(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월23일
(11) 등록번호 10-2759003
(24) 등록일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 226/10 (2006.01) *C08F 230/08* (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 226/10 (2013.01)
C08F 230/085 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2020-7036126
(22) 출원일자(국제) 2019년04월05일
심사청구일자 2022년02월17일
(85) 번역문제출일자 2020년12월15일
(65) 공개번호 10-2021-0009362
(43) 공개일자 2021년01월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/025956
(87) 국제공개번호 WO 2019/221838
국제공개일자 2019년11월21일
(30) 우선권주장
62/671,569 2018년05월15일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2015503632 A*
US20090018233 A1
US20130314663 A1
WO2007146312 A2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
보오슈 앤드 롬 인코포레이팃드
미국 14609 뉴욕주 로체스터 노쓰 굿맨 스트리트 1400
(72) 발명자
누네즈, 이반, 엠.
미국 뉴욕주 14525 펜필드 폭스본 로드 5
콜라드, 린
미국 뉴욕주 14589 윌리암손 살몬 크릭 로드 6598
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 29 항 심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **수 추출 가능한 안과용 디바이스**

(57) 요 약

(a) 1종 이상의 환형 락탐; (b) 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체; (c) 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및 (d) (i) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기인 1종 이상의 제1 가교제와, (ii) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 적어도 하나는 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물을 포함하는 단량체 혼합물의 중합 생성물인 수 추출 가능한 안과용 디바이스가 개시된다. 상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 평형 수분 함량이 적어도 약 50 wt%이고, 접촉각이 약 50° 미만이며, 산소 투과도가 적어도 약 60 Barrer이다.

(52) CPC특허분류
C08J 3/075 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
G02B 1/043 (2013.01)
C08F 2800/20 (2013.01)
C08F 2810/20 (2013.01)
(72) 발명자
마크, 아날루즈
미국 뉴욕주 14559 스펜서포트 타운라인로드 오그던파마 1073
호텔링, 앤드류, 제이.
미국 뉴욕주 14519 온타리오 캐리지 코트 5735
호프, 조셉, 더블유.
미국 뉴욕주 14450 페어포트 틸 드라이브 1

명 세 서

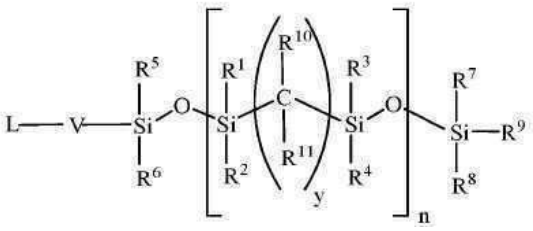
청구범위

청구항 1

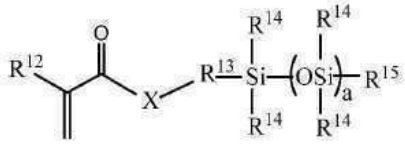
수 추출 가능한 안과용 디바이스(water extractable ophthalmic device)로서,

(a) 1종 이상의 환형 락탐;

(b) 1종 이상의 비-벌키(non-bulky) 유기규소-함유 단량체로서, 하기 구조로 표시되는 화합물:



(식 중, L은 에틸렌계 불포화 중합성 기이고, V는 링커 기 또는 결합이고; R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 수소, 알킬, 할로 알킬, 사이클로 알킬, 헤테로사이클로 알킬, 알케닐, 할로알케닐 또는 방향족이고; R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 수소 또는 알킬이되, R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 수소이고; y는 2 내지 7이고 n은 1 내지 100임); 또는 하기 구조로 표시되는 화합물:



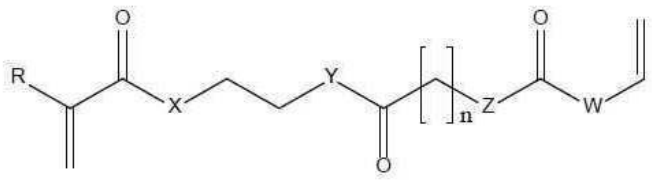
(식 중, R^{12}는 H 또는 메틸이고; X는 O 또는 NR^{16}이되; R^{16}은 수소 또는 하나 이상의 하이드록실기에 의해 추가로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬이고; R^{13}은 에터 기, 하이드록실기, 카바메이트기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기에 의해 추가로 작용기화될 수 있는 2가 알킬기이고; 각 R^{14}는 독립적으로 플루오린, 하이드록실 또는 에터에 의해 치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬 또는 페닐이고; R^{15}는 C_1 내지 C_4 알킬이고; a는 2 내지 50임)을 포함하는, 상기 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체;

(c) 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및

(d) (i) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기인 1종 이상의 제1 가교제와, (ii) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 적어도 하나는 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물

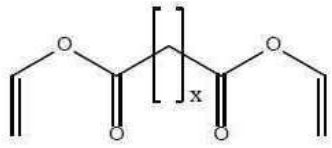
을 포함하는 단량체 혼합물의 중합 생성물이되,

상기 1종 이상의 제2 가교제는 하기 구조의 화합물:



(식 중, R은 수소 또는 메틸이고; X는 O이고; Y는 O 또는 NH이고; Z는 NH이고; W는 O이고 n은 2 내지 6임) 또는

하기 구조의 화합물:



(식 중, x는 2 내지 10임)로 표시되고,

상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는, 평형 수분 함량(equilibrium water content)이 적어도 50 wt%이고, 접촉각이 50° 미만이며, 산소 투과도가 적어도 60 Barrer인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 평형 수분 함량이 50 wt% 내지 70 wt%인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 3

제1항에 있어서, 평형 수분 함량이 50 wt% 내지 70 wt%, 접촉각이 30° 내지 50° 및 산소 투과도가 적어도 70 Barrer인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 4

제1항에 있어서, 평형 수분 함량이 55 wt% 내지 65 wt%, 접촉각이 30° 내지 45° 및 산소 투과도가 적어도 70 Barrer인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 5

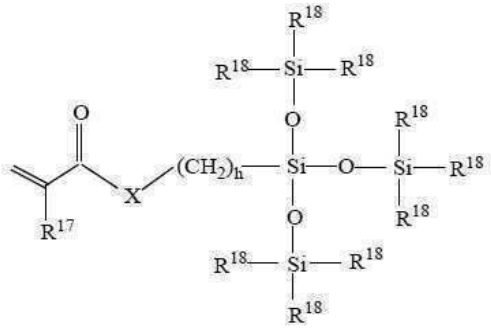
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물에 존재하는 상기 1종 이상의 환형 락탐의 양은 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 55 wt% 이하의 양인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 6

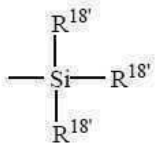
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 환형 락탐은 N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N-비닐-2-피페리돈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 7

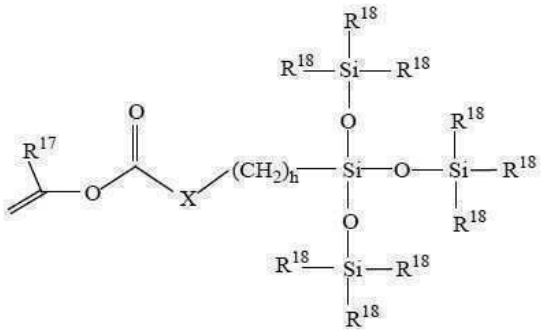
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 벌키 실록산 단량체는, 하기 구조:



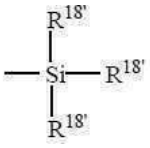
(식 중, X는 -COO-, -CONR^{19}-, -OCOO- 또는 -OCONR^{19}-를 나타내되, 각 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고; R^{17}은 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고; 각 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 하기 구조로 표시되는 기:



(식 중, 각 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10임)를 나타냄); 또는 하기 구조:



(식 중, X는 $-NR^{19}-$를 나타내되; R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬을 나타내고; R^{17}은 수소 또는 메틸을 나타내고; 각 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 하기 구조로 표시되는 기:



(식 중, 각 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1에서 10임)를 나타냄)

로 표시되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 제1 가교제는 알킬렌 글리콜-함유 다이(메트)아크릴레이트 가교제, 알킬렌 글리콜-함유 트라이(메트)아크릴레이트 가교제, 알킬렌 글리콜-함유 테트라(메트)아크릴레이트 가교제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 제2 가교제는 다이(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 다이(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 다이(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 다이(O-알릴카바메이트)-함유 가교제, 다이(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 다이(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 트라이(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 트라이(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 트라이(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 트라이(O-알릴카바메이트)-함유 가교제, 트라이(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 트라이(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 테트라(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 테트라(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 테트라(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 테트라(O-알릴카바메이트)-함유 가교제, 테트라(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 테트라(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 아이소시아누레이트-함유 가교제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은,

(a) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 42 wt% 내지 55 wt%의 1종 이상의 환형 락탐;

(b) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 wt%의 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체;

(c) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 10 내지 45 wt%의 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및

(d) (i) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 2 wt%의 1종 이상의 제1 가교제와 (ii) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 3 wt%의 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물

을 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 소량의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)를 더 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 자외선(UV) 차단제를 더 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 희석제를 더 포함하고, 상기 희석제는 C_1 내지 C_8 1가 알코올의 붕산 에스터 및 C_1 내지 C_5 1가 알코올의 붕산 에스터 중 하나를 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 콘택트렌즈 또는 하이드로겔인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

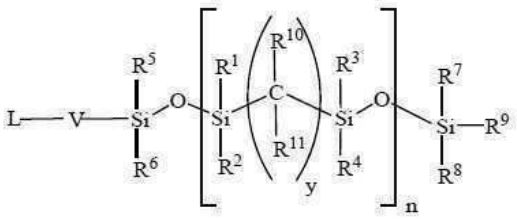
청구항 15

수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법으로서,

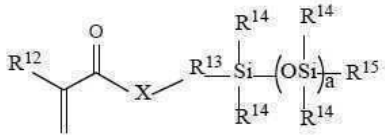
(a) 단량체 혼합물을 주형에서 경화시키는 단계로서, 상기 단량체 혼합물은,

(i) 1종 이상의 환형 락탐;

(ii) 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체로서, 하기 구조로 표시되는 화합물:



(식 중, L은 에틸렌계 불포화 중합성 기이고, V는 링커 기 또는 결합이고; R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 수소, 알킬, 할로 알킬, 사이클로 알킬, 헤테로사이클로 알킬, 알케닐, 할로알케닐 또는 방향족이고; R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 수소 또는 알킬이되, R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 수소이고; y는 2 내지 7이고 n은 1 내지 100임); 또는 하기 구조로 표시되는 화합물:



(식 중, R^{12}는 H 또는 메틸이고; X는 O 또는 NR^{16}이되; R^{16}은 수소 또는 하나 이상의 하이드록실기에 의해 추가로

치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬이고; R^{13}은 에터 기, 하이드록실기, 카바메이트기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기에 의해 추가로 작용기화될 수 있는 2가 알킬기이고; 각 R^{14}는 독립적으로 플루오린, 하이드록실 또는 에터에 의해 치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬 또는 페닐이고; R^{15}는 C_1 내지 C_4 알킬이고; a는 2 내지 50임)

을 포함하는, 상기 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체;

(iii) 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및

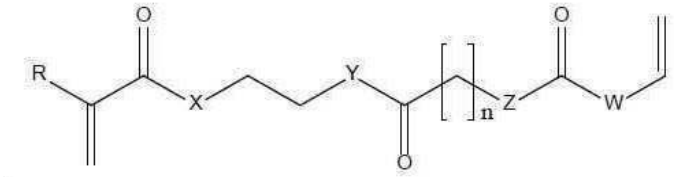
(iv) (1) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기인 1종 이상의 제1 가교제와, (2) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 적어도 하나는 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물

을 포함하는, 상기 경화시키는 단계; 및

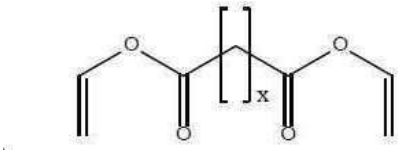
(b) 상기 주형으로부터 상기 안과용 디바이스를 건조 이형시는 단계로서, 상기 안과용 디바이스는, 평형 수분 함량이 적어도 50 wt%이고, 접촉각이 50° 미만이며, 산소 투과도가 적어도 60 Barrer인, 상기 건조 이형시키는 단계

를 포함하되,

상기 1종 이상의 제2 가교제는 하기 구조의 화합물:



(식 중, R은 수소 또는 메틸이고; X는 O이고; Y는 O 또는 NH이고; Z는 NH이고; W는 O이고 n은 2 내지 6임) 또는 하기 구조의 화합물:



(식 중, x는 2 내지 10임)로 표시되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는, 평형 수분 함량이 50 wt% 내지 70 wt%이고, 접촉각이 30° 내지 50° 이며, 산소 투과도가 적어도 70 Barrer인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는, 평형 수분 함량이 55 wt% 내지 65 wt%, 접촉각이 30° 내지 45° 및 산소 투과도가 적어도 70 Barrer인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 18

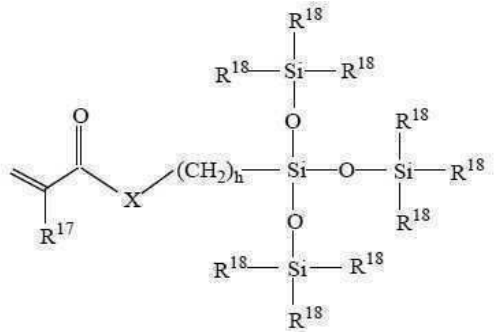
제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물에 존재하는 상기 1종 이상의 환형 락탐의 양은 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 55 wt% 이하의 양인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 19

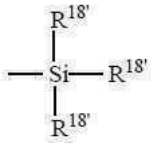
제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 환형 락탐은 N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N-비닐-2-피페리돈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 20

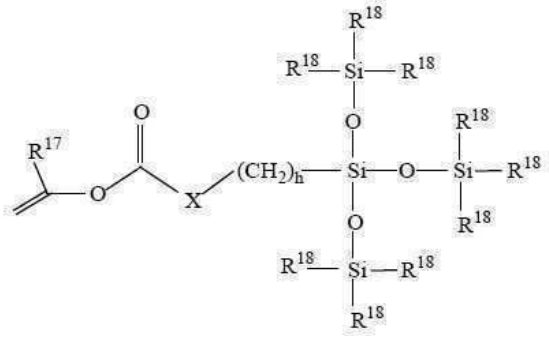
제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 벌키 실록산 단량체는, 하기 구조:



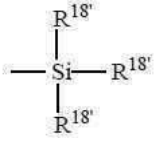
(식 중, X는 -COO-, -CONR^{19}-, -OCOO- 또는 -OCONR^{19}-를 나타내되, 각 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고; R^{17}은 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고; 각 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 하기 구조로 표시되는 기:



(식 중, 각 R$^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10임)를 나타냄); 또는 하기 구조:



(식 중, X는 -NR^{19}-를 나타내되; R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬을 나타내고; R^{17}은 수소 또는 메틸을 나타내고; 각 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 하기 구조로 표시되는 기:



(식 중, 각 R$^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1에서 10임)를 나타냄)

로 표시되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 21

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 제1 가교제는 알킬렌 글리콜-함유 다이(메트)아크릴레이트 가교제, 알킬렌 글리콜-함유 트라이(메트)아크릴레이트 가교제, 알킬렌 글리콜-함유 테트라(메트)아크릴레이트 가교제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 22

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 제2 가교제는 다이(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 다이(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 다이(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 다이(O-알릴카바메이트)-함유 가교제, 다이(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 다이(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 트라이(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 트라이(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 트라이(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 트라이(O-알릴카바메이트)-함유 가교제, 트라이(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 트라이(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 테트라(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 테트라(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 테트라(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 테트라(O-알릴카바메이트)-함유 가교제, 테트라(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 테트라(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 아이소시아누레이트-함유 가교제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 23

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은,

(i) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 42 wt% 내지 55 wt%의 1종 이상의 환형 락탐;

(ii) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 wt%의 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체;

(iii) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 10 내지 45 wt%의 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및

(iv) (1) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 2 wt%의 1종 이상의 제1 가교제와 (2) 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 3 wt%의 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물

을 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 24

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 소량의 HEMA를 더 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 25

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 UV 차단제를 더 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 26

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 희석제를 더 포함하고, 상기 희석제는 C_1 내지 C_8 1가 알코올의 붕산 에스터 및 C_1 내지 C_5 1가 알코올의 붕산 에스터 중 하나를 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 27

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 콘택트렌즈 또는 하이드로겔인, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 28

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화시키는 단계는 열 경화 또는 적외선 경화 중 하나를 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법.

청구항 29

수 추출 가능한 안과용 디바이스로서,

평형 수분 함량이 적어도 50 wt%이고, 접촉각이 50° 미만이며, 산소 투과도가 적어도 60 Barrer이되,

상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 제15항의 방법에 의해 제조되는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

발명의 설명

배 경 기 술

[0001] 본 발명은 일반적으로 수 추출 가능한 안과용 디바이스(water extractable ophthalmic device) 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 소프트 콘택트렌즈는 1980년대부터 입수 용이해졌다. 콘택트렌즈는 착용하기에 편안하고 안전한 것이 중요하다. 하이드로겔은 평형 상태에서 물을 함유하는 수화된 가교 중합체 시스템이다. 하이드로겔은 일반적으로 산소 투과성 및 생체적합성이므로 생체의료 장치, 특히 콘택트렌즈 또는 안내 렌즈를 생산하는데 바람직한 재료이다.

[0003] 소프트 콘택트렌즈 재료는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 또는 N- 비닐 피롤리돈(NVP)과 같은 친수성 단량체를 중합 및 가교시켜 제조한다. 상기 친수성 단량체를 중합시켜 생성한 중합체는 상당한 친수성 특성을 스스로 나타내며 자신의 중합체 매트릭스 내에 상당한 양의 물을 흡수할 수 있다. 물을 흡수하는 능력으로 인해 상기 중합체는 종종 "하이드로겔"이라 지칭된다. 이 하이드로겔은 광학적으로 투명하며 높은 수준의 수화 물로 인해 소프트 콘택트렌즈를 제조하는데 유용한 재료이다. 그러나, 상기 하이드로겔은 산소 투과도 수준이 낮은 것으로 알려져 있다.

[0004] 따라서, 산소 투과도를 높이기 위해 실리콘 함유 단량체를 도입하는 방향으로 전환되었다. 실리콘 함유 중합체는 일반적으로 종래의 하이드로겔보다 산소 투과도가 더 높다. 실록산형 단량체는 친수성 용매 및 단량체뿐만 아니라 물에 잘 녹지 않는 것으로 잘 알려져 있으므로 표준 하이드로겔 기술을 사용하여 공중합 및 처리하기가 어렵다.

[0005] 따라서, 실리콘 함유 단량체로 제조되고 유기 용매 대신 물에서 추출가능한 안과용 디바이스에 대한 필요성은 여전히 남아 있다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, (a) 1종 이상의 환형 락탐; (b) 1종 이상의 비-벌키(non-bulky) 유기규소-함유 단량체; (c) 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및 (d) (i) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 (메트)아크릴레이트 함유 반응성 말단기인, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제1 가교제와 (ii) 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물을 포함하는 단량체 혼합물의 중합 생성물인 수 추출 가능한 안과용 디바이스가 제공되되, 상기 수 추출 가능

한 안과용 디바이스는 평형 수분 함량이 적어도 약 50 wt%이고, 접촉각이 약 50° 미만이며, 산소 투과도가 적어도 약 60 Barrer이다.

[0007] 본 발명의 제2 실시형태에 따르면, (a) (i) 1종 이상의 환형 락탐; (ii) 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체; (iii) 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및 (iv) (1) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 (메트)아크릴레이트 함유 반응성 말단기인, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제1 가교제와, (2) 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물을 포함하는 단량체 혼합물을 주형(mold)에서 경화시키는 단계; 및 (b) 상기 주형으로부터 상기 안과용 디바이스를 건조 이형(dry release)시켜 적어도 약 50 wt%의 평형 수분 함량, 약 30° 미만의 접촉각 및 적어도 약 60 Barrer의 산소 투과도를 갖는 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제공하는 단계를 포함하는, 수 추출 가능한 안과용 디바이스를 제조하는 방법이 제공된다.

[0008] 본 발명의 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 친수성 또는 윤활성(또는 둘 모두) 표면으로 인해 사용자에게 더 높은 수준의 성능 품질 및/또는 편안함을 제공하는 것으로 여겨진다. 콘택트렌즈와 같은 본 명세서의 수 추출 가능한 안과용 디바이스의 친수성 및/또는 윤활성 표면은 눈물 지질 및 단백질이 렌즈에 흡착되고 궁극적으로 렌즈 내로 흡수되는 것을 실질적으로 방지하거나 제한하여 콘택트렌즈의 투명도를 보존한다. 이는 결과적으로 성능 품질을 보존하여 착용자에게 더 높은 수준의 편안함을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 명세서에 기재된 예시적인 실시형태는 수 추출 가능한 안과용 디바이스에 관한 것이다. 예시적인 실시형태는 다양한 수 추출 가능한 안과용 디바이스에 적용가능하지만, 특별한 하나의 예시적인 실시형태는 수 추출가능한 콘택트렌즈에 특히 유용하고 유익하다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "안과용 디바이스" 및 "렌즈"라는 용어는 눈에 또는 눈 위에 있는 장치를 의미한다. 이러한 장치는 광학 교정, 상처 치료, 약물 전달, 진단 기능, 미용 개선 또는 이러한 특성의 조합을 제공할 수 있다. 이러한 장치의 대표적인 예는 소프트 콘택트렌즈, 예를 들어, 소프트 하이드로겔 렌즈, 소프트 비-하이드로겔 렌즈 및 이의 유사물, 안내 렌즈, 오버레이 렌즈, 안구 삽입물, 광학 삽입물, 붕대 렌즈 및 치료 렌즈 및 이의 유사물을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 본 기술분야의 기술자에 의해 이해되는 바와 같이, 렌즈는 파손없이 자체적으로 접힐 수 있다면 "소프트"한 것으로 간주된다. 예시적인 실시형태의 고 수분 함량 콘택트렌즈와 같은 고 수분 함량 안과용 디바이스는 구형, 원환형, 이중초점성일 수 있고, 미용 틴트(cosmetic tint), 불투명한 미용 패턴, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다.

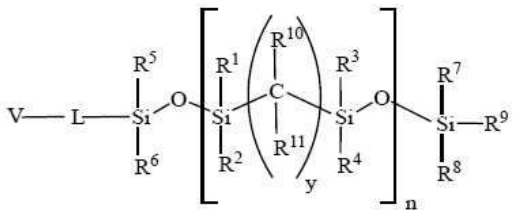
[0010] 일반적으로, 본 명세서에 기술된 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 (a) 1종 이상의 환형 락탐; (b) 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체; (c) 1종 이상의 벌키 실록산 단량체; 및 (d) (i) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 블포화 반응성 말단기는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기인 1종 이상의 제1 가교제와, (ii) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기의 적어도 하나는 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물을 포함하는 단량체 혼합물의 중합 생성물이고, 상기 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 적어도 약 50 wt%의 평형 수분 함량, 약 30° 미만의 접촉각 및 적어도 약 60 Barrer의 산소 투과도를 갖는다.

[0011] 하나의 예시적인 실시형태에서, 본 발명에 따른 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 약 50 wt% 내지 약 70 wt%의 평형 수분 함량, 약 30° 내지 약 50° 의 접촉각, 및 적어도 약 60 Barrer, 예를 들어, 약 60 내지 약 100 Barrer의 산소 투과도를 갖는다. 다른 예시적인 실시형태에서, 본 발명에 따른 수 추출 가능한 안과용 디바이스는 약 55 wt% 내지 65 wt%의 평형 수분 함량, 약 30° 내지 약 45° 의 접촉각 및 적어도 약 70 Barrer, 예를 들어, 약 70 내지 약 100 Barrer의 산소 투과도를 갖는다.

[0012] 상기 단량체 혼합물은 1종 이상의 환형 락탐을 포함한다. 적합한 1종 이상의 환형 락탐은 예를 들어, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N-비닐-2-피페리돈 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 1종 이상의 환형 락탐은 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 55 wt% 이하의 양으로 단량체 혼합물에 존재한다. 일 실시형태에서, 상기 1종 이상의 환형 락탐은 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 40 wt% 내지 약 55 wt%의 양으로 단량체 혼합물에 존재한다.

[0013] 상기 단량체 혼합물은 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체를 더 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 "유기

규소-함유 단량체"는 단량체, 거대단량체(macromer) 또는 예비중합체(prepolymer) 내에 적어도 하나의 [실록사닐] 또는 적어도 하나의 [실릴-알킬-실록사닐] 반복 단위를 함유한다. 일 실시형태에서, 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체는 하기 화학식 I의 구조로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0014] 

(I)

[0015] 식 중, V는 에틸렌계 불포화 중합성 기이고, L은 링커 기 또는 결합이고; R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 H, C_1 내지 C_{12} 알킬, 할로 알킬, C_3 내지 C_{12} 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, C_2 내지 C_{12} 알케닐, 할로알케닐, 또는 C_6 내지 C_{12} 방향족이고; R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬이고, 여기서 R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 수소이고; y는 2 내지 7이고, n은 1 내지 100 또는 1 내지 20이다.

[0016] 에틸렌계 불포화 중합성 기는 본 기술분야의 기술자에게 잘 알려져 있다. 적합한 에틸렌계 불포화 중합성 기는, 예를 들어, (메트)아크릴레이트, 비닐 카보네이트, O-비닐 카바메이트, N-비닐 카바메이트 및 (메트)아크릴아마이드를 포함한다. 본 명세서에 사용된 용어 "(메트)"는 선택적인 메틸 치환체를 의미한다. 따라서, "(메트)아크릴레이트"와 같은 용어는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 나타내고, "(메트)아크릴아마이드"는 메타크릴아마이드 또는 아크릴아마이드를 나타낸다.

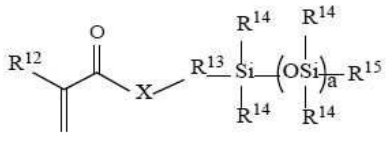
[0017] 링커 기는 임의의 2가 라디칼 또는 모이어티(moiety)일 수 있으며, 예를 들어, 치환 또는 비치환 C_1 내지 C_{12} 알킬, 알킬 에터, 알케닐, 알케닐 에터, 할로 알킬, 치환 또는 비치환 실록산 및 개환을 전파시킬 수 있는 단량체를 포함한다.

[0018] 일 실시형태에서, V는 (메트)아크릴레이트이고, L은 C_1 내지 C_{12} 알킬렌이고, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 C_1 내지 C_{12} 알킬이고, R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H이고, y는 2 내지 7이고, n은 3 내지 8이다.

[0019] 일 실시형태에서, V는 (메트)아크릴레이트이고, L은 C_1 내지 C_6 알킬이고, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 C_1 내지 C_6 알킬이고, R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H이고, y는 2 내지 7이고 n은 1 내지 20이다.

[0020] 화학식 I의 구조에 의해 표시되는 비-벌키 유기규소-함유 단량체는 본 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들어, 미국 특허 제7,915,323호, 제7,994,356호, 제8,420,711호, 제8,827,447호 및 제9,039,174호에서 확인되고, 각 문헌의 내용은 본 명세서에 참조에 의해 편입된다.

[0021] 일 실시형태에서, 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체는 화학식 II의 구조로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0022] 

(II)

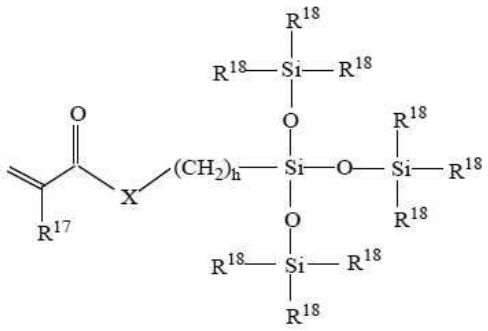
[0023] 식 중, R^{12}는 H 또는 메틸이고; X는 O 또는 NR^{16}이고; 여기서 R^{16}은 H, 또는 하나 이상의 하이드록실기에 의해 추가로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬로부터 선택되고, 일부 실시형태에서 H 또는 메틸이고; R^{13}은 에터기, 하이드록실기, 카바메이트기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기에 의해 추가로 작용기화될 수 있는 2가 알킬기, 및 다른 실시형태에서는 에터, 하이드록실 및 이들의 조합에 의해 치환될 수 있는 C_1 내지 C_6 알킬렌기, 및 또 다른 실시형태에서는 에터, 하이드록실 및 이들의 조합에 의해 치환될 수 있는 C_1 또는 C_3 내지

C_4 알킬렌기이고; 각 R^{14}는 독립적으로 플루오린, 하이드록실 또는 에터에 의해 치환될 수 있는 C_1 내지 C_4 알킬 또는 페닐이고, 다른 실시형태에서 각 R^{14}는 에틸 및 메틸기로부터 독립적으로 선택되고, 또 다른 실시형태에서 각 R^{14}는 메틸이고; R^{15}는 C_1 내지 C_4 알킬이고; a는 2 내지 50이고, 일부 실시형태에서는 5 내지 15이다.

[0024] 화학식 I의 구조로 표시되는 비-벌키 유기규소-함유 단량체는 본 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들어, 각 내용이 본 명세서에 참고 인용된 미국 특허 제8,703,891호, 제8,937,110호, 제8,937,111호, 제9,156,934호 및 제9,244,197호를 참조한다.

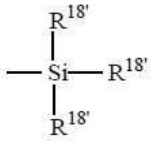
[0025] 일반적으로, 상기 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 wt% 내지 약 30 wt%의 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 1종 이상의 비-벌키 유기규소-함유 단량체는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 15 wt% 내지 약 25 wt%의 범위의 양으로 단량체 혼합물에 존재할 수 있다.

[0026] 상기 단량체 혼합물은 1종 이상의 벌키 실록산 단량체를 더 포함한다. 일 실시형태에서, 적합한 벌키 실록산 단량체는 화학식 III의 구조로 표시된다:

[0027] 

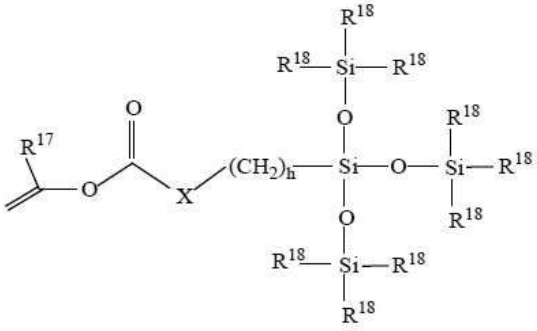
(III)

[0028] 식 중, X는 -COO-, -CONR[19]-, -OCOO- 또는 -OCONR[19]-를 나타내고, 여기서 각 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고; R^{17}은 독립적으로 수소 또는 메틸을 나타내고; 각 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬과 같은 저급 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 하기 식으로 표시되는 기를 나타낸다:

[0029] 

[0030] 여기서, 각 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬과 같은 저급 알킬 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10이다.

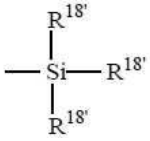
[0031] 일 실시형태에서, 적합한 벌키 실록산 단량체는 하기 화학식 IV로 일반적으로 도시되는 바와 같은 벌키 폴리실록사닐알킬 카바메이트 단량체이다:

[0032] 

(IV)

[0033] 식 중, X는 -N R^{19}-를 나타내고; 여기서 R^{19}는 수소 또는 C_1-C_4 알킬을 나타내고; R^{17}은 수소 또는 메틸을 나타내

고; 각 R^{18}은 독립적으로 C_1-C_6 알킬과 같은 저급 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 하기 식으로 표시되는 기를 나타낸다:

[0034] 

[0035] 여기서, 각 $R^{18'}$는 독립적으로 C_1-C_6 알킬과 같은 저급 알킬 또는 페닐 라디칼을 나타내고; h는 1 내지 10이다.

[0036] 적합한 1종 이상의 벌키 실록산 단량체는, 예를 들어, 메타크릴옥시프로필 트리스(트라이메틸실록시)실란("TRIS"), 펜타메틸다이실록사닐 메틸메타크릴레이트, 트리스(트라이메틸실록시)메타크릴옥시 프로필실란, 페닐 테트라메틸-다이실록사닐에틸 아크릴레이트, 메틸다이(트라이메틸실록시)메타크릴옥시메틸 실란, 3-[트리스(트라이메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카바메이트, 3-[트리스(트라이메틸실록시)실릴]프로필 알릴 카바메이트, 3-[트리스(트라이메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카보네이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0037] 일반적으로, 상기 1종 이상의 벌키 실록산 단량체는 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 12 wt% 내지 약 30 wt%의 범위의 양으로 상기 단량체 혼합물에 존재할 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 1종 이상의 벌키 실록산 단량체는 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 15 wt% 내지 약 26 wt%의 범위의 양으로 상기 단량체 혼합물에 존재할 수 있다.

[0038] 상기 단량체 혼합물은 (i) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기는 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기인 1종 이상의 제1 가교제와 (ii) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 적어도 하나는 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 1종 이상의 제2 가교제를 포함하는 가교제 혼합물을 더 포함한다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기가 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기인 유용한 1종 이상의 제1 가교제는, 예를 들어, 1종 이상의 다이-, 트라이- 또는 테트라(메트)아크릴레이트-함유 가교제이다.

[0039] 하나의 예시적인 실시형태에서, 유용한 1종 이상의 다이-, 트라이- 또는 테트라(메트)아크릴레이트-함유 가교제는 알칸폴리올 다이-, 트라이- 또는 테트라(메트)아크릴레이트-함유 가교제, 예를 들어, 1종 이상의 알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트 가교제, 1종 이상의 알킬렌 글리콜 트라이(메트)아크릴레이트 가교제, 1종 이상의 알킬렌 글리콜 테트라(메트)아크릴레이트 가교제, 1종 이상의 알칸다이올 다이(메트)아크릴레이트 가교제, 알칸다이올 트라이(메트)아크릴레이트 가교제, 알칸다이올 테트라(메트)아크릴레이트 가교제, 제제, 1종 이상의 알칸트라이올 다이(메트)아크릴레이트 가교제, 알칸트라이올 트라이(메트)아크릴레이트 가교제, 알칸트라이올 테트라(메트)아크릴레이트 가교제, 제제, 1종 이상의 알칸테트라올 다이(메트)아크릴레이트 가교제, 알칸테트라올 트라이(메트)아크릴레이트 가교제, 알칸테트라올 테트라(메트)아크릴레이트 가교제 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0040] 일 실시형태에서, 1종 이상의 알킬렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트 가교제는 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 최대 약 10개의 에틸렌 글리콜 반복 단위를 갖는 에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트 등을 포함한다. 일 실시형태에서, 1종 이상의 알칸다이올 다이(메트)아크릴레이트 가교제는 부탄다이올 다이(메트)아크릴레이트 가교제, 헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트 등을 포함한다. 일 실시형태에서, 1종 이상의 알칸트라이올 트라이(메트)아크릴레이트 가교제는 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트 가교제이다. 일 실시형태에서, 1종 이상의 알칸테트라올 테트라(메트)아크릴레이트 가교제는 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트 가교제이다.

[0041] 하나의 예시적인 실시형태에서, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하되, 상기 에틸렌계 불포화 반응성 말단기 중 적어도 하나는 비-(메트)아크릴레이트 반응성 말단기인 유용한 1종 이상의 제2 가교제는 1종 이상의 다이-, 트라이- 또는 테트라카바메이트-함유 가교제, 1종 이상의 다이-, 트라이- 또는 테트라카보네이트-함유 가교제, 1종 이상의 이소시아누레이트-함유 가교제 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0042] 1종 이상의 다이-, 트라이- 또는 테트라카바메이트-함유 가교제의 대표적인 예는 1종 이상의 다이(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 다이(N-알릴 카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 다이(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 다이(O-알릴카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 트라이(N-비닐카바메이트)-함유 가교

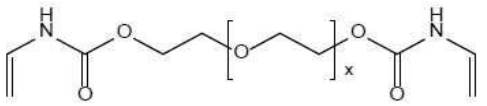
제, 1종 이상의 트라이(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 트라이(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 트라이(O-알릴 카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 테트라(N-비닐카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 테트라(N-알릴카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 테트라(O-비닐카바메이트)-함유 가교제, 1종 이상의 테트라(O-알릴카바메이트)-함유 가교제 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0043] 1종 이상의 다이-, 트라이- 또는 테트라카보네이트-함유 가교제의 대표적인 예는 다이(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 다이(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 트라이(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 트라이(O-알릴카보네이트)-함유 가교제, 테트라(O-비닐카보네이트)-함유 가교제, 테트라(O-알릴카보네이트)-함유 가교제 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0044] 1종 이상의 이소시아누레이트-함유 가교제의 대표적인 예는 1종 이상의 다이알릴 이소시아누레이트, 트라이알릴 이소시아누레이트, 다이비닐 이소시아누레이트, 트라이비닐 이소시아누레이트 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

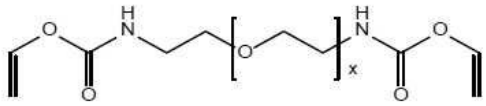
[0045] 일 실시형태에서, 1종 이상의 다이-카바메이트 함유 가교제는 하기 화학식 V의 구조를 갖는 비스(N-비닐카바메이트)를 포함한다:

[0046] [화학식 V]

[0047] 
(V)

[0048] 식 중, x는 0 내지 10이다.

[0049] 일 실시형태에서, 1종 이상의 다이-카바메이트 함유 가교제는 하기 화학식 VI의 구조를 갖는 비스(O-비닐 카바메이트)를 포함한다:

[0050] 
(VI)

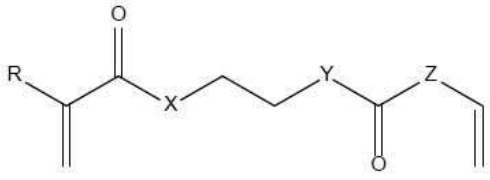
[0051] 식 중, x는 0 내지 10이다.

[0052] 일 실시형태에서, 1종 이상의 다이-카바메이트 함유 가교제는 다이에틸렌 글리콜 비스(N-비닐카바메이트), 다이에틸렌 글리콜 비스(O-알릴카바메이트) 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

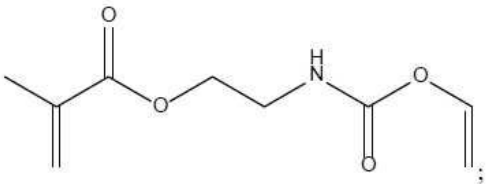
[0053] 일 실시형태에서, 상기 1종 이상의 제2 가교제는 다이에틸렌 글리콜 비스(N-비닐카바메이트), 다이에틸렌 글리콜 비스(N-알릴카바메이트), 다이에틸렌 글리콜 비스(O-비닐카바메이트), 다이에틸렌 글리콜 비스(O-알릴카바메이트) 및 이들의 혼합물, 1,4-부탄다이올 비스(N-비닐카바메이트), 에틸렌 글리콜 비스(O-비닐카보네이트), 다이에틸렌글리콜 비스(O-비닐카보네이트), 1,4-부탄다이올 비스(O-비닐카보네이트) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

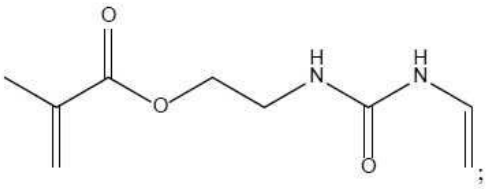
[0054] 일 실시형태에서, 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제2 가교제는 적어도 하나의 알릴-함유 반응성 말단기 및 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트-함유 반응성 말단기를 함유하는 가교제를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 1종 이상의 제2 가교제는 알릴 메타크릴레이트 말단기를 함유하는 가교제를 포함한다.

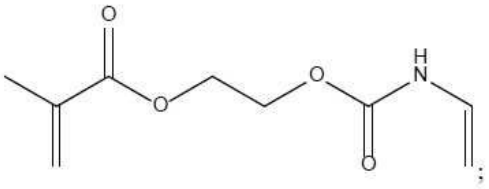
[0055] 일 실시형태에서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제2 가교제는 하기 화학식 VII의 구조로 나타낼 수 있다:

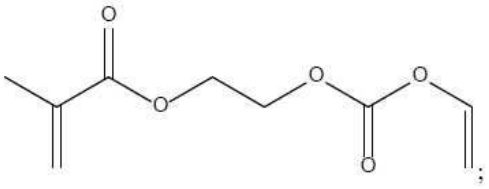
[0056] 
(VII)

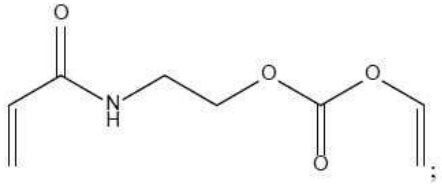
[0057] 식 중, R은 수소 또는 메틸이고; X, Y 및 Z는 독립적으로 O 또는 NH이다. 화학식 VII의 적합한 가교제의 대표적인 예는 하기 구조를 갖는 것을 포함한다:

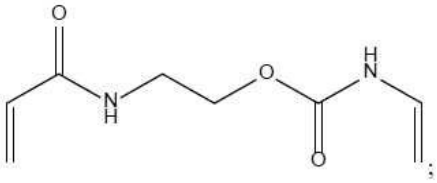


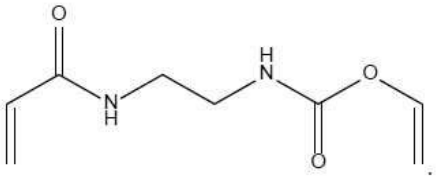




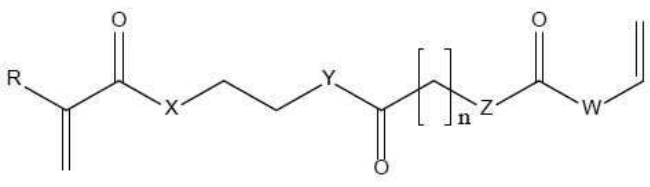


[0058] 

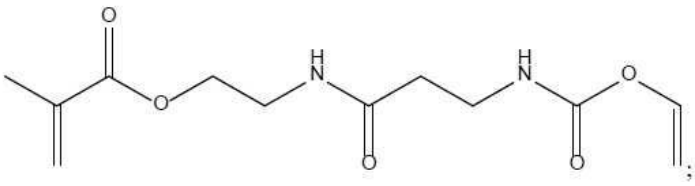
[0059]  및

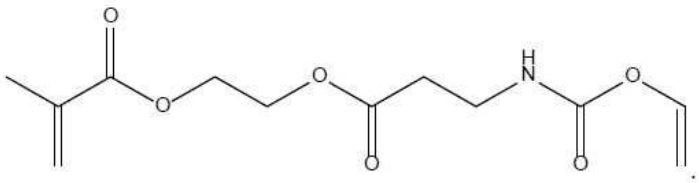
[0060] 

[0061] 일 실시형태에서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제2 가교제는 하기 화학식 VIII의 구조로 나타낼 수 있다:

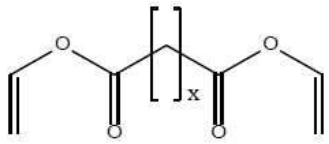
[0062]  (VIII)

[0063] 식 중, R은 수소 또는 메틸이고; X는 O이고; Y는 O 또는 NH이고; Z는 NH이고; W는 O이고 n은 2 내지 6이다. 화학식 VIII의 적합한 가교제의 대표적인 예는 하기 구조를 갖는 것을 포함한다:

[0064]  ; 및

[0065] 

[0066] 일 실시형태에서, 상기 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 반응성 말단기를 함유하는 1종 이상의 제2 가교제는 하기 화학식 IX의 구조로 나타낼 수 있다:

[0067]  (IX)

[0068] 식 중, x는 2 내지 10이다.

[0069] 일반적으로, 상기 1종 이상의 제1 가교제는 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 2 wt%의 양으로 상기 단량체 혼합물에 존재하고, 상기 제2 가교제는 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 3 wt%의 양으로 상기 단량체 혼합물에 존재한다.

[0070] 원한다면, 상기 단량체 혼합물은 상기 논의된 바와 같은 NVP 외에 다른 1종 이상의 추가 친수성 단량체를 소량 더 포함할 수 있다. 적합한 추가 친수성 단량체는 예를 들어, 아마이드, 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트, 중합성 기에 의해 작용기화된 폴리(알켄글리콜) 및 이들의 유사체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 아마이드의 대표적인 예는 N,N-다이메틸아크릴아마이드, N,N-다이메틸메타크릴아마이드 등과 같은 알킬아마이드 및 이들의 혼합물을 포함한다. 하이드록실-함유 (메트)아크릴레이트의 대표적인 예는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 글리세롤 메타크릴레이트 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 작용기화된 폴리(알켄 글리콜)의 대표적인 예는 모노메타크릴레이트 또는 다이메타크릴레이트 말단 캡을 함유하는 다양한 사슬 길이의 폴리(다이에틸렌 글리콜)을 포함한다. 일 실시형태에서, 폴리(알켄 글리콜) 중합체는 적어도 2개의 알켄 글리콜 단량체 단위를 함유한다. 또 다른 예는 미국 특허 제5,070,215호에 개시된 친수성 비닐 카보네이트 또는 비닐 카바메이트 단량체 및 미국 특허 제4,910,277호에 개시된 친수성 옥사졸론 단량체이다. 다른 적합한 친수성 단량체는 본 기술분야의 기술자에게 명백할 것이다. 전술한 추가 친수성 단량체의 혼합물은 또한 본 명세서의 단량체 혼합물에 사용될 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 1종 이상의 추가 친수성 단량체는 HEMA이다.

[0071] 일반적으로, 상기 1종 이상의 추가 친수성 단량체의 소량은 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 10 wt% 이하의 양, 예를 들어, 약 0.25 내지 약 10 wt%의 범위의 양이다.

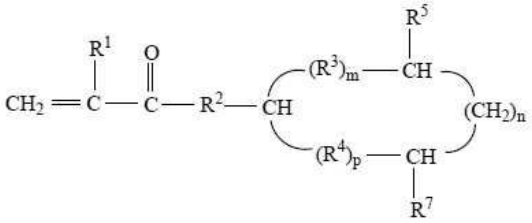
[0072] 상기 단량체 혼합물은 희석제를 더 포함할 수 있다. 적합한 희석제는 C_1 내지 C_8 1가 알코올의 붕산 에스터, 수용성 또는 부분 수용성 1가 알코올의 붕산 에스터 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나 이상을 포함한다. C_1 내지 C_8 1가 알코올의 적합한 붕산 에스터는, 예를 들어, 트라이메틸 보레이트, 트라이에틸 보레이트, 트라이-n-프로필 보레이트, 트라이아이소프로필 보레이트, 트라이-n-부틸 보레이트 및 트라이-tert-부틸 보레이트를 포함한다. 적합한 수용성 또는 부분 수용성 1가 알코올은, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 아이소프로필 알코올, 1-프로판올, t-부틸 알코올, 2-부틸 알코올, 2-메틸-1-프로판올, t-아밀 알코올 및 다른 C5 이성질체와 같은 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 1가 알코올을 포함한다.

[0073] 일 실시형태에서, 상기 단량체 혼합물은 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 wt% 내지 약 50 wt%의

희석제를 함유한다. 일 실시형태에서, 상기 단량체 혼합물은 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 15 wt% 내지 약 30 wt%의 희석제를 함유한다.

[0074] 상기 단량체 혼합물은 1종 이상의 소수성 단량체를 더 포함할 수 있다. 적합한 소수성 단량체는 예를 들어, 에틸렌계 불포화 소수성 단량체, 예를 들어, (메트)아크릴레이트 함유 소수성 단량체, N-알킬 (메트)아크릴아마이드-함유 소수성 단량체, 알킬 비닐카보네이트-함유 소수성 단량체, 알킬 비닐카바메이트-함유 소수성 단량체, 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트-함유 소수성 단량체, N-플루오로알킬 (메트)아크릴아마이드-함유 소수성 단량체, N-플루오로알킬 비닐카보네이트-함유 소수성 단량체, N-플루오로알킬 비닐카바메이트-함유 소수성 단량체, 실리콘-함유 (메트)아크릴레이트-함유 소수성 단량체, (메트)아크릴아마이드-함유 소수성 단량체, 비닐 카보네이트-함유 소수성 단량체, 비닐 카바메이트-함유 소수성 단량체, 스타이렌-함유 소수성 단량체, 폴리옥시프로필렌 (메트)아크릴레이트-함유 소수성 단량체 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 명세서에 사용된 용어 "(메트)"는 선택적인 메틸 치환체를 의미한다. 따라서, "(메트)아크릴레이트"와 같은 용어는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 나타내고, "(메트)아크릴아마이드"는 메타크릴아마이드 또는 아크릴아마이드를 나타낸다.

[0075] 하나의 예시적인 실시형태에서, 상기 1종 이상의 소수성 단량체는 하기 화학식 X의 구조로 표시된다:



(X)

[0076]

[0077] 식 중, R^1은 메틸 또는 수소이고; R^2는 -O- 또는 -NH-이고; R^3 및 R^4는 독립적으로 $-CH_2-$, -CHOH- 및 $-CHR^6-$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 라디칼이고; R^5 및 R^6은 독립적으로 분지형 C_3-C_8 알킬기이고; R^7은 수소 또는 -OH이고; n은 1 이상의 정수이고, m 및 p는 독립적으로 0 또는 1 이상의 정수이며, 단, m, p 및 n의 합은 2, 3, 4 또는 5이다.

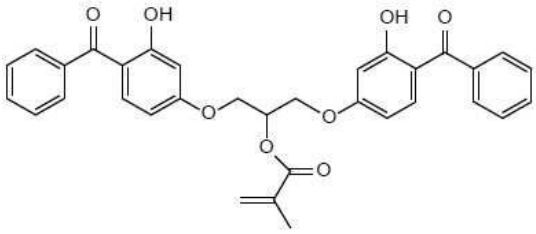
[0078] 화학식 IX의 구조로 표시되는 1종 이상의 소수성 단량체의 대표적인 예는 4-t-부틸-2-하이드록시사이클로헥실 메타크릴레이트(TBE); 4-t-부틸-2-하이드록시 사이클로펜틸 메타크릴레이트; 4-t-부틸-2-하이드록시사이클로헥실 메타크릴아마이드(TBA); 6-아이소펜틸-3-하이드록시사이클로헥실 메타크릴레이트; 2-아이소헥실-5-하이드록시사이클로펜틸 메타크릴아마이드, 4-t-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 아다만틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트 등을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 일 실시형태에서, 1종 이상의 소수성 단량체 (b)는 R^3이 $-CH_2-$이고, m이 1 또는 2이고, p가 0이고, m과 n의 합이 3 또는 4인 화학식 X의 화합물을 포함한다.

[0079] 상기 1종 이상의 소수성 단량체는 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 wt% 내지 약 25 wt%의 범위의 양으로 상기 단량체 혼합물에 존재할 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 1종 이상의 소수성 단량체는 상기 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 1 wt% 내지 약 10 wt%의 범위의 양으로 상기 단량체 혼합물에 존재할 수 있다.

[0080] 다른 예시적인 실시형태에서, 상기 단량체 혼합물은 1종 이상의 자외선(UV) 차단제를 더 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 유용한 UV 차단제는 하기 구조로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함한다:

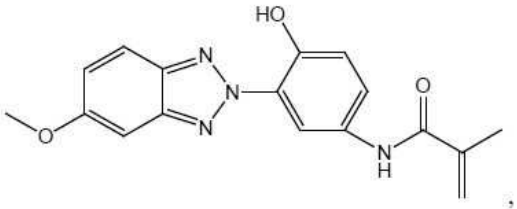


,

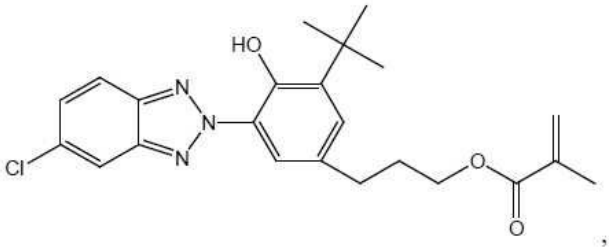


[0081]

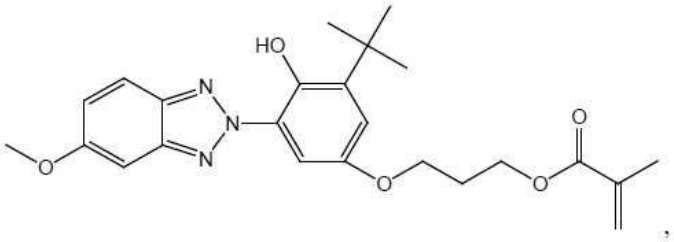
[0082] (2-프로펜산, 2-메틸,2-(4-벤조일-3-하이드록시페녹시)-1-[(4-벤조일3-하이드록시페녹시)메틸 에스터),



,

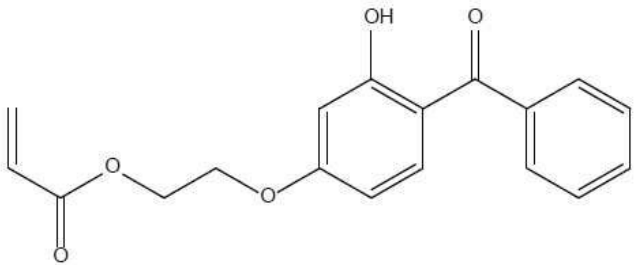


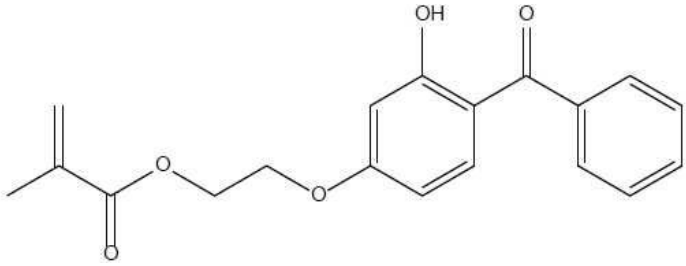
,



,

[0083]

[0084]  및

[0085] 

[0086] 상기 단량체 혼합물은 본 발명의 목적 및 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 필요에 따라 산화방지제, 착색제, 윤활제, 내부 습윤제, 강화제 등과 같은 다양한 첨가제 및 본 기술분야에 잘 알려진 기타 구성성분을 추가로 함유할 수 있다.

[0087] 상기 예시적인 실시형태의 안과용 디바이스, 예를 들어, 콘택트렌즈 또는 안내 렌즈는 예를 들어, 선반가공(lathing), 사출 성형(injection molding), 압축 성형(compression molding), 절단(cutting) 등에 의해 적절한 형태로 후속적으로 성형될 수 있는 생성물을 형성하도록 상기 단량체 혼합물을 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 콘택트렌즈를 생산할 때, 초기 혼합물은 튜브에서 중합되어 막대 모양의 물품을 제공하고, 그 다음 버튼으로 절단된다. 상기 버튼은 그 후 콘택트렌즈로 선반가공될 수 있다.

[0088] 대안적으로, 콘택트렌즈와 같은 안과용 디바이스는 주형, 예컨대 폴리프로필렌 주형에서, 예를 들어, 회전주조(spincasting) 및 정적 주조(static casting) 방법에 의해 상기 혼합물로부터 직접 주조될 수 있다. 회전주조 방법은 미국 특허 제3,408,429호 및 제3,660,545호에 개시되어 있으며, 정적 주조 방법은 미국 특허 제4,113,224호, 제4,197,266호 및 제5,271,875호에 개시되어 있다. 스핀주조 방법은 중합될 혼합물을 주형에 충전하고, 상기 혼합물을 자외선과 같은 방사선원에 노출시키면서 제어된 방식으로 상기 주형을 회전시키는 것을 포함한다. 정적 주조 방법은 두개의 주형 구역 사이에 상기 단량체 혼합물을 충전하여, 하나의 주형 구역이 전방 렌즈 표면을 형성하고 다른 주형 구역이 후방 렌즈 표면을 형성하도록 성형하는 단계, 및 상기 혼합물을 상기 주형 조립체 내에 유지되어 있는 동안, 예컨대 상기 혼합물의 자유 라디칼 중합에 의해 경화시켜 렌즈를 형성하도록 하는 단계를 포함한다. 렌즈 물질을 경화시키기 위한 자유 라디칼 반응 기술의 예는 열 방사선, 적외선, 전자 빔 방사선, 감마 방사선, 자외선(UV) 방사선 등을 포함하고; 또는 이러한 기술의 조합이 사용될 수 있다. 미국 특허 제5,271,875호는 후방 주형과 전방 주형에 의해 한정된 주형 공동 내에서 최종 렌즈의 성형을 허용하는 정적 주조 성형 방법을 기술한다. 추가 방법으로서, 미국 특허 제4,555,732호는 과량의 단량체 혼합물을 주형 내에서 회전주조에 의해 경화시켜 전방 렌즈 표면 및 비교적 두꺼운 두께를 갖는 성형 물품을 형성시키고, 경화된 회전주조 물품의 후방 표면을 이어서 선반가공하여 원하는 두께와 후방 렌즈 표면을 갖는 콘택트렌즈를 제공한다.

[0089] 중합은 상기 혼합물을 열(열 경화) 및/또는 자외선, 가시광선 또는 고 에너지 방사선과 같은 방사선에 노출시킴으로써 촉진될 수 있다. 중합 단계를 촉진하기 위해 중합 개시제가 상기 혼합물에 포함될 수 있다. 자유 라디칼 열 중합 개시제의 대표적인 예는 아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 스테아로일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 터티아릴부틸 퍼옥시피발레이트, 퍼옥 시다이카보네이트 등과 같은 유기 퍼옥사이드를 포함한다. 다이아조 개시제의 대표적인 예는 VAZO 64 및 VAZO 67을 포함한다. 대표적인 UV 개시제는 본 기술분야에 공지된 것들이며, 벤조인 메틸 에터, 벤조인 에틸 에터, Darocure® 1173, 1164, 2273, 1116, 2959, 3331(EM Industries) 및 Irgacure® 651 및 184(Ciba-Geigy)를 포함한다. 대표적인 가시광 개시제에는 IRGACURE 819 및 기타 포스핀 산화물형 개시제 등이 포함된다. 일반적으로, 상기 개시제는 총 혼합물의 약 0.01 내지 약 5 wt%의 농도로 상기 단량체 혼합물에 사용될 것이다.

[0090] 중합은 일반적으로 반응 매질, 예컨대 물 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알칸올, 예컨대 메탄올, 에

탄올 또는 프로판-2-올과 같은 용매를 사용하는 용액 또는 분산액에서 수행된다. 대안적으로, 상기 용매들 중 임의의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0091] 일반적으로, 중합은 약 15분 내지 약 72시간 동안, 예를 들어, 질소 또는 아르곤의 불활성 대기 하에서 수행될 수 있다. 원하는 경우, 최종 중합 생성물은 진공 하에, 예를 들어, 약 5 내지 약 72시간 동안 건조되거나, 또는 사용 전에 수용액에 남겨져 있을 수 있다.

[0092] 상기 혼합물의 중합은 수화될 때, 바람직하게는 하이드로겔을 형성하는 중합체를 생성할 것이다. 하이드로겔 렌즈를 생성할 때, 상기 혼합물은 전술한 바와 같은 희석제를 최소한 더 포함할 수 있으며, 이는 궁극적으로 상기 중합 생성물이 수화되어 하이드로겔을 형성할 때 물에 의해 교체된다. 일반적으로, 상기 하이드로겔의 수분 함량은 전술한 바와 같으며, 즉 적어도 약 50 wt%가다. 사용되는 희석제의 양은 약 50 wt% 미만이어야 하고, 대부분의 경우 희석제 함량은 약 30 wt% 미만일 것이다. 하지만, 특별한 중합체 시스템에서, 실제 한계는 상기 희석제 내의 다양한 단량체의 용해도에 의해 좌우될 것이다. 광학적으로 투명한 공중합체를 생성하기 위해서는 상기 공단량체들과 상기 희석제, 또는 상기 희석제와 상기 최종 공중합체 사이에 가시적 불투명도를 초래하는 상 분리가 일어나지 않는 것이 중요하다.

[0093] 또한, 사용될 수 있는 희석제의 최대량은 희석제가 최종 중합체에 유발하는 팽윤의 양에 따라 달라질 것이다. 과도한 팽윤은 수화 시 희석제가 물로 교체될 때 공중합체를 붕괴시키거나 붕괴시킬 수 있다. 적합한 희석제는 에틸렌 글리콜; 글리세린; 액체 폴리(에틸렌 글리콜); 알코올; 알코올/물 혼합물; 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체; 저분자량 선형 폴리(2-하이드록시에틸 메타크릴레이트); 락트산의 글리콜 에스터; 폼아마이드; 케톤; 다이알킬설폭사이드; 부틸 카르비톨; 본 명세서에서 논의된 보레이트 등 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.

[0094] 필요한 경우, 주위 압력에서 또는 주위 압력 부근에서 또는 진공 하에서 증발에 의해 달성될 수 있는 가장자리-마무리 작업(edge-finishing operation) 전에 렌즈로부터 잔류 희석제를 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 희석제를 증발시키는데 필요한 시간을 단축하기 위해 승온을 사용할 수 있다. 용매 제거 단계를 위한 시간, 온도 및 압력 조건은 본 기술분야의 기술자에 의해 쉽게 결정될 수 있는 바와 같이 희석제 및 특정 단량체 성분의 휘발성과 같은 요인에 따라 달라질 것이다. 원하는 경우, 상기 하이드로겔 렌즈를 생성하는데 사용되는 혼합물은 하이드로겔 물질을 제조하기 위해 종래 기술에 공지된 가교제 및 습윤제를 더 포함할 수 있다.

[0095] 안내 렌즈의 경우, 중합되는 단량체 혼합물은 최종 생성된 중합 생성물의 굴절률을 증가시키기 위한 단량체를 더 포함할 수 있다. 이러한 단량체의 예는 방향족 (메트)아크릴레이트, 예컨대 페닐 (메트)아크릴레이트, 2-페닐에틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트 및 벤질 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0096] 본 명세서에서 수득되는 콘택트렌즈와 같은 안과용 디바이스는 선택적인 기계가공 작업으로 처리될 수 있다. 예를 들어, 선택적인 기계가공 단계는 렌즈 가장자리 및/또는 표면을 버핑(buffing) 또는 연마(polishing)하는 것을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 기계가공 공정은 생성물이 주형 부품으로부터 이형되기 전 또는 후에 수행될 수 있으며, 예를 들어, 렌즈는 주형으로부터 렌즈를 들어올리기 위해 진공 핀셋을 사용하여 주형으로부터 건조 이형시키고, 그 후 렌즈를 기계식 핀셋을 이용하여 제2 진공 핀셋 세트로 이송하고 표면 또는 가장자리를 매끄럽게 하기 위해 회전 표면에 대해 배치한다. 그 다음, 렌즈의 다른 면을 가공하기 위해 렌즈를 뒤집을 수 있다.

[0097] 그 다음, 렌즈는 완충 식염수 용액을 포함하는 개별 렌즈 패키지로 이송될 수 있다. 상기 식염수 용액은 렌즈의 이송 전이나 후에 상기 패키지에 첨가될 수 있다. 적절한 패키징 디자인 및 재료는 본 기술분야에 알려져 있다. 플라스틱 패키지는 필름에 의해 이형가능하게 밀봉된다. 적합한 밀봉 필름은 본 기술분야에 공지되어 있고, 호일, 중합체 필름 및 이들의 혼합물을 포함한다. 렌즈가 들어 있는 밀봉 된 패키지는 살균 제품을 보장하기 위해 살균한다. 적합한 살균 수단 및 조건은 본 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들어, 오토클레이브 처리를 포함한다.

[0098] 본 기술분야의 기술자가 쉽게 이해할 수 있듯이, 전술한 성형 및 패키징 공정에는 다른 단계가 포함될 수 있다. 이러한 다른 단계는, 예를 들어, 성형된 렌즈의 코팅, 성형 동안 렌즈의 표면 처리(예를 들어, 주형 이송을 통해), 렌즈 검사, 결함 렌즈의 폐기, 주형 절반의 세정, 주형 절반의 재사용 등 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0099] 하기 실시예는 본 기술분야의 기술자가 본 발명을 실시할 수 있도록 제공되며 단지 예시적인 것이다. 실시예는 청구범위에 정의된 바와 같은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0100] 이하에 논의된 바와 같이 다양한 중합 생성물이 형성되었고 다음과 같은 표준 시험 절차에 의해 특성화되었다:

[0101] 산소 투과도(Dk라고도 함)는 하기 절차에 따라 결정된다. 수득되는 산소 투과도 값이 설명된 방법과 동일한 한, 다른 방법 및/또는 기구가 사용될 수도 있다. 실리콘 하이드로겔의 산소 투과도는 끝에 중앙 원형 금 캐소드 및 상기 캐소드와 절연된 은 애노드를 포함하는 프로브를 갖는 O2 Permeometer Model 201T 기구(Createch, Albany, Calif, USA)를 사용하는 폴라로그래픽 방법(ANSI Z80.20-1998)에 의해 측정한다. 측정은 150 내지 600 마이크론 범위의 세 가지 다른 중심 두께를 가진 사전검사된 핀홀이 없는 평평한 실리콘 하이드로겔 필름 샘플에서만 수행한다. 상기 필름 샘플의 중심 두께 측정은 Rehder ET-1 전자 두께 게이지를 사용하여 측정할 수 있다. 일반적으로, 필름 샘플은 원형 디스크 모양이다. 측정은 상기 필름 샘플과 프로브를 35℃ +/- 0.2℃에서 평형화된 순환성 인산염 완충 식염수 (PBS)를 포함하는 수조에 침지시켜 수행한다. 상기 프로브 및 필름 샘플을 PBS 수조에 침지시키기 전에, 상기 필름 샘플은 상기 평형화된 PBS로 사전습윤화된 캐소드에 배치하고 중앙에 위치시켜, 상기 캐소드와 필름 샘플 사이에 기포 또는 과도한 PBS가 존재하지 않도록 하고, 상기 필름 샘플을 그 다음 마운팅 캡(mounting cap)을 이용하여 프로브에 고정시켜, 프로브의 캐소드 부분이 필름 샘플에만 접촉하도록 한다. 실리콘 하이드로겔 필름의 경우, 상기 프로브 캐소드와 상기 필름 샘플 사이에, 예컨대 원형 디스크 모양을 갖는, 테플론 중합체 막을 사용하는 것이 종종 유용하다. 이러한 경우, 테플론 막은 먼저 사전습윤화된 캐소드 위에 배치하고, 그 다음 상기 필름 샘플을 테플론 막 위에 배치하여 상기 테플론 막 또는 필름 샘플 아래에 기포 또는 과도한 PBS가 존재하지 않도록 한다. 측정값이 수집되면, 상관계수 값(R2)이 0.97 이상인 데이터만을 Dk 값 계산에 입력해야 한다. 두께 당 최소 2개의 Dk 측정값 및 일치하는 R2 값이 수득된다. 알려진 회귀 분석을 사용하여 3 가지 이상의 다른 두께를 가진 필름 샘플로부터 산소 투과도(Dk)를 계산한다. PBS 이외의 용액으로 수화된 임의의 필름 샘플은 먼저 정제수에 침지시키고 최소 24시간 동안 평형을 유지시킨 다음, PHB에 침지한 후 최소 12시간 동안 평형을 유지시킨다. 상기 기구는 정기적으로 세척하고 RGP 표준을 사용하여 정기적으로 보정한다. 상한 및 하한은 본 명세서에 전문이 참조에 의해 편입되는 문헌[William J. Benjamin et al., The Oxygen Permeability of Reference Materials, Optom Vis Sci 7 (12s): 95(1997)]에 의해 확립된 저장소(Repository) 값의 +/- 8.8%를 계산하여 설정한다.

[0102] 수분%: 6개의 수화된 렌즈 또는 필름 두 세트를 여지 위에서 흡수 건조시켜 과량의 물을 제거하고 샘플의 무게를 측정한다(습윤 중량). 그 다음, 샘플을 건조제가 들어있는 병 안에서 10분 동안 전자레인지에 넣는다. 그 다음, 샘플을 30분 동안 그대로 두어 실온과 평형을 이루게 하고 다시 칭량한다(건조 중량). 수분%는 습윤 및 건조 중량으로부터 계산한다.

[0103] 접촉각(CBCA): 포획 기포 접촉각 데이터는 First Ten Angstroms FTA-1000 prop Shape Instrument에서 수집하였다. 모든 샘플은 상기 샘플 표면으로부터 패키징 용액의 성분을 제거하기 위해 분석 전에 HPLC 등급의 물로 헹구었다. 데이터 수집 전에 모든 실험에 사용된 물의 표면 장력은 펜던트 드롭(pendant drop) 방법을 사용하여 측정하였다. 물이 사용하기에 적합한 자격을 갖추기 위해서는 70 내지 72 dynes/cm의 표면 장력 값이 예상되었다. 모든 렌즈 샘플을 곡면 샘플 홀더 상에 놓고 HPLC 등급 물로 채워진 석영 셀에 침강시켰다. 전진 및 후퇴하는 포획 기포 접촉각을 각 샘플마다 수집하였다. 전진 접촉각은 기포가 렌즈 표면으로부터 후퇴할 때(물은 표면을 따라 전진함) 물에서 측정된 각도로서 정의된다. 모든 포획 기포 데이터는 샘플/기포 계면 상에 초점을 맞춘 고속 디지털 카메라를 사용하여 수집하였다. 접촉각은 샘플/기포 계면을 따라 접촉 선이 이동하기 직전에 디지털 프레임에서 계산하였다. 후퇴 접촉각은 기포가 샘플 표면을 따라 팽윤할 때(물은 표면으로부터 후퇴한다) 물에서 측정된 각도로서 정의된다.

[0104] 탄성률(g/㎟) 및 연신율%은 필름 샘플을 보레이트 완충 식염수에 침지시킨 Instron(모델 4502) 기기를 사용하여 ASTM 1708에 따라 측정하였다; 필름 샘플의 적절한 크기는 게이지 길이 22㎜ 및 너비 4.75㎜였으며, 상기 샘플은 또한 Instron 기기의 클램프에 의해 샘플이 잡힐 수 있도록 도그본(dogbone) 모양을 형성하는 말단을 갖고 있으며 두께는 100±50 마이크론이다.

[0105] 인장 강도(g/㎟)는 ASTM 시험 방법 D1708a에 따라 측정하였다.

[0106] 인열 강도는 인장 탄성률과 동일한 물리적 조건에서 ASTM D-1938에 따라 측정하였다.

[0107] Sagittal 깊이(SAG)는 Deltronic Comparator에서 측정하였다.

[0108] 실시예에서는 다음과 같은 약어가 사용된다.

[0109] HEMA: 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트.

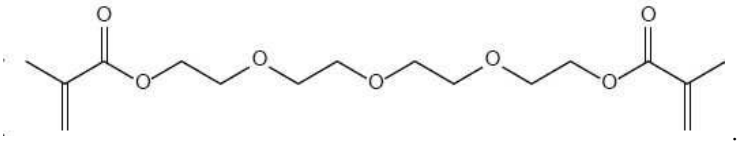
[0110] NVP: N-비닐-2-피롤리돈.

[0111] AMA: 알릴 메타크릴레이트.

[0112] TRIS: 트리스(트라이메틸실록시)실릴프로필 메타크릴레이트.

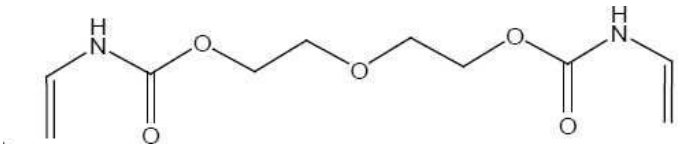
[0113] SIGMA: (3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로폭시) 프로필 비스(트라이메틸실록시)메틸실란.

[0114] 테트라에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트(TEGDMA): 하기 구조의 화합물:

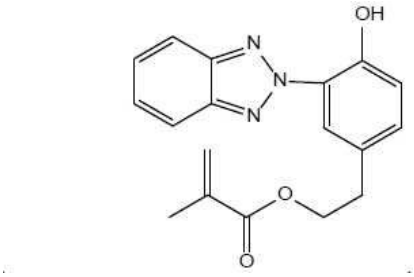
[0115] 

[0116] Vazo™ 64: 아조 비스-아이소부틸나이트릴(AIBN).

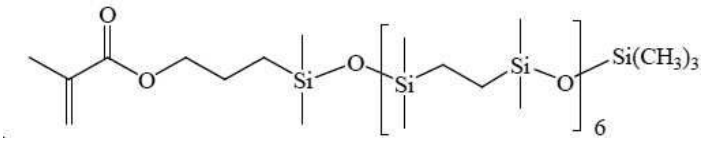
[0117] CIX-4: 하기 구조를 갖는 화합물:

[0118] 

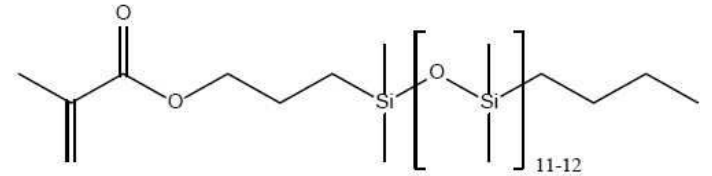
[0119] SA 단량체: 하기 구조를 갖는 화합물:

[0120] 

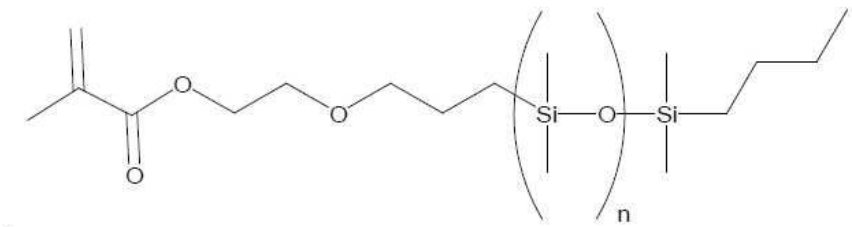
[0121] M1EDS6: 하기 구조를 가지며 Gelest에서 입수할 수 있는 화합물:

[0122] 

[0123] MCR-M11: 하기 구조를 갖는 화합물:

[0124] 

[0125] M1-MCR-C12: 하기 구조를 갖는 화합물:

[0126] 

[0127] 여기서, n은 평균 12이다.

[0128] 실시예 1

[0129] 단량체 혼합물은 표 1에 열거된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 제조하였다.

표 1

[0130]

성분	중량%
M_1-EDS$_6$	15
TRIS	26.5
NVP	50.15
HEMA	7.5
TEGDMA	0.75
CIX-4	0.1
단량체 혼합물(합계)	100.00
트라이-*t*-부틸 보레이트	23
SA 단량체	2
VAZO 64	0.5
틴트	0.02

[0131] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0132] 실시예 2

[0133] 표 2에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 2

[0134]

성분	중량%
MCR-M11	25
TRIS	17
NVP	50.15
HEMA	7
TEGDMA	0.75
CIX-4	0.1
단량체 혼합물(합계)	100.00
트라이-*t*-부틸 보레이트	23
VAZO 64	0.5
틴트	0.02

[0135] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0136] 실시예 3

[0137] 표 3에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 3

성분	중량%
M_1-EDS$_6$	15
TRIS	26.5
NVP	50.15
HEMA	7.5
TEGDMA	0.75
CIX-4	0.1
단량체 혼합물(합계)	100.00
SA 단량체	2
트라이-t-부틸 보레이트	23
VAZO 64	0.5
틴트	0.02

[0138]

[0139] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0140] 실시예 4

[0141] 표 4에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 4

성분	중량%
MCR-M_{11}	25
TRIS	17
NVP	50.2
HEMA	7
TEGDMA	0.75
CIX-4	0.1
단량체 혼합물(합계)	100.00
t-아밀 OH	23
VAZO 64	0.5
틴트	0.02

[0142]

[0143] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0144] 실시예 5

[0145] 표 5에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 5

[0146]

성분	중량%
MCR-M_{11}	20.28
TRIS	20.4
NVP	53.44
HEMA	4.76
TEGDMA	1.02
AMA	0.1
단량체 혼합물(합계)	100.00
트라이-*t*-부틸 보레이트	10
VAZO 64	0.79
틴트	0.02

[0147] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0148] 실시예 6

[0149] 표 6에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 6

[0150]

성분	중량%
M_1-MCR-C_{12}	20.28
TRIS	20.4
NVP	51.2
HEMA	7.27
TEGDMA	0.75
AMA	0.1
단량체 혼합물(합계)	100.00
t-아밀 OH	10
VAZO 64	0.5
틴트	0.02

[0151] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0152] 실시예 7

[0153] 표 7에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 7

[0154]

성분	중량%
M_1-MCR-C_{12}	19.9
TRIS	20.1
NVP	52.5
HEMA	4.68
TEGDMA	1.5
단량체 혼합물(합계)	100.00
n-프로판올	15
VAZO 64	0.79
틴트	0.02

[0155] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0156] 실시예 8

[0157] 표 8에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 8

[0158]

성분	중량%
M_1-MCR-C_{12}	25
SIGMA	10
TRIS	15
NVP	42.8
HEMA	7
TEGDMA	0.1
AMA	0.1
단량체 혼합물(합계)	100.00
t-아밀 OH	23
VAZO 67	0.5
틴트	0.02

[0159] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0160] 실시예 9

[0161] 표 9에 나열된 하기 성분을 중량당 양으로 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다.

표 9

[0162]

성분	중량%
EDS-PDMS 단일작용성	21.5
TRIS	23.5
NVP	47
HEMA	7
TEGDMA	0.75
CIX-4	0.25
단량체 혼합물(합계)	100.00
트라이-t-부틸 보레이트	23
VAZO 64	0.5
틴트	0.02

[0163] 결과적으로 수득되는 단량체 혼합물을 폴리프로필렌 주형 조립체에 도입시켜 상기 단량체 혼합물을 콘택트렌즈로 주조하였다. 그 다음, 상기 주형 조립체와 단량체 혼합물을 약 3시간 동안 열경화시켜 콘택트렌즈를 형성시켰다. 그 결과 수득되는 콘택트렌즈는 주형 조립체로부터 이형시켰다.

[0164] 실시예 1 내지 9에서 각각 수득한 렌즈를 이하의 표 10에 제시된 바와 같은 표준 시험 절차에 의해 특성화하였다.

표 10

[0165]

실시예	Dk	탄성률	인열 강도	CBCA	직경	Sag	WC %
실시예 1	89	52	4	38	15.413	4.216	58
실시예 2	80	52	4	46	13.642	3.727	58
실시예 3	75	66	6	38	15.222	4.149	57
실시예 4	-	58	5	38	-	-	57
실시예 5	70	78	-	40	13.922	3.735	56
실시예 6	87	53	3	35	-	-	60
실시예 7	85	77	3	41	-	-	55.6
실시예 8	86	39	5	55	-	-	56

[0166] 본 명세서에 개시된 실시형태에 대해 다양한 변경이 이루어질 수 있음이 이해될 것이다. 따라서, 상기 상세한 설명은 제한적인 것으로 해석되어서는 안되며, 단지 바람직한 실시형태의 예시로서 해석되어야 한다. 예를 들어, 상기 설명되고 본 발명을 작동시키기에 최상의 방식으로 수행된 기능들은 단지 예시를 위한 것이다. 다른 배열 및 방법이 본 발명의 범위 및 사상을 벗어남이 없이 본 기술분야의 기술자에 의해 수행될 수 있다. 더욱이, 본 기술분야의 기술자는 여기에 첨부된 특징 및 이점의 범위 및 취지 내에서 다른 변경을 구상할 수 있을 것이다.