름)를 포함하고, 상기 기재 표면의 적어도 일부에 친수성 중합체를 포함하는 층이 형성된 저함수성 연질 안용 렌즈이며, 적어도 상기 층 내의 일부가 가교되어 있다. 상기 친수성 중합체는, 예를 들면 산성 중합체 및/또는 염기성 중합체이다.

- [0059] 기재는 높은 산소 투과성을 갖기 위해서, 그리고 표면에 코팅되는 중합체와의 사이에 공유 결합을 통하지 않고 장고한 밀착성을 얻기 위해서, 규소 원자를 5질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 이하, 규소 원자를 5질량% 이상 포함하는 기재를 규소 함유 기재라고 부른다.
- [0060] 규소 원자의 함유량(질량%)은 건조 상태의 기재 질량을 기준(100질량%)으로 해서 산출된다. 기재의 규소 원자 함유율은 5질량% 내지 36질량%가 바람직하고, 7질량% 내지 30질량%가 보다 바람직하고, 10질량% 내지 30질량%가 더욱 바람직하고, 12질량% 내지 26질량%가 가장 바람직하다. 규소 원자의 함유율이 너무 큰 경우에는 인장 탄성률이 커지는 경우가 있어 바람직하지 않다.
- [0061] 기재에 있어서의 규소 원자의 함유량은 이하의 방법으로 측정할 수 있다. 충분히 건조시킨 기재를 백금 도가니에 칭량 투입하고, 황산을 첨가하여 핫 플레이트 및 베너로 가열 회화(灰化)한다. 회화물을 탄산나트륨으로 용해시키고, 물을 첨가하여 가열 용해시킨 후, 질산을 첨가하여 물로 정용(定容)한다. 이 용액에 대해서 ICP 발광 분광 분석법에 의해 규소 원자를 측정하고, 기재 중의 함유량을 구한다.
- [0062] 기재는 1분자당 복수개의 중합성 관능기를 갖고 수 평균 분자량이 6000 이상인 폴리실록산 화합물인 성분 A의 중합체, 또는 상기 성분 A 및 중합성 관능기를 갖는 화합물로서, 성분 A와는 상이한 화합물과의 공중합체를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 여기서 주성분이란, 건조 상태의 기재 질량을 기준(100질량%)으로 해서 50질량% 이상 포함되는 성분인 것을 의미한다. 여기서, 폴리실록산 화합물이란 Si-O-Si-O-Si로 표시되는 결합을 갖는 화합물이다.
- [0063] 본 발명에 있어서, 친수성 중합체란 다음 어느 하나의 조건을 만족시키는 중합체이다.
- (1) 25°C에 있어서 0.01질량% 이상의 농도로 물에 용해되는 중합체이되, 단 용해과정에서는 가열할 수도 있다.
- (2) 코팅층을 형성했을 때에, 25°C에 있어서 상기 코팅층의 함수율이 10질량% 이상이 되는 중합체이되, 단 상기 코팅층의 건조 질량을 기준으로 한다. 여기서 함수율이란, 표면에 부착된 물의 질량은 포함하지 않는 값이다.
- [0064] 규소 함유 기재는 규소, 탄소, 산소 원자 등을 함유하기 때문에, 기재 표면의 원소 분석을 하면 Si, C, O 등의 원소가 검출된다. 한편, 본 발명에 있어서 코팅층의 형성을 위해서 이용되는 산성 중합체 및 염기성 중합체 등의 친수성 중합체는 유기 화합물이고, 적어도 그 중 하나의 중합체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않는다. 또한, 코팅층에 있어서의 질소 원소 함유율이 규소 함유 기재에 포함되는 질소 원소 함유율보다 많아지는 중합체를 이용하면, 코팅을 행한 후, 단위 영역당의 질소 원소 함유율은 증가한다. 그 경우, 코팅층의 부착량을 질소 원소 함유율의 증가량으로 평가할 수 있다.
- [0065] 상기 기재 또는 코팅 후의 렌즈 표면의 원소 분석은 X선 광전자 분광법(이하, XPS라고 약기함)을 이용하여 행할 수 있다. XPS에 있어서는, 샘플 표면에 X선을 조사하고, 그에 의하여 발생하는 광전자의 에너지를 측정함으로써, 샘플의 구성 원소와 그의 전자 상태를 분석할 수 있다. 보다 상세하게는, X선을 시료에 조사하면, X선은 시료 표면으로부터 수 μm 깊이의 영역까지 침입하지만, 시료 표면으로부터의 깊이가 대략 수 nm 내지 수십 nm 의 범위인 경우에 한하여 광전자가 탈출할 수 있다. 따라서, 표면의 극히 근방에서 발생한 광전자만이 검출된다. 이 현상을 이용하여, XPS에 의해 나노오더에서의 렌즈 표면의 화학 상태를 분석할 수 있다. 여기서, 여기 X선은 Al, Mg가 바람직하고, 본 발명에 있어서는 Al을 이용한다. 또한, 광전자 탈출 각도(시료 표면에 대한 검출 기의 기울기)는 90°로 한다.
- [0066] XPS 분석에서는, 검출된 전체 원소 함유량에 대한 특정한 원소 함유량의 비율이 얻어진다. 또한, 상기와 같이 렌즈 표면으로부터 수 μm 깊이의 영역에 있어서의 데이터를 얻는 것이기 때문에, 일반적으로 검출되는 코팅 후의 규소 함유량은 코팅 전의 규소 함유량에 비하여 적어진다.
- [0067] 따라서, 코팅에 의한 친수성 중합체층의 증가량을 질소의 증가량을 이용하여 순수하게 비교하는 경우, XPS에 의해 얻어지는 질소 원소 함유율(%), 규소 원소 함유율(%)을 각각 R(N), R(Si)로 하면, 파라미터 $R(N)/R(Si)(= \text{질소 원소 함유율}/\text{규소 원소 함유율})$ 이 유용하다. 이하, 이 파라미터를 N/Si 원소 함유비라고 한다.
- [0068] 코팅 전의 N/Si 원소 함유비를 X, 코팅 후의 N/Si 원소 함유비를 Y로 했을 때, Y와 X의 차(Y-X)는 코팅층인 친수성 중합체의 부착량의 지표가 된다. Y-X는 0.05 이상이 바람직하고, 0.07 이상이 보다 바람직하고, 0.08 이상이 가장 바람직하다.
- [0069] 코팅 전의 렌즈 표면에 있어서의 N/Si 원소 함유비(X)는 코팅 후의 렌즈로부터는 직접 측정할 수 없기 때문에, 다음과 같이 하여 측정한 값으로 대용할 수 있다. 즉, 우선 코팅 후의 렌즈를 예리하며 청정한 날로 2등분하여

렌즈의 단면을 낸다. 이 렌즈의 단면은 활형이 된다. 다음으로, 상기 단면의 활형의 정점 부근이며 단면의 두께 방향의 중심 부근의 지점에 있어서, N/Si 원소 함유비의 측정을 행함으로써 X를 구한다.

[0072] 또한, 렌즈의 실제의 사용 조건을 고려하여, 코팅 후의 렌즈에, 후술하는 조건으로 행하는 소정의 문지름 세정을 실시한 후의 N/Si 원소 함유비를 Z로 했을 때, Z-X는 문지름 세정 내구성의 지표가 된다. Z-X는 0.04 이상이 바람직하고, 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.06 이상이 가장 바람직하다.

[0073] 또한, 렌즈의 실제의 사용 조건을 고려하여, 상기 코팅 후, 문지름 세정 전의 렌즈 표면에 있어서의 N/Si 원소 함유비(Y)와, 문지름 세정 후의 렌즈 표면에 있어서의 N/Si 원소 함유비(Z)의 차(Y-Z)는 0.05 이하인 것이 바람직하고, 0.04 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.03 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.02 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0074] 여기서, 상기 Y-X, Z-X, Y-Z의 바람직한 각 범위를 나타내는 경계값은 X, Y, Z를 소수점 이하 3자릿수까지 측정하고, 이들 X, Y, Z를 이용하여 산출한 Y-X, Z-X, Y-Z의 소수점 이하 3자릿수를 반올림하여 구한 값이다.

[0075] 또한, 본 발명에 있어서 규소 원자의 함유량(질량%)은, 건조 상태의 기재 질량을 기준(100질량%)으로 해서 산출된다. 규소 함유 기재의 규소 원소 함유량의 하한으로서는, 상기와 같이 5질량% 이상이 바람직하고, 7질량% 이상이 보다 바람직하고, 10질량% 이상이 더욱 바람직하고, 12질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한, 상한으로서는 36질량% 이하가 바람직하고, 30질량% 이하가 보다 바람직하고, 26질량% 이하가 가장 바람직하다. 규소 원자의 함유량이 너무 많은 경우에는 인장 탄성률이 커지는 경우가 있어 바람직하지 않다.

[0076] 규소 함유 기재는, 1분자당 복수개의 중합성 관능기를 갖는 폴리실록산 화합물인 성분 A의 중합체, 또는 상기 성분 A 및 중합성 관능기를 갖는 화합물로서, 성분 A와는 상이한 화합물과의 공중합체를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 성분 A와는 상이한 화합물로서는,

[0077] 성분 B: 플루오로알킬기를 갖는 중합성 단량체,

[0078] 성분 M: 1분자당 1개의 중합성 관능기, 및 실록사닐기를 갖는 단관능 단량체,

[0079] 성분 C: 성분 A, 성분 B, 성분 M과는 상이한 성분,

[0080] 의 임의의 조합인 것이 바람직하다.

[0081] 여기서 주성분이란, 건조 상태의 기재 질량을 기준(100질량%)으로 해서 50질량% 이상 포함되는 성분인 것을 의미한다.

[0082] 성분 A의 수 평균 분자량은 6000 이상인 것이 바람직하다. 발명자들은 성분 A의 수 평균 분자량이 이 범위에 있음으로써, 유연하고 착용감이 우수하며, 게다가 내절곡성 등의 기계 물성이 우수한 저함수성 연질 안용 렌즈가 얻어지는 것을 발견하였다. 성분 A의 폴리실록산 화합물의 수 평균 분자량은, 내절곡성 등의 기계 물성이 보다 우수한 저함수성 연질 안용 렌즈가 얻어지기 때문에 8000 이상이 바람직하다. 성분 A의 수 평균 분자량은 8000 내지 100000의 범위에 있는 것이 바람직하고, 9000 내지 70000의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 10000 내지 50000의 범위에 있는 것이 한층 더 바람직하다. 성분 A의 수 평균 분자량이 너무 작은 경우에는 내절곡성 등의 기계 물성이 낮아지는 경향이 있고, 특히 6000 미만이면 내절곡성이 낮아진다. 성분 A의 수 평균 분자량이 너무 큰 경우에는, 유연성이나 투명성이 저하되는 경향이 있어 바람직하지 않다.

[0083] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 광학 제품이기 때문에, 투명성이 높은 것이 바람직하다. 투명성의 기준으로서는, 육안으로 보았을 때 투명하여 탁함이 없는 것이 바람직하다. 또한 안용 렌즈는, 렌즈 투영기로 관찰한 경우, 탁함이 거의 관찰되지 않는 것이 바람직하고, 탁함이 전혀 관찰되지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0084] 성분 A의 분산도(질량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 값)는 6 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하고, 2 이하가 더욱 바람직하고, 1.5 이하가 가장 바람직하다. 성분 A의 분산도가 작은 경우, 다른 성분과의 상용성이 향상되어 얻어지는 렌즈의 투명성이 향상되고, 얻어지는 렌즈에 포함되는 추출 가능한 성분이 감소하고, 렌즈 성형에 따른 수축률이 작아지는 등의 이점이 생긴다. 렌즈 성형에 따른 수축률은 렌즈 성형비=[렌즈 직경]/[몰드의 공극부의 직경]으로 평가할 수 있다. 여기서 직경이란, 렌즈의 테두리부가 구성하는 원의 직경이다. 렌즈 성형비는 1에 가까울수록 고품위의 렌즈를 안정적으로 제조하는 것이 용이해진다. 성형비는 0.85 내지 2.0의 범위가 바람직하고, 0.9 내지 1.5의 범위가 보다 바람직하고, 0.91 내지 1.3의 범위가 가장 바람직하다.

[0085] 본 발명에 있어서 성분 A의 수 평균 분자량은, 클로로포름을 용매로서 이용한 겔 침투 크로마토그래피법(GPC

법)으로 측정되는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이다. 질량 평균 분자량 및 분산도(질량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 값)도 마찬가지의 방법으로 측정된다. 또한, 다른 성분에 대해서도, 마찬가지의 방법으로 수 평균 분자량, 질량 평균 분자량 및 분산도가 측정된다.

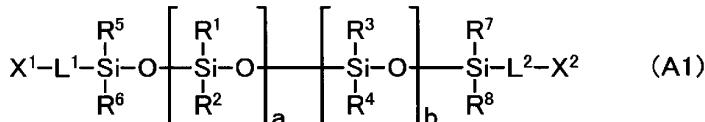
[0086] 또한, 본 명세서에 있어서는 질량 평균 분자량을 M_w , 수 평균 분자량을 M_n 으로 나타내는 경우가 있다. 또한 분자량 1000을 1kD로 표기하는 경우가 있다. 예를 들면 「 M_w 33kD」라는 표기는 「질량 평균 분자량 33000」을 나타낸다.

[0087] 성분 A는 복수개의 중합성 관능기를 갖는 폴리실록산 화합물이다. 성분 A의 중합성 관능기의 수는 1분자당 2개 이상이면 되지만, 보다 유연한(저탄성률) 안용 렌즈가 얻어지기 쉽다는 관점에서는 1분자당 2개가 바람직하다. 특히 분자쇄의 양쪽 말단에 중합성 관능기를 갖는 구조가 바람직하다.

[0088] 성분 A의 중합성 관능기로서는 라디칼 중합 가능한 관능기가 바람직하고, 탄소 탄소 이중 결합을 갖는 것이 보다 바람직하다. 바람직한 중합성 관능기의 예로서는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, α -알록시메틸아크릴로일기, 말레산 잔기, 푸마르산 잔기, 이타콘산 잔기, 크로톤산 잔기, 이소크로톤산 잔기 및 시트라콘산 잔기 등이다. 이를 중에서도 높은 중합성을 갖기 때문에 (메트)아크릴로일기가 가장 바람직하다.

[0089] 또한, 본 명세서에 있어서 (메트)아크릴로일이라는 단어는 메타크릴로일 및 아크릴로일의 양쪽을 나타내는 것이고, (메트)아크릴, (메트)아크릴레이트 등의 단어도 마찬가지이다.

[0090] 성분 A로서는, 하기 화학식(A1)의 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0091]

[0092] 화학식(A1) 중, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 중합성 관능기를 나타낸다. R^1 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 폐닐기, 및 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기로부터 선택된 치환기를 나타낸다. L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 2가의 기를 나타낸다. a 및 b는 각각 독립적으로 각 반복 단위의 수를 나타낸다.

[0093] X^1 및 X^2 로서는 라디칼 중합 가능한 관능기가 바람직하고, 탄소 탄소 이중 결합을 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 중합성 관능기의 예로서는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, α -알록시메틸아크릴로일기, 말레산 잔기, 푸마르산 잔기, 이타콘산 잔기, 크로톤산 잔기, 이소크로톤산 잔기 및 시트라콘산 잔기 등이다. 이를 중에서도 높은 중합성을 갖기 때문에 (메트)아크릴로일기가 가장 바람직하다.

[0094] R^1 내지 R^8 의 바람직한 구체예는, 수소; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 폐닐기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 트리플루오로프로필기, 테트라플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기, 웬타플루오로부틸기, 헵타플루오로펜틸기, 노나플루오로헥실기, 헥사플루오로부틸기, 헵타플루오로부틸기, 옥타플루오로펜틸기, 노나플루오로펜틸기, 도데카플루오로헵틸기, 트리데카플루오로헵틸기, 도데카플루오로옥틸기, 트리데카플루오로옥틸기, 헥사데카플루오로데실기, 헵타데카플루오로데실기, 테트라데카플루오로옥틸기, 웬타데카플루오로옥틸기, 옥타데카플루오로데실기 및 노나데카플루오로데실기 등의 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기이다. 이를 중에서, 안용 렌즈에 양호한 기계 물성과 고산소 투과성을 제공한다는 관점에서 더욱 바람직한 것은 수소 및 메틸기이고, 가장 바람직한 것은 메틸기이다.

[0095] L^1 및 L^2 로서는 탄소수 1 내지 20의 2가의 기가 바람직하다. 그 중에서도 화학식(A1)의 화합물이 고순도로 얻어지기 쉽다는 이점을 갖기 때문에, 하기 화학식(LE1) 내지 (LE12)로 표시되는 기가 바람직하고, 그 중에서도 하기 화학식(LE1), (LE3), (LE9) 및 (LE11)로 표시되는 기가 보다 바람직하고, 하기 화학식(LE1) 및 (LE3)으로 표시되는 기가 더욱 바람직하고, 하기 화학식(LE1)로 표시되는 기가 가장 바람직하다. 또한, 하기 화학식(LE1) 내지 (LE12)는, 좌측이 중합성 관능기 X^1 또는 X^2 에 결합되는 말단, 우측이 규소 원자에 결합되는 말단으로서 그려져 있다.

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE1)

$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE2)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE3)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE4)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE5)

$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE6)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE7)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE8)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE9)

$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE10)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE11)

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (LE12)

[0096]

[0097] 화학식(A1) 중, a 및 b는 각각 독립적으로 각 반복 단위의 수를 나타낸다. a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 1500의 범위가 바람직하다. a와 b의 합계치 (a+b)는 80 이상이 바람직하고, 100 이상이 보다 바람직하고, 100 내지 1400이 보다 바람직하고, 120 내지 950이 보다 바람직하고, 130 내지 700이 더욱 바람직하다.

[0098]

R^1 내지 R^8 이 전부 메틸기인 경우, b=0이고, a는 80 내지 1500이 바람직하고, 100 내지 1400이 보다 바람직하고, 120 내지 950이 보다 바람직하고, 130 내지 700이 더욱 바람직하다. 이 경우, a의 값은 성분 A의 폴리실록산 화합물의 분자량에 의해서 결정된다.

[0099]

본 발명의 성분 A는 1종류만 이용할도 수도 있고, 2종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

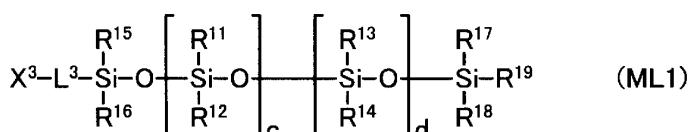
[0100]

성분 A와 공중합시키는 다른 화합물로서, 상술한 플루오로알킬기를 갖는 중합성 단량체인 성분 B는, 플루오로알킬기에서 기인하는 임계 표면 장력의 저하에 의해 발수발유성의 성질을 갖고, 이에 따라 안용 렌즈 표면이 눈물 중의 단백질이나 지질 등의 성분에 의해서 오염되는 것을 억제하는 효과가 있다. 또한, 성분 B는 유연하고 착용감이 우수하며, 게다가 내절곡성 등의 기계 물성이 우수한 저함수성 연질 안용 렌즈를 제공하는 효과가 있다. 성분 B의 플루오로알킬기의 바람직한 구체예는, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로프로필기, 테트라플루오로프로필기, 헥사플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기, 펜타플루오로부틸기, 헵타플루오로펜틸기, 노나플루오로헥실기, 헥사플루오로부틸기, 헵타플루오로부틸기, 옥타플루오로펜틸기, 노나플루오로펜틸기, 도데카플루오로헵틸기, 트리데카플루오로헵틸기, 도데카플루오로옥틸기, 트리데카플루오로옥틸기, 헥사데카플루오로데실기, 헵타데카플루오로데실기, 테트라플루오로프로필기, 펜타플루오로프로필기, 헥사데카플루오로옥틸기, 헬리데카플루오로옥틸기, 옥타데카플루오로데실기 및 노나데카플루오로데실기 등의 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기이다. 보다 바람직하게는, 탄소수 2 내지 8의 플루오로알킬기, 예를 들면 트리플루오로에틸기, 테트라플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기, 옥타플루오로펜틸기 및 도데카플루오로옥틸기이고, 가장 바람직하게는 트리플루오로에틸기이다.

[0101]

성분 B의 중합성 관능기로서는 라디칼 중합 가능한 관능기가 바람직하고, 탄소 탄소 이중 결합을 갖는 것이 보다 바람직하다. 바람직한 중합성 관능기의 예로서는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, α -알콕시메틸아크릴로일기, 말레산 잔기, 푸마르산 잔기, 이타콘산 잔기, 크로톤산 잔기, 이소크로톤산 잔기 및 시트라콘산 잔기 등이지만, 이를 중에서도 높은 중합성을 갖기 때문에 (메트)아크릴로일기가 가장 바람직하다.

- [0102] 유연하고 착용감이 우수하며, 게다가 내절곡성 등의 기계 물성이 우수한 저함수성 연질 안용 렌즈가 얻어지는 효과가 크기 때문에, 성분 B로서 가장 바람직한 것은 (메트)아크릴산플루오로알킬에스테르이다. 이러한 (메트)아크릴산플루오로알킬에스테르의 구체예로서는, 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 트리플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 웬타플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로부틸(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필(메트)아크릴레이트, 헵타플루오로부틸(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 노나플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 도데카플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 도데카플루오로헵틸(메트)아크릴레이트, 도데카플루오로옥틸(메트)아크릴레이트 및 트리데카플루오로헵틸(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 도데카플루오로옥틸(메트)아크릴레이트가 바람직하게 이용된다. 가장 바람직하게는 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트이다.
- [0103] 본 발명의 성분 B는 1종류만 이용할 수도 있고, 2종류 이상 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0104] 공중합체 중에 있어서의 성분 B의 바람직한 함유량은, 성분 A 100질량부에 대하여 10 내지 500질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 400질량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 200질량부이다. 성분 B의 사용량이 너무 적은 경우에는, 얻어지는 안용 렌즈에 백탁이 생기거나, 내절곡성 등의 기계 물성이 불충분해지거나 하는 경향이 있다.
- [0105] 또한, 상술한 기재에 이용하는 공중합체로서, 성분 A에 부가하여, 1분자당 1개의 중합성 관능기, 및 실록사닐기를 갖는 단관능 단량체인 성분 M을 더 공중합시킨 것을 이용할 수도 있다. 본 명세서에 있어서, 실록사닐기란 Si-O-Si 결합을 갖는 기를 의미한다.
- [0106] 성분 M의 실록사닐기는 직쇄상인 것이 바람직하다. 실록사닐기가 직쇄상이면, 얻어지는 저함수성 연질 안용 렌즈의 형상 회복성이 향상된다. 여기서 직쇄상이란, 중합성기를 갖는 기와 결합한 규소 원자를 기점으로 하는, 1가닥의 선형으로 이어지는 $Si-(O-Si)_{n-1}-O-Si$ 결합으로 표시되는 구조를 가리킨다(단, n은 2 이상의 정수를 나타낸다). 얻어지는 의료 디바이스가 충분한 형상 회복성을 얻기 위해서 n은 3 이상의 정수가 바람직하고, 4 이상이 보다 바람직하고, 5 이상이 더욱 바람직하고, 6 이상이 가장 바람직하다. 여기서 「실록사닐기가 직쇄상이다」란, 실록사닐기가 상기한 직쇄상 구조를 가지며, 직쇄상 구조의 조건을 만족시키지 않는 Si-O-Si 결합을 갖지 않는 것을 의미한다.
- [0107] 기재는, 수 평균 분자량이 300 내지 120000인 성분 M을 포함하는 공중합체를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 여기서 주성분이란, 건조 상태의 기재 질량을 기준(100질량%)으로 해서 50질량% 이상 포함되는 성분인 것을 의미한다.
- [0108] 성분 M의 수 평균 분자량은 300 내지 120000인 것이 바람직하다. 성분 M의 수 평균 분자량이 이 범위에 있음으로써, 유연하고(저탄성률) 착용감이 우수하며, 게다가 내절곡성 등의 기계 물성이 우수한 기재가 얻어진다. 성분 M의 수 평균 분자량은 내절곡성 등의 기계 물성이 우수하며, 형상 회복성이 우수한 기재가 얻어지기 때문에 500 이상이 보다 바람직하다. 성분 M의 수 평균 분자량은 1000 내지 25000의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 5000 내지 15000의 범위에 있는 것이 한층 더 바람직하다. 성분 M의 수 평균 분자량이 너무 작은 경우에는 내절곡성이나 형상 회복성 등의 기계 물성이 낮아지는 경향이 있고, 특히 500 미만이면 내절곡성 및 형상 회복성이 낮아지는 경우가 있다. 성분 M의 수 평균 분자량이 너무 큰 경우에는, 유연성이나 투명성이 저하되는 경향이 있어 바람직하지 않다.
- [0109] 성분 M의 중합성 관능기로서는 라디칼 중합 가능한 관능기가 바람직하고, 탄소 탄소 이중 결합을 갖는 것이 보다 바람직하다. 바람직한 중합성 관능기의 예로서는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, α -알콕시메틸아크릴로일기, 말레산 잔기, 푸마르산 잔기, 이타콘산 잔기, 크로톤산 잔기, 이소크로톤산 잔기 및 시트라콘산 잔기 등이다. 이를 중에서도 높은 중합성을 갖기 때문에 (메트)아크릴로일기가 가장 바람직하다.
- [0110] 성분 M으로서는, 하기 화학식(ML1)의 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0111]

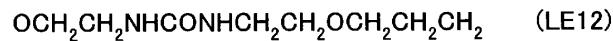
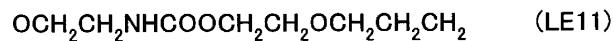
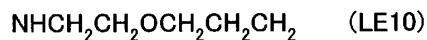
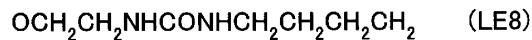
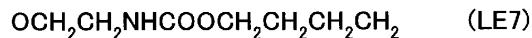
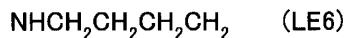
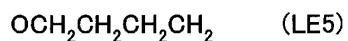
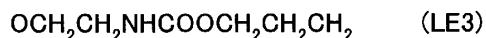
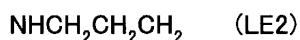
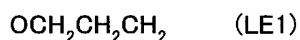
[0112] 화학식(ML1) 중, X^3 은 중합성 관능기를 나타낸다. R^{11} 내지 R^{19} 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 페닐기, 및 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기로부터 선택된 치환기를 나타낸다. L^3 은 2가의 기를 나타낸다. c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 700의 정수를 나타낸다. 단 c와 d는 동시에 0은 아니다.

[0113] X^3 으로서는 라디칼 중합 가능한 관능기가 바람직하고, 탄소 탄소 이중 결합을 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 중합성 관능기의 예로서는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, α -알콕시메틸아크릴로일기, 말레산 잔기, 푸마르산 잔기, 이타콘산 잔기, 크로톤산 잔기, 이소크로톤산 잔기 및 시트라콘산 잔기 등이다. 이들 중에서도 높은 중합성을 갖기 때문에 (메트)아크릴로일기가 가장 바람직하다.

[0114] 또한, 성분 M의 중합성 관능기는 양호한 기계 물성의 저함수성 연질 안용 렌즈가 얻어지기 쉽기 때문에 성분 A의 중합성 관능기와 공중합 가능한 것이 보다 바람직하고, 성분 M과 성분 A가 균일하게 공중합됨으로써 양호한 표면 특성을 갖는 저함수성 연질 안용 렌즈가 얻어지기 쉽기 때문에, 성분 A의 중합성 관능기와 동일한 것이 더욱 바람직하다.

[0115] R^{11} 내지 R^{19} 의 바람직한 구체예는, 수소; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 테실기, 도데실기, 옥타데실기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 페닐기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 트리플루오로프로필기, 테트라플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기, 웬타플루오로부틸기, 헵타플루오로펜틸기, 노나플루오로헥실기, 헥사플루오로부틸기, 헵타플루오로부틸기, 옥타플루오로펜틸기, 노나플루오로펜틸기, 도데카플루오로헵틸기, 트리데카플루오로헵틸기, 도데카플루오로옥틸기, 트리데카플루오로옥틸기, 헥사데카플루오로데실기, 웬타데카플루오로데실기, 테트라플루오로프로필기, 웬타플루오로프로필기, 테트라데카플루오로옥틸기, 웬타데카플루오로옥틸기, 옥타데카플루오로데실기 및 노나데카플루오로데실기 등의 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기이다. 이들 중에서, 저함수성 연질 안용 렌즈에 양호한 기계 물성과 고산소 투과성을 제공한다는 관점에서, 더욱 바람직한 것은 수소 및 메틸기이고, 가장 바람직한 것은 메틸기이다.

[0116] L^3 으로서는 탄소수 1 내지 20의 2가의 기가 바람직하다. 그 중에서도 화학식(ML1)의 화합물이 고순도로 얻어지기 쉽다는 이점을 갖기 때문에, 하기 화학식(LE1) 내지 (LE12)로 표시되는 기가 바람직하고, 그 중에서도 하기 화학식(LE1), (LE3), (LE9) 및 (LE11)로 표시되는 기가 보다 바람직하고, 하기 화학식(LE1) 및 (LE3)으로 표시되는 기가 더욱 바람직하고, 하기 화학식(LE1)로 표시되는 기가 가장 바람직하다. 또한, 하기 화학식(LE1) 내지 (LE12)는 좌측이 중합성 관능기 X^3 에 결합되는 말단, 우측이 규소 원자에 결합되는 말단으로서 그려져 있다.



- [0118] 화학식(ML1) 중, c와 d의 합계치 ($c+d$)는 3 이상이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 10 내지 500이 보다 바람직하고, 30 내지 300이 보다 바람직하고, 50 내지 200이 더욱 바람직하다.
- [0119] R^{11} 내지 R^{18} 이 모두 메틸기인 경우, $d=0$ 이고, c는 3 내지 700이 바람직하고, 10 내지 500이 보다 바람직하고, 30 내지 300이 보다 바람직하고, 50 내지 200이 더욱 바람직하다. 이 경우, c의 값은 성분 M의 분자량에 의해서 결정된다.
- [0120] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 기재에 있어서, 성분 M은 1종류만 이용할 수도 있고, 2종류 이상 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0121] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 기재가 적당한 양의 성분 M을 함유함으로써, 가교 밀도가 감소하여 중합체의 자유도가 커져 적절히 부드러운 저탄성률의 기재를 실현할 수 있다. 이에 비하여, 성분 M의 함유량이 너무 적으면 가교 밀도가 높아져 기재가 딱딱해진다. 또한, 성분 M의 함유량이 너무 많으면 너무 부드러워져, 찢어지기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0122] 또한, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 기재에 있어서 성분 M과 성분 A의 질량비는, 성분 A 100질량부에 대하여 성분 M이 5 내지 200질량부, 보다 바람직하게는 7 내지 150질량부, 가장 바람직하게는 10 내지 100질량부인 것이 바람직하다. 성분 M의 함유량이 성분 A 100질량부에 대하여 5질량부를 하회하면, 가교 밀도가 높아져 기재가 딱딱해진다. 또한, 성분 M의 함유량이 성분 A 100질량부에 대하여 200질량부를 초과하면, 너무 부드러워져 찢어지기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0123] 여기서, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 기재 표면의 적어도 일부에, 친수성 중합체를 포함하는 층(이하, 코팅층이라고 부름)이 형성되어 있고, 적어도 상기 층 내의 일부가 가교되어 있는 것을 특징으로 하는데, 상기 가교는 바람직하게는 방사선의 조사에 의해 생성한다. 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서는, 상기 기재와 상기 층 사이에서 적어도 일부가 가교되어 있는 경우도 있다. 이에 따라, 렌즈의 표면에 양호한 습윤성과 이활성이 부여되어 우수한 착용감을 제공할 수 있다. 그러나 방사선의 조사는, 동시에 기재 내의 일부에도 가교를 생성할 가능성이 있어, 기재 내에서 과도한 가교가 생성되면, 기재의 탄성률이 상승하여 유연성이 손상되기 때문에 바람직하지 않다. 그러나 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 기재의 원료가 적당한 양의 성분 M을 함유함으로써, 가교 밀도가 감소하여 중합체의 자유도가 커지고, 방사선을 조사했을 때의 기재의 탄성률의 과도한 상승을 억제할 수 있어, 적절히 부드러운 저탄성률의 기재를 얻을 수 있다는 이점이 있다.
- [0124] 또한, 상술한 바와 같이 기재에 이용하는 공중합체로서, 성분 A, 성분 B, 성분 M과는 다른 성분인 성분 C를 이용하는 경우, 성분 C는 공중합체의 유리 전이점을 실온 또는 0°C 이하로 낮추는 것이 좋다. 이들은 응집에너지 를 저하시키므로, 공중합체에 고무 탄성과 부드러움을 제공하는 효과가 있다.
- [0125] 성분 C의 중합성 관능기로서는 라디칼 중합 가능한 관능기가 바람직하고, 탄소 탄소 이중 결합을 갖는 것이 보다 바람직하다. 바람직한 중합성 관능기의 예로서는, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, α -알콕시메틸아크릴로일기, 말레산 잔기, 푸마르산 잔기, 이타콘산 잔기, 크로톤산 잔기, 이소크로톤산 잔기 및 시트라콘산 잔기 등이지만, 이들 중에서도 높은 중합성을 갖기 때문에 (메트)아크릴로일기가 가장 바람직하다.
- [0126] 성분 C로서, 유연성이나 내결곡성 등의 기계적 특성의 개선을 위해서 바람직한 예는 (메트)아크릴산알킬에스테르, 바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1 내지 20인 (메트)아크릴산알킬에스테르이고, 그의 구체예로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-헵틸(메트)아크릴레이트, n-노닐(메트)아크릴레이트, n-데실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, n-라우릴(메트)아크릴레이트, 트리데실(메트)아크릴레이트, n-도데실(메트)아크릴레이트, 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트 및 n-스테아릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 n-부틸(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, n-라우릴(메트)아크릴레이트, n-스테아릴(메트)아크릴레이트이다. 이들 중에서 알킬기의 탄소수가 1 내지 10인 (메트)아크릴산알킬에스테르가 더욱 바람직하다. 알킬기의 탄소수가 너무 많으면 얻어지는 렌즈의 투명성이 저하되는 경우가 있어 바람직하지 않다.
- [0127] 또한, 기계적 성질, 표면 습윤성, 렌즈의 치수 안정성 등을 향상시키기 위해서는, 필요에 따라 이하에 설명하는 단량체를 성분 C로서 공중합시킬 수 있다.
- [0128] 기계적 성질을 향상시키기 위한 단량체로서는, 예를 들면 스티렌, tert-부틸스티렌, α -메틸스티렌 등의 방향족

비닐 화합물 등을 들 수 있다.

[0129] 표면 습윤성을 향상시키기 위한 단량체로서는, 예를 들면 메타크릴산, 아크릴산, 이타콘산, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 글리세롤메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 다이아세톤아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐아세트아미드 및 N-비닐-N-메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도 N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 다이아세톤아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐아세트아미드 및 N-비닐-N-메틸아세트아미드 등의 아미드기를 함유하는 단량체가 바람직하다.

[0130] 렌즈의 치수 안정성을 향상시키기 위한 단량체로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸오프로판트리메타크릴레이트, 웬타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 비스페놀A 디메타크릴레이트, 비닐메타크릴레이트, 아크릴메타크릴레이트 및 이들 메타크릴레이트류에 대응하는 아크릴레이트류, 디비닐벤젠, 트리알릴이소시아누레이트 등을 들 수 있다.

[0131] 성분 C는 1종류만 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0132] 성분 C의 바람직한 사용량은, 성분 A 100질량부에 대하여 0.001 내지 400질량부, 보다 바람직하게는 0.01내지 300질량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 200질량부, 가장 바람직하게는 0.01내지 30질량부이다. 성분 C의 사용량이 너무 적은 경우에는 성분 C에 기대하는 효과가 얻어지기 어려워진다. 성분 C의 사용량이 너무 많은 경우에는 얻어지는 안용 렌즈에 백탁이 생기거나 내절곡성 등의 기계 물성이 불충분해지거나 하는 경향이 있다.

[0133] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 자외선 흡수제, 색소, 착색제, 습윤제, 슬립제, 의약 및 영양 보조 성분, 상용화 성분, 항균 성분, 이형제 등의 성분을 더 포함하고 있을 수도 있다. 상기한 성분은 모두 비반응성 형태 또는 공중합 형태로 함유될 수 있다.

[0134] 자외선 흡수제를 포함하는 경우, 안용 렌즈 착용자의 눈을 유해 자외선으로부터 보호할 수 있다. 또한, 착색제를 포함하는 경우, 안용 렌즈가 착색되어 식별이 용이하게 되고, 취급시의 편리성이 향상된다.

[0135] 상기한 성분은 모두 비반응성 형태 또는 공중합 형태로 함유될 수 있다. 상기 성분을 공중합한 경우, 즉 중합성기를 갖는 자외선 흡수제, 중합성기를 갖는 착색제 등을 사용한 경우에는, 상기 성분이 기체에 공중합되어 고정화되기 때문에 용출의 가능성이 작아지므로 바람직하다.

[0136] 기재는 자외선 흡수제 및 착색제로부터 선택되는 성분, 및 이들 이외의 2종류 이상의 성분 C(이하, 성분 Ck)를 포함하는 것이 바람직하다. 그 경우, 성분 Ck로서는, 탄소수 1 내지 10의 (메트)아크릴산알킬에스테르로부터 적어도 1종류, 상기 표면 습윤성을 향상시키기 위한 단량체로부터 적어도 1종류가 선택되는 것이 바람직하다. 성분 Ck를 2종류 이상 사용함으로써, 자외선 흡수제나 착색제와의 친화성이 증가하여 투명한 기재를 얻는 것이 용이해진다.

[0137] 자외선 흡수제를 이용하는 경우, 그의 바람직한 사용량은 성분 A 100질량부에 대하여 0.01 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.05내지 10질량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2질량부이다. 착색제를 이용하는 경우, 그의 바람직한 사용량은 성분 A 100질량부에 대하여 0.00001 내지 5질량부, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 1질량부, 더욱 바람직하게는 0.0001 내지 0.5질량부이다. 자외선 흡수제나 착색제의 함유량이 너무 적은 경우에는, 자외선 흡수 효과나 착색 효과가 얻어지기 어려워진다. 반대로, 너무 많은 경우에는 이를 성분을 기재 중에 용해시키는 것이 어려워진다. 성분 Ck의 바람직한 사용량은 각각 성분 A 100질량부에 대하여 0.1 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 1 내지 80질량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 50질량부이다. 성분 Ck의 사용량이 너무 적은 경우에는, 자외선 흡수제나 착색제와의 친화성이 부족하여 투명한 기재를 얻는 것이 어려워지는 경향이 있다. 성분 Ck의 사용량이 너무 많은 경우에도, 얻어지는 안용 렌즈에 백탁이 생기거나 내절곡성 등의 기계 물성이 불충분해지거나 하는 경향이 있어 바람직하지 않다.

[0138] 또한, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 기재는, 가교도가 2.0 내지 18.3의 범위인 것이 바람직하다. 가교도는 하기 수학식(Q1)으로 표시된다.

$$\text{가교도} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \{Q_n \times (n-1)\}}{\sum_{n=1}^{\infty} W_n} \quad (Q1)$$

[0139]

[0140]

수학식(Q1)에 있어서, Q_n 은 1분자당 n 개의 중합성기를 갖는 단량체의 합계 밀리몰량, W_n 은 1분자당 n 개의 중합성기를 갖는 단량체의 합계 질량(kg)을 나타낸다. 또한, 단량체의 분자량이 분포를 갖는 경우에는, 수 평균 분자량을 이용하여 밀리몰량을 계산하는 것으로 한다.

[0141]

본 발명의 기재의 가교도가 2.0보다 작아지면, 너무 부드러워 취급이 어려워지고, 18.3보다 커지면 너무 딱딱하여 착용감이 나빠지는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다. 가교도의 보다 바람직한 범위는 3.5 내지 16.0이고, 더욱 바람직한 범위는 8.0 내지 15.0이고, 가장 바람직한 범위는 9.0 내지 14.0이다.

[0142]

저함수성 연질 안용 렌즈의 기재, 즉 렌즈 형상의 성형체를 제조하는 방법으로서는 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 일단 등근 막대나 판형의 중합체를 얻고, 이것을 절삭 가공 등에 의해서 원하는 형상으로 가공하는 방법, 몰드 중합법 및 스판 캐스팅 중합법 등을 사용할 수 있다. 렌즈를 절삭 가공으로 얻는 경우에는, 저온에서의 냉동 절삭이 바람직하다.

[0143]

일례로서, 성분 A를 포함하는 원료 조성물을 몰드 중합법에 의해 중합하여 안용 렌즈를 제조하는 방법에 대해서 다음에 설명한다. 우선, 일정한 형상을 갖는 2매의 몰드 부재 사이의 공극에 원료 조성물을 충전한다. 몰드 부재의 재료로서는, 수지, 유리, 세라믹, 금속 등을 들 수 있다. 광 중합을 행하는 경우에는 광학적으로 투명한 소재가 바람직하기 때문에, 수지 또는 유리가 바람직하게 사용된다. 몰드 부재의 형상이나 원료 조성물의 성상에 따라서는, 안용 렌즈에 일정한 두께를 제공하며 공극에 충전시킨 원료 조성물의 액 누출을 방지하기 위해서, 가스켓을 이용할 수도 있다. 공극에 원료 조성물을 충전시킨 몰드는 계속해서 자외선, 가시광선 또는 이들의 조합 등의 활성 광선이 조사되거나, 또는 오븐이나 액조 중 등에서 가열됨으로써, 충전된 원료 조성물을 중합시킨다. 2가지의 중합 방법을 병용하는 방법도 있을 수 있다. 즉, 광 중합 후에 가열 중합하거나, 또는 가열 중합 후에 광 중합할 수도 있다. 광 중합의 구체적 양태는, 예를 들면 수은 램프나 자외선 램프(예를 들면 FL15BL, 도시바)의 광과 같은 자외선을 포함하는 광을 단시간(통상은 1시간 이하) 조사한다. 열 중합을 행하는 경우에는, 조성물을 실온 부근에서부터 서서히 승온시켜 수 시간 내지 수십 시간에 걸쳐서 60°C 내지 200°C의 온도까지 높여 가는 조건이, 안용 렌즈의 광학적인 균일성 및 품위를 보유하고, 또한 재현성을 높이기 위해서 바람직하다.

[0144]

중합시에는, 중합을 용이하게 하기 위해서 과산화물이나 아조 화합물로 대표되는 열 중합 개시제 또는 광 중합 개시제를 첨가하는 것이 바람직하다. 열 중합을 행하는 경우에는, 원하는 반응 온도에서 최적의 분해 특성을 갖는 것이 선택된다. 일반적으로는, 10시간 반감기 온도가 40 내지 120°C인 아조계 개시제 및 과산화물계 개시제가 바람직하다. 광 중합을 행하는 경우의 광 개시제로서는 카르보닐 화합물, 과산화물, 아조 화합물, 황 화합물, 할로겐 화합물, 및 이들의 금속염 등을 들 수 있다. 이들 중합 개시제는 단독으로, 또는 혼합하여 이용된다. 중합 개시제의 양은 중합 혼합물에 대하여 최대 5질량%까지가 바람직하다.

[0145]

중합할 때에는, 중합 용매를 사용할 수 있다. 용매로서는 유기계, 무기계의 각종 용매를 적용할 수 있다. 용매의 예로서는, 물; 메틸알코올, 에틸알코올, 노르말프로필알코올, 이소프로필알코올, 노르말부틸알코올, 이소부틸알코올, t-부틸알코올, t-아밀알코올, 테트라히드로리날로올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜 등의 알코올계 용매; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 이소프로필셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르계 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 락트산에틸 및 벤조산메틸 등의 에스테르계 용매; 노르말헥산, 노르말헵탄 및 노르말옥탄 등의 지방족 탄화수소계 용매; 시클로헥산 및 에틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 벤젠, 툴루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 및 석유계 용매를 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0146]

본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 기재 표면의 적어도 일부에, 산성 중합체 및 염기성 중합체 등의 친수성 중합체를 포함하는 층(이하, 코팅층이라고 부름)이 형성되어 있다. 이들 친수성 중합체 중, 적어도 1종의 중합

체는 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않은 것이 바람직하다.

[0147] 표면의 습윤성 및 이활성의 관점에서, 친수성 중합체로서는 폴리비닐파롤리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리디메틸아크릴아미드, 폴리(N-메틸비닐아세트아미드), 폴리알킬렌글리콜, 폴리비닐알코올, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐카프로락탐, 각종 셀룰로오스 유도체 및 각종 다당류를 바람직한 예로서 들 수 있다. 이상은 주로 단독 중합체의 예를 들었지만, 이들의 공중합체도 바람직하다.

[0148] 친수성 중합체 중에서도, 산성 중합체 및 염기성 중합체는 특히 바람직하다.

[0149] 바람직한 예로서, 산성 중합체 및 염기성 중합체를 사용하는 경우, 적어도 하나의 산성 중합체 및 적어도 하나의 염기성 중합체가 질소 원자를 함유하며 규소 원자를 함유하지 않은 것이 바람직하다. 또한, 산성 중합체 및 염기성 중합체 모두가 규소 원자를 함유하지 않은 것이 보다 바람직하다. 여기서 말하는 「함유」란, 중합체를 구성하는 원자로서 함유하거나 함유하지 않은 것을 말하며, 이들 중합체와 단순히 혼합한 화합물, 또는 이들 중합체의 용매에 포함되는 원자를 의도하는 것은 아니다. 어떻든간에, 코팅층에 있어서의 질소 원소 함유율이 규소 함유 기재의 질소 원소 함유율보다 큰 것이 이용된다. 본 발명에 있어서 「층」이란, 기재 표면 상에 형성되는 분자의 집합체를 의미한다. 본 발명의 「층」은 미시적으로는 평면 방향이나 깊이 방향으로 균일한 구조를 갖고 있을 필요는 없고, 또한 각 중합체가 평평하게 적층된 구조일 필요는 없다. 예를 들면, 본 발명의 층에 있어서는 미시적으로 산성 중합체 및/또는 염기성 중합체가 존재하지 않는 부분이 있어도 된다. 또한 산성 중합체, 염기성 중합체, 및 기재로부터 선택된 임의의 2종류 이상이 혼재되거나, 층의 명확한 계면이 존재하지 않는 경우도 있을 수 있다.

[0150] 친수성 중합체를 포함하는 층의 두께는, 너무 두꺼우면 광학적으로 불균일해지기 쉽기 때문에 $100\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하고, $0.5\mu\text{m}$ 이하가 특히 바람직하다. 한편, 층의 두께가 너무 얕으면 표면의 친수성이 부족해지기 쉽기 때문에, 0.1nm 이상이 바람직하고, 1nm 이상이 보다 바람직하고, 10nm 이상이 더욱 바람직하고, 50nm 이상이 특히 바람직하다. 여기서 친수성 중합체를 포함하는 층의 두께는 전조 상태에서의 두께를 의미하며, 전자 현미경 등의 수법으로 구할 수 있다.

[0151] 상기 코팅층은 적어도 층 내의 일부에서 가교되어 있다. 또한, 상기 기재와 코팅층 사이에서 적어도 일부가 가교되어 있는 경우도 있다. 여기서 가교란, 중합체끼리 자신의 관능기 또는 가교제를 이용하여 가교 구조를 만들어 결합하는 것이다.

[0152] 본 발명에 있어서는, 코팅층이 가교되어 있는 것을 판정하는 방법으로서, 하기 (1) 또는 (2) 중 어느 하나, 또는 이들의 조합을 적용할 수 있다.

[0153] (1) 기기 분석적 수법에 의해 층 내의 적어도 일부가 가교되어 있는지 여부를 판정한다.

[0154] (2) 코팅층에 포함되는 중합체를, 이 중합체 단체(單體)이면 용해 가능한 용매 내지 용액에 용해시키고, 이 중합체의 가교물을 포함하는 불용물을 판측한다.

[0155] 또한, 코팅층의 모델 성형체를, 상기 코팅층에 있어서 가교가 형성되는 공정과 동일한 조건(또는 실질적으로 동일한 조건)에 폭로시키고, 그 후 상기 (1) 또는 (2)의 방법으로 가교의 유무를 판정할 수도 있다. 코팅층의 모델 성형체로서는, 예를 들면 코팅층에 포함되는 중합체의 필름 형상 성형체(성형체 I)를 들 수 있다. 또한, 상기 기재와 동일(내지 실질적으로 동일)한 재질의 필름 형상 성형체(성형체 II) 상에 성형체 I가 형성된 것을 이용할 수도 있다. 후자의 모델 성형체는, 기재와 코팅층 사이에서 가교되어 있는 것의 판정에 유용하다.

[0156] 상기 가교는, 기재에 적어도 친수성 중합체를 부착시킨 상태로 방사선을 조사함으로써 발생시키는 것이 바람직하다. 방사선은 각종 이온선, 전자선, 양전자선, X선, 감마(γ)선, 중성자선이 바람직하고, 보다 바람직하게는 전자선 및 γ 선이다. 가장 바람직하게는 γ 선이다.

[0157] 상술한 바와 같이 코팅층 내 또는 코팅층과 기재 사이에서 가교를 발생시킴으로써, 상술한 문지를 세정 내구성이 부여되는 것 외에, 렌즈의 표면에 양호한 습윤성과 이활성이 부여되어 우수한 착용감을 제공할 수 있다.

[0158] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는 콘택트 렌즈 형상의 시험편을 봉산 완충액에 침지시킨 후, 시험편을 봉산 완충액으로부터 끌어올리고, 집게 손가락으로 소정 횟수 문질렸을 때의 감응 평가로서, 매우 우수한 이활성이 있거나 또는 우수한 이활성이 있다(중간 정도의 이활성과 매우 우수한 이활성의 중간 정도이다).

[0159] 또한, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는, 콘택트 렌즈 형상의 시험편을 봉산 완충액에 침지시킨 후, 시험편을 봉산 완충액으로부터 끌어올리고, 공중에 직경 방향이 수직이 되도록 보유했을 때의 표면의 모습에 대한 육

안 관찰에 있어서, 표면의 액막이 5초 이상 보유되고 사라질 정도의 습윤성을 적어도 갖는다. 여기서 직경이란, 콘택트 렌즈의 테두리부가 구성하는 원의 직경이다.

[0160] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서는, 저함수성이며 연질임에도 불구하고, 또한 기재가 중성이라 하더라도, 표면에 친수성 중합체를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 렌즈 표면에 충분한 습윤성, 이활성 및 방오성을 부여하는 것이 가능하다. 이에 따라, 착용시에 렌즈가 각막에 부착되는 현상을 대폭 감소 내지 회피할 수 있다.

[0161] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 코팅층은, 기재와의 사이에 공유 결합을 가질 필요는 없다. 간편한 공정에서의 제조가 가능해지기 때문에, 코팅층은 기재와의 사이에 공유 결합을 갖지 않는 것이 바람직하다. 코팅층은 기재와의 사이에 공유 결합을 갖지 않더라도, 실용적인 내구성을 갖는다.

[0162] 또한, 저함수성 연질 안용 렌즈의 내구성은, 예를 들면 성인 남성의 손바닥의 중앙에 오목부를 만들고 거기에 샘플(콘택트 렌즈 형상)을 놓고, 거기에 필요에 따라서 소정의 세정액을 첨가하고, 다른 쪽 손의 집게 손가락의 바닥으로 표리를 100회씩 문지른 후, 샘플을 봉산 완충액 중에 침지시킨 상태에서, 상기 습윤성, 이활성 및 코팅량을 판단함으로써 평가된다. 저함수성 연질 안용 렌즈의 표면에 방사선이 조사된 코팅층을 형성한 경우, 상술한 문지를 세정 처리를 실시한 후에도, 양호한 습윤성 및 이활성을 갖는다. 또한, 상기 문지를 세정 방법은 상정되는 콘택트 렌즈의 사용 방법을 고려하여 정한 것이다.

[0163] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 코팅층은, 하기에 상세하게 설명하는 친수성 중합체 용액(「용액」은 수용액을 의미함)으로 기재 표면을 처리함으로써 형성한다. 여기서 수용액이란, 물을 주된 성분으로 하는 용액이다.

[0164] 본 발명의 친수성 중합체 용액은 통상 1종류(1종류란, 하나의 합성 반응에 의해 제조된 중합체군을 의미한다. 1종류(동일)의 중합체라 하더라도, 농도가 상이한 용액은 1종류라고 간주하지 않는다. 또한, 구성하는 단량체 종이 동일하다 하더라도, 배합비를 바꿔서 합성한 중합체는 1종류가 아님)의 중합체를 함유하는 용액을 의미한다.

[0165] 코팅층은 1종류 이상의 산성 중합체 및 1종류 이상의 염기성 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 2종류 이상의 산성 중합체 또는 2종류 이상의 염기성 중합체를 이용하면, 안용 렌즈 표면에 이활성나 방오성 등의 성질을 발현시키기 쉽기 때문에 보다 바람직하다. 특히 2종류 이상의 산성 중합체와 1종류 이상의 염기성 중합체를 사용한 경우, 그 경향이 강해지기 때문에 더욱 바람직하다.

[0166] 코팅층은, 1종류 이상의 산성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 이상, 및 1종류 이상의 염기성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 이상 행함으로써 형성되는 것이 바람직하다.

[0167] 또한, 코팅층은, 1종류 이상의 산성 중합체 용액에 의한 처리 및 1종류 이상의 염기성 중합체 용액에 의한 처리를, 바람직하게는 각각 1 내지 5회, 보다 바람직하게는 각각 1 내지 3회, 더욱 바람직하게는 각각 1 내지 2회 행함으로써 기재의 표면에 형성된다. 산성 중합체 용액에 의한 처리의 횟수와 염기성 중합체 용액에 의한 처리의 횟수는 상이해도 된다.

[0168] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서는, 1종류 이상의 산성 중합체 용액에 의한 처리 및 1종류 이상의 염기성 중합체 용액에 의한 처리가 합계 2회 또는 3회라는 매우 적은 횟수로 우수한 습윤성이나 이활성을 부여 할 수 있다. 이것은 제조 공정의 단축화라는 관점에서, 공업적으로 매우 중요한 의미를 갖는다. 그 의미에서, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 있어서, 산성 중합체 용액에 의한 처리 및 염기성 중합체 용액에 의한 처리의 합계는 2회 또는 3회가 바람직하다.

[0169] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈에 관한 코팅층은, 2종류의 산성 중합체 용액에 의한 처리를 각 1회 및 염기성 중합체 용액에 의한 처리를 1회 행하는 것이 바람직하다.

[0170] 발명자들은, 코팅층이 산성 중합체 용액 및 염기성 중합체 용액 중 어느 한쪽에 의한 처리만을 행하는 것만으로는, 습윤성이나 이활성의 발현이 거의 관찰되지 않는 경우도 확인하고 있다.

[0171] 염기성 중합체로서는, 염기성을 갖는 복수개의 기를 중합체쇄를 따라서 갖는 단독 중합체 또는 공중합체를 바람직하게 사용할 수 있다. 염기성을 갖는 기로서는 아미노기 및 그의 염이 바람직하다. 예를 들면, 이러한 염기성 중합체의 바람직한 예는, 폴리(알릴아민), 폴리(비닐아민), 폴리(에틸렌이민), 폴리(비닐벤질트리메틸아민), 폴리아닐린, 폴리(아미노스티렌), 폴리(N,N-디알킬아미노에틸메타크릴레이트) 등의 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트 중합체, 폴리(N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드) 등의 아미노기 함유 (메트)아크릴아미드 중합체 및

이들의 염 등이다. 이상은 단독 중합체의 예인데, 이들의 공중합체(즉 상기 염기성 중합체를 구성하는 염기성 단량체끼리의 공중합체, 또는 염기성 단량체와 다른 단량체의 공중합체)도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0172] 염기성 중합체가 공중합체인 경우, 이 공중합체를 구성하는 염기성 단량체로서는, 중합성이 높다는 점에서 알릴기, 비닐기 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체가 바람직하고, (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체가 가장 바람직하다. 상기 공중합체를 구성하는 염기성 단량체로서 바람직한 것을 예시하면, 알릴아민, 비닐아민(전구체로서 N-비닐카르복실산아미드), 비닐벤질트리메틸아민, 아미노기 함유 스티렌, 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트, 아미노기 함유 (메트)아크릴아미드, 및 이들의 염이다. 이들 중에서도 중합성이 높기 때문에 아미노기 함유 (메트)아크릴레이트, 아미노기 함유 (메트)아크릴아미드, 및 이들의 염이 보다 바람직하고, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, 및 이들의 염이 가장 바람직하다.

[0173] 염기성 중합체는 4급 암모늄 구조를 갖는 중합체일 수도 있다. 4급 암모늄 구조를 갖는 중합체 화합물은, 연질 안용 렌즈의 코팅에 사용되면 연질 안용 렌즈에 항미생물성을 부여할 수 있다.

[0174] 산성 중합체로서는, 산성을 갖는 복수개의 기를 중합체쇄를 따라서 갖는 단독 중합체 또는 공중합체를 바람직하게 사용할 수 있다. 산성을 갖는 기로서는, 카르복실기, 술폰산기 및 이들의 염이 바람직하고, 카르복실기 및 그의 염이 가장 바람직하다. 예를 들면, 이러한 산성 중합체의 바람직한 예는, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리(비닐벤조산), 폴리(티오펜-3-아세트산), 폴리(4-스티렌술폰산), 폴리비닐술폰산, 폴리(2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산) 및 이들의 염 등이다. 이상은 단독 중합체의 예인데, 이들의 공중합체(즉 상기 산성 중합체를 구성하는 산성 단량체끼리의 공중합체, 또는 산성 단량체와 다른 단량체의 공중합체)도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0175] 산성 중합체가 공중합체인 경우, 이 공중합체를 구성하는 산성 단량체로서는, 중합성이 높다는 점에서 알릴기, 비닐기 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체가 바람직하고, (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체가 가장 바람직하다. 이 공중합체를 구성하는 산성 단량체로서 바람직한 것을 예시하면, (메트)아크릴산, 비닐벤조산, 스티렌술폰산, 비닐술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 및 이들의 염이다. 이들 중에서, (메트)아크릴산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 및 이들의 염이 보다 바람직하고, 가장 바람직한 것은 (메트)아크릴산, 및 그의 염이다.

[0176] 염기성 중합체 및 산성 중합체 중의 적어도 1종류가 아미드기 및 수산기로부터 선택된 기를 갖는 중합체인 것이 바람직하다. 염기성 중합체 및/또는 산성 중합체가 아미드기를 갖는 경우, 습윤성뿐만 아니라 이활성이 있는 표면을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 염기성 중합체 및/또는 산성 중합체가 수산기를 갖는 경우, 습윤성뿐만 아니라 눈물에 대한 방오성이 우수한 표면을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0177] 상기 산성 중합체 및 염기성 중합체 중의 2종류 이상이 수산기 및 아미드기로부터 선택된 기를 갖는 중합체인 것이 보다 바람직하다. 즉, 저함수성 연질 안용 렌즈가, 수산기를 갖는 산성 중합체, 수산기를 갖는 염기성 중합체, 아미드기를 갖는 산성 중합체 및 아미드기를 갖는 염기성 중합체로부터 선택된 2종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 이활성이 있는 표면이 형성되는 효과, 또는 눈물에 대한 방오성이 우수한 표면을 형성할 수 있는 효과를 보다 현저히 발현할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0178] 또한, 코팅층이, 수산기를 갖는 산성 중합체 및 수산기를 갖는 염기성 중합체로부터 선택된 적어도 1종류, 및 아미드기를 갖는 산성 중합체 및 아미드기를 갖는 염기성 중합체로부터 선택된 적어도 1종류를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 이 경우, 이활성이 있는 표면이 형성되는 효과, 및 눈물에 대한 방오성이 우수한 표면을 형성할 수 있는 효과의 양쪽을 발현할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0179] 아미드기를 갖는 염기성 중합체의 예로서는, 아미노기를 갖는 폴리아미드류, 부분 가수분해 키토산, 염기성 단량체와 아미드기를 갖는 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0180] 아미드기를 갖는 산성 중합체의 예로서는, 카르복실기를 갖는 폴리아미드류, 산성 단량체와 아미드기를 갖는 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0181] 수산기를 갖는 염기성 중합체의 예로서는, 키틴 등의 아미노 다당류, 염기성 단량체와 수산기를 갖는 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0182] 수산기를 갖는 산성 중합체의 예로서는, 히알루론산, 콘드로이틴황산, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시프로필셀룰로오스 등의 산성기를 갖는 다당류, 산성 단량체와 아미드기를 갖는 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0183] 아미드기를 갖는 단량체로서는, 중합의 용이성의 점에서 (메트)아크릴아미드기를 갖는 단량체 및 N-비닐카르복

실산아미드(환상의 것을 포함함)가 바람직하다. 이러한 단량체의 바람직한 예로서는, N-비닐파롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐아세트아미드, N-메틸-N-비닐아세트아미드, N-비닐포름아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드, 아크릴로일모르폴린 및 아크릴아미드를 들 수 있다. 이들 중에서도 이활성의 점에서 바람직한 것은 N-비닐파롤리돈 및 N,N-디메틸아크릴아미드이고, N,N-디메틸아크릴아미드가 가장 바람직하다.

[0184] 수산기를 갖는 단량체의 바람직한 예로서는, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴아미드, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, N-(4-히드록시페닐)말레이미드, 히드록시스티렌, 비닐알코올(전구체로서 카르복실산비닐에스테르)을 들 수 있다. 수산기를 갖는 단량체로서는, 중합의 용이성의 점에서 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체가 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체가 보다 바람직하다. 이들 중에서, 눈물에 대한 방오성의 점에서 바람직한 것은, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 글리세롤(메트)아크릴레이트이고, 그 중에서도 히드록시에틸(메트)아크릴레이트가 가장 바람직하다.

[0185] 염기성 단량체와 아미드기를 갖는 단량체의 공중합체로서 바람직한 구체예는, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트/N-비닐파롤리돈 공중합체, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트/N,N-디메틸아크릴아미드/N-비닐파롤리돈 공중합체, 및 N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드/N,N-디메틸아크릴아미드/N-비닐파롤리돈 공중합체이다. 가장 바람직하게는 N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드/N,N-디메틸아크릴아미드 공중합체이다.

[0186] 산성 단량체와 아미드기를 갖는 단량체의 공중합체로서 바람직한 구체예는, (메트)아크릴산/N-비닐파롤리돈 공중합체, (메트)아크릴산/N,N-디메틸아크릴아미드 공중합체, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산/N-비닐파롤리돈 공중합체, 및 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산/N,N-디메틸아크릴아미드 공중합체이다. 가장 바람직하게는 (메트)아크릴산/N,N-디메틸아크릴아미드 공중합체이다.

[0187] 염기성 단량체와 수산기를 갖는 단량체의 공중합체로서 바람직한 구체예는, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트/히드록시에틸(메트)아크릴레이트 공중합체, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트/글리세롤(메트)아크릴레이트 공중합체, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드/히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 및 N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드/글리세롤(메트)아크릴레이트 공중합체이다. 가장 바람직하게는 N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트/히드록시에틸(메트)아크릴레이트 공중합체이다.

[0188] 산성 단량체와 수산기를 갖는 단량체의 공중합체로서 바람직한 구체예는, (메트)아크릴산/히드록시에틸(메트)아크릴레이트 공중합체, (메트)아크릴산/글리세롤(메트)아크릴레이트 공중합체, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산/히드록시에틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 및 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산/글리세롤(메트)아크릴레이트 공중합체이다. 가장 바람직하게는 (메트)아크릴산/히드록시에틸(메트)아크릴레이트 공중합체이다.

[0189] 상기 염기성 단량체 또는 산성 단량체와 다른 단량체의 공중합체를 이용하는 경우, 그 공중합 비율은 [염기성 단량체 또는 산성 단량체의 질량]/[다른 단량체의 질량]이 1/99 내지 99/1인 것이 바람직하고, 2/98 내지 90/10이 보다 바람직하고, 10/90 내지 80/20이 더욱 바람직하다. 공중합 비율이 이 범위에 있는 경우에, 이활성이나 눈물에 대한 방오성 등의 기능을 발현하기 쉬워진다.

[0190] 코팅층의 여러가지 특성, 예를 들면 두께를 바꾸기 위해서, 산성 중합체 및 염기성 중합체의 분자량을 바꿀 수 있다. 구체적으로는, 분자량을 늘리면 일반적으로 코팅층의 두께는 늘어난다. 그러나 분자량이 너무 큰 경우, 점도 증대에 의해 취급의 어려움이 증가할 가능성이 있다. 그 때문에, 본 발명에서 사용되는 산성 중합체 및 염기성 중합체는 2000 내지 150000의 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 분자량 5000 내지 100000이고, 더욱 바람직하게는 75000 내지 100000이다. 산성 중합체 및 염기성 중합체의 분자량은, 젤 침투크로마토그래피법(수계 용매)으로 측정되는 폴리에틸렌글리콜 환산의 질량 평균 분자량이다.

[0191] 코팅층의 도포는, 예를 들면 WO 99/35520호, WO 01/57118호 또는 미국 특허 공보 제2001-0045676호에 기재되어 있는 바와 같은 다수의 방법으로 달성할 수 있다.

[0192] 다음으로, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는, 렌즈 형상의 성형체(기재)의 표면에, 1종류 이상의 산성 중합체 용액과 1종류 이상의 염기성 중합체 용액을 각각 1 내지 5회, 보다 바람직하게는 각각 1 내지 3회, 더욱 바람직하게는 각각 1 내지 2회 도포하여 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층에 대하여 방사선(바람직하게는 γ선)을 더 조사함으로써 얻어진다. 산성 중합체 용액의 도포 공정과 염기성 중합체 용액의 도포 공정의 횟수는 상이해도 된다.

- [0193] 발명자들은, 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법에 있어서, 1종류 이상의 산성 중합체 용액의 도포 공정 및 1종류 이상의 염기성 중합체 용액의 도포 공정이 합계 2회 또는 3회라는 매우 적은 횟수로 우수한 습윤성이나 이활성을 부여할 수 있는 것을 발견하였다. 이것은 제조 공정의 단축화라는 관점에서, 공업적으로 매우 중요한 의미를 갖는다. 그 의미에서, 산성 중합체 용액의 도포 공정 및 염기성 중합체 용액의 도포 공정의 합계는 2회 또는 3회가 바람직하다.
- [0194] 습윤성, 이활성 및 제조 공정 단축의 관점에서, 코팅층의 도포는 하기의 구성1 내지 4로부터 선택된 구성으로 실시되는 것이 바람직하다. 하기의 표기는, 성형체 표면에 좌측으로부터 순서대로 각 도포 공정이 실시되는 것을 나타내고 있다.
- [0195] 구성1: 염기성 중합체 용액의 도포/산성 중합체 용액의 도포
- [0196] 구성2: 산성 중합체 용액의 도포/염기성 중합체 용액의 도포
- [0197] 구성3: 염기성 중합체 용액의 도포/산성 중합체 용액의 도포/염기성 중합체 용액의 도포
- [0198] 구성4: 산성 중합체 용액의 도포/염기성 중합체 용액의 도포/산성 중합체 용액의 도포
- [0199] 이들 구성 중에서도, 구성1과 구성4가 얻어지는 저함수성 연질 안용 렌즈가 특히 우수한 습윤성을 나타내기 때문에 보다 바람직하다.
- [0200] 산성 중합체 용액 및 염기성 중합체 용액을 도포함에 있어서, 기재의 표면은 미처리일 수도 있고 처리 완료일 수도 있다. 여기서 기재의 표면이 처리 완료라는 것은, 기재의 표면을 공지된 수법에 의해서 표면 처리 또는 표면 개질하는 것을 말한다. 표면 처리 또는 표면 개질의 바람직한 예로서는, 플라즈마 처리, 화학적 개질, 화학적 관능화 및 플라즈마 코팅 등이다.
- [0201] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈의 제조 방법의 바람직한 양태의 하나는 하기 공정1 내지 공정4를 이 순서로 포함하는 것이다.
- [0202] <공정1>
- [0203] 단량체의 혼합물을 중합하여 저함수성 연질의 렌즈 형상의 성형체를 얻는 공정.
- [0204] <공정2>
- [0205] 성형체를 염기성 중합체 용액에 접촉시킨 후, 나머지의 상기 염기성 중합체 용액을 세정 제거하는 공정.
- [0206] <공정3>
- [0207] 성형체를 산성 중합체 용액에 접촉시킨 후, 나머지의 상기 산성 중합체 용액을 세정 제거하는 공정.
- [0208] <공정4>
- [0209] 성형체에 방사선을 조사하는 공정.
- [0210] 상기한 바와 같이, 렌즈 형상의 성형체를 산성 중합체 용액 및 염기성 중합체 용액에 순차 접촉시킴으로써, 상기 성형체 상에 산성 중합체 및 염기성 중합체를 포함하는 층을 형성할 수 있다. 그 후, 나머지의 중합체를 충분히 세정 제거하는 것이 바람직하다.
- [0211] 상기 성형체를 산성 중합체 용액 또는 염기성 중합체 용액에 접촉시키는 방법으로서는, 침지법(디핑법), 브러싱법, 스프레이 코팅법, 스펀 코팅법, 다이 코팅법, 스퀴지법(squeegee) 등의 여러가지 코팅 수법을 적용할 수 있다.
- [0212] 용액의 접촉을 침지법으로 행하는 경우, 침지 시간은 많은 인자에 따라서 변화시킬 수 있다. 산성 중합체 용액 또는 염기성 중합체 용액으로의 성형체의 침지는, 바람직하게는 1 내지 30분간, 보다 바람직하게는 2 내지 20분간, 가장 바람직하게는 1 내지 5분간 동안 행한다.
- [0213] 산성 중합체 용액 및 염기성 중합체 용액의 농도는, 산성 중합체 내지 염기성 중합체의 성질, 원하는 코팅층의 두께, 및 그 밖의 다수의 인자에 따라서 변화시킬 수 있다. 바람직한 산성 중합체 또는 염기성 중합체의 농도는 0.001 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0.005 내지 5질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 3질량%, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.3질량%이다.
- [0214] 산성 중합체 용액 및 염기성 중합체 용액의 pH는 바람직하게는 2 내지 5, 보다 바람직하게는 2.5 내지 4.5로 유

지하면 좋다.

- [0215] 나머지의 산성 중합체 및 염기성 중합체의 세정 제거는, 일반적으로 청정한 물 또는 유기 용매를 이용하여 코팅 후의 성형체를 행굼으로써 행한다. 행굼은 상기 성형체를 물 또는 유기 용매에 침지시키거나, 수류나 유기 용매류에 노출시킴으로써 행하는 것이 바람직하다. 행굼은 하나의 공정에서 완료시켜도 되지만, 행굼 공정을 복수개회 행하는 쪽이 효율적이라는 것이 관찰되었다. 2 내지 5의 공정으로 행굼을 행하는 것이 바람직하다. 행굼 용액으로의 각각의 침지에는, 1 내지 3분간을 소비하는 것이 바람직하다.
- [0216] 행굼 용액으로서는 순수도 바람직하지만, 코팅층의 밀착을 높이기 위해서 바람직하게는 2 내지 7, 보다 바람직하게는 2 내지 5, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 4.5의 pH로 완충된 수용액도 바람직하게 이용된다.
- [0217] 과잉의 행굼 용액의 건조 또는 제거를 행하는 공정을 포함할 수도 있다. 성형체를 대기 분위기 하에서 단순히 방치함으로써 성형체는 어느 정도 건조시킬 수 있지만, 완만한 공기류를 표면으로 보냄으로써, 건조를 항진시키는 것이 바람직하다. 공기류의 유속은 건조시키는 재료의 강도, 및 재료의 기계적 고정(fixturing)의 함수로서 조절할 수 있다. 성형체를 완전히 건조시킬 필요는 없다. 여기서는 성형체의 건조보다는 오히려, 성형체 표면에 밀착된 용액의 액적을 제거하는 것이 중요하다. 따라서, 성형체 표면 상의 물 또는 용액의 막이 제거될 정도로까지 건조시키기만 해도 되고, 그 편이 공정 시간의 단축으로 이어지기 때문에 바람직하다.
- [0218] 산성 중합체와 염기성 중합체는 교대로 도포하는 것이 바람직하다. 교대로 도포함으로써, 어느 한쪽만으로는 얻어지지 않는 우수한 습윤성이나 이활성, 나아가서는 우수한 착용감을 갖는 저함수성 연질 안용 렌즈를 얻을 수 있다.
- [0219] 코팅층은 비대칭일 수 있다. 여기서 「비대칭」이란, 저함수성 연질 안용 렌즈의 제1 면과 반대측의 제2 면에서 서로 다른 코팅층을 갖는 것을 말한다. 여기서 「서로 다른 코팅층」이란, 제1 면에 형성된 코팅층과 제2 면에 형성된 코팅층이 서로 다른 표면 특성 또는 기능성을 갖는 것을 말한다.
- [0220] 코팅층의 두께는 염화나트륨 등의 하나 또는 그 이상의 염을 산성 중합체 용액 또는 염기성 중합체 용액에 가함으로써, 조절할 수 있다. 바람직한 염 농도는 0.1 내지 2.0질량%이다. 염의 농도가 상승함에 따라서, 고분자 전해질은 보다 구상의 입체 구조를 취한다. 그러나 농도가 너무 높아지면, 고분자 전해질은 성형체 표면에 침착된다고 하더라도 양호하게 침착되지는 않는다. 보다 바람직한 염 농도는 0.7 내지 1.3질량%이다.
- [0221] 방사선의 조사는 성형체를 코팅액에 침지시킨 상태로 행할 수도 있고, 성형체를 코팅액으로부터 끌어올리고 세정한 후에 행할 수도 있다. 또한, 성형체를 코팅액 이외의 액체에 침지시킨 상태로 방사선의 조사를 행하는 것도 바람직하게 행해진다. 이 경우, 조사선이 보다 효율적으로 작용하기 때문에 바람직하다. 이 경우, 코팅된 성형체를 침지시키기 위해서 사용하는 액체를 위한 용매는 유기계, 무기계의 각종 용매를 적용 가능하며 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 부탄올, tert-부탄올, tert-아밀알코올, 3,7-디메틸-3-옥탄올 등의 각종 알코올계 용매, 벤젠, 툴루엔, 크실렌 등의 각종 방향족 탄화수소계 용매, 헥산, 힙탄, 옥탄, 데칸, 석유 에테르, 케로신, 리그로인, 파라핀 등의 각종 지방족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 각종 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 벤조산메틸, 프탈산디옥틸, 디아세트산에틸렌글리콜 등의 각종 에스테르계 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 에틸렌글리콜디알킬에테르, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 트리에틸렌글리콜디알킬에테르, 테트라에틸렌글리콜디알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜디알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 블록 공중합체, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 블록 공중합체 등의 각종 글리콜에테르계 용매이고, 이들은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서 가장 바람직한 것은 물이다. 성형체를 수계의 액체에 침지시킨 상태로 방사선의 조사를 행하는 경우, 수계의 액체로서는, 순수 이외에 생리 식염수, 인산계의 완충액(바람직하게는 pH 7.1 내지 7.3), 봉산계의 완충액(바람직하게는 pH 7.1 내지 7.3)이 바람직하다.
- [0222] 성형체를 용기에 밀폐한 상태로 방사선을 조사하면, 성형체의 멸균을 동시에 행할 수 있다는 이점이 있다.
- [0223] 방사선으로서는, 각종 이온선, 전자선, 양전자선, X선, γ선, 중성자선이 바람직하고, 보다 바람직하게는 전자선 및 γ선이고, 가장 바람직하게는 γ선을 이용하면 좋다. 이 경우, 조사하는 방사선의 선량이 너무 적으면 성형체와 코팅층의 충분한 결합이 얻어지지 않기 때문에, 선량은 1kGy 이상이 바람직하고, 5kGy 이상이 보다 바람직하다. 또한, 조사하는 방사선의 선량이 너무 많으면 성형체의 물성 저하를 초래하기 때문에, 선량은 40kGy 이하가 바람직하고, 25kGy 이하가 바람직하고, 15kGy 이하가 보다 바람직하다. 특히 γ선을 이용하는 경우에, 선량은 25kGy 이하로 하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 코팅층 내의 적어도 일부 및 코팅층과 성형체 사이의 적어도 일부가 가교되어, 코팅층의 내구성(예를 들면 문지름 세정 내구성)을 향상시킬 수 있다.

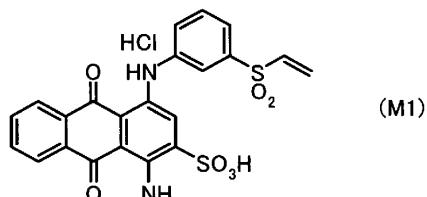
- [0224] 본 발명의 저함수성 연질 안용 렌즈는, 저함수성 소프트 콘택트 렌즈, 안내 렌즈, 인공 각막, 각막 인레이 (inlay), 각막 온레이(onlay), 안경 렌즈 등의 안용 렌즈로서 유용하다. 그 중에서도 저함수성 소프트 콘택트 렌즈에 특히 바람직하다.
- [0225] <실시예>
- [0226] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 실시예를 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이에 의해서 한정되는 것은 아니다.
- [0227] 분석 방법 및 평가 방법
- [0228] (1) 함수율
- [0229] 콘택트 렌즈 형상의 시험편을 사용하였다. 시험편을 봉산 완충액에 침지시키고 실온에서 24시간 이상 둔 후, 표면 수분을 와이핑 클로스(wiping cloth)(낫본 세이시 크레시아 제조 "김와이프(등록상표)")로 닦아내고 질량 (Ww)을 측정하였다. 그 후, 시험편을 진공 건조기로 40℃, 16시간 건조시켜 질량(Wd)을 측정하였다. 다음 수학식으로 함수율을 구하였다. 얻어진 값이 1% 미만인 경우에는 측정 한계 이하라고 판단하고, 「1% 미만」이라고 표기하였다.
- [0230] $\text{함수율} (\%) = 100 \times (Ww - Wd) / Ww$
- [0231] (2) 습윤성
- [0232] 콘택트 렌즈 형상의 시험편을, 실온에서 비이커 중의 봉산 완충액 중에 24시간 이상 침지시켰다. 시험편과 봉산 완충액이 들어 있는 비이커를 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 시험편을 봉산 완충액으로부터 끌어올리고, 공중에 직경 방향이 수직으로 되도록 보유했을 때의 표면의 모습을 육안 관찰하고, 표면의 액막 보유 시간을 측정함으로써 하기의 기준으로 판정하였다. 여기서 직경이란, 콘택트 렌즈의 테두리부가 구성하는 원의 직경이다.
- [0233] A: 표면의 액막이 20초 이상 보유된다.
- [0234] B: 표면의 액막이 10초 이상 20초 미만에서 끊어진다.
- [0235] C: 표면의 액막이 5초 이상 10초 미만에서 끊어진다.
- [0236] D: 표면의 액막이 1초 이상 5초 미만에서 끊어진다.
- [0237] E: 표면의 액막이 순간에 끊어진다(1초 미만).
- [0238] (3) 이활성
- [0239] 콘택트 렌즈 형상의 시험편을, 실온에서 비이커 중의 봉산 완충액 중에 24시간 이상 침지시켰다. 시험편과 봉산 완충액이 들어 있는 비이커를 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 시험편을 봉산 완충액으로부터 끌어올리고, 집게 손가락으로 5회 문질렀을 때의 감응 평가로 행하였다.
- [0240] A: 매우 우수한 이활성이 있다.
- [0241] B: A와 C의 중간 정도의 이활성이 있다.
- [0242] C: 중간 정도도의 이활성이 있다.
- [0243] D: 이활성이 거의 없다(C와 E의 중간 정도이다).
- [0244] E: 이활성이 없다.
- [0245] (4) 문지름 세정 내구성(실시예 1 내지 4)
- [0246] 손바닥의 중앙에 오목부를 만들어 거기에 봉산 완충액에 의한 습윤 상태의 샘플(콘택트 렌즈 형상)을 놓고, 거기에 세정액(보슈롬, "레뉴(등록상표)")을 첨가하고, 다른 한쪽 손의 집게 손가락의 바닥으로 표리 10회씩 문질렀다. 그 후, 다시 엄지 손가락과 집게 손가락으로 샘플을 사이에 두고 세정액을 샘플에 가하면서 양면을 20회 문질렀다. 문지름 세정 후의 샘플을 봉산 완충액 중에 침지시켰다. 그 후, (3) 이활성 평가를 행하였다.
- [0247] (5) 코팅량 평가

- [0248] 코팅량은 X선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 평가하였다. 측정은 이하의 조건으로 행하였다.
- [0249] 장치: ESCALAB 220i XL
- [0250] 여기 X선: 단색광(monochromatic) Al K α 1, 2선(1486.6eV)
- [0251] X선 직경: 1mm
- [0252] 광전자 탈출 각도: 90° (시료 표면에 대한 검출기의 기울기)
- [0253] 샘플 측정 개소: 콘택트 렌즈 중심 부근
- [0254] 물질 중의 속박 전자의 결합 에너지값으로부터, 물질 표면(수nm)의 원소 정보를 얻어, 질소 원소 함유율에 대한 규소 원소 함유율의 비율(N/Si 원소 함유비)을 구하였다.
- [0255] (6) 정적 접촉각 평가
- [0256] 정적 접촉각의 평가에 대해서는, CONTACT-ANGLE METER(model CA-D, 교와 가이멘 가가꾸 가부시끼가이샤 제조)를 이용하여 행하였다.
- [0257] <합성예>
- [0258] 실시예에 있어서 코팅에 제공한 공중합체의 합성예를 나타내는데, 본 합성예에 있어서 공중합체의 분자량은 이하에 나타내는 조건으로 측정하였다.
- [0259] (GPC 측정 조건)
- [0260] 장치: 시마즈 세이사꾸쇼 제조 Prominence GPC 시스템
- [0261] 펌프: LC-20AD
- [0262] 오토샘플러(autosampler): SIL-20AHT
- [0263] 칼럼 오븐: CTO-20A
- [0264] 검출기: RID-10A
- [0265] 칼럼: 도소사 제조 GMPWXL(내경 7.8mm×30cm, 입경 13 μ m)
- [0266] 용매: 물/메탄올=1/1(0.1N 질산리튬 첨가)
- [0267] 유속: 0.5mL/분
- [0268] 측정시간: 30분
- [0269] 샘플 농도: 0.1질량%
- [0270] 주입량: 100 μ L
- [0271] 표준 샘플: 애질런트(Agilent)사 제조폴리에틸렌옥시드 표준 샘플(0.1kD 내지 1258kD).
- [0272] (합성예 1)
- [0273] 이하, 순수란 역침투막으로 여과하여 정제한 물을 나타낸다.
- [0274] <p(DMAA/AA): N,N-디메틸아크릴아미드/아크릴산(몰비2/1)>
- [0275] 500mL 삼구플라스크에 N,N-디메틸아크릴아미드(59.50g, 0.600mol), 아크릴산(21.62g, 0.300mol), 순수(325.20g), 중합 개시제 VA-061(와코 줌야꾸, 0.1408g, 0.562mmol), 2-머캅토에탄올(43.8 μ L, 0.63mmol)을 가하고, 삼방 코크, 환류 냉각관, 온도계, 기계식 교반기를 장착하였다. 단량체 농도는 20질량%였다. 삼구플라스크 내부를 진공 펌프로 탈기하고, 아르곤 치환을 3회 반복한 후, 50°C에서 0.5시간 교반하고, 그 후 70°C로 승온시키고, 6.5시간 교반하였다. 중합 종료 후, 중합 반응액을 증발기로 400g까지 농축시키고, 2-프로판올/n-헥산=500mL/500mL 중에 부어 넣고 정착시킨 후, 상청액을 데칸테이션으로 제거하였다. 얻어진 고형분을 2-프로판올/n-헥산=250mL/250mL로 3회 세정하였다. 고형분을 진공 건조기로 60°C, 밤새 건조시켰다. 액체 질소를 넣고, 스패츌라로 파쇄한 후, 진공 건조기로 60°C, 3시간 건조시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 공중합체의 분자량은 Mn: 55kD, Mw: 192kD(Mw/Mn=3.5)였다.

[0276] (참고예 1)

[0277] 착색제의 제작

50mL 스크류병에 20g의 순수를 넣었다. UniBlue A(품번 298409, 시그마 알드리치)를 0.5g 가하고, 37°C의 인큐베이터 속에서 용해시켰다. 용해 후, 1N 염산을 4g 첨가하고, pH 시험지로 pH 약 1 내지 2를 확인하였다. 아세트산에틸을 24g 첨가하고, 가볍게 교반하였다. 100mL의 가지형 플라스크로 옮기고, 정치시켰다. UniBlue A가 아세트산에틸층으로 이동하기 때문에 하층의 수층을 버렸다. 아세트산에틸층을 100mL의 가지형 플라스크로 옮기고, 20°C의 증발기로 증발시켰다. 그 후, 진공 건조기로 40°C, 16시간 건조시켜 산형 UniBlue A [추정 구조화학식(M1)]를 얻었다.



[0279]

[0280] (참고예 2)

[0281] 코팅 용액의 제조

[0282] <PAA 용액>

폴리아크릴산(169-18591, 와코 준야꾸 고교, 분자량 25만)을 순수에 용해시켜 1.2질량% 수용액으로 하였다.

[0284] <PEI 용액>

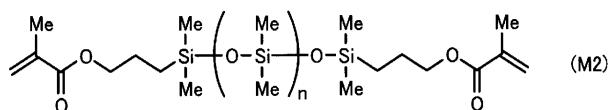
폴리에틸렌이민(P3143, 시그마 알드리치, 분자량 75만)을 순수에 용해시켜 1질량% 수용액으로 하였다.

[0286] <p(DMAA/AA) 용액>

발명자 등이 연구실에서 합성한 합성예 1의 N,N-디메틸아크릴아미드/아크릴산을 순수에 용해시켜 1질량% 수용액으로 하였다.

[0288] (참고예 3)

성분 A로서 양쪽 말단에 메타크릴로일기를 갖는 폴리디메틸실록산(FM7726, JNC, 화학식(M2)의 화합물, 질량 평균 분자량 29kD, 수 평균 분자량 26kD)(50질량부), 성분 B로서 트리플루오로에틸아크릴레이트(비스코트 3F, 오사카 유키 가가꾸 고교)(45질량부), 성분 C로서 2-에틸헥실아크릴레이트(3질량부), 성분 C로서 디메틸아미노에틸아크릴레이트(1질량부), 성분 C로서 중합성기를 갖는 자외선 흡수제(RUVA-93, 오오쓰카 가가꾸)(1질량부), 성분 C로서 참고예 1의 산형 Uniblue A(0.04질량부), 중합 개시제 "이르가큐어(등록상표)" 819(시바 스페셜티 케미컬즈, 0.75질량부) 및 t-아밀알코올(10질량부)을 혼합하여 교반하였다. 멤브레인 필터(0.45μm)로 여과하여 불용분을 제거하고 단량체 혼합물을 얻었다. 이 단량체 혼합물을 시험관에 넣고, 터치 막서로 교반하면서 감압 20Torr(27hPa)로 하여 탈기를 행하고, 그 후 아르곤 가스로 대기압으로 복귀시켰다. 이 조작을 3회 반복하였다. 질소 분위기의 글로브박스 중에서 투명 수지(베이스 커브층 폴리프로필렌, 프론트 커브층 제오노아(zeonor)) 제조의 콘택트 렌즈용 몰드에 단량체 혼합물을 주입하고, 형광 램프(도시바, FL-6D, 주광색, 6W, 4개)를 이용하여 광 조사(1.01mW/cm², 20분간)하여 중합하였다. 중합 후에, 몰드마다 60질량% 이소프로필알코올 수용액 중에 침지시키고, 몰드로부터 콘택트 렌즈 형상의 성형체를 박리하였다. 그에 의하여 얻어진 성형체를, 대과잉량의 80질량% 이소프로필알코올 수용액에 60°C, 2시간 침지시켰다. 또한, 성형체를 대과잉량의 50질량% 이소프로필알코올 수용액에 실온(25°C)에서 30분간 침지시키고, 다음으로 대과잉량의 25질량% 이소프로필알코올 수용액에 실온(상동)에서 30분간 침지시키고, 다음으로 대과잉량의 순수에 실온(상동)에서 2시간 이상 침지시켰다. 얻어진 렌즈의 테두리부의 직경은 약 14mm, 중심부의 두께는 약 0.07mm였다.



[0290]

[0291] (참고예 4)

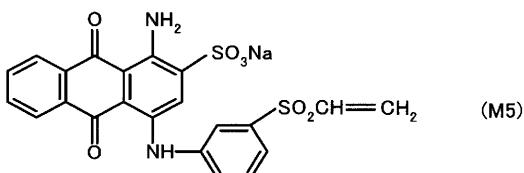
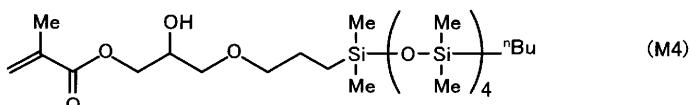
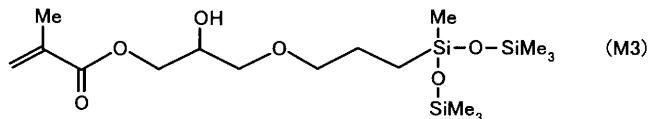
성분 A로서 양쪽 말단에 메타크릴로일기를 갖는 폴리디메틸실록산(FM7726, JNC, 화학식(M2)의 화합물, 질량 평균 분자량 29kD, 수 평균 분자량 26kD)(50질량부), 성분 B로서 트리플루오로에틸아크릴레이트(비스코트 3F, 오사카 유키 가가꾸 고교)(48.5질량부), 성분 C로서 메타크릴산메틸(0.5질량부), 성분 C로서 중합성기를 갖는 자외선 흡수제(RUVA-93, 오오쓰카 가가꾸)(1질량부), 중합 개시제 "이르가큐어(등록상표)" 819(시바 스페셜티 케미컬즈, 0.75질량부) 및 t-아밀알코올(10질량부)을 혼합하여 교반하였다. 그 후, 참고예 3과 마찬가지의 조작을 행하여, 렌즈를 제작하였다. 얻어진 렌즈의 테두리부의 직경은 약 14mm, 중심부의 두께는 약 0.07mm였다.

[0293] (참고예 5)

메타크릴산-2-히드록시에틸(98질량부), 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(1.0질량부), 광 개시제 이르가큐어 1850(1.0질량부)을 혼합하여, 교반하였다. 그 후, 참고예 3과 마찬가지의 조작을 행하여, 렌즈를 제작하였다. 얻어진 렌즈의 테두리부의 직경은 약 14mm, 중심부의 두께는 약 0.07mm였다.

[0295] (참고예 6)

화학식(M3)으로 표시되는 실리콘 단량체(13.4질량부), N,N-디메틸아크릴아미드(37.0질량부), 화학식(M4)으로 표시되는 실리콘 단량체(36.6질량부), 광 개시제 이르가큐어 1850(1.26질량부), 자외선 흡수제(RUVA-93, 오오쓰카 가가꾸)(1.26질량부), 메타크릴산-2-히드록시에틸(9.2질량부), 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(1.26질량부), 화학식(M5)으로 표시되는 Uniblue A(0.02질량부), 테트라하이드로리날로올(23.9질량부)을 혼합하여 교반하였다. 그 후, 참고예 3과 마찬가지의 조작을 행하여, 렌즈를 제작하였다. 얻어진 렌즈의 테두리부의 직경은 약 14mm, 중심부의 두께는 약 0.07mm였다.

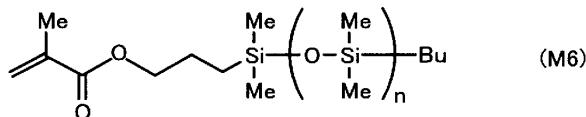


[0297]

[0298] (참고예 7)

성분 A로서 양쪽 말단에 메타크릴로일기를 갖는 폴리디메틸실록산(FM7726, JNC, 상기 화학식(M2)의 화합물, 질량 평균 분자량 29kD, 수 평균 분자량 26kD)(40질량부), 성분 B로서 트리플루오로에틸아크릴레이트(비스코트 3F, 오사카 유키 가가꾸 고교)(45질량부), 성분 C로서 2-에틸헥실아크릴레이트(3질량부), 성분 C로서 디메틸아미노에틸아크릴레이트(1질량부), 성분 C로서 중합성기를 갖는 자외선 흡수제(RUVA-93, 오오쓰카 가가꾸)(1질량부), 성분 C로서 참고예 1의 산형 Uniblue A(0.04질량부), 중합 개시제 "이르가큐어"(등록상표)819(시바 스페셜티 케미컬즈, 0.75질량부) 및 t-아밀알코올(10질량부), 성분 M으로서 한쪽 말단에 메타크릴로일기를 갖는 폴리디메틸실록산(FM0721, JNC, 화학식(M6)의 화합물, 질량 평균 분자량 6.8kD, 수 평균 분자량 6.5kD)(10질량부)을 혼합하여 교반하였다. 멤브레인 필터(0.45μm)로 여과하여 불용분을 제거하고 단량체 혼합물을 얻었다. 이 단량체 혼합물을 시험관에 넣고, 터치 막서로 교반하면서 감압 20Torr(27hPa)로 하여 탈기를 행하고, 그 후 아르곤 가스로 대기압으로 복귀시켰다. 이 조작을 3회 반복하였다. 질소 분위기의 글로브박스 중에서 투명 수지(베이스 커브측 폴리프로필렌, 프론트 커브측 제오노아) 제조의 콘택트 렌즈용 몰드에 단량체 혼합물을 주입하고, 형광 램프(도시바, FL-6D, 주광색, 6W, 4개)를 이용하여 광 조사(1.01mW/cm², 20분간)하여 중합하였다. 중

합 후에, 몰드마다 60질량%의 이소프로필알코올 수용액 중에 침지시키고, 몰드로부터 콘택트 렌즈 형상의 성형체를 박리하였다. 그에 의하여 얻어진 성형체를, 대파잉량의 80질량% 이소프로필알코올 수용액에 60°C, 2시간 침지시켰다. 또한, 성형체를 대파잉량의 50질량% 이소프로필알코올 수용액에 실온(23°C)에서 30분간 침지시키고, 다음으로 대파잉량의 25질량% 이소프로필알코올 수용액에 실온(상동)에서 30분간 침지시키고, 다음으로 대파잉량의 순수에 실온(상동)에서 2시간 이상 침지시켰다. 얻어진 렌즈의 테두리부의 직경은 약 14mm, 중심부의 두께는 약 0.07mm였다.



[0300]

[0301] (실시예 1)

[0302]

참고예 3에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(25°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 행굼 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 행굼 세정하였다. 이어서, PEI 용액, p(DMAA/AA) 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 코팅된 성형체를 침지시킨 상태로 넣고, γ 선 조사하였다. γ 선 선량은 35kGy였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0303]

[0304] (실시예 2)

[0305]

참고예 3에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(25°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 행굼 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 행굼 세정하였다. 이어서, PEI 용액, PAA 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 코팅된 성형체를 침지시킨 상태로 넣고, γ 선 조사하였다. γ 선 선량은 35kGy였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0306] (실시예 3)

[0307]

참고예 4에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(25°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 행굼 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 행굼 세정하였다. 이어서, PEI 용액, p(DMAA/AA) 용액의 순으로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 코팅된 성형체를 침지시킨 상태로 넣고, γ 선 조사하였다. γ 선 선량은 35kGy였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0308] (실시예 4)

[0309]

참고예 4에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(25°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 행굼 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 행굼 세정하였다. 이어서, PEI 용액, PAA 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 코팅된 성형체를 침지시킨 상태로 넣고, γ 선 조사하였다. γ 선 선량은 35kGy였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	코팅 앤 제공한 기체	제1용액	제2용액	제3용액	Y선 조사	Y선 조사 용액	평가 결과				
							Si 원자 함유량 (질량%)	질수율 (질량%)	습윤성	이활성	문자를 세정 내구성
실시 예 1	참고 예 3	PAA 용액	PEI 용액	p(DMAA/AA) 용액	조사 있음	봉산 완충액	19	1 미만	C	A	A
실시 예 2	참고 예 3	PAA 용액	PEI 용액	PAA 용액	조사 있음	봉산 완충액	19	1 미만	C	B	B
실시 예 3	참고 예 4	PAA 용액	PEI 용액	p(DMAA/AA) 용액	조사 있음	봉산 완충액	19	1 미만	C	A	A
실시 예 4	참고 예 4	PAA 용액	PEI 용액	PAA 용액	조사 있음	봉산 완충액	19	1 미만	C	B	B
비교 예 1	참고 예 3	PAA 용액	PEI 용액	p(DMAA/AA) 용액	조사 없음	-	19	1 미만	C	A	C
비교 예 2	참고 예 3	PAA 용액	PEI 용액	p(DMAA/AA) 용액	기체만 조사 있음	봉산 완충액	19	1 미만	C	C	D
비교 예 3	참고 예 5	-	-	-	조사 없음	-	0	37	D	D	D
비교 예 4	O2 OPTIX	-	-	-	조사 없음	-	불명	18.6	D	D	D
비교 예 5	참고 예 6	-	-	-	조사 있음	알록스 L-6	11.1	35	렌즈 표면에 중합체가 고착되어, 즉정 불능		
비교 예 6	참고 예 6	-	-	-	조사 있음	알록스 L-11	11.1	35	렌즈 표면에 중합체가 고착되어, 즉정 불능		
비교 예 7	참고 예 6	-	-	-	조사 있음	알록스 EP-20	11.1	35	렌즈 표면에 중합체가 고착되어, 즉정 불능		

[0309]

[0310] (b) 교예 1)

참고예 3에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(25°C)에서 30분간 침지시킨 후, 바이커 중의 순수로 가볍게 행금 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 바이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 바이커 중에서 가볍게 행금 세정하였다. 이어서, PEI 용액, p(DMAA/AA) 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 코팅된 성형체를 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 침지시킨 상태로 넣고, 121°C에서 30분간, 오토클레이브 멀균을 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0312]

(b) 교예 2)

- [0313] 참고예 3에서 얻어진 성형체를 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 침지시킨 상태로 넣고, γ 선 조사하였다. γ 선 선량은 35kGy였다. γ 선 조사 후의 성형체를 비이커 중의 순수로 가볍게 헹굼 세정하였다. 그 후, PAA 용액에 실온(25°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 헹굼 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 헹굼 세정하였다. 이어서, PEI 용액, p(DMAA/AA) 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 코팅된 성형체를 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 침지시킨 상태로 넣고, 121°C에서 30분간, 오토클레이브 멸균을 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0314] (비)교예 3)
- [0315] 참고예 4에서 얻어진 성형체를 밀폐 바이알병 중의 봉산 완충액 중에 침지시킨 상태로 넣고, 121°C에서 30분간, 오토클레이브 멸균을 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0316] (비)교예 4)
- [0317] 시판품 소프트 콘택트 렌즈 "O₂ OPTIX"(등록상표)(CIBA Vision사 제조)를 비이커 중의 순수로 가볍게 헹굼 세정하였다. 다음으로, 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 헹굼 세정하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0318] (비)교예 5)
- [0319] 참고예 5에서 얻어진 성형체를 밀폐바이알병 중의 알콕스L-6(에틸렌옥시드, M_w 6만, 메이세이 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 0.8 질량% 수용액 중에 침지시킨 상태로 넣고, 121°C에서 30분간, 오토클레이브 멸균을 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0320] (비)교예 6)
- [0321] 참고예 5에서 얻어진 성형체를 밀폐 바이알병 중의 알콕스L-11(에틸렌옥시드, M_w 11만, 메이세이 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 0.8 질량% 수용액 중에 침지시킨 상태로 넣고, 121°C에서 30분간, 오토클레이브 멸균을 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0322] (비)교예 7)
- [0323] 참고예 5에서 얻어진 성형체를 밀폐 바이알병 중의 알콕스EP-20(공중합체, 질량%비 에틸렌옥시드/프로필렌옥시드=80/20, M_w 80만, 메이세이 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 0.8 질량% 수용액 중에 침지시킨 상태로 넣고, 121°C에서 30분간, 오토클레이브 멸균을 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0324] (실시예 5)
- [0325] 참고예 7에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(23°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 헹굼 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 헹굼 세정하였다. 이어서, PEI 용액, p(DMAA/AA) 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 밀폐 바이알병 중에 코팅된 성형체를 넣고, 25kGy의 γ 선을 조사하였다. 이 성형체를 이용하여, 코팅량, 함수율, 접촉각, 습윤성, 이활성의 평가를 행하였다. 각 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0326] 또한, 표 2 중의 기호 X는, 코팅 전의 렌즈 표면에 있어서의 N/Si 원소 함유비를 나타내고, 기호 Y는, 코팅 후의 제품을 문지름 세정하기 전의 렌즈 표면에 있어서의 N/Si 원소 함유비를 나타내고, 기호 Z는, 코팅 후의 제품을 문지름 세정한 후의 렌즈 표면에 있어서의 N/Si 원소 함유비를 나타낸다.
- [0327] (실시예 6)
- [0328] 참고예 7에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(23°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 헹굼 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 헹굼 세정하였다. 이어서, PEI 용액, p(DMAA/AA) 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 코팅 조작을 끝낸 후, 밀폐 바이알병 중에 코팅된 성형체를 넣고, 10kGy의 γ 선을 조사하였다.
- [0329] γ 선 조사 후, 손바닥의 중앙에 오목부를 만들어 성형체를 놓고, 물을 흘리면서 다른 한쪽 손의 집게 손가락의 바닥으로 표리 100회씩 문질렀다. 이 성형체를 이용하여, 코팅량, 함수율, 접촉각, 습윤성, 이활성의 평가를

행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0330] (실시예 7)

손바닥의 중앙에 오목부를 만들어 실시예 5에서 얻어진 성형체를 놓고, 물을 흘리면서 다른 한쪽 손의 집게 손가락의 바닥으로 표리 100회씩 문질렀다. 이 성형체를 이용하여, 코팅량, 함수율, 접촉각, 습윤성, 이활성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0332] (실시예 8)

코팅 후의 성형체에 조사하는 방사선을 1kGy의 γ 선으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 성형체를 제조하고, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0334] (실시예 9)

코팅 후의 성형체에 조사하는 방사선을 1kGy의 전자선으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 성형체를 제조하고, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0336] (실시예 10)

코팅 후의 성형체에 조사하는 방사선을 10kGy의 전자선으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 성형체를 제조하고, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0338] (실시예 11)

코팅 후의 성형체에 조사하는 방사선을 40kGy의 전자선으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 성형체를 제조하고, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0340] (비교예 8)

코팅 후의 성형체에 조사하는 방사선을 0.3kGy의 γ 선으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 성형체를 제조하고, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0342] (비교예 9)

코팅 후의 성형체에 조사하는 방사선을 40kGy의 γ 선으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 성형체를 제조하고, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0344] (비교예 10)

코팅 후의 성형체에 조사하는 방사선을 50kGy의 γ 선으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 성형체를 제조하고, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량, 함수율, 접촉각, 습윤성, 이활성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0346] (비교예 11)

참고예 7에서 얻어진 성형체를 PAA 용액에 실온(23°C)에서 30분간 침지시킨 후, 비이커 중의 순수로 가볍게 행궁 세정하였다. 성형체를 새로운 순수가 들어 있는 비이커에 옮기고, 초음파 세정기에 걸었다(30초간). 또한, 새로운 순수가 들어 있는 비이커 중에서 가볍게 행궁 세정하였다. 이어서, PEI 용액, p(DMAA/AA) 용액의 순서대로 마찬가지의 조작을 반복하였다. 그 후, 실시예 7과 마찬가지로 하여 문지름 세정 처리를 행하여, 코팅량, 함수율, 접촉각, 습윤성, 이활성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0348] (비교예 12)

참고예 7에서 얻어진 성형체를 이용하여, 코팅량, 함수율, 접촉각, 습윤성, 이활성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	코팅	방사선	조사량	문자들 세정	N/Si	X	Y	Z	Y-X	Z-X	Y-Z	함수율 (질량%)	전족각 ($^{\circ}$)	습윤성	이활성
실시 예 5	있음	γ 선	25kGy	없음	0.091(Y)	0.009	0.091	-	0.08	-	-	1미만	30.5	C	A
실시 예 6	있음	γ 선	10kGy	있음	0.077(Z)	0.009	0.091	0.077	0.08	0.06	0.01	1미만	35.0	C	A
실시 예 7	있음	γ 선	25kGy	있음	0.058(Z)	0.009	0.091	0.058	0.08	0.05	0.03	1미만	38.0	C	A
실시 예 8	있음	γ 선	1kGy	있음	0.061(Z)	0.009	0.091	0.061	0.08	0.05	0.03	-	-	-	-
실시 예 9	있음	전자선	1kGy	있음	0.056(Z)	0.009	0.091	0.056	0.08	0.05	0.04	-	-	-	-
실시 예 10	있음	전자선	10kGy	있음	0.044(Z)	0.009	0.091	0.044	0.08	0.04	0.05	-	-	-	-
실시 예 11	있음	전자선	40kGy	있음	0.055(Z)	0.009	0.091	0.055	0.08	0.05	0.04	-	-	-	-
비교 예 3	있음	γ 선	30kGy	있음	0.031(Z)	0.009	0.091	0.031	0.08	0.02	0.06	-	-	-	-
비교 예 9	있음	γ 선	40kGy	있음	0.031(Z)	0.009	0.091	0.031	0.08	0.02	0.06	-	-	-	-
비교 예 10	있음	γ 선	50kGy	있음	0.029(Z)	0.009	0.091	0.029	0.08	0.02	0.06	1미만	51.0	C	C
비교 예 11	있음	조사·없음	있음	0.032(Z)	0.009	0.091	0.032	0.08	0.02	0.06	1미만	90.0	C	C	
비교 예 12	없음	조사·없음	없음	0.009(X)	0.009	-	-	-	-	-	1미만	105.0	D	D	

부호의 설명

1 : 인공피혁

2 : 샘플 필름

3 : 고무판

4 : 철구(鐵球)가 들어 있는 플라스틱 용기

도면

도면1

