

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0063690 (43) 공개일자 2017년06월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 77/20 (2006.01) C08F 230/08 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01) C08G 77/442 (2006.01) C08G 77/445 (2006.01) C08G 77/48 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01) C08J 3/28 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01) G02C 7/04 (2006.01)		(71) 출원인 노파르티스 아게 스위스 체하-4056 바젤 리히트스트라쎄 35
(52) CPC특허분류 C08G 77/20 (2013.01) C08F 230/08 (2013.01)		(72) 발명자 창, 프랑크 미국 30097 조지아주 존스 크릭 존스 크릭 파크웨이 11460 알콘 리서치, 엘티디. 내
(21) 출원번호 10-2017-7009492		후앙, 진유 미국 30024 조지아주 수와니 서머 포레스트 드라이브 917
(22) 출원일자(국제) 2015년09월21일 심사청구일자 없음		산카르, 벤카트 미국 30097 조지아주 존스 크릭 존스 크릭 파크웨이 11460 알콘 리서치, 엘티디. 내
(85) 번역문제출일자 2017년04월07일		(74) 대리인
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/051127		양영준, 이상영
(87) 국제공개번호 WO 2016/048853 국제공개일자 2016년03월31일		
(30) 우선권주장 62/055,761 2014년09월26일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **친수성 치환기를 갖는 중합성 폴리실록산**

(57) 요약

본 발명은 실록산 단위의 실리콘 원자와 연결된 저분자량 친수성 중합체 사슬을 갖는 적어도 하나의 실록산 단위를 포함하는 폴리실록산 분절을 포함하는 폴리실록산 중합체 사슬, 및 폴리실록산 중합체 사슬의 말단 중 하나 및/또는 하나의 실리콘 원자와 각각 연결된 저분자량 친수성 중합체 사슬들 중 하나의 말단에 각각 공유 결합된 (메트)아크릴아미도기를 포함하는 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산을 제공한다. 본 발명은 또한, 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 중합체, 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체, 실리콘 하이드로겔 고분자 재료, 또는 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산을 포함하는 수계 렌즈 형성 배합물을 사용하여 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 제조하는 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 290/068 (2013.01)

C08G 77/38 (2013.01)

C08G 77/442 (2013.01)

C08G 77/445 (2013.01)

C08G 77/48 (2013.01)

C08J 3/075 (2013.01)

C08J 3/28 (2013.01)

G02B 1/043 (2013.01)

G02C 7/04 (2013.01)

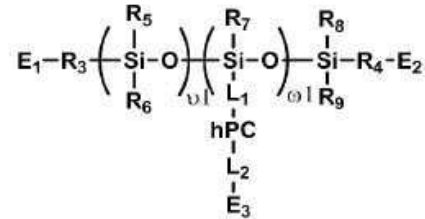
명세서

청구범위

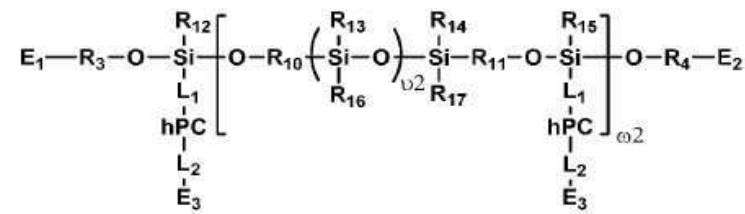
청구항 1

화학식 (1) 또는 (2)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서,

$\nu 1$, $\nu 2$, 및 $\omega 1$ 은 서로 독립적으로 1 내지 500의 정수이고;

$\omega 2$ 는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이고;

R_3 와 R_4 는 서로 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;

R_{10} 과 R_{11} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_4 알킬- 또는 C_1 - C_4 알콕시-치환 페닐, 또는 플루오로-치환 C_1 - C_{18} 알킬, (그러나, 바람직하게는 메틸)이고;

L_1 은 $\left(\text{CH}_2\right)_2-R_{18}-X_1-R_{18}'$ 의 2가 라디칼이며, 여기서 R_{18} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, R_{18}' 은 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, X_1 은 직접 결합, 티오 에테르 결합 ($-S-$

), $-NR_{20}-$ 이며, 여기서 R_{20} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬, 또는 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$,

$-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-R_{19}-S-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-R_{19}-S-$, $-\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{NH}-$, 또는 $-\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-S-$ 의 2가 라디칼이며, 여기서 R_{19} 는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고 R_{20} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬이고;

L_2 는 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;

E_1 , E_2 및 E_3 는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -알콕시, $-\text{NH}_2$, R' 이 C_1 - C_{10} 알킬인

$-\text{NHR}'$, 하이드록실, 카르복실, Br, Cl, 티올, 또는 $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}''}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\left(\text{R}_{21}\right)_{r1}\left(\text{X}_2\right)_{r2}$ 중합성기이며, 여기서, $r1$ 과 $r2$ 는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, R'' 은 수소 또는 메틸이고, R_{21} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가

라디칼이고, X_2 는 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-$, $-\overset{\text{R}_{22}}{\underset{\text{R}_{23}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}_{19}-\text{S}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}_{19}-\text{S}-$, $-\overset{\text{R}_{22}}{\underset{\text{R}_{23}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}_{19}-\text{S}-$ 이며, 여기서 R_{22} 와 R_{23} 은 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬(바람직하게는 메틸)이고, R_{19} 는 치환 또는 비치환 C_1-C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이며, 단, (i) E_1 과 E_2 가 모두 중합성기이거나 (ii) E_3 가 중합성기이고;

hPC는 (1) 옥사졸린의 개환 중합에서 얻어지는 폴리옥사졸린 분질($\text{N}(\text{R}^1)_q$, 여기서 R^1 은 수소, 메틸 또는 에틸기, q 는 3 내지 500의 정수임), (2) 아스파라긴, 글루타민, 알라닌, 글리신, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아미노산으로 이루어진 폴리펩티드 분질, 및 (3) (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-N-메틸 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분질로 이루어진 군으로부터 선택된 친수성 중합체 분질임.

청구항 2

제1항에 있어서, E_1 과 E_2 는 $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}''}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{R}_{21})_{f1}-(\text{X}_2)_{f2}$ 의 중합성기인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, E_1 과 E_2 는 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -알콕시, $-\text{NH}_2$, R^1 이 C_1-C_{10} 알킬인 $-\text{NHR}^1$, 하이드록실, 카르복실, Br, Cl, 또는 티올인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

E_3 는 $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}''}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{R}_{21})_{f1}-(\text{X}_2)_{f2}$ 의 중합성기인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, u_2 는 3 내지 350(바람직하게는 5 내지 200, 더 바람직하게는 10 내지 150)의 정수인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, v_1 과 w_1 은 서로 독립적으로 3 내지 350, 바람직하게는 5 내지 200, 더 바람직하게는 10 내지 150의 정수인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, hPC는 폴리옥사졸린 분질, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분질, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 친수성 중합체 분질인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, hPC는 폴리옥사졸린 분절인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1)로 표현되는 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 10

제9항에 있어서, $v_1:w_1$ 은 약 7:3 내지 9.5:0.5인, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (2)로 표현되는 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산의 반복 단위를 포함하는 중합체.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 중합체는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체의 반복 친수성 단위를 더 포함하는 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체인, 중합체.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산의 반복 단위를 포함하는 실리콘 하이드로겔 물질을 포함하는 콘택트렌즈로서, 약 20 중량% 내지 약 75 중량%(바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량(완전히 수화 시), 적어도 약 40 배리(barrer)(바람직하게는 적어도 약 50 배리, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배리, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배리)의 산소 투과도(Dk), 및 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa, 바람직하게는 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 더 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성 계수를 갖는, 콘택트렌즈.

청구항 15

(a) 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤(Dalton) 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매, (b) 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 적어도 하나의 양친매성 실록산-함유 비닐계 단량체, 및 (c) 친수성 비닐계 단량체, 친수화된 폴리실록산-함유 가교제, 친수성 가교제, 광개시제, 열개시제, 자외선 흡수 비닐계 단량체, 시인성 착색제, 향균제, 생리활성제, 침출성 윤활제, 침출성 눈물안정제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 포함하는 렌즈 형성 배합물을 콘택트렌즈 제조용 주형에 도입하는 단계; 및 상기 주형 내 상기 렌즈 형성 배합물을 중합시켜 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성하는 단계를 포함하되, 형성된 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는 약 20 중량% 내지 약 75 중량%(바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량(완전히 수화 시), 적어도 약 40 배리(바람직하게는 적어도 약 50 배리, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배리, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배리)의 산소 투과도(Dk), 및 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa, 바람직하게는 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 더 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성 계수를 갖는, 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 성형된 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 물 또는 수용액으로 추출하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 주형은 재사용 가능한 주형이고, 상기 렌즈 형성 조성물은 화학 방사선의 공간적 제한 하에서 화학선으로 경화(즉, 중합)되어 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성 치환기를 갖는 중합성 폴리실록산의 종류 및 그 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 친수성 치환기를 갖는 중합성 폴리실록산을 포함한 렌즈 배합물로 만든 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 소프트 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는 높은 산소 투과도(permeability)와 편안함 때문에 점점 더 대중화되고 있다. "소프트" 콘택트렌즈는 눈의 형상과 밀접하게 일치할 수 있어서 산소가 렌즈를 쉽게 빠져나갈 수 없다. 각막은 다른 조직처럼 혈액으로부터 산소를 공급 받지 못하기 때문에 소프트 콘택트렌즈는 주위 공기(즉, 산소)로부터 산소를 각막에 도달할 수 있게 해야 한다. 충분한 산소가 각막에 도달하지 못하면 각막 부종이 발생한다. 오랜 기간의 산소 결핍은 각막 혈관의 바람직하지 않은 성장을 야기한다. 높은 산소 투과도를 가짐으로써, 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는 충분한 산소가 렌즈를 통해 각막까지 투과할 수 있게 하고 각막 건강에 대한 부작용을 최소화할 수 있게 한다.

[0003] 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈 제조에 널리 사용되는 렌즈 형성 재료 중 하나는 중합성 폴리실록산이다. 중합성 폴리실록산의 주요 기능은 결과적인 콘택트렌즈에 높은 산소 투과도를 제공하는 것이다. 그러나, 중합성 폴리실록산은 소수성 때문에, 예를 들어 하이드록시 에틸 메타크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-비닐피롤리돈을 포함한 렌즈 배합물의 친수성 성분, 또는 내부 습윤제와 일반적으로 용화성이 없다. 균질한 렌즈 배합물을 얻는 것은 곤란할 것이다.

[0004] 따라서, 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈 제조에 적합한 새로운 화학성 중합성 폴리실록산에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은, 일 양태에서, 화학성 중합성 양친매성 폴리실록산을 제공한다. 본 발명의 양친매성 폴리실록산은 (1) 실록산 단위의 실리콘 원자와 연결된 친수성 중합체 사슬을 갖는 적어도 하나의 실록산 단위를 포함하는 폴리실록산 분절을 포함하는 폴리실록산 중합체 사슬, (2) 폴리실록산 중합체 사슬의 말단 중 하나 및/또는 하나의 실리콘 원자와 각각 연결된 친수성 중합체 사슬들 중 하나의 말단에 각각 공유 결합된 둘 이상의 (메트)아크릴아미도기를 포함하며, 화학성 중합성 양친매성 폴리실록산에서 2개의 (메트)아크릴아미도기를 연결하는 임의의 중합체 사슬은, 상기 중합체 사슬의 백본(backbone)에, 에스테르 결합의 카보닐기에 인접한 3차 탄소 원자가 없는 에스테르 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 결합이 없다.

[0006] 다른 양태에서, 본 발명은 화학성 중합성 양친매성 폴리실록산으로부터 유도된 단위를 포함하는 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 제공한다.

[0007] 또 다른 양태에서, 본 발명은 소프트 콘택트렌즈 제조 방법을 제공한다. 이 방법은, 소프트 콘택트렌즈 제조용 주형을 제공하는 단계; 본 발명의 하나 이상의 화학성 중합성 양친매성 폴리실록산을 포함하는 렌즈 형성 재료를 공극부에 도입하는 단계; 및 주형 내 조성물에 화학성을 조사하여 렌즈 형성 재료를 가교시켜 콘택트렌즈를 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 주형은 콘택트렌즈의 앞면을 정의하는 제1 성형면을 갖는 제1 주형 절반부 및 콘택트렌즈의 뒷면을 정의하는 제2 성형면을 갖는 제2 주형 절반부를 갖고, 상기 제1 및 제2 주형 절반부는 상기 제1 및 제2 성형면 사이에 공극이 형성되게 서로를 수용하도록 구성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속한 기술분야의 당업자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본원에 사용된 명칭 및 실험실 절차는 당해 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용된다. 당해 분야 및 여러 일반 참고문헌에 제공된 것과 같은 이들 절차에 종래의 방법이 사용된다. 단수형의 용어가 제공되는 경우, 본 발명자들은 그러한 용어의 복수형 또한 고려한다. 본원에 사용된 명칭 및 이하 기술된 실험실 절차는 당해 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것들이다.

[0009] 본원에 사용된 "약"은 "약"으로 나타낸 수가, 언급된 수 +/- 언급된 수의 1~10%를 포함한다는 의미이다.

[0010] 본원에 사용된 "안과 장치"는 콘택트렌즈(하드 또는 소프트), 인공 수정체, 각막 온레이(onlay), 눈 또는 눈 주

위 상에 또는 그 주변에 사용되는 기타 안과 장치(예를 들어, 스텐트, 녹내장 셉트(shunt) 등)를 의미한다.

- [0011] "콘택트렌즈"는 착용자의 눈에 또는 그 안에 위치할 수 있는 구조를 의미한다. 콘택트렌즈는 사용자의 시력을 교정, 향상, 또는 변경할 수 있지만, 꼭 그러할 필요는 없다. 콘택트렌즈는 당해 분야에 알려지거나 이후에 개발되는 임의의 적절한 재료로 이루어질 수 있으며, 소프트 렌즈, 하드 렌즈, 또는 하이브리드 렌즈일 수 있다. "실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈"는 실리콘 하이드로겔 물질을 포함하는 콘택트렌즈를 의미한다.
- [0012] "하이드로겔" 또는 "하이드로겔 물질"은 물에 불용성이지만 완전히 수화되었을 때 적어도 10 중량%의 물을 흡수할 수 있는 가교된 고분자 재료를 의미한다.
- [0013] "실리콘 하이드로겔"은 적어도 하나의 실리콘-함유 비닐계 단량체 또는 적어도 하나의 실리콘-함유 비닐계 매크로머 또는 적어도 하나의 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체를 포함하는 중합성 조성물의 공중합에 의해 얻어진 실리콘-함유 하이드로겔을 의미한다.
- [0014] 본원에 사용된 "친수성"은 지질보다는 물과 더 쉽게 결합할 물질 또는 그 일부를 말한다.
- [0015] "비닐계 단량체"는 하나의 단일 에틸렌 불포화기를 갖고 용매에 가용성인 화합물을 의미한다.
- [0016] 용매 내 화합물 또는 물질과 관련하여, 용어 "가용성"은 화합물 또는 물질이 용매에 용해되어 실온(즉, 약 20℃ 내지 약 30℃의 온도)에서 적어도 약 0.5 중량%의 농도를 갖는 용액을 만들 수 있다는 것을 의미한다.
- [0017] 용매 내 화합물 또는 물질과 관련하여, 용어 "불용성"은 화합물 또는 물질이 용매에 용해되어 (상기 정의된 바와 같은) 실온에서 0.005 중량% 미만의 농도를 갖는 용액을 만들 수 있다는 것을 의미한다.
- [0018] 용어 "올레핀 불포화기" 또는 "에틸렌 불포화기"는 본원에서 넓은 의미로 사용되며 적어도 하나의 $C=C$ 기를 함유한 임의의 기를 포함하고자 하는 것이다. 예시적인 에틸렌 불포화기는 (메트)아크릴로일 메타크릴로일 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=CH}_2$ 및/또는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$), 알릴, 비닐($\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{=CH}_2$), 스티레닐, 또는 다른 $C=C$ 함유기를 제한 없이 포함한다.
- [0019] 용어 "엔-기(ene group)"는 산소 또는 질소 원자 또는 카보닐기에 공유 결합되지 않은 $\text{CH}_2=\text{CH—}$ 를 포함하는 1가 라디칼을 의미한다.
- [0020] 본원에 사용된 바와 같이, 중합성 조성물, 예비중합체 또는 재료의 경화, 가교 또는 중합과 관련하여 "화학선으로"는, 예를 들어 자외선 조사, 전리 방사선(예를 들어, 감마선 또는 X-선 조사), 마이크로파 조사 등과 같은 화학선 조사에 의해 경화(예를 들어, 가교 및/또는 중합)가 수행된다는 것을 의미한다. 열적 경화 또는 화학선 경화 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0021] 용어 "(메트)아크릴아미드"는 메타크릴아미드 및/또는 아크릴아미드를 의미한다.
- [0022] 용어 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 의미한다.
- [0023] 용어 "(메트)아크릴아미도"는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=CH}_2$ 및/또는 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 의 화학선 중합성기를 의미하며, 여기서 R' 은 수소 또는 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ -알킬이다.
- [0024] 본원에 사용된 "친수성 비닐계 단량체"는, 동중중합체로서 물에 가용성이거나 적어도 10 중량%의 물을 흡수할 수 있는 중합체를 일반적으로 생성하는 비닐계 단량체를 의미한다.
- [0025] 본원에 사용된 "소수성 비닐계 단량체"는, 동중중합체로서 물에 불용성이고 10 중량% 미만의 물을 흡수할 수 있는 중합체를 일반적으로 생성하는 비닐계 단량체를 의미한다.
- [0026] "매크로머" 또는 "예비중합체"는 에틸렌 불포화기를 함유하고 평균 분자량이 700 달톤(Dalton)을 초과하는 화합물 또는 중합체를 의미한다.
- [0027] "중합체"는 하나 이상의 비닐계 단량체, 매크로머 및/또는 예비중합체를 중합/가교하여 형성된 재료를 의미한다.
- [0028] 본원에 사용된 바와 같이, 고분자 재료(단량체 또는 매크로머 재료 포함)의 "분자량"은 달리 명시하지 않는 한 또는 시험 조건이 달리 나타나지 않는 한 수 평균 분자량을 의미한다.

[0029] 친수성 중합체 사슬과 관련하여 용어 "저분자량"은 중합체 사슬이 250 내지 100,000 달톤, 바람직하게는 400 내지 500,000 달톤, 더 바람직하게는 500 내지 250,000 달톤, 훨씬 더 바람직하게는 750 내지 150,000 달톤의 평균 분자량을 갖는다는 것을 의미하며, 폴리실록산에 결합되기 전에 출발 친수성 중합체의 평균 분자량에 기초한다.

[0030] "폴리실록산 분절"은 $\left[\text{Si} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{O} \\ \text{R}_2 \end{array} \right]_m$ 의 2가 라디칼을 의미하며, 여기서 R_1 과 R_2 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬- 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시로 치환된 페닐, 플루오로로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬, 저분자량 친수성 중합체 사슬, 또는 $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OE}$ 이며, 여기서 alk는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬렌 2가 라디칼이고, E는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고, n은 1 내지 50의 정수이고, m은 2 내지 500의 정수이다.

[0031] 본원에 사용된 "유체"는 액체처럼 흐를 수 있는 물질을 나타낸다.

[0032] 용어 "알킬"은 선형 또는 분지형 알칸 화합물로부터 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 라디칼을 의미한다. 알킬기(라디칼)는 유기 화합물 내 하나의 다른 기와 하나의 결합을 형성한다.

[0033] 용어 "알킬렌"은 알킬로부터 하나의 수소 원자를 제거하여 얻어진 2가 라디칼을 의미한다. 알킬렌기(또는 라디칼)는 유기 화합물 내 다른 기들과 2개의 결합을 형성한다.

[0034] 본원에서, 알킬렌 2가 라디칼 또는 알킬 라디칼과 관련하여 용어 "치환된"은 알킬렌 2가 라디칼 또는 알킬 라디칼이 알킬렌 또는 알킬 라디칼의 하나의 수소 원자를 대체하고 하이드록실, 카르복실, $-\text{NH}_2$, 설프하이드릴, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬티오(알킬 설파이드), $\text{C}_1\text{-C}_4$ 아실아미노, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬아미노, 디- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬아미노, 할로젠 원자(Br 또는 Cl), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 치환기를 포함한다는 것을 의미한다.

[0035] 본원에서, "옥사졸린"은 $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \end{array} \text{-R}^1$ 의 화합물을 의미하며, 여기서 R^1 은 수소, 메틸 또는 에틸기이다.

[0036] "폴리옥사졸린 분절"은 $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \end{array} \text{-R}^1$ 의 2가 라디칼을 의미하며, 여기서 R^1 은 수소, 메틸 또는 에틸기이고, q는 3 내지 500의 정수이다.

[0037] 용어 "아제티디늄"은 양전하를 띤, $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{N}^+ \end{array} \text{-T}_1 \text{ T}_2$ 의 2가 라디칼(또는 기 또는 잔기)이며, T_1 과 T_2 는 직접 결합이다.

[0038] 용어 "아졸라톤"은 $\begin{array}{c} \text{T}_3 \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-N-T}_4$ 의 1가 라디칼을 의미하며, 여기서 p는 0 또는 1이고, T_3 와 T_4 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬(바람직하게는 메틸)이다.

[0039] 본원에서, 폴리실록산, 중합체, 중합체 사슬 또는 화합물과 관련하여 용어 "백본"은 폴리실록산, 중합체, 중합체 사슬 또는 화합물의 주쇄를 의미하며, 이는 공유 결합에 의해 연결된 하나의 단일 원자 사슬로 이루어진다. 모든 펜던트기 및 측쇄는 백본의 일부인 것으로 간주되지 않는 것으로 이해해야 한다.

[0040] 본원에 사용된 용어 "다수"는 3 이상을 의미한다.

[0041] "가교제"는 적어도 2개의 에틸렌 불포화기를 갖는 화합물을 의미한다. "가교제"는 둘 이상의 에틸렌 불포화기를 갖고 분자량이 700 달톤 미만인 화합물을 의미한다. 바람직한 가교제의 예는 N,N'-메틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, N,N'-디하이드록시에틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, 1,3-비스(아크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스(메타크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 테트라에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 트리메틸로프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라메타크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 1,3-비스(메타크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메트)아크릴아미드, 1,3-비스(N-(메트)아크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라키스-(트리메틸실록시)디실록산, 1,3-비스(메

타크릴아미도부틸)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)-디실록산, 1,3-비스(메타크릴옥시에틸우레이도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다. 바람직한 가교제는 N,N'-메틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, N,N'-디하이드록시에틸렌-비스-(메트)아크릴아미드, 1,3-비스(아크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스(메타크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 또는 이들의 조합이다.

[0042] 자유 라디칼 개시제는 광개시제 또는 열개시제 중 어느 하나일 수 있다. "광개시제"는 빛을 사용하여 자유 라디칼 가교/중합 반응을 개시하는 화학 물질을 의미한다. 적합한 광개시제는 벤조인 메틸 에테르, 디에톡시아세토페논, 벤조일포스핀 옥사이드, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, Darocure® 타입의 광개시제, 및 Irgacure® 타입의 광개시제를 제한 없이 포함하고, 바람직하게는 Darocure® 1173, 및 Irgacure® 2959이다. 벤조일포스핀 옥사이드 광개시제의 예는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐로포스핀 옥사이드(TPO); 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥사이드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥사이드를 포함한다. 예를 들어, 매크로머에 포함될 수 있거나 특정 단량체로서 사용될 수 있는 반응성 광개시제도 적합하다. 반응성 광개시제의 예는, 그 전체가 본원에 참조로 통합된 EP 632 329에 개시된 것들이다. 이후 화학 방사선, 예를 들어 빛, 특히 적절한 파장의 자외선에 의해 중합이 개시될 수 있다. 스펙트럼 요건은, 해당되는 경우, 적합한 감광제를 첨가함으로써 제어될 수 있다.

[0043] "열개시제"는 열 에너지를 사용하여 라디칼 가교/중합 반응을 개시하는 화학 물질을 의미한다. 적합한 열개시제의 예는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜탄니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 과산화 벤조일과 같은 과산화물 등을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 바람직하게, 열개시제는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN)이다.

[0044] "중합성 자외선 흡수제" 또는 "자외선 흡수 비닐계 단량체"는 에틸렌 불포화기 및 자외선 흡수 잔기 또는 잠재적 자외선 흡수 잔기를 포함하는 화합물을 의미한다.

[0045] "자외선 흡수 잔기"는 당업자가 이해하는 바와 같이 200 nm 내지 400 nm 범위의 자외선을 흡수하거나 차단할 수 있는 유기 작용기를 의미한다.

[0046] "화학 방사선의 공간적 제한"은 광선 형태의 에너지 방사선이, 예를 들어 마스크 또는 스크린 또는 이들의 조합에 의해 지향되어 주변 경계가 잘 정의된 영역에, 공간적으로 제한된 방식으로, 충돌하는 행위 또는 과정을 의미한다. 자외선의 공간적 제한은, 미국 특허 제6,800,225호(도 1 내지 도 11), 제6,627,124호(도 1 내지 도 9), 제7,384,590호(도 1 내지 도 6), 및 제7,387,759호(도 1 내지 도 6)(이들 모두는 그 전체가 참조로 통합됨)의 도면에 개략적으로 도시된 바와 같이, 방사선(예를 들어, 자외선) 투과성 영역, 방사선 투과성 영역을 둘러싸는 방사선(예를 들어, 자외선) 불투과성 영역, 및 방사선 불투과성 영역과 방사선 투과성 영역의 경계인 투영 윤곽을 갖는 마스크 또는 스크린을 사용하여 얻어진다. 마스크 또는 스크린은 마스크 또는 스크린의 투영 윤곽에 의해 정의된 단면 프로파일을 갖는 방사선(예를 들어, 자외선) 빔을 공간적으로 투영할 수 있게 한다. 방사선(예를 들어, 자외선)의 투영빔은 주형의 제1 성형면으로부터 제2 성형면까지 투영빔의 경로에 위치한 렌즈 형성 재료에 방사선(예를 들어, 자외선)이 충돌하는 것을 제한한다. 결과적인 콘택트렌즈는 제1 성형면에 의해 정의되는 앞면, 제2 성형면에 의해 정의되는 반대쪽 뒷면, 및 투영 자외선 빔(즉, 방사선의 공간적 제한)의 단면 프로파일에 의해 정의되는 렌즈 에지를 포함한다. 가교에 사용되는 방사선은 방사선 에너지, 특히 자외선, 감마선, 전자선 또는 열복사이며, 방사선 에너지는 바람직하게, 한편으로는 양호한 제한을 얻기 위해 다른 한편으로는 에너지의 효율적 이용을 위해 실질적으로 평행한 빔 형태이다.

[0047] 종래의 주조 성형 공정에서, 주형의 제1 및 제2 성형면은 서로에 대해 가압되어 결과적인 콘택트렌즈의 에지를 정의하는 원주 접촉 라인을 형성한다. 성형면의 밀착은 성형면의 광학 품질을 손상시킬 수 있기 때문에 주형을 재사용할 수 없다. 반면, Lightstream TechnologyTM에서는, 결과적인 콘택트렌즈의 에지가 주형의 성형면의 접촉에 의해 정의되지 않고, 대신 방사선의 공간적 제한에 의해 정의된다. 주형의 성형면 간에 어떠한 접촉도 없어, 주형은 반복적으로 사용되어 높은 재현성으로 고품질의 콘택트렌즈를 제조할 수 있다.

[0048] "염료"는 렌즈 형성 유체 재료에 용해될 수 있고 색상을 부여하는 데 사용되는 물질을 의미한다. 염료는 일반적으로 반투명이고 빛을 흡수하지만 산란시키지 않는다.

[0049] "안료"는 불용성인 렌즈 형성 조성물에 현탁된 분말 물질(입자)을 의미한다.

[0050] 본원에 사용된 "표면 개질" 또는 "표면 처리"는 물품의 형성 전 또는 후에, (1) 물품의 표면에 코팅이 도포되거나, (2) 물품의 표면에 화학종이 흡착되거나, (3) 물품 표면 상의 화학기들의 화학적 성질(예를 들어, 정전하)

이 변경되거나, (4) 물품의 표면 특성이 달리 개질되는, 표면 처리 공정(또는 표면 개질 공정)에서 물품이 처리되었음을 의미한다. 예시적인 표면 처리 공정은 에너지(예를 들어, 플라즈마, 정전하, 방사선 조사, 또는 다른 에너지원)에 의한 표면 처리, 화학 처리, 물품의 표면에 친수성 비닐계 단량체 또는 매크로머의 그래프팅, (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 제6,719,929호에 개시된 주형 이송 코팅 공정, (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 제6,367,929호 및 제6,822,016호에 제안된 콘택트렌즈 제조용 렌즈 배합물에 습윤제의 혼입, (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 제7,858,000호에 개시된 강화된 주형 이송 코팅, 및 (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 제8,147,897호 및 제8,409,599호 및 미국 특허 출원 공개 제 2011/0134387호, 제2012/0026457호 및 제2013/0118127호에 개시된 콘택트렌즈의 표면에 하나 이상의 친수성 중합체의 하나 이상의 층을 공유 결합 또는 물리적 증착시키는 것으로 이루어진 친수성 코팅을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0051] 실리콘 하이드로겔 물질 또는 소프트 콘택트렌즈와 관련하여 "경화 후 표면 처리"는 주형에서 하이드로겔 물질 또는 소프트 콘택트렌즈를 형성(경화)한 후 수행되는 표면 처리 공정을 의미한다.

[0052] 실리콘 하이드로겔 물질 또는 콘택트렌즈와 관련하여 "친수성 표면"은 실리콘 하이드로겔 물질 또는 콘택트렌즈가 약 90도 이하, 바람직하게는 약 80도 이하, 더 바람직하게는 약 70도 이하, 더 바람직하게는 약 60도 이하의 평균 물 접촉각을 갖는 것을 특징으로 하는 표면 친수성을 갖는다는 것을 의미한다.

[0053] "평균 접촉각"은 적어도 3개의 개별 콘택트렌즈의 측정 평균에 의해 얻어지는 물 접촉각(정적법(Sessile Drop)에 의해 측정된 전진각)을 의미한다.

[0054] 재료 고유의 "산소 투과도", Dk는 산소가 재료를 통과하는 비율이다. 본원에 사용된 바와 같이 하이드로겔(실리콘 또는 비실리콘) 또는 콘택트렌즈와 관련하여 용어 "산소 투과도(Dk)"는 이하 실시예에 나타난 절차에 따라 경계층 효과에 의한 산소 플럭스에 대한 표면 저항에 대해 교정된 산소 투과도(Dk) 측정치를 의미한다. 산소 투과도는 일반적으로 배리(barrer) 단위로 표현되며, "배리"는 $[(\text{cm}^3 \text{ 산소})(\text{mm})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-10}$ 으로 정의된다.

[0055] 렌즈 또는 재료의 "산소 투과율(transmissibility)", Dk/t는 측정 면적에 걸쳐 산소가 t[mm 단위]의 평균 두께를 가진 특정 렌즈 또는 재료를 통과하는 비율이다. 산소 투과율은 일반적으로 배리/mm 단위로 표현되며, "배리/mm"는 $[(\text{cm}^3 \text{ 산소}) / (\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-9}$ 으로 정의된다.

[0056] 본원에서 "커플링 반응"은 예를 들어 산화-환원 조건, 탈수 축합 조건, 첨가 조건, 치환(또는 대체) 조건, Diels-Alder 반응 조건, 양이온 가교 조건, 개환 조건, 에폭시 경화 조건, 및 이들의 조합과 같은 당업자에게 잘 알려진 다양한 반응 조건 하에서 공유 결합 또는 연결을 형성하기 위해 커플링체의 존재 또는 부재 하에서 한 쌍의 부합하는 작용기 간에 일어나는 임의의 반응을 설명하고자 하는 것이다.

[0057] 다양한 조건 하에서 바람직하게 아미노기(-NHR', R'은 H 또는 C₁-C₄ 알킬), 하이드록실기, 카르복실기, 산할라이드기(-COX, X=Cl, Br, 또는 I), 산무수화물기, 알데히드기, 아즐락톤기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리딘기, 및 티올기로 이루어진 군으로부터 선택되는 한 쌍의 부합하는 공반응성 작용기 간의 커플링 반응의 비제한적 예를 예시적 목적으로 이하 제공한다. 아미노기는 알데히드기와 반응하여 더 환원될 수 있는 시프(Schiff) 염기를 형성한다; 아미노기 -NHR'은 산염화물 또는 브롬화물기와 또는 산무수화물기와 반응하여 아마이드 결합(-CO-NR'-, R'은 상기 정의된 바와 같음)을 형성한다; 아미노기 -NHR'은 이소시아네이트기와 반응하여 우레아 결합(-NR'-C(O)-NH-, R'은 상기 정의된 바와 같음)을 형성한다; 아미노기 -NHR'은 에폭시 또는 아지리딘기와 반응하여 아민 결합(-C-NR'-, R'은 상기 정의된 바와 같음)을 형성한다; 아미노기 -NHR'은 아즐락톤기와 반응하여 (개환) 알킬렌-디아미도 결합(-C(O)NH-알킬렌-C(O)NR'-, R'은 상기 정의된 바와 같음)을 형성한다; 아미노기 -NHR'은 커플링제 - 카보디이미드(예를 들어, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필) 카보디이미드(EDC), N,N'-디사이클로헥실카보디이미드(DCC), 1-사이클로헥실-3-(2-모르폴리노에틸)카보디이미드, 디이소프로필 카보디이미드, 또는 이들의 혼합물)의 존재 하에 카르복실산기와 반응하여 아마이드 결합을 형성한다; 아미노기 -NHR'은 N-하이드록시숙신이미드 에스테르기와 반응하여 아마이드 결합을 형성한다; 하이드록실은 이소시아네이트와 반응하여 우레탄 결합을 형성한다; 하이드록실은 에폭시 또는 아지리딘과 반응하여 에테르 결합(-O-)을 형성한다; 하이드록실은 산염화물 또는 브롬화물기와 또는 산무수화물기와 반응하여 에스테르 결합을 형성한다; 하이드록실기는 촉매의 존재 하에 아즐락톤기와 반응하여 아미도알킬렌카르복시 결합(-C(O)NH-알킬렌-C(O)-O-)을 형성한다; 카르복실기는 에폭시기와 반응하여 에스테르 결합을 형성한다; 티올기(-SH)는 이소시아네이트와 반응하여 티오카바메이트 결합(-N-C(O)-S-)을 형성한다; 티올기는 에폭시 또는 아지리딘과 반응하여 티오에테르 결합(-S-)을 형성

한다; 티올기는 산염화물 또는 브롬화물기와 또는 산무수화물기와 반응하여 티오에스테르 결합을 형성한다; 티올기는 측매의 존재 하에 아즐락톤기와 반응하여 결합(-C(O)NH-CR₃R₄-(CH₂)_p-C(O)-S-)을 형성한다; 티올기는 티올-엔 반응 조건 하에서 티올-엔 반응에 기초하여 비닐기와 반응하여 티오에테르 결합(-S-)을 형성한다; 티올기는 적절한 반응 조건 하에서 마이클 첨가에 기초하여 아크릴로일 또는 메타크릴로일기와 반응하여 티오에테르 결합을 형성한다; 아제티디늄기()는 아미노기(-NHR'), 카르복실, 하이드록실, 또는 티올과 반응하여 약 40℃ 내지 140℃의 온도에서 결합(T₁T₂N-CH₂-CH(OH)-CH₂-E-, E=NR', COO, O, 또는 S)을 형성한다.

[0058] 또한, 2개의 반응성 작용기를 가진 커플링제가 커플링 반응에 사용될 수 있는 것으로 이해된다. 2개의 반응성 작용기를 가진 커플링제는 디이소시아네이트, 이산할라이드, 디카르복실산 화합물, 이산할라이드 화합물, 디아즐락톤 화합물, 디에폭시 화합물, 디아민, 또는 디올일 수 있다. 커플링 반응(예를 들어, 본원에서 전술한 임의의 반응) 및 그 조건을 선택하여 말단에 하나 이상의 에틸렌 불포화기를 갖는 폴리실록산을 제조하는 것은 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들어, 2개의 하이드록실, 2개의 아미노기, 2개의 카르복실기, 2개의 에폭시기, 또는 이들의 조합의 커플링에 디이소시아네이트, 이산할라이드, 디카르복실산, 디아즐락톤, 또는 디에폭시 화합물이 사용될 수 있다; 2개의 이소시아네이트, 에폭시, 아지리딘, 카르복실산, 산할라이드 또는 아즐락톤기 또는 이들의 조합의 커플링에 디아민 또는 디하이드록실 화합물이 사용될 수 있다.

[0059] 임의의 적합한 C₄-C₂₄ 디이소시아네이트가 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 디이소시아네이트의 예는 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸-1,6-디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 1,3-비스-(4,4'-이소시아나토 메틸) 사이클로헥산, 사이클로헥산 디이소시아네이트, 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다.

[0060] 임의의 적합한 디아민이 본 발명에 사용될 수 있다. 유기 디아민은 선형 또는 분지형 C₂-C₂₄ 지방족 디아민, C₅-C₂₄ 지환족 또는 지방족-지환족 디아민, 또는 C₆-C₂₄ 방향족 또는 알킬-방향족 디아민일 수 있다. 바람직한 유기 디아민은 N,N'-비스(하이드록시에틸)에틸렌디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, 프로판-1,3-디아민, 부탄-1,4-디아민, 펜탄-1,5-디아민, 헥사메틸렌디아민, 및 이소포론 디아민이다.

[0061] 임의의 적합한 이산할라이드가 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 이산할라이드의 예는 푸마릴 클로라이드, 수베로일 클로라이드, 숙시닐 클로라이드, 프탈로일 클로라이드, 이소프탈로일 클로라이드, 테레프탈로일 클로라이드, 세바코일 클로라이드, 아디포일 클로라이드, 트리메틸아디포일 클로라이드, 아젤라오일 클로라이드, 도데칸디오산 클로라이드, 숙신산 클로라이드, 글루타르산 클로라이드, 옥살릴 클로라이드, 다이머산 클로라이드, 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다.

[0062] 임의의 적합한 디에폭시 화합물이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 디에폭시 화합물의 예는 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 및 이들의 조합이다. 이러한 디에폭시 화합물은 상업적으로 입수 가능하다(예를 들어, Nagase ChemteX Corporation의 DENACOL 시리즈 디에폭시 화합물).

[0063] 임의의 적합한 C₂-C₂₄ 디올(즉, 2개의 하이드록실기를 가진 화합물)이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 여러 펜탄디올, 여러 헥산디올, 여러 사이클로헥산디올, 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다.

[0064] 임의의 적합한 C₃-C₂₄ 디카르복실산 화합물이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 디카르복실산 화합물의 예는 선형 또는 분지형 C₃-C₂₄ 지방족 디카르복실산, C₅-C₂₄ 지환족 또는 지방족-지환족 디카르복실산, C₆-C₂₄ 방향족 또는 아릴지방족(araliphatic) 디카르복실산, 아미노 또는 이미도기 또는 N-헤테로고리를 함유한 디카르복실산, 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다. 적합한 지방족 디카르복실산의 예는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라인산, 세바스산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 디메틸말론산, 옥타데실 숙신산, 트리메틸아디프산, 및 다이머산(올레산과 같은 불포화 지방족 카르복실산의 다이머화 생성물)이다. 적

합한 지환족 디카르복실산의 예는 1,3-사이클로부탄디카르복실산, 1,3-사이클로펜탄디카르복실산, 1,3- 및 1,4-사이클로헥산디카르복실산, 1,3- 및 1,4-디카르복실메틸사이클로헥산, 4,4'-디사이클로헥실디카르복실산이다. 적합한 방향족 디카르복실산의 예는 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 1,3-, 1,4-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐설폰-디카르복실산, 1,1,3-트리메틸-5-카르복실-3-(p-카르복실페닐)-인단, 4,4'-디페닐 에테르-디카르복실산, 비스-p-(카르복실페닐)-메탄이다.

[0065] 임의의 적합한 C₁₀-C₂₄ 디아즐락톤 화합물이 본 발명에 사용될 수 있다. 이러한 디아즐락톤 화합물의 예는 (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 제4,485,236호에 기재된 것들이다.

[0066] 전술한 커플링 반응에 대한 반응 조건은 교과서에 설명되어 있고 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0067] 하나 이상의 반응성 작용기(예를 들어, 아민, 하이드록실, 및/또는 카르복실기)를 갖는 화합물 또는 중합체 또는 공중합체와 관련하여 용어 "에틸렌 관능화"는 커플링 반응 조건 하에서 에틸렌 관능화 비닐계 단량체를 화합물 또는 중합체 또는 공중합체와 반응시켜 화합물 또는 중합체 또는 공중합체의 작용기에 하나 이상의 에틸렌 불포화기가 공유 결합되는 공정 또는 그 생성물을 의미한다.

[0068] 본 특허 출원서 전체에 걸쳐 "에틸렌 관능화 비닐계 단량체"는 당업자에게 알려진 커플링(또는 가교) 반응에 참여할 수 있는 하나의 반응성 작용기를 갖는 비닐계 단량체를 의미한다. 에틸렌 관능화 비닐계 단량체의 바람직한 예는 엔-함유 단량체, 아미노-C₂-C₆ 알킬 (메트)아크릴아미드, C₁-C₆ 알킬아미노-C₂-C₆ 알킬 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴산, N,N-2-아크릴아미도글리콜산, (메트)아크릴로일 할라이드기(CH₂=CH-COX 또는 CH₂=CCH₃-COX, X= Cl 또는 Br), (메트)아크릴산의 N-하이드록시숙신이미드 에스테르, 아즐락톤-함유 비닐계 단량체(예를 들어, 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4-메틸-4-에틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-부틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-디부틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-도데실-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-디페닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-펜타메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-테트라메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-디에틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4-메틸-4-노닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-페닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-벤질-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-펜타메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온, 및 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-6-온, 바람직한 아즐락톤-함유 비닐계 단량체로서는 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온(VDMO) 및 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온(IPDMO)), 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다.

[0069] 엔-함유 단량체의 예는 비닐-C₁-C₁₀ 알킬-카르복실산, CH₂=CH-(alk)_t-COOH를 제한 없이 포함하며, 여기서 t=2 내지 0, alk는 치환 또는 비치환 알킬렌(예를 들어, 3-부텐산, 4-펜텐산, 5-헥센산, 6-헵텐산, 7-옥텐산, 8-노넨산, 9-데센산); 비닐-C₁-C₁₂ 알킬아민 (알릴아민, 3-부테닐아민, 4-펜테닐아민, 1-메틸-4-펜테닐아민, 5-헥세닐아민, 5-헵테닐아민, 6-헵테닐아민); N-알릴-C₁-C₁₂ 알킬아민 (예를 들어, N-에틸-2-메틸알릴아민, N-에틸알릴아민, N-알릴메틸아민, N-알릴-1-펜탄아민, N-알릴-2-메틸-1-펜탄아민, N-알릴-2,3-디메틸-1-펜탄아민, N-알릴-1-헥산아민, N-알릴-2-메틸-1-헥산아민, N-알릴-1-헵탄아민, N-알릴-1-옥탄아민, N-알릴-1-데칸아민, N-알릴-1-도데칸아민); 알릴-C₁-C₁₀ 알킬 알코올(예를 들어, 알릴 알코올, 알릴카르비놀, 알릴에틸 알코올, 5-헥센-1-올, 5-헥센-2-올, 9-데센-1-올); 비닐-C₁-C₁₀ 알킬 할라이드(예를 들어, 브롬화 알릴, 4-브로모-1-부텐, 5-브로모-1-펜텐, 6-브로모-1-헥센, 7-브로모-1-헵텐, 8-브로모-1-옥텐, 9-브로모-노넨, 10-브로모-1-데센); 비닐-C₁-C₁₀ 알킬 에폭시드(예를 들어, 3,4-에폭시-1-부텐, 3,4-에폭시-1-펜텐, 4,5-에폭시-1-펜텐, 2-메틸-2-비닐옥시란, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-6-헵텐, 1,2-에폭시-7-옥텐, 1,2-에폭시-8-노넨, 1,2-에폭시-9-데센); 및 아제티디늄-함유 엔-함유 단량체(예를 들어, N-알릴-C₁-C₁₂ 알킬아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물)이다.

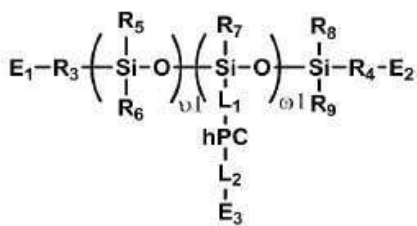
[0070] 일반적으로, 본 발명은 실록산 단위의 실리콘 원자와 연결된 저분자량 친수성 중합체 사슬을 갖는 적어도 하나의 실록산 단위를 포함하는 폴리실록산 분절을 갖는 폴리실록산 중합체 사슬, 및 폴리실록산 중합체 사슬의 말단 중 하나 및/또는 하나의 실리콘 원자와 각각 연결된 저분자량 친수성 중합체 사슬들 중 하나의 말단에 각각 공유 결합된 (메트)아크릴아미도기를 각각 포함하는 화학적 중합성 양친매성 폴리실록산의 종류에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 화학적 중합성 양친매성 폴리실록산에서 2개의 (메트)아크릴아미도기를 연결하는 임의의 중합체 사슬은, 중합체 사슬의 백본에, 에스테르 결합의 카보닐기에 인접한 3차 탄소 원자가 없는 에스테르 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 결합이 없다.

[0071] 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 제조함에 있어서 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산의 사용과 관련된 몇 가지 잠재적 고유 특징이 있다. 첫째, 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈 배합물의 다른 친수성 중합 성분(예를 들어, 친수성 비닐계 단량체, 친수성 가교제, 및/또는 친수성 예비중합체)과의 용화성이 더 크다. 둘째, 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 이러한 폴리실록산을 포함하는 렌즈 형성 재료로 이루어진 실리콘 하이드로겔 렌즈의 표면 젖음성을 향상시키는 데 사용될 수 있다. 실리콘 하이드로겔 물질은 소수성(비습윤성) 표면 또는 그 표면의 적어도 일부 영역을 일반적으로 갖는 것으로 알려져 있다. 소수성 표면 또는 표면 영역은 안구 환경으로부터 지질 또는 단백질을 흡수하여 눈에 달라붙을 수 있다. 따라서, 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는 대체로 렌즈의 구조 성형 후 수행되는 표면 개질을 일반적으로 필요로 할 것이다. 폴리실록산 중합체 사슬의 실록산 단위의 실리콘 원자 상에 치환기로서 펜던트 친수성 중합체 사슬이 존재하기 때문에 실리콘 하이드로겔 렌즈 배합물의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 주형과 예비중합체 용액의 계면에 흡착될 수 있는 것으로 여겨진다. 실리콘 하이드로겔 렌즈 배합물에 펜던트 친수성 중합체 사슬이 충분히 존재하는 경우, 본질적으로 펜던트 친수성 중합체 사슬로 이루어지고 적절한 두께를 가진 계면막이 경화(중합) 전에 주형-용액 계면에 형성되고 나서 경화 후 유지될 수 있다. 셋째, 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은, (메트)아크릴아미도기의 존재로 인해, 짧은 경화 시간(예를 들어, 약 50 초 이하의 시간 이내)을 필요로 하는 자외선 중합 공정에 더 적합하다. 넷째, 실리콘 하이드로겔 렌즈 배합물에 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산을 사용함으로써, 렌즈 배합물로부터 얻은 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는, 폴리실리온 중합체 사슬 및 실록산 단위의 실리콘 원자의 치환기로서의 친수성 중합체 사슬의 안정적인 백본 때문에 보다 우수한 렌즈 안정성을 가질 수 있다. 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은, 가수분해, 광분해, 낮은 열 안정성 및/또는 산화로 인해 끊어지기 쉬운 불안정한 결합(예컨대, 에스테르 결합의 카보닐기에 인접한 3차 탄소 원자가 없는 에스테르 결합, 우레아 결합, 우레탄 결합, 에테르 결합)이 없는 안정적인 백본을 갖도록 설계된다.

[0072] 본 발명은, 일 양태에서, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산을 제공한다. 본 발명의 양친매성 폴리실록산은 (1) 실록산 단위의 실리콘 원자와 연결된 저분자량 친수성 중합체 사슬을 갖는 적어도 하나의 실록산 단위를 포함하는 폴리실록산 분절을 포함하는 폴리실록산 중합체 사슬, 및 (2) 폴리실록산 중합체 사슬의 말단 중 하나 및/또는 하나의 실리콘 원자와 각각 연결된 저분자량 친수성 중합체 사슬들 중 하나의 말단에 각각 공유 결합된 둘 이상의 (메트)아크릴아미도기를 포함하며, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산에서 2개의 (메트)아크릴아미도기를 연결하는 임의의 중합체 사슬은, 상기 중합체 사슬의 백본에, 에스테르 결합의 카보닐기에 인접한 3차 탄소 원자가 없는 에스테르 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 결합이 없다.

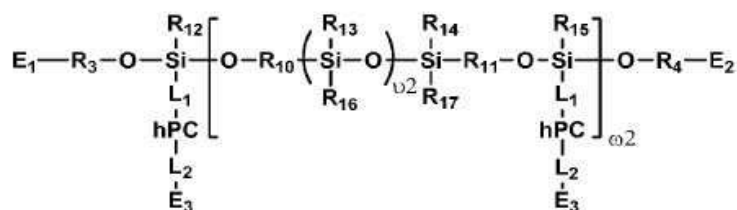
[0073] 본 발명에 따르면, 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 바람직하게 화학식 (1) 또는 (2)에 의해 정의된다.

[0074] [화학식 1]



[0075]

[0076] [화학식 2]



[0077]

[0078] 여기서,

[0079] $\omega 1$, $\omega 2$, 및 $\omega 3$ 은 서로 독립적으로 1 내지 500의 정수이고;

- [0080] ω 2는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이고;
- [0081] R_3 와 R_4 는 서로 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;
- [0082] R_{10} 과 R_{11} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;
- [0083] R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_4 알킬- 또는 C_1 - C_4 알콕시-치환 페닐, 또는 플루오로-치환 C_1 - C_{18} 알킬, (그러나, 바람직하게는 메틸)이고;
- [0084] L_1 은 $(CH_2)_2-R_{18}-X_1-R_{18}'-$ 의 2가 라디칼이며, 여기서 R_{18} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, R_{18}' 은 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, X_1 은 직접 결합, 티오 에테르 결합 ($-S-$), $-NR_{20}-$ 이며, 여기서 R_{20} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬, 또는 $-NH-C(=O)-$, $-C(=O)-NH-$, $-O-C(=O)-CH_3$, $-NH-C(=O)-R_{19}-S-$, $-C(=O)-NH-R_{19}-S-$, $-N-CH_2-CH(OH)-CH_2-NH-$, 또는 $-N-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-$ 의 2가 라디칼이며, 여기서 R_{19} 는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고 R_{20} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬이고;
- [0085] L_2 는 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;
- [0086] E_1 , E_2 및 E_3 는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -알콕시, $-NH_2$, R' 이 C_1 - C_{10} 알킬인 $-NHR'$, 하이드록실, 카르복실, 할로젠 원자(Br 또는 Cl), 티올, 또는 $H_2C=C(R'')-C(=O)-NH-(R_{21})_{r1}(X_2)_{r2}$ 중합성기이며, 여기서, r_1 과 r_2 는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, R'' 은 수소 또는 메틸이고, R_{21} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, X_2 는 $-NH-C(=O)-$, $-C(=O)-NH-$, $-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-R_{19}-S-$, $-C(=O)-NH-R_{19}-S-$, $-C(=O)-O-R_{19}-S-$ 이며, 여기서 R_{22} 와 R_{23} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_8 알킬(바람직하게는 메틸)이고, R_{19} 는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이며, 단, E_1 과 E_2 가 모두 중합성기이거나 E_3 가 중합성기이고;
- [0087] hPC는 (1) 옥사졸린의 개환 중합에서 얻어지는 폴리옥사졸린 분질($\text{poly}[\text{oxazoline}]_q$, 여기서 R^1 은 수소, 메틸 또는 에틸기, q 는 3 내지 500의 정수임), (2) 아스파라긴, 글루타민, 알라닌, 글리신, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아미노산으로 이루어진 폴리펩티드 분질, 및 (3) (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-N-메틸 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는(바람직하게는, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는) 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분질로 이루어진 군으로부터 선택된 친수성 중합체 분질이다.
- [0088] 한 세트의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 화학식 중합성 양친매성 폴리실록산은 화학식 (1)에 의해 정의되며, (a) E_1 과 E_2 는 상기 정의된 바와 같은 중합성기인 한편 E_3 는 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -알콕시, $-NH_2$, R' 이 C_1 - C_{10} 알킬인 $-NHR'$, 하이드록실, 카르복실, 할로젠 원자(Br 또는 Cl), 티올이거나;

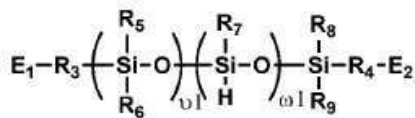
(b) E_1 과 E_2 는 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -알콕시, $-NH_2$, R' 이 C_1-C_{10} 알킬인 $-NHR'$, 하이드록실, 카르복실, 할로젠 원자(Br 또는 Cl), 티올인 한편 E_3 는 상기 정의된 바와 같은 중합성기이거나; (c) E_1 , E_2 및 E_3 는 상기 정의된 바와 같은 중합성기이거나; (d) R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , 및 R_9 은 메틸이거나; (e) v_1 과 ω_1 은 서로 독립적으로 3 내지 350, 바람직하게는 5 내지 200, 더 바람직하게는 10 내지 150의 정수이거나; (f) $v_1:\omega_1$ 은 약 7:3 내지 9.5:0.5이거나; (g) hPC는 폴리옥사졸린 분절, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분절, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 친수성 중합체 분절이거나; 또는 (h) (a) 내지 (g)의 둘 이상의 조합이다.

[0089] 다른 세트의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 화학식 (2)에 의해 정의되며, (a) E_1 과 E_2 는 상기 정의된 바와 같은 중합성기인 한편 E_3 는 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -알콕시, $-NH_2$, R' 이 C_1-C_{10} 알킬인 $-NHR'$, 하이드록실, 카르복실, 할로젠 원자(Br 또는 Cl), 티올이거나; (b) E_1 과 E_2 는 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -알콕시, $-NH_2$, R' 이 C_1-C_{10} 알킬인 $-NHR'$, 하이드록실, 카르복실, 할로젠 원자(Br 또는 Cl), 티올인 한편 E_3 는 상기 정의된 바와 같은 중합성기이거나; (c) E_1 , E_2 및 E_3 는 상기 정의된 바와 같은 중합성기이거나; (d) R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} 은 메틸이거나; (e) v_2 는 3 내지 350(바람직하게는 5 내지 200, 더 바람직하게는 10 내지 150)의 정수인 한편 ω_2 는 1 내지 10의 정수이고; (f) hPC는 폴리옥사졸린 분절, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분절, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 친수성 중합체 분절이거나; 또는 (g) (a) 내지 (f)의 둘 이상의 조합이다.

[0090] 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 다음에 설명되는 방법 등에 따라 제조될 수 있다.

[0091] 화학식 (1)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체(즉, 하나의 단일 말단 엔-기를 가지며 $CH_2=CH-R_{18}-X_1-R_{18}'$ -hPC- L_2 - E_3 의 화학식으로 표현되고, 여기서 R_{18} , X_1 , R_{18}' , hPC, L_2 , 및 E_3 는 상기 정의된 바와 같음)를 당업자에게 알려진 바와 같이 백금-촉매 수소규소화(hydrosilylation) 반응으로 화학식 (3)의 하이드로실록산-함유 폴리실록산과 반응시켜 제조될 수 있다.

[0092] [화학식 3]



[0093]

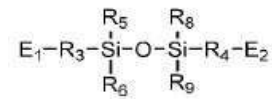
[0094] 여기서, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , E_1 , E_2 , v_1 , 및 ω_1 은 상기 정의된 바와 같다.

[0095] E_1 과 E_2 가 수소 또는 알콕시인 화학식 (3)의 하이드로실록산-함유 폴리실록산은 상용 소스(예를 들어, Gelest, ShinEtsu Chemicals 등)로부터 직접 얻거나, 또는 대안적으로 당업자에게 알려진 임의의 방법에 따라 제조될 수 있다. 예시적인 일례로서, 트리메틸실옥시-말단 디메틸실록산-메틸하이드로실록산 공중합체(즉, E_1 과 E_2 가 수소이고 R_3 내지 R_9 이 메틸인 화학식 (3)의 하이드로실록산-함유 폴리실록산)는 사슬 종료 블록으로서 헥사메틸디실록산의 존재와 촉매의 존재 하에 옥타메틸사이클로테트라실록산(D4)과 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산(H4)의 혼합물을 중합하여 제조될 수 있다. D4와 H4의 몰비를 조절함으로써 원하는 $v_1:\omega_1$ 의 값을 얻을 수 있다.

[0096] 유사하게, E_1 과 E_2 가 중합성기($H_2C=C(R'')-\overset{O}{\overs{||}}-NH-(R_{21})_{r_1}(X_2)_{r_2}$, 여기서 R'' , R_{21} , X_2 , r_1 및 r_2 는 상기 정의된 바와

같음)인 화학식 (3)의 하이드로실록산-함유 폴리실록산은 사슬 종료 블록으로서 화학식 (4)의 디실록산의 존재와 촉매의 존재 하에 옥타메틸사이클로테트라실록산(D4)과 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산(H4)의 혼합물을 D4와 H4의 원하는 몰비로 중합하여 제조될 수 있다.

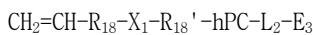
[0097] [화학식 4]



여기서, E₁, E₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₈ 및 R₉은 상기 정의된 바와 같다. 화학식 (4)의 디실록산은 반응성 작용기를 함유한 2개의 치환기를 갖는 디실록산(예를 들어, 디-아미노알킬-테트라알킬-디실록산, 디-알킬아미노알킬-테트라알킬-디실록산, 디-카르복시알킬-테트라알킬-디실록산, 또는 디-하이드록시알킬-테트라알킬-디실록산)을 에틸렌 관능화 비닐계 단량체(예를 들어, 아미노-C₂-C₆ 알킬 (메트)아크릴아미드, C₁-C₆ 알킬아미노-C₂-C₆ 알킬 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴산, N,N-2-아크릴아미도글리콜산, (메트)아크릴로일 할라이드기(CH₂=CH-COX 또는 CH₂=CCH₃-COX, X= Cl 또는 Br), (메트)아크릴산의 N-하이드록시숙신이미드 에스테르, 아즐라톤-함유 비닐계 단량체(전술한 것들 중 임의의 것))와 에틸렌 관능화시켜 얻을 수 있다.

[0100] 화학식 (5)의 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체는 당업자에게 알려진 임의의 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0101] [화학식 5]



[0103] R₁₈, X₁, R₁₈', hPC, L₂, 및 E₃는 상기 정의된 바와 같다.

[0104] 예를 들어, 화학식 (5)에서 hPC가 폴리옥사졸린 분절인 경우, 화학식 (5)의 친수성 중합체는, 당업자에게 알려진 조건에서 촉매의 존재 하에, 할로젠(Br 또는 Cl)-함유 비닐계 단량체(예를 들어, 브롬화 알릴, 4-브로모-1-부텐, 5-브로모-1-펜텐, 6-브로모-1-헥센, 7-브로모-1-헵텐, 8-브로모-1-옥텐, 9-브로모-노넨, 10-브로모-1-데센)에 의해 개시되고 수산화물, 알코올, 티올(선택적으로 하이드록실, 카르복실 또는 아민기를 함유), 또는 아민으로 종료되는 옥사졸린의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0105] 화학식 (5)의 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체는, 단관능성 또는 헤테로-이관능성 폴리옥사졸린을 먼저 얻은 후, 생성된 단관능성 또는 헤테로-이관능성 폴리옥사졸린을 화학식 (6)의 엔-함유 단량체로 에틸렌 관능화시켜 제조될 수도 있다.

[0106] [화학식 6]



[0108] 여기서, R₁₈은 치환 또는 비치환 C₁-C₁₀ 알킬렌 2가 라디칼이고 Z₁은 하이드록실, 카르복실, -NH₂, C₁-C₁₂ 알킬아미노, 에폭시, 할로젠(Br 또는 Cl), 및 아제티디늄기로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기이다. 헤테로-이관능성 폴리옥사졸린의 2개의 상이한 작용기의 상이한 반응성에 기초하여 화학식 (6)의 엔-함유 단량체를 어떻게 선택하는지는 당업자에게 잘 알려져 있다.

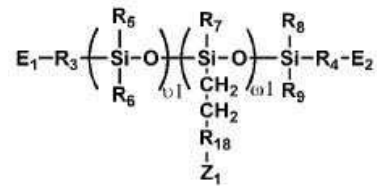
[0109] 화학식 (6)의 엔-함유 단량체의 예는 알릴아민, 3-부테닐아민, 4-펜테닐아민, 1-메틸-4-펜테닐아민, 5-헥세닐아민, 5-헵테닐아민, 6-헵테닐아민, 알릴 알코올, 알릴카비놀, 알릴에틸 알코올, 5-헥센-1-올, 5-헥센-2-올, 9-데센-1-올, 브롬화 알릴, 4-브로모-1-부텐, 5-브로모-1-펜텐, 6-브로모-1-헥센, 7-브로모-1-헵텐, 8-브로모-1-옥텐, 9-브로모-노넨, 10-브로모-1-데센, 3,4-에폭시-1-부텐(2-비닐옥시란), 3,4-에폭시-1-펜텐, 4,5-에폭시-1-헵텐, 2-메틸-2-비닐옥시란, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-6-헵텐, 1,2-에폭시-7-옥텐, 1,2-에폭시-8-노넨, 1,2-에폭시-9-데센, N-에틸-2-메틸알릴아민, N-에틸알릴아민, N-알릴메틸아민, N-알릴-1-펜탄아민, N-알릴-2-메틸-1-펜탄아민, N-알릴-2,3-디메틸-1-펜탄아민, N-알릴-1-헥산아민, N-알릴-2-메틸-1-헥산아민, N-알릴-1-헵탄아민, N-알릴-1-옥탄아민, N-알릴-1-데칸아민, N-알릴-1-도데칸아민, 3-부텐산, 4-펜텐산, 5-헥센산, 6-헵텐산, 7-옥텐산, 8-노넨산, 9-데센산, 및 N-알릴-C₁-C₁₂ 알칸아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물(즉, 아제티디늄-함유 엔-함유 단량체)을 제한 없이 포함한다.

- [0110] 화학식 (5)의 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체를 제조하기 위한 예시적인 일례로, 옥사졸린 중합은 에틸 3-브로모프로피오네이트로 개시되고 수산화물, 알코올, 티올, 또는 아민으로 종료되어 하나의 카르복실기를 포함하는 단관능성 또는 헤테로-이관능성 폴리옥사졸린이 얻어지고, 이는 결과적으로 아미노-함유 및 엔-함유 단량체(예를 들어, 알릴아민, 3-부테닐아민, 4-펜테닐아민, 1-메틸-4-펜테닐아민, 5-헥세닐아민, 5-헵테닐아민, 6-헵테닐아민, N-에틸-2-메틸알릴아민, N-에틸알릴아민, N-알릴메틸아민, N-알릴-1-펜탄아민, N-알릴-2-메틸-1-펜탄아민, N-알릴-2,3-디메틸-1-펜탄아민, N-알릴-1-헥산아민, N-알릴-2-메틸-1-헥산아민, N-알릴-1-헵탄아민, N-알릴-1-옥탄아민, N-알릴-1-데칸아민, N-알릴-1-도데칸아민)와 반응하여 화학식 (5)의 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체가 얻어진다.
- [0111] 화학식 (5)에서 hPC가 폴리펩티드 분절인 경우, 화학식 (5)의 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체는, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필) 카보다이미드(EDC) 및 N-하이드록시숙신이미드(HO-NHS)의 존재 하에서, 아미노-함유 엔-함유 단량체를 폴리펩티드의 C-말단에서 카르복실기와 반응시켜, 카르복실-함유 엔-함유 단량체를 폴리펩티드의 N-말단에서 아미노기와 반응시킴으로써, 아스파라긴, 글루타민, 알라닌, 글리신, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아미노산으로 이루어진 폴리펩티드로부터 제조될 수 있다.
- [0112] 화학식 (5)의 hPC가, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-N-메틸 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분절인 경우, 화학식 (5)의 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체는, 촉매(예를 들어, 할로젠화 구리 - CuBr)의 존재 하에, 엔-함유 ATRP 개시제를 사용하여 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 원자 이동 라디칼 중합(ATRP)에 의해 제조될 수 있다. 생성된 친수성 중합체는 하나의 엔-기 및 하나의 브롬화물기로 종료되고, 브롬화물기는 반응성 작용기와 반응(예를 들어, 하이드록시와 반응하여 에테르 결합을 형성, 산과 반응하여 에스테르 결합을 형성, 아미노기와 반응하여 아미노 결합을 형성)할 수 있거나, 당업자에게 알려진 바와 같이 아미노기 또는 다른 반응성 작용기로 변환될 수 있다. 엔-함유 ATRP 개시제는 α -브로모이소부티릴 브롬화물 또는 2-브로모-2-메틸프로피온산을 화학식 (6)의 엔-함유 단량체와 반응시켜 제조될 수 있다.
- [0113] 대안적으로, 화학식 (5)의 hPC가, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-N-메틸 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분절인 경우, 화학식 (5)의 선형 모노-엔 작용기 친수성 중합체는 화학식 (6)의 엔-함유 단량체를 단관능성 선형 친수성 중합체(즉, 하나의 단일 말단 작용기를 가짐) 또는 헤테로-이관능성 선형 친수성 중합체(즉, 2개의 상이한 말단 작용기를 가짐)와 반응시켜 제조될 수 있다. 단관능성 또는 헤테로-이관능성 친수성 중합체는 다양한 공지 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 카르복실 또는 아미노기를 가진 연쇄 이동제(예를 들어, 2-아미노에탄티올, 2-메르캅토프로피온산, 티오글리콜산, 티오락트산 등의 아미노 또는 카르복실기를 가진 메르캅탄)의 존재 하에서 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체를 자유 라디칼 중합하거나, RAFT 제제(예를 들어, SIGMA-ALDRICH 같은 상용 소스로부터의 디티오카바메이트, 크산틴산염, 디티오에스테르, 트리티오카보네이트)를 사용하여 하나 이상의 친수성 중합체를 가역적 첨가 분절 이동(RAFT) 중합한 후 가수분해하여 말단 티올기(선택적으로, 티올-엔 반응에 따라 화학식 (6)의 엔-함유 단량체와 반응하여 카르복실 또는 아미노기로 변환될 수 있음)를 생성하거나, 또는 작용기가 없는 ATRP 제제(예를 들어, 에틸 α -브로모이소부티레이트)를 사용하여 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체를 ATRP 중합함으로써, 단관능성 친수성 중합체를 제조할 수 있다.
- [0114] 헤테로-이관능성 친수성 중합체는 작용기(예를 들어, 카르복실 또는 아미노기)를 가진 RDET 제제를 사용하여 하나 이상의 친수성 중합체를 가역적 첨가 분절 이동(RAFT) 중합하고 나서 트리티오카보네이트기를 티올기로 환원

시켜 제조될 수 있다.

[0115] 다른 접근법에서, 화학식 (1)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 2 단계 과정으로 제조될 수 있다. 제1 단계에서, (상기 정의된 바와 같은) 화학식 (3)의 하이드로실록산-함유 폴리실록산은 (상기 정의된 바와 같은) 화학식 (6)의 엔-함유 비닐계 단량체와 반응하여 화학식 (7)의 폴리실록산이 얻어진다.

[0116] [화학식 7]



[0117]

[0118] 여기서, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₈, Z₁, E₁, E₂, v1, 및 w1은 상기 정의된 바와 같다. 제2 단계에서, 화학식 (7)의 폴리실록산은 단관능성 선형 친수성 중합체 또는 헤테로-이관능성 선형 친수성 중합체와 반응하여 화학식 (1)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산이 얻어진다. 헤테로-이관능성 선형 친수성 중합체가 사용되는 경우, 얻어진 화학식 (1)의 양친매성 폴리실록산은 에틸렌 불포화 비닐계 단량체와 더 반응하여 미반응 말단 작용기를 중합성기로 변환시킬 수 있다.

[0119] 화학식 (2)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산은 3 단계 과정으로 제조될 수 있다. 제1 단계에서, 하나의 단

일 디메톡시-알킬실란기($\begin{array}{c} OCH_3 \\ | \\ -Si-R' \\ | \\ OCH_3 \end{array}$)를 가진 친수성 중합체가 제조된다. 친수성 중합체는 연쇄 이동제인 티올 실란의 존재 하에 종래의 라디칼 중합을 이용하여 제조된다. 연쇄 이동제는 중합체의 분자량을 제어할 수 있을 뿐만 아니라 제2 단계에서 추가 사슬 연장을 위한 디메톡시실란기를 제공한다. 제2 단계에서, α, ω-디하이드록시 폴리(디알킬실록산)(PDMS)과 제1 단계에서 얻은 친수성 중합체의 축합 반응이 수행된다. 제3 단계에서, 하이드록시알킬 (메트)아크릴아미드(예를 들어, 하이드록시에틸아크릴아미드)가 말단 메톡시실란과 반응하여 가교성 아크릴아미드기가 도입된다. 디메톡시실란 대 OH 비를 제어함으로써, 화학식 (2)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산이 제조될 수 있다. PDMS 분질 분자량은 1,000 내지 20,000 g/mol의 범위를 가진다. 친수성 중합체 MW의 범위는 500 내지 5,000 g/mol이다.

[0120] 본 발명의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산(상기 정의된 바와 같은 화학식 (1) 또는 (2))은 중합체, 바람직하게는 실리콘-함유 화학선 가교성 예비중합체 또는 실리콘 하이드로겔 고분자 재료의 제조에서 특별한 용도를 찾을 수 있고, 이는 본 발명의 또 다른 양태이다. 임의의 공지된 중합 기구에 따라 중합성 조성물로부터 중합체, 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체, 또는 실리콘 하이드로겔 고분자 재료를 제조하는 방법은 당업자에게 알려져 있다.

[0121] 본 발명의 이러한 양태에서, 중합체는 용매에 가용성 또는 불용성인 공중합체, 바람직하게는 화학선 가교성 예비중합체 또는 실리콘 하이드로겔 물질일 수 있다.

[0122] (상기 정의된 바와 같은) 본 발명 화학식 (1) 또는 (2)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산의 다양한 구현에는 본 발명의 중합체, 예비중합체 또는 실리콘 하이드로겔 물질 제조용 중합성 조성물에 이용될 수 있다.

[0123] 임의의 공지된 자유 라디칼 중합 기구에 따라 중합성 조성물로부터 중합체, 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체, 또는 실리콘 하이드로겔 물질을 제조하는 방법은 당업자에게 알려져 있다. 본 발명의 중합체, 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체 제조용 중간 공중합체, 또는 실리콘 하이드로겔 고분자 재료를 제조하기 위한 중합성 조성물은 당업자에게 알려진 바와 같이, 용융물이거나, 필요한 모든 성분이 함께 배합된 무용매 액체이거나, 또는 필요한 모든 성분이 불활성 용매, 예컨대 물, 유기 용매, 또는 이들의 혼합물에 용해된 용액일 수 있다.

[0124] 적합한 용매의 예는 물, 테트라하이드로푸란, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등), 디에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 트리프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 디프로필렌

글리콜 디메틸 에테르, 폴리 에틸렌 글리콜, 폴리 프로필렌 글리콜, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, i-프로필 락테이트, 메틸렌 클로라이드, 2-부탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 메탄올, 사이클로헥산올, 사이클로헥탄올 및 엑소노르본올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-헥산올, 3-헥산올, 3-메틸-2-부탄올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 2-노난올, 2-데칸올, 3-옥탄올, 노르본올, tert-부탄올, tert-아밀, 알코올, 2-메틸-2-펜탄올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 1-메틸사이클로헥산올, 2-메틸-2-헥산올, 3,7-디메틸-3-옥탄올, 1-클로로-2-메틸-2-프로판올, 2-메틸-2-헵탄올, 2-메틸-2-옥탄올, 2-2-메틸-2-노난올, 2-메틸-2-데칸올, 3-메틸-3-헥산올, 3-메틸-3-헵탄올, 4-메틸-4-헵탄올, 3-메틸-3-옥탄올, 4-메틸-4-옥탄올, 3-메틸-3-노난올, 4-메틸-4-노난올, 3-메틸-3-옥탄올, 3-에틸-3-헥산올, 3-메틸-3-헵탄올, 4-에틸-4-헵탄올, 4-프로필-4-헵탄올, 4-이소프로필-4-헵탄올, 2,4-디메틸-2-펜탄올, 1-메틸사이클로헵탄올, 1-에틸사이클로헵탄올, 1-에틸사이클로헵탄올, 3-하이드록시-3-메틸-1-부텐, 4-하이드록시-4-메틸-1-사이클로헵탄올, 2-페닐-2-프로판올, 2-메톡시-2-메틸-2-프로판올, 2,3,4-트리메틸-3-펜탄올, 3,7-디메틸-3-옥탄올, 2-페닐-2-부탄올, 2-메틸-1-페닐-2-프로판올 및 3-에틸-3-펜탄올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-메틸-2-프로판올, t-아밀 알코올, 이소프로판올, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸프로피온아미드, 디메틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 디메틸 프로피온아미드, N-메틸 피롤리돈, 및 이들의 혼합물을 제한 없이 포함한다.

[0125] 본 발명의 중합체, 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체(즉, 예비중합체를 위한 중간 공중합체), 또는 실리콘 하이드로겔 고분자 재료를 제조하기 위한 중합성 조성물의 공중합은 광화학적으로 또는 열적으로 유도될 수 있다.

[0126] 적합한 광개시제는 벤조인 메틸 에테르, 디에톡시아세토페논, 벤조일포스핀 옥사이드, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 및 Darocur 및 Irgacure 형, 바람직하게는 Darocur 1173®, Irgacure 369®, Irgacure 379®, 및 Irgacure 2959®이다. 벤조일포스핀 옥사이드 개시제의 예는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐로포스핀 옥사이드(TPO); 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥사이드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥사이드를 포함한다. 예를 들어, 매크로머에 포함되거나 특정 단량체로서 사용될 수 있는 반응성 광개시제도 적합하다. 반응성 광개시제의 예는, 그 전체가 본원에 참조로 통합된 EP 632 329에 개시된 것들이다. 이후 화학 방사선, 예를 들어 빛, 특히 적절한 파장의 자외선에 의해 중합이 개시될 수 있다. 스펙트럼 요건은, 해당되는 경우, 적합한 감광제를 첨가함으로써 제어될 수 있다.

[0127] 적합한 열중합 개시제는 당업자에게 알려져 있으며, 예를 들어 과산화물, 하이드로과산화물, 아조-비스(알킬-또는 사이클로알킬니트릴), 과황산염, 과탄산염 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예는 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥사이드, di-tert-부틸-디퍼옥시프탈레이트, tert-부틸 하이드로퍼옥사이드, 아조-비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 1,1-아조다이소부티라미딘, 1,1'-아조-비스(1-사이클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조-비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등이다. 중합은 고온, 예를 들어 25 내지 100°C, 바람직하게는 40 내지 80°C의 온도에서 상기 용매에서 손쉽게 수행된다. 반응 시간은 넓은 범위 내에서 달라질 수 있지만, 손쉽게는, 예를 들어 1 내지 24 시간 또는 바람직하게 2 내지 12 시간이다. 중합 반응에 사용된 성분 및 용매를 미리 탈기시키고, 불활성 분위기, 예를 들어 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 상기 공중합 반응을 수행하는 것이 유리하다.

[0128] 일반적으로, 본 발명의 중합체는 상기 정의된 바와 같은 화학식 (1) 또는 (2)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산, 및 친수성 비닐계 단량체, 소수성 비닐계 단량체, 실록산-함유 비닐계 단량체, 비실리콘 가교제, 자외선 흡수 비닐계 단량체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합 성분을 포함하는 중합성 조성물을 열적으로 또는 화학선으로 중합하여 얻어진다. 상기 모든 중합 성분의 다양한 구현예를 이하 설명한다.

[0129] 본 발명에 따르면, 임의의 적합한 친수성 비닐계 단량체가 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물에 사용될 수 있다. 바람직한 친수성 비닐계 단량체의 예는 N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, 하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 메타크릴레이트(GMA), 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 최대 1500의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 C₁-C₄-알킬 에테르 (메트)아크릴레이트, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, (메트)아크릴산, 에틸아크릴산, 및 이들의 조합을 제한 없이 포함한다.

[0130] 임의의 적합한 소수성 비닐계 단량체가 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물에 사용될 수 있다. 단량체 혼합물에 소정량의 소수성 비닐계 단량체를 함유시킴으로써, 생성된 중합체의 기계적 성질(예를 들어, 탄

성 계수)이 개선될 수 있다. 바람직한 소수성 비닐계 단량체의 예는 메틸아크릴레이트, 에틸-아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 사이클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 발레레이트, 스티렌, 클로로프로펜, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 1-부텐, 부타디엔, 메타크릴로니트릴, 비닐 톨루엔, 비닐 에틸 에테르, 퍼플루오로헥실에틸-티오-카보닐-아미노에틸-메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 헥사플루오로-이소프로필 메타크릴레이트, 헥사플루오로부틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0131] 임의의 적합한 실록산-함유 비닐계 단량체가 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 실리콘-함유 비닐계 단량체의 예는 N-[트리스(트리메틸실록시)실릴프로필]-(메트)아크릴아미드, N-[트리스(디메틸프로필실록시)-실릴프로필]-(메트)아크릴아미드, N-[트리스(디메틸페닐실록시)실릴프로필] (메트)아크릴아미드, N-[트리스(디메틸에틸실록시)실릴프로필] (메트)아크릴아미드, N-(2-하이드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-하이드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필) 아크릴아미드; N,N-비스[2-하이드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-하이드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필] 아크릴아미드; N-(2-하이드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-하이드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)아크릴아미드; N,N-비스[2-하이드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-하이드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N-[2-하이드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N-[2-하이드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N,N-비스[2-하이드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-하이드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; 3-메타크릴옥시 프로필펜타메틸디실록산, 트리스(트리메틸실릴옥시)실릴프로필 메타크릴레이트(TRIS), (3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시)프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란, (3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시)프로필트리스(트리메틸실록시)실란, 3-메타크릴옥시-2-(2-하이드록시에톡시)-프로필옥시)프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란, N-2-메타크릴옥시에틸-0-(메틸-비스-트리메틸실록시-3-프로필)실릴 카바메이트, 3-(트리메틸실릴)프로필비닐 카보네이트, 3-(비닐옥시카보닐티오)프로필-트리스(트리메틸-실록시)실란, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필비닐 카바메이트, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카보네이트, t-부틸디메틸-실록시에틸 비닐 카보네이트, 트리메틸실릴에틸 비닐 카보네이트, 트리메틸실릴메틸 비닐 카보네이트, 및 적어도 하나의 친수성 결합 및/또는 적어도 하나의 친수성 사슬을 포함하고 (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 출원 제61/737206호, 제61/737218호, 및 제61/737181호에 개시된 친수성 실록산-함유 비닐계 단량체를 제한 없이 포함한다.

[0132] 임의의 적합한 비실리콘 가교제가 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물에 사용될 수 있다. 바람직한 비실리콘 가교제의 예는 테트라에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 에틸렌디아민 디(메트)아크릴아미드, 글리세롤 디메타크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-디하이드록시에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 디아민의 생성물(바람직하게는, N,N'-비스(하이드록시에틸)에틸렌디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, 프로판-1,3-디아민, 부탄-1,4-디아민, 펜탄-1,5-디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론 디아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨) 및 에폭시-함유 비닐계 단량체(바람직하게는, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨), 이들의 조합을 제한 없이 포함한다. 본 발명의 중합체, 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체, 또는 실리콘 하이드로겔 고분자 재료의 제조에 사용되는 보다 바람직한 가교제는 테트라(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, N,N'-메틸렌 비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, N,N'-디하이드록시에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 친수성 가교제이다.

[0133] 임의의 적합한 자외선 흡수 비닐계 단량체가 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물에 사용될 수 있다. 바람직한 자외선 흡수 비닐계 단량체는 2-(2-하이드록시-5-비닐페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-아크릴릴옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-메타크릴아미도 메틸-5-tert 옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴아미도페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴아미도페닐)-5-

메톡시벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴옥시프로필-3'-t-부틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메타크릴옥시프로필페닐) 벤조트리아졸, 2-하이드록시-4-아크릴옥시 알콕시 벤조페논, 2-하이드록시-4-메타크릴옥시 알콕시 벤조페논, 알릴-2-하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메타크릴옥시 벤조페논을 제한 없이 포함한다. 본 발명에 따르면, 중합성 조성물은 약 0.2 중량% 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 2.5 중량%, 더 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 1.8 중량%의 자외선 흡수 비닐계 단량체를 포함한다.

[0134] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 중합체는 실리콘-함유 화학선 가교성 예비중합체로서, 바람직하게 (1) 화학식 (1) 또는 (2)(바람직하게는 화학식 (1))의 적어도 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산으로부터 유도된 가교 단위; (2) 전술한 바와 같은 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단위; (3) 티올기 이외의 제1 반응성 작용기를 갖는 연쇄 이동제 및/또는 에틸렌 불포화기 이외의 제2 반응성 작용기를 갖는 비닐계 단량체로부터 유도된 중합 단위(각각의 중합 단위는 제1 또는 제2 반응성 작용기를 통해 하나의 중합 단위에 공유 결합된 에틸렌 불포화기를 포함)를 포함하고; 선택적으로, (4) 전술한 바와 같은 적어도 하나의 비실리콘 가교제(바람직하게는 전술한 바와 같은 비실리콘, 친수성 가교제)로부터 유도된 비실리콘 가교 단위; 및 (5) 전술한 바와 같은 자외선 흡수 비닐계 단량체로부터 유도된 자외선 흡수 단위를 포함한다. 이러한 예비중합체는 하나 이상의 비닐계 단량체가 없는 상태에서 화학선으로 가교되어 약 20 중량% 내지 약 75 중량%(바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량(완전히 수화 시), 및 적어도 약 40 배리(바람직하게는 적어도 약 50 배리, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배리, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배리)의 산소 투과도(Dk)를 갖는 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성할 수 있다. 바람직하게, 이러한 예비중합체는 수용성이거나 수처리가능하다. 전술한 바와 같은 비실리콘 가교제.

[0135] 이러한 예비중합체는, 상기 명시된 모든 중합 성분을 포함하는 중합성 조성물을 우선 중합시켜 중간 공중합체를 형성하고 나서, 커플링제의 존재 또는 부재 하에 제1 및/또는 제2 반응성 작용기와 반응하여 커플링 반응에서 결합을 형성할 수 있는 제3 반응성 작용기를 갖는 에틸렌 관능화 비닐계 단량체로 중간 공중합체를 에틸렌 관능화시켜 예비중합체를 형성함으로써 얻어지며, 서로 독립적인 제1, 제2 및 제3 반응성 작용기는 아미노기, 하이드록실기, 카르복실기, 산할라이드기, 아졸락톤기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리딘기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 양친매성 예비중합체를 제조하기 위한 일반적인 절차는 미국 특허 제 6,039,913호, 제6,043,328호, 제7,091,283호, 제7,268,189호 및 제7,238,750호, 제7,521,519호, 제8,071,703호, 제8,044,111호, 및 제8,048,968호; 미국 특허 출원 공개 번호 US 2008-0015315 A1, US 2008-0143958 A1, US 2008-0143003 A1, US 2008-0234457 A1, US 2008-0231798 A1, 2010/0120939 A1, 2010/0298446 A1, 2012/0088843 A1, 2012/0088844 A1, 및 2012/0088861 A1에 개시되어 있고, 이들 모두는 그 전체가 본원에 참조로 통합된다.

[0136] 본 발명에 따르면, 중합 단위 각각은 예비중합체의 중합체 사슬의 일부인 기본 단량체 단위 및 거기에 결합된 펜던트 또는 말단, 에틸렌 불포화기를 포함하며, 각각의 기본 단량체 단위는 제2 반응성 작용기를 갖는 제1 에틸렌 관능화 비닐계 단량체로부터 유도되고, 펜던트 또는 말단 에틸렌 불포화기는 커플링제의 존재 또는 부재 하에 제2 반응성 작용기와 반응하여 공유 결합을 형성하는 제3 반응성 작용기를 갖는 제2 에틸렌 관능화 비닐계 단량체로부터 유도된다. 제2 및 제3 반응성 작용기는 아미노기, 하이드록실기, 카르복실기, 아졸락톤기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리딘기, 산염화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 비닐계 단량체의 예는 전술한 에틸렌 관능화 비닐계 단량체들이다. 바람직하게, 제1 에틸렌 관능화 비닐계 단량체는 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 하이드록시프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 알코올, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 아민, (메트)아크릴산, 에틸아크릴산, 프로필아크릴산, 부틸아크릴산, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 이소시아네이트에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(1-아지리딘) 에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(1-아지리딘) 프로필 (메트)아크릴레이트, 4-(1-아지리딘) 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온(VDMO), 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온(IPDMO), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 제1 에틸렌 관능화 비닐계 단량체는 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 하이드록시프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 알코올, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 아민, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0137] 본 발명에 따르면, 중합 단위의 함량은 중합성 조성물 중 중합 성분의 총 중량에 대한 수처리 가능한 중간 공중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물에 존재하는 에틸렌 관능화 비닐계 단량체의 중량 백분율, 또는 예비중합체의 중량에 대한 본 발명의 예비중합체를 형성하기 위해 중간 공중합체를 에틸렌 관능화시키는 데 사용된 에틸렌 관능화 비닐계 단량체의 중량 백분율에 기초하여 결정된다.
- [0138] (적어도 하나의 티올기를 함유한) 연쇄 이동제는 생성되는 중간 공중합체의 분자량을 제어하기 위해 사용된다. 연쇄 이동제가 아민, 하이드록실, 카르복실, 에폭시, 이소시아네이트, 아즐락톤, 또는 아지리딘기와 같은 반응성 작용기를 갖는 경우, 이는 생성되는 중간 공중합체의 후속 에틸렌 관능화에 대해 말단 또는 펜던트 작용기(아민, 하이드록실, 카르복실, 에폭시, 이소시아네이트, 아즐락톤, 또는 아지리딘기)를 제공할 수 있다.
- [0139] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체는, 높은 수용해도 또는 적어도 약 5 중량%, 바람직하게는 적어도 약 10 중량%, 더 바람직하게는 적어도 약 20 중량%의 수중 분산성을 갖는 수처리 가능한 예비중합체이다. 예비중합체는 하나 이상의 비닐계 단량체가 없는 상태에서 화학선으로 가교되어, 약 20 중량% 내지 약 75 중량%(바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량(완전히 수화 시), 및 적어도 약 40 배리(바람직하게는 적어도 약 50 배리, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배리, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배리)의 산소 투과도(Dk)를 갖는 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성할 수 있다. 본 발명의 수처리 가능한 예비중합체는 실리콘 하이드로겔 안과 렌즈, 특히 콘택트 렌즈의 제조에서 특별한 용도를 찾을 수 있다.
- [0140] 다른 양태에서, 본 발명은 소프트 콘택트렌즈를 제공한다. 본 발명의 소프트 콘택트렌즈는, 주형에서 렌즈 형성 재료를 경화시켜 얻어지는 실리콘 하이드로겔 물질을 포함하며, 렌즈 형성 배합물(또는 재료)은 (상세히 기술한 바와 같은) 본 발명의 적어도 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산 및/또는 (상세히 기술한 바와 같은) 본 발명의 적어도 하나의 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체를 포함하고, 콘택트렌즈는 약 20 중량% 내지 약 75 중량%(바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량(완전히 수화 시), 적어도 약 40 배리(바람직하게는 적어도 약 50 배리, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배리, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배리)의 산소 투과도(Dk), 및 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa, 바람직하게는 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 더 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성 계수를 갖는다. 본 발명의 소프트 콘택트렌즈를 얻기 위한 렌즈 형성 배합물은 친수성 비닐계 단량체, 실록산-함유 비닐계 단량체, 비실리콘 가교제, 광개시제, 열개시제, 자외선 흡수 비닐계 단량체, 시인성 착색제(예를 들어, 염료, 안료, 또는 이들의 혼합물), 향균제(예를 들어, 바람직하게는 은 나노입자), 생리활성제, 침출성 윤활제, 침출성 눈물 안정제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0141] 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈의 산소 투과도, 산소 투과율, 수분 함량 및 탄성 계수를 측정하는 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다. 이러한 렌즈 특성은 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈 제품의 모든 제조사에 의해 보고되어 왔다.
- [0142] 화학식 (1) 또는 (2)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산, 실록산-함유 비닐계 단량체, 비실리콘 가교제, 본 발명의 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체, 친수성 비닐계 단량체, 자외선 흡수 비닐계 단량체, 용매, 광개시제, 및 열개시제의 다양한 구현예는 기술된 바와 같이 본 발명의 이러한 양태에 사용될 수 있다.
- [0143] 고분자 매트릭스에 함유된 생리활성제는 안구 질환을 예방하거나 안구 질환의 증상을 경감할 수 있는 임의의 화합물이다. 생리활성제는 약품, 아미노산(예를 들어, 타우린, 글리신 등), 폴리펩티드, 단백질, 핵산, 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 본원에 유용한 약품의 예는 레바미피드, 케토티펜, 올랍티딘, 크로모글리콜레이트, 사이클로스포린, 네도크로밀, 레보카바스틴, 로독사미드, 케토티펜, 또는 이들의 약학적으로 허용되는 염 또는 에스테르를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 생리활성제의 다른 예는 2-피롤리돈-5-카르복실산(PCA), 알파 하이드록실산(예를 들어, 글리콜산, 락트산, 말산, 타타르산, 만델산 및 시트르산 및 이들의 염 등), 리놀레산 및 감마 리놀레산, 및 비타민(예를 들어, B5, A, B6 등)을 포함한다.
- [0144] 침출성 윤활제의 예는 뮤신과 같은 물질(예를 들어, 폴리글리콜산) 및 비가교성 친수성 중합체(즉, 에틸렌 불포화기가 없음)를 제한 없이 포함한다. 에틸렌 불포화기가 전혀 없는 임의의 친수성 중합체 또는 공중합체가 침출성 윤활제로서 사용될 수 있다. 비가교성 친수성 중합체의 바람직한 예는 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리락톤, 비닐 락탐의 동중중합체, 하나 이상의 친수성 비닐계 공단량체의 존재 또는 부재 하에서 적어도 하나의 비닐 락탐의 공중합체, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 동중중합체, 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체를 가진 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(즉, 폴리에틸렌 글리

콜(PEG)), 폴리옥시에틸렌 유도체, 폴리-N-N-디메틸아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리 2 에틸 옥사졸린, 헤파린 폴리스카라이드, 다당류, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 비가교성 친수성 중합체의 중량 평균 분자량 M_w 은 바람직하게 5,000 내지 500,000, 더 바람직하게는 10,000 내지 300,000, 훨씬 더 바람직하게는 20,000 내지 100,000이다.

[0145] 침출성 눈물 안정제의 예는 인지질, 모노글리세리드, 디글리세리드, 트리글리세리드, 당지질, 글리세로당지질, 스펡고지질, 스펡고-당지질, 지방 알코올, 지방산, 미네랄 오일, 및 이들의 혼합물을 제한 없이 포함한다. 바람직하게, 눈물 안정제는 인지질, 모노글리세리드, 디글리세리드, 트리글리세리드, 당지질, 글리세로당지질, 스펡고지질, 스펡고-당지질, 8 내지 36개의 탄소 원자를 가진 지방산, 8 내지 36개의 탄소 원자를 가진 지방 알코올, 또는 이들의 혼합물이다.

[0146] 본 발명에 따르면, 렌즈 형성 배합물(또는 재료)은 약 20℃ 내지 약 85℃의 온도에서 용액 또는 용융물일 수 있는 유체 조성물이다. 렌즈 형성 배합물은 당업자에게 알려진 임의의 적절한 용매, 예를 들어 전술한 임의의 하나의 용매에 원하는 모든 성분을 용해시켜 제조될 수 있다. 바람직하게, 렌즈 형성 재료는 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜, 또는 이들의 혼합물에 원하는 모든 성분을 함유한 용액이다.

[0147] 콘택트렌즈 제조용 렌즈 주형은 당업자에게 잘 알려져 있고, 예를 들어 주조 성형 또는 스핀 주조에 사용된다. 예를 들어, (주조 성형용) 주형은 일반적으로 적어도 2개의 주형 섹션(또는 부) 또는 주형 절반부, 즉 제1 및 제2 주형 절반부를 포함한다. 제1 주형 절반부는 제1 성형(또는 광학)면을 정의하고, 제2 주형 절반부는 제2 성형(또는 광학)면을 정의한다. 제1 및 제2 주형 절반부는 제1 성형면과 제2 성형면 사이에 렌즈 형성 공극이 형성되게 서로를 수용하도록 구성된다. 주형 절반부의 성형면은 주형의 공극 형성면이고, 렌즈 형성 재료와 직접 접촉한다.

[0148] 콘택트렌즈를 주조 성형하기 위한 주형 섹션을 제조하는 방법은 일반적으로 당업자에게 잘 알려져 있다. 본 발명의 공정은 임의의 특정 주형 형성 방법에 한정되지 않는다. 실제, 어떠한 주형 형성 방법이라도 본 발명에 사용될 수 있다. 제1 및 제2 주형 절반부는 사출 성형 또는 래싱(lathing)과 같은 다양한 기술을 통해 형성될 수 있다. 주형 절반부를 형성하기 위한 적절한 공정의 예는 미국 특허 제4,444,711호(Schad); 제4,460,534호(Boehm et al.); 제5,843,346호(Morrill); 및 제5,894,002호(Boneberger et al.)에 개시되어 있으며, 이 또한 본원에 참조로 포함된다.

[0149] 사실상, 당해 분야에 공지된 모든 주형 제조용 재료가 콘택트렌즈용 주형을 제조하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 고분자 재료, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, PMMA, Topas[®] COC 등급 8007-S10(독일 프랑크푸르트와 뉴저지주 서밋의 Ticona GmbH에서 판매하는 에틸렌과 노르보넨의 투명 비정질 공중합체) 등이 사용될 수 있다. 자외선을 투과시킬 수 있는 석영 유리와 사파이어 같은 다른 재료가 사용될 수 있다.

[0150] 본 발명에 따르면, 렌즈 형성 배합물(또는 조성물)은 임의의 공지 방법에 따라 주형에 의해 형성된 공극에 도입(분배)될 수 있다.

[0151] 렌즈 형성 조성물은 주형에 분배된 후 중합되어 콘택트렌즈를 만든다. 가교는 열적으로 또는 화학적으로, 바람직하게는 주형 내 렌즈 형성 조성물을 화학 방사선의 공간적 제한에 노출시켜 렌즈 형성 조성물의 중합 성분을 가교시킴으로써 개시될 수 있다.

[0152] 렌즈 형성 조성물이 자외선 흡수 비닐계 단량체를 포함하는 경우, 본 발명에서 광개시제로서 벤조일포스핀 옥사이드 광개시제가 바람직하게 사용된다. 바람직한 벤조일포스핀 옥사이드 광개시제는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐로포스핀 옥사이드; 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥사이드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥사이드를 제한 없이 포함한다. 벤조일포스핀 옥사이드 개시제 이외의 임의의 광개시제가 본 발명에 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0153] 주형으로부터 성형품이 제거될 수 있도록 주형을 개방하는 것은 그 자체로 공지된 방식으로 일어날 수 있다.

[0154] 성형된 콘택트렌즈는 중합되지 않은 중합 성분을 제거하기 위해 렌즈 추출을 받을 수 있다. 추출 용매는 당업자에게 알려진 임의의 용매일 수 있다. 적합한 추출 용매의 예는 전술한 것들이다. 바람직하게, 물 또는 수용액이 추출 용매로서 사용된다. 추출 후, 렌즈는 물 또는 습윤제(예를 들어 친수성 중합체)의 수용액에서 수화될 수 있다.

[0155] 성형된 콘택트렌즈는, 예를 들어 표면 처리, 약 0.005 중량% 내지 약 5 중량%의 습윤제(예를 들어, 당업자에게

알려진 전술한 친수성 중합체 등) 및/또는 점도 증강제(예를 들어, 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 하이드록시프로필셀룰로오스(HPC), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(HPMC), 또는 이들의 혼합물)를 함유할 수 있는 포장 용액으로 렌즈 패키지에 포장, 118 내지 124°C에서 적어도 약 30분 동안 오토클레이브와 같은 소독 등의 추가 공정을 더 받을 수 있다.

[0156] 다른 양태에서, 본 발명은 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈 제조 방법을 제공한다. 이 방법은, (a) 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜, 및 이들의 혼합물, (b) (상세히 전술한 바와 같은) 화학식 (1) 또는 (2)의 적어도 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산 및/또는 상세히 전술한 바와 같은 본 발명의 적어도 하나의 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체, 및 (c) (상세히 전술한 바와 같은) 친수성 비닐계 단량체, (상세히 전술한 바와 같은) 친수화된 실록산-함유 비닐계 단량체, (상세히 전술한 바와 같은) 친수성 가교제, (상세히 전술한 바와 같은) 광개시제, (상세히 전술한 바와 같은) 열개시제, (상세히 전술한 바와 같은) 자외선 흡수 비닐계 단량체, 시인성 착색제(예를 들어, 염료, 안료, 또는 이들의 혼합물), 향균제(예를 들어, 바람직하게는 은 나노입자), (상세히 전술한 바와 같은) 생리활성제, (상세히 전술한 바와 같은) 침출성 윤활제, (상세히 전술한 바와 같은) 침출성 눈물 안정제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 포함하는 렌즈 배합물을 콘택트렌즈 제조용 주형에 도입하는 단계; 및 주형 내 렌즈 배합물을 중합시켜 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성하는 단계를 포함하되, 형성된 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는 약 20 중량% 내지 약 75 중량%(바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량(완전히 수화 시), 적어도 약 40 배리(바람직하게는 적어도 약 50 배리, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배리, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배리)의 산소 투과도(Dk), 및 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa, 바람직하게는 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 더 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성 계수를 갖는다.

[0157] 화학식 (1)의 양친매성 실록산-함유 비닐계 단량체, 본 발명의 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체, 렌즈 형성 배합물, 친수성 비닐계 단량체, 친수화된 폴리실록산-함유 가교제, 친수성 가교제, 용매, 자외선 흡수 비닐계 단량체, 광개시제, 열개시제, 시인성 착색제, 향균제, 생리활성제, 침출성 윤활제, 침출성 눈물 안정제, 주형, 중합 기술, 및 성형 후 공정의 다양한 구현예는 전술된 바와 같이 본 발명의 이러한 양태에서 사용될 수 있다.

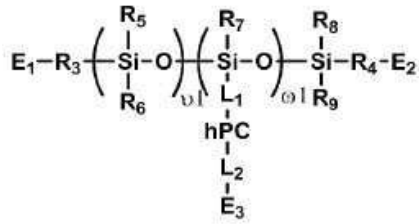
[0158] 바람직한 구현예에서, 생성된 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는 물 또는 수용액으로 추출된다.

[0159] 바람직한 다른 구현예에서, 주형은 재사용 가능한 주형이고, 렌즈 형성 조성물은 화학 방사선의 공간적 제한 하에 화학선으로 경화(즉, 중합)되어 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성한다. 바람직한 재사용 가능한 주형의 예는, 그 전체가 참조로 통합된 미국 특허 제6,627,124호, 제6,800,225호, 제7,384,590호, 및 제7,387,759호에 개시된 것들이다. 재사용 가능한 주형은 석영, 유리, 사파이어, CaF_2 , (예를 들어, 독일 프랑크푸르트와 뉴저지 주 서밋의 Ticona GmbH에서 판매하는 Topas[®] COC 등급 8007-S10(에틸렌과 노르보넨의 투명 비정질 공중합체), 켄터키주 루이빌, Zeon Chemicals LP에서 판매하는 Zeonex[®] 및 Zeonor[®]와 같은) 환형 올레핀 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), DuPont에서 판매하는 폴리옥시메틸렌(Delrin), G.E. Plastics에서 판매하는 Ultem[®](폴리에테라이미드), PrimoSpire[®], 및 이들의 조합으로 만들어질 수 있다.

[0160] 특정 용어, 장치, 및 방법을 사용하여 본 발명의 다양한 구현예를 설명하였지만, 이러한 설명은 단지 예시를 위한 것이다. 사용된 단어는 제한보다는 설명의 단어이다. 다음의 청구범위에 기재된 본 발명의 사상이나 범위를 벗어나지 않고 변경 및 변형이 당업자에 의해 이루어질 수 있는 것으로 이해해야 한다. 또한, 이하 예시된 바와 같이, 다양한 구현예의 양태는 전체적으로 또는 부분적으로 상호 교환될 수 있거나, 임의의 방식으로 결합 및/또는 병용될 수 있는 것으로 이해해야 한다.

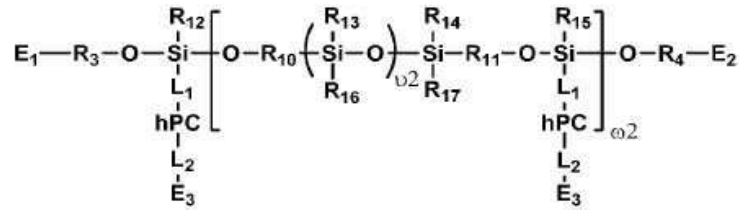
[0161] 1. 화학식 (1) 또는 (2)의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.

[0162] [화학식 1]



[0163]

[0164] [화학식 2]



[0165]

[0166] 여기서,

[0167] $v1$, $v2$, 및 $\omega1$ 은 서로 독립적으로 1 내지 500의 정수이고;

[0168] $\omega2$ 는 서로 독립적으로 1 내지 10의 정수이고;

[0169] R_3 와 R_4 는 서로 독립적으로 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;

[0170] R_{10} 과 R_{11} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;

[0171] R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_4 알킬- 또는 C_1 - C_4 알콕시-치환 페닐, 또는 플루오로-치환 C_1 - C_{18} 알킬이고;

[0172] L_1 은 $\left(\text{CH}_2\right)_2-R_{18}-X_1-R_{18}'$ 의 2가 라디칼이며, 여기서 R_{18} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, R_{18}' 은 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, X_1 은 직접 결합, 티오 에테르 결합 ($-S-$), $-NR_{20}-$ 이며, 여기서 R_{20} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬, 또는 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-R_{19}-S-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-R_{19}-S-$, $-\overset{\text{R}_{20}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}-$, 또는 $-\overset{\text{R}_{20}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-S-$ 의 2가 라디칼이며, 여기서 R_{19} 는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고 R_{20} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬이고;

[0173] L_2 는 직접 결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고;

[0174] E_1 , E_2 및 E_3 는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -알콕시, $-\text{NH}_2$, R' 이 C_1 - C_{10} 알킬인

$-\text{NHR}'$, 하이드록실, 카르복실, 할로젠 원자(Br 또는 Cl), 티올, 또는 $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}''}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\left(\text{R}_{21}\right)_{r1}\left(X_2\right)_{r2}$ 중합성기이며, 여기서, $r1$ 과 $r2$ 는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, R'' 은 수소 또는 메틸이고, R_{21} 은 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이고, X_2 는 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$, $-\overset{\text{R}_{22}}{\underset{\text{R}_{23}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-R_{19}-S-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-R_{19}-S-$, $-\overset{\text{R}_{22}}{\underset{\text{R}_{23}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-R_{19}-S-$ 이며, 여기서 R_{22} 과 R_{23} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_8 알킬이고, R_{19} 는 치환 또는 비치환 C_1 - C_{10} 알킬렌 2가 라디칼이며, 단, (i) E_1 과 E_2 가 모두 중합성기이거나 (ii) E_3 가 중합성기이고;

- [0175] hPC는 (1) $\left[\text{O}-\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2) \right]_q$ 의 폴리옥사졸린 분절(여기서 R^1 은 수소, 메틸 또는 에틸기, q 는 3 내지 500의 정수임), (2) 아스파라긴, 글루타민, 알라닌, 글리신, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아미노산으로 이루어진 폴리펩티드 분절, 및 (3) (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-N-메틸 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분절로 이루어진 군으로부터 선택된 친수성 중합체 분절임.
- [0176] 2. R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} 이 메틸인, 발명 1의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0177] 3. R_{22} 와 R_{23} 이 메틸인, 발명 1 또는 2의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0178] 4. E_1 과 E_2 가 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}'')-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{NH}(\text{R}_{21})\left(\text{R}_{22}\right)_{x_2}$ 의 중합성기인, 발명 1 내지 3 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0179] 5. E_1 과 E_2 가 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -알콕시, $-\text{NH}_2$, R' 이 C_1 - C_{10} 알킬인 $-\text{NHR}'$, 하이드록실, 카르복실, Br, Cl, 또는 티올인, 발명 1 내지 3 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0180] 6. E_3 가 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}'')-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{NH}(\text{R}_{21})\left(\text{R}_{22}\right)_{x_2}$ 의 중합성기인, 발명 1 내지 5 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0181] 7. v_2 가 3 내지 350(바람직하게는 5 내지 200, 더 바람직하게는 10 내지 150)의 정수인, 발명 1 내지 6 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0182] 8. v_1 과 w_1 이 서로 독립적으로 3 내지 350, 바람직하게는 5 내지 200, 더 바람직하게는 10 내지 150의 정수인, 발명 1 내지 7 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0183] 9. hPC가 폴리옥사졸린 분절, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위로 이루어진 친수성 중합체 분절, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 친수성 중합체 분절인, 발명 1 내지 8 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0184] 10. hPC가 폴리옥사졸린 분절인, 발명 1 내지 8 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0185] 11. 화학식 (1)로 표현되는, 발명 1 내지 10 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0186] 12. $v_1:w_1$ 이 약 7:3 내지 9.5:0.5인, 발명 11의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0187] 13. 화학식 (2)로 표현되는, 발명 1 내지 10 중 어느 하나의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산.
- [0188] 14. 발명 1 내지 13의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 중합체.
- [0189] 15. 적어도 하나의 친수성 비닐계 단량체의 반복 친수성 단위를 더 포함하는 화학선 가교성 실리콘-함유 예비중합체인, 발명 14의 중합체.
- [0190] 16. 발명 1 내지 13의 화학선 중합성 양친매성 폴리실록산의 단위를 포함하는 실리콘 하이드로겔 물질을 포함하는 콘택트렌즈로서, 약 20 중량% 내지 약 75 중량%의 수분 함량(완전히 수화 시), 적어도 약 40 배리의 산소 투

과도(Dk), 및 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa의 탄성 계수를 갖는, 콘택트렌즈.

- [0191] 17. 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%의 수분 함량(완전히 수화 시)을 갖는, 발명 16의 콘택트렌즈.
- [0192] 18. 적어도 약 50 배러, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배러, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배러의 산소 투과도(Dk)를 갖는, 발명 16 또는 17의 콘택트렌즈.
- [0193] 19. 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 더 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성 계수를 갖는, 발명 16, 17 또는 18의 콘택트렌즈.
- [0194] 20. (a) 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매, (b) 발명 1 내지 13 중 어느 하나의 적어도 하나의 양친매성 실록산-함유 비닐계 단량체, 및 (c) 친수성 비닐계 단량체, 친수화된 폴리실록산-함유 가교제, 친수성 가교제, 광개시제, 열 개시제, 자외선 흡수 비닐계 단량체, 시인성 착색제, 향균제, 생리활성제, 침출성 윤활제, 침출성 눈물 안정제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 성분을 포함하는 렌즈 형성 배합물을 콘택트 렌즈 제조용 주형에 도입하는 단계; 및 주형 내 렌즈 형성 배합물을 중합시켜 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성하는 단계를 포함하되, 형성된 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈는 약 20 중량% 내지 약 75 중량%의 수분 함량(완전히 수화 시), 적어도 약 40 배러의 산소 투과도(Dk), 및 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa의 탄성 계수를 갖는, 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈 제조 방법.
- [0195] 21. 형성된 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈가 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%의 수분 함량(완전히 수화 시)을 갖는, 발명 20의 방법.
- [0196] 22. 형성된 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈가 적어도 약 50 배러, 더 바람직하게는 적어도 약 60 배러, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 약 70 배러의 산소 투과도(Dk)를 갖는, 발명 20 또는 21의 방법.
- [0197] 23. 형성된 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈가 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 더 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성 계수를 갖는, 발명 20, 21 또는 22의 방법.
- [0198] 24. 성형된 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 물 또는 수용액으로 추출하는 단계를 더 포함하는, 발명 20 내지 23 중 어느 하나의 방법.
- [0199] 25. 주형이 재사용 가능한 주형이고, 렌즈 형성 조성물은 화학 방사선의 공간적 제한 하에서 화학선으로 경화(즉, 중합)되어 실리콘 하이드로겔 콘택트렌즈를 형성하는, 발명 20 내지 24 중 어느 하나의 방법.
- [0200] 앞선 개시 내용은 당업자가 본 발명을 실시할 수 있게 할 것이다. 특정 구현에 및 그 이점을 보다 잘 이해할 수 있도록 하기 위해 다음의 비제한적 실시예에 대한 언급이 제안된다. 그러나, 다음의 실시예들은 본 발명의 범위를 제한하도록 해석되어서는 안 된다.

[0201] 실시예 1

[0202] 산소 투과도 측정

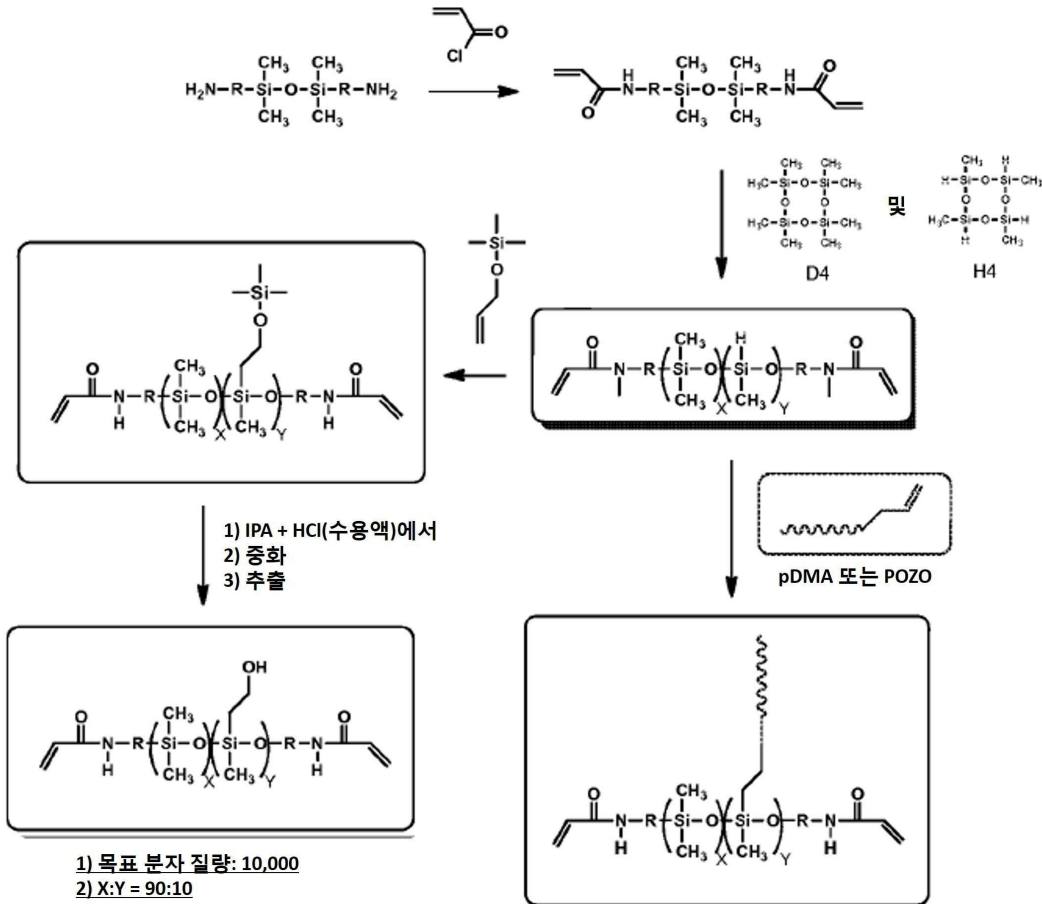
[0203] 렌즈 및 렌즈 재료의 겉보기 산소 투과도(Dk_{app}), 겉보기 산소 투과율(Dk/t), 고유(또는 에지-교정) 산소 투과도(Dk_c)는 (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 출원 공개 제2012/0026457 A1호에 기재된 절차에 따라 측정된다.

[0204] 이온 투과도 측정

[0205] 렌즈의 이온 투과도는 (그 전체가 본원에 참조로 통합된) 미국 특허 제5,760,000호에 기재된 절차에 따라 측정한다. 다음 실시예들에 보고된 이온 투과도의 값들은 표준 물질인 렌즈 재료 Alsacon에 대한 상대적 이온플럭스 확산 계수(D/D_{ref})이다. Alsacon은 $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{분}$ 의 이온 플럭스 확산 계수를 갖는다.

[0206] 실시예 2

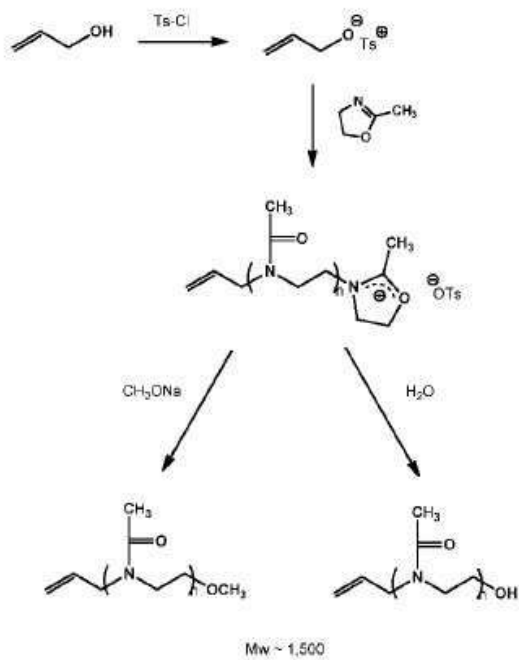
[0207] 펜던트 저분자량 친수기 또는 작용기를 이용한 비스아크릴아미드-PDMS의 합성



[0208]

[0209] 실시예 3

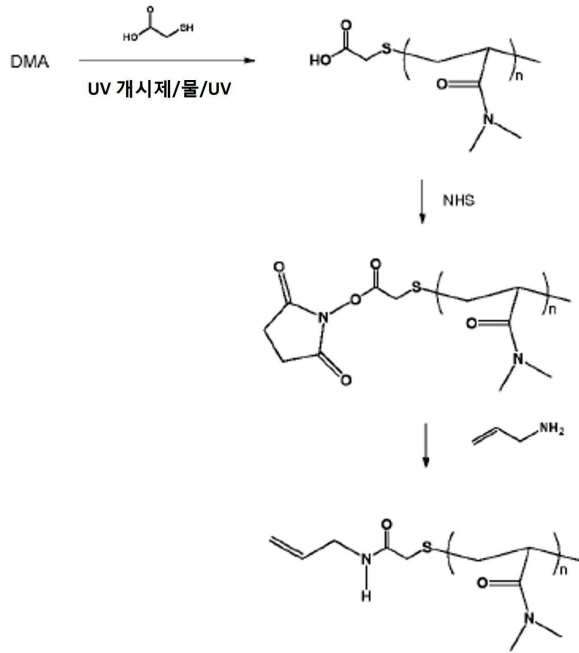
[0210] 알릴 말단기를 이용한 POZO의 합성



[0211]

[0212] 실시예 4

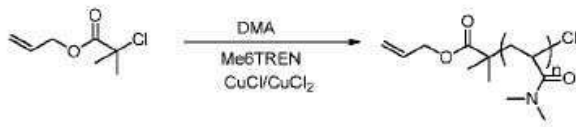
[0213] 알릴 말단기를 이용한 pDMA의 합성



[0214]

[0215] 실시예 5

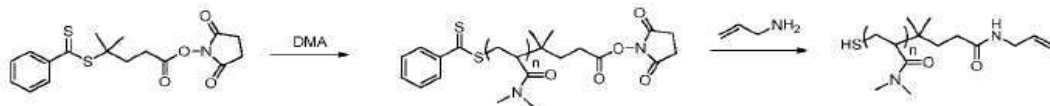
[0216] ATRP를 통해 알릴 말단기를 이용한 pDMA의 합성



[0217]

[0218] 실시예 6

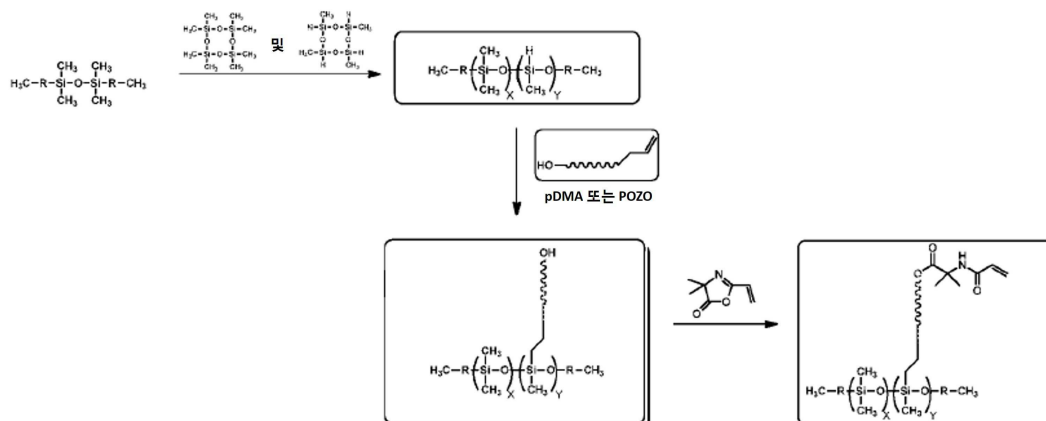
[0219] RAFT를 이용한 pDMA의 합성



[0220]

[0221] 실시예 7

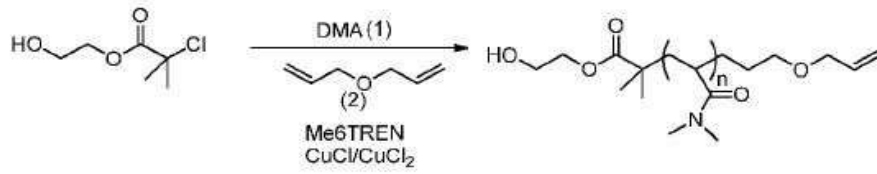
[0222] 가교성 작용기와 펜던트 저분자량 친수기를 이용한 PDMS의 합성



[0223]

[0224] 실시예 8

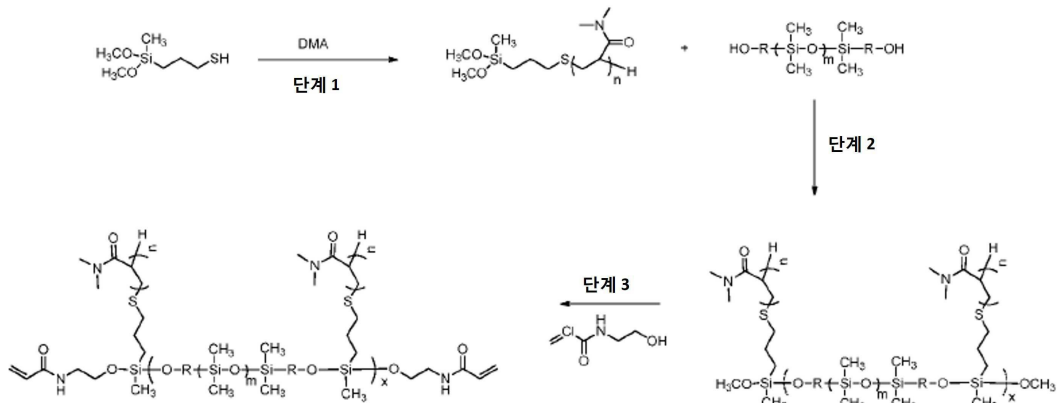
[0225] 이중 작용기를 이용한 pDMA의 합성



[0226]

[0227] 실시예 9

[0228] 매크로머에 대한 합성 접근법(여러 pDMS 및 pDMA를 갖는 매크로머는 OH에 대한 트리메톡시실란의 비를 조절하여 제조될 수 있다)



[0229]