



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0052019
(43) 공개일자 2014년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/04 (2006.01) *C08G 77/442* (2006.01)
C08F 265/10 (2006.01) *C08F 283/12* (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01) *G02C 7/04* (2006.01)
B29D 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7006249(분할)

(22) 출원일자(국제) 2009년06월16일
심사청구일자 2014년03월07일

(62) 원출원 특허 10-2011-7016544
원출원일자(국제) 2009년06월16일
심사청구일자 2013년09월30일

(85) 번역문제출일자 2014년03월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/047428

(87) 국제공개번호 WO 2010/071691
국제공개일자 2010년06월24일

(30) 우선권주장
12/316,993 2008년12월18일 미국(US)
61/212,623 2009년04월14일 미국(US)

(71) 출원인
노파르티스 아게
스위스 체하-4056 바젤 리히트스트라쎄 35

(72) 발명자
창, 프랭크
미국 30024 조지아주 수와니 스프링 브리즈 테라스 8489
보그트, 위르겐
스위스 체하-4112 플루에 운터러 란드스크론베크 1
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법

(57) 요약

실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법 및 그의 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈. 상기 방법은 소프트 콘택트 렌즈의 제조를 위한 금형을 제공하며, 여기서 금형이 콘택트 렌즈의 전방 표면을 한정하는 제1 성형 표면을 가진 제1 금형 반쪽 및 콘택트 렌즈의 후방 표면을 한정하는 제2 성형 표면을 가진 제2 금형 반쪽을 갖고, 상기 제1 및 제2 성형 표면 사이에 공동이 형성되도록 상기 제1 및 제2 금형 반쪽이 서로 수용하도록 구성되는 것인 단계; 렌즈-형성 물질의 단량체 혼합물을 공동에 도입하며, 여기서 단량체 혼합물이 적어도 하나의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체, 적어도 하나의 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체, 적어도 하나의 폴리실록산 비닐 단량체 또는 거대단량체 및 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%의 광개시제를 포함하며, 렌즈 형성 물질이 약 100초 이내에 약 4.1 mW/cm²의 UV-강도를 가진 UV 광에 의해 경화되는 능력을 가짐을 특징으로 하는 것인 단계; 및 화학 복사선의 공간적 제약 하에서 금형 내에서 렌즈-형성 물질을 약 120초 이하의 시간 동안 조사하여 렌즈-형성 물질을 가교시켜 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성하며, 여기서 제조된 콘택트 렌즈가 제1 성형 표면에 의해 한정되는 전방 표면, 제2 성형 표면에 의해 한정되는 대향 후방 표면, 및 화학 복사선의 공간적 제약에 의해 한정되는 렌즈 가장자리를 포함하는 것인 단계를 포함한다.

(72) 발명자

프루트, 존, 달라스

미국 30024 조지아주 수와니 윈딩 로즈 드라이브
5060

첸, 신밍

미국 30005 조지아주 존스 크릭 벤담 코트 11720

스미스, 다운, 에이.

미국 35055 알라바마주 킬만 에스이 애비뉴 씨 616

돔스케, 안젤리카, 마리아

미국 30096 조지아주 델루스 엔필드 웨이 3379

홀랜드, 트로이, 버논

미국 30024 조지아주 수와니 브리즈우드 코트 357

투렉, 리차드, 찰스

미국 30319 조지아주 아틀란타 엔이 드루 벨리 로
드 2660

우, 다칭

미국 30024 조지아주 수와니 락바스 로드 920

특허청구의 범위

청구항 1

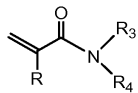
- (1) 10 중량% 내지 50 중량%의 1종 이상의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체;
- (2) 10 중량% 내지 40 중량%의, 실록산-함유 아크릴레이트, 실록산-함유 아크릴아미드, 실록산-함유 메타크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 실록산-함유 비닐 단량체;
- (3) 10 중량% 내지 40 중량%의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체;
- (4) 0.1 중량% 내지 1.3 중량%의 광개시제; 및
- (5) 0 내지 5 중량%의 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제

를 포함하고, 단 성분 (1) 내지 (5) 및 추가의 임의의 성분이 100 중량%까지 첨가되며, 여기서 1종 이상의 메타크릴레이트 단량체가 단량체 혼합물에 존재하는 경우, 메타크릴레이트 단량체의 총량은 5 중량% 미만이고, 4.1 mW/cm^2 의 UV-강도를 가진 UV 광에 의해 100초 미만의 경화 시간을 갖는 것을 특징으로 하는, 화학 복사선의 공간적 제약을 기초로 한 경화 방법에 따라서 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기에 적절한 렌즈-형성 조성물.

청구항 2

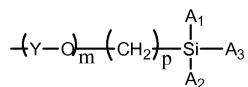
제1항에 있어서, 성분 (2)가 하기 화학식 1의 실록산-함유 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 단량체인 렌즈-형성 조성물.

<화학식 1>



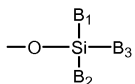
[상기 식에서, R은 H 또는 CH_3 이고, R_3 및 R_4 은 서로 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 하기 화학식 2의 1가 라디칼이고:

<화학식 2>



{상기 식에서, Y는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬렌 2가 라디칼, 또는 하나 이상의 히드록실 기를 함유하는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬렌 2가 라디칼이고, m은 0 내지 5의 정수이고, p는 1 내지 6의 정수이고, A_1 , A_2 및 A_3 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 페닐, 벤질 또는 하기 화학식 3의 라디칼이고:

<화학식 3>



(상기 식에서, B_1 , B_2 및 B_3 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 페닐 또는 벤질이다)),

단, R_3 및 R_4 중 적어도 하나가 화학식 2의 라디칼이고, A_1 , A_2 및 A_3 중 적어도 2개가 화학식 3의 라디칼이다]

청구항 3

제2항에 있어서, 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체가 N-[트리스(트리메틸실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-[트리스(트리메틸실록시)-실릴프로필]아크릴아미드, N-[트리스(디메틸프로필실록시)실릴프로필]아크릴아미드, N-[트리스(디메틸프로필실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-[트리스(디메틸-페닐실록시)실릴프로필]아

크릴아미드, N-[트리스(디메틸페닐실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-[트리스(디메틸에틸실록시)실릴프로필]아크릴아미드, N-[트리스(디메틸에틸실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-(2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필)아크릴아미드;

N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N-[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N-[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 렌즈-형성 조성물.

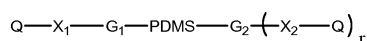
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 친수성 아미드-유형 비닐 단량체가 2-아크릴아미도글리콜산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산, 또는 그들의 염, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드, 3-아크릴로일아미노-1-프로판올, N-(부톡시메틸)아크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-히드록시에틸 아크릴아미드, N-(히드록시메틸)아크릴아미드, N-(이소부톡시메틸)아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, 메타크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-[트리스(히드록시메틸)메틸]아크릴아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 단량체 혼합물이 하기 화학식 4의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

<화학식 4>

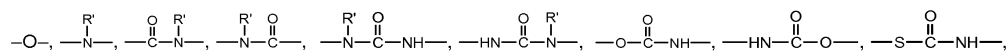


[상기 식에서,

r은 0 또는 1의 정수이고;

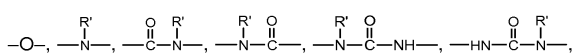
G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬렌 2가 라디칼, $-(alk'-O)_q-alk-$ 의 2가 라디칼 (식에서, q는 1 내지 5의 정수이고, alk 및 alk'는 서로 독립적으로 C₁-C₆ 알킬렌 2가 라디칼이다), 또는 -R'₁-X₄-E-X₅-R'₂-의 2가 라디칼 (식에서, R'₁ 및 R'₂는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬렌 2가 라디칼 또는

상기 정의된 것과 같은 $-(alk'-O)_q-alk-$ 의 2가 라디칼이고, X₄ 및 X₅는 서로 독립적으로



$-O-C(=O)-, -C(=O)O-, -S-$, 및 $-HN(R')C(=O)S-$ (식에서, R'는 H 또는 C₁-C₈ 알킬이다)로 구성된 군으로부터 선택된 결합이고, E는 알킬 디라디칼, 시클로알킬 디라디칼, 알킬시클로알킬 디라디칼, 알킬아릴 디라디칼, 또는 주쇄에 에테르, 티오 또는 아민 결합을 가질 수도 있는 40개 이하의 탄소 원자를 가진 아릴 디라디칼이다)이고;

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 직접 결합,

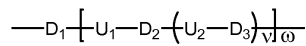


$-O-C(=O)NH-, -HN(R')C(=O)O-, -S-C(=O)NH-, -O-C(=O)-, -C(=O)O-, -S-$, 및 $-HN(R')C(=O)S-$ 으로 구성된 군으로부터 선택된 결

합이고 (여기서, R'는 H 또는 C₁-C₈ 알킬이다);

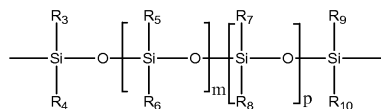
PDMS는 하기 화학식 5의 폴리실록산 2가 라디칼이고:

<화학식 5>



{상기 식에서, x는 0 또는 1이고, ω는 0 내지 5의 정수이고, U₁ 및 U₂는 서로 독립적으로 상기 정의된 -R'₁-X₄-E-X₅-R'₂-의 2가 라디칼 또는 상기 정의된 $\text{---}\left(\text{alk}'\text{---O}\right)_q\text{---alk}'\text{---}$ 의 2가 라디칼을 나타내고, D₁, D₂ 및 D₃는 서로 독립적으로 -(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂- (식에서 t는 3 내지 40의 정수이다), -CF₂(OCF₂)_a-(OCF₂CF₂)_b-OCF₂- (식에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수이고, 단 a+b는 10 내지 30 범위의 수이다) 및 하기 화학식 6의 2가 기:

<화학식 6>

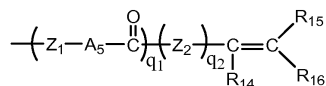


(식에서, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 C₁-C₈-알킬, C₁-C₄-알킬- 또는 C₁-C₄-알콕시-치환된 페닐, 플루오로(C₁-C₁₈-알킬), 시아노(C₁-C₁₂-알킬), -alk-(OCH₂CH₂)_n-OR₁₁ (식에서 alk는 C₁-C₆-알킬렌 2가 라디칼이고, R₁₁은 C₁-C₆-알킬이고, n은 1 내지 10의 정수이다)이고, m 및 p는 서로 독립적으로 2 내지 698의 정수이고, (m+p)는 5 내지 700이다)

로 구성된 군으로부터 선택되는 2가 라디칼이고, 단 D₁, D₂ 및 D₃ 중 적어도 하나는 화학식 6으로 표시된다};

Q는 하기 화학식 7의 에틸렌성 불포화 기이다]

<화학식 7>



[상기 식에서,

Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬렌 2가 라디칼, 하나 이상의 히드록실 기를 가진 선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬렌 2가 라디칼, -(CH₂CH₂O)_d-CH₂CH₂- (식에서, d는 1 내지 10의 정수이다)의 라디칼, 비치환된 페닐렌 2가 라디칼, C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시 치환된 페닐렌 2가 라디칼 또는 C₇-C₁₂ 아르알킬렌 2가

라디칼이고; A₅는 -O- 또는 $\text{---}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{---}$ (식에서, R'는 H 또는 C₁-C₈ 알킬이다)이고; q₁ 및 q₂는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이고; R₁₄는 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 할로젠이고; R₁₅ 및 R₁₆는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 카르복시, 할로젠 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{---X}_3\text{---R}_{17}$ (식에서, X₃는 -O-, 상기 정의된 $\text{---}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{---}$ 또는 -S-이고, R₁₇은 C₁-C₁₂ 알킬, 히드록시알킬, 아미노알킬, 알킬아미노알킬 또는 디알킬아미노알킬 라디칼이다)의 라디칼이다]

청구항 6

제5항에 있어서, 단량체 혼합물이, D₁, D₂ 및 D₃이 서로 독립적으로 화학식 6의 2가 라디칼인 화학식 4의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 단량체 혼합물이 0.2 중량% 내지 5.0 중량%의 양으로 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 단량체 혼합물이 벤조트리아졸- 및/또는 벤조페논-잔기를 포함하는 중합가능한 UV-흡수제를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 광개시제가 벤조일포스핀 옥시드 광개시제인 렌즈-형성 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 단량체 혼합물이 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

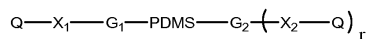
청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (1) 10 중량% 내지 50 중량%의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체; (2) 10 중량% 내지 40 중량%의 실록산-함유 아크릴레이트 또는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 단량체; (3) 10 중량% 내지 40 중량%의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체, (4) 0.1 중량% 내지 1.3 중량%의 광개시제; 및 (5) 0 내지 5 중량%의 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함하고, 단 성분 (1) 내지 (5) 및 추가의 임의의 성분이 100 중량%까지 첨가되는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 혼합물이 하기 화학식 4의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

<화학식 4>

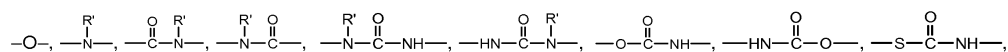


[상기 식에서,

r은 0 또는 1의 정수이고;

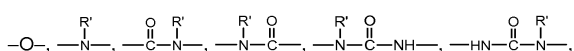
G_1 및 G_2 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬렌 2가 라디칼, $-(alk'-O)_q-alk-$ 의 2가 라디칼 (식에서, q는 1 내지 5의 정수이고, alk 및 alk'는 서로 독립적으로 C_1-C_6 알킬렌 2가 라디칼이다), 또는 $-R'_1-X_4-E-X_5-R'_2-$ 의 2가 라디칼 (식에서, R'_1 및 R'_2 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬렌 2가 라디칼 또는

상기 정의된 것과 같은 $-(alk'-O)_q-alk-$ 의 2가 라디칼이고, X_4 및 X_5 는 서로 독립적으로



$-O-C(=O)-, -C(=O)O-, -S-,$ 및 $-HN(R')C(=O)S-$ (식에서, R' 는 H 또는 C_1-C_8 알킬이다)로 구성된 군으로부터 선택된 결합이고, E는 알킬 디라디칼, 시클로알킬 디라디칼, 알킬시클로알킬 디라디칼, 알킬아릴 디라디칼, 또는 주쇄에 에테르, 티오 또는 아민 결합을 가질 수도 있는 40개 이하의 탄소 원자를 가진 아릴 디라디칼이다)이고;

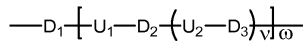
X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 직접 결합,



$-O-C(=O)NH-, -HN(R')C(=O)O-, -S-C(=O)NH-, -O-C(=O)-, -C(=O)O-, -S-,$ 및 $-HN(R')C(=O)S-$ 으로 구성된 군으로부터 선택된 결합이고 (여기서, R' 는 H 또는 C_1-C_8 알킬이다);

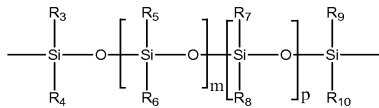
PDMS는 하기 화학식 5의 폴리실록산 2가 라디칼이고:

<화학식 5>



{상기 식에서, γ 는 0 또는 1이고, ω 는 0 내지 5의 정수이고, U_1 및 U_2 는 서로 독립적으로 상기 정의된 $\text{---R}'_1\text{---X}_4\text{---E---X}_5\text{---R}'_2\text{---}$ 의 2가 라디칼 또는 상기 정의된 $\text{---}\left(\text{alk}'\text{---O}\right)_q\text{---alk}\text{---}$ 의 2가 라디칼을 나타내고, D_1 , D_2 및 D_3 는 서로 독립적으로 $\text{---}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_t\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ (식에서 t 는 3 내지 40의 정수이다), $\text{---CF}_2\left(\text{OCF}_2\right)_a\text{---}\left(\text{OCF}_2\text{CF}_2\right)_b\text{---OCF}_2\text{---}$ (식에서 a 및 b 는 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수이고, 단 $a+b$ 는 10 내지 30 범위의 수이다) 및 하기 화학식 6의 2가 기:

<화학식 6>

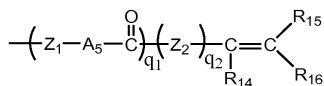


(식에서, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 $C_1\text{---}C_8\text{---}$ 알킬, $C_1\text{---}C_4\text{---}$ 알킬- 또는 $C_1\text{---}C_4\text{---}$ 알콕시-치환된 페닐, 플루오로($C_1\text{---}C_{18}\text{---}$ 알킬), 시아노($C_1\text{---}C_{12}\text{---}$ 알킬), $\text{---alk---}\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n\text{---OR}_{11}$ (식에서 alk 는 $C_1\text{---}C_6\text{---}$ 알킬렌 2가 라디칼이고, R_{11} 은 $C_1\text{---}C_6\text{---}$ 알킬이고, n 은 1 내지 10의 정수이다)이고, m 및 p 는 서로 독립적으로 2 내지 698의 정수이고, $(m+p)$ 는 5 내지 700이다)

로 구성된 군으로부터 선택되는 2가 라디칼이고, 단 D_1 , D_2 및 D_3 중 적어도 하나는 화학식 6으로 표시된다};

Q는 하기 화학식 7의 에틸렌성 불포화 기이다]

<화학식 7>



[상기 식에서,

Z_1 및 Z_2 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 $C_1\text{---}C_{12}$ 알킬렌 2가 라디칼, 하나 이상의 히드록실 기를 가진 선형 또는 분지형 $C_1\text{---}C_{12}$ 알킬렌 2가 라디칼, $\text{---}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_d\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ (식에서, d 는 1 내지 10의 정수이다)의 라디칼, 비치환된 페닐렌 2가 라디칼, $C_1\text{---}C_4$ 알킬 또는 $C_1\text{---}C_4$ 알콕시 치환된 페닐렌 2가 라디칼 또는 $C_7\text{---}C_{12}$ 아르알킬렌 2가 라디칼이고; A_5 는 ---O--- 또는 $\text{---}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{---}$ (식에서, R' 는 H 또는 $C_1\text{---}C_8$ 알킬이다)이고; q_1 및 q_2 는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이고; R_{14} 는 수소, $C_1\text{---}C_4$ 알킬 또는 할로젠이고; R_{15} 및 R_{16} 는 서로 독립적으로 수소, $C_1\text{---}C_4$ 알킬, 페닐, 카르복시, 할로젠 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{---X}_3\text{---R}_{17}$ (식에서, X_3 는 ---O--- , 상기 정의된 $\text{---}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{---}$ 또는 ---S--- 이고, R_{17} 은 $C_1\text{---}C_{12}$ 알킬, 히드록시알킬, 아미노알킬, 알킬아미노알킬 또는 디알킬아미노알킬 라디칼이다)의 라디칼이다]

청구항 13

제12항에 있어서, 단량체 혼합물이 0.2 중량% 내지 5.0 중량%의 양으로 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 단량체 혼합물이 벤조트리아졸- 및/또는 벤조페논-잔기를 포함하는 중합가능한 UV-흡수제를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서, 광개시제가 벤조일포스핀 옥시드 광개시제인 렌즈-형성 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서, 단량체 혼합물이 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함하는 것인 렌즈-형성 조성물.

청구항 17

제12항에 있어서, (1) 10 중량% 내지 50 중량%의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체; (2) 10 중량% 내지 40 중량%의 실록산-함유 아크릴레이트 또는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 단량체; (3) 10 중량% 내지 40 중량%의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체, (4) 0.1 중량% 내지 1.3 중량%의 광개시제; 및 (5) 0 내지 5 중량%의 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함하고, 단 성분 (1) 내지 (5) 및 추가의 임의의 성분이 100 중량%까지 첨가되는 것인 렌즈-형성 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특히 화학 복사선의 공간적 제약 하에서의 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 만들어진 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 들어, 소프트 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 높은 산소 투과성 및 편안함 때문에 더욱 인기가 있다. 그러나, 모든 통상적으로 이용가능한 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는, 거대단량체의 존재 또는 부재 하에서 일회용 플라스틱 금형 및 단량체들의 혼합물을 사용하는 것을 포함하는 통상적인 주조 성형 기술에 따라 제조된다. 그러나, 일회용 플라스틱 금형은, 제조 과정에서의 변동 (온도, 압력, 물질 성질)의 결과로서 플라스틱 금형의 사출 성형 동안에 금형의 치수 변동이 일어날 수 있기 때문에, 그리고 또한 사출 성형 후에 얻어지는 금형이 불균일하게 수축될 수도 있기 때문에, 본질적으로 피할 수 없는 치수 변화를 겪는다. 이러한 금형에서의 치수 변화는 제조되는 콘택트 렌즈의 매개변수의 변동 (피크 굴절율, 직경, 기본 만곡율, 중심 두께 등)을 유발하고 복잡한 렌즈 디자인을 복제할 때 낮은 충실도를 유발한다.

[0003] 통상적인 주조-성형 기술에서 겪게 되는 이러한 단점들은, 미국 특허 5,508,317, 5,789,464, 5,849,810 및 6,800,225 (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 예증된 바와 같이, 이른바 라이트스트림 테크놀로지 (Lightstream Technology)TM (CIBA 비전)를 사용함으로써 극복될 수 있다. 라이트스트림 테크놀로지TM는 (1) 전형적으로 에틸렌성 불포화 기를 가진 하나 이상의 실질적으로 정제된 예비중합체의 용액이고, 일반적으로 저 분자량의 단량체 및 가교제를 실질적으로 갖지 않는 렌즈-형성 조성물, (2) 고 정밀도로 제조되는 재사용가능한 금형, 및 (3) 화학 복사선 (예, UV)의 공간적 제약 하에서의 경화를 포함한다. 라이트스트림 테크놀로지TM에 따라 제조된 렌즈는, 재사용가능한 고 정밀도 금형을 사용하기 때문에, 원래의 렌즈 디자인에 대해 높은 일관성 및 높은 충실도를 가질 수 있다. 추가로, 짧은 경화 시간 및 높은 제조 수율에 기인하여 높은 품질을 가진 콘택트 렌즈가 비교적 낮은 비용으로 제조될 수 있다.

[0004] 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조할 때 라이트스트림 테크놀로지TM를 적용하기 위하여, 미국 특허 7,091,283 및 6,039,913, 미국 특허출원 공개 2008/0015315A1, 2008/0143958A1, 2008/0143003A1, 2008/0231798A1 및 2008/0234457A1 및 미국 특허출원 12/313,546, 61/114,216 및 61/114,228 (여기서 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 바와 같이 실리콘-함유 예비중합체가 개발되었다. 그러나, 라이트스트림 테크놀로지TM는 렌즈-형성 물질의 단량체 혼합물로부터 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기 위해 적용된 적이 없다. 따라서, 라이트스트림 테크놀로지TM에 따라 렌즈-형성 물질의 단량체 혼합물로부터 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하는 방법이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

[0005] **발명의 요약**

[0006] 하나의 측면에서, 본 발명은 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은 하기 단계: 소프트 콘택트 렌즈의 제조를 위한 금형을 제공하며, 여기서 금형이 콘택트 렌즈의 전방 표면을 한정하는 제1

성형 표면을 가진 제1 금형 반쪽 및 콘택트 렌즈의 후방 표면을 한정하는 제2 성형 표면을 가진 제2 금형 반쪽을 갖고, 상기 제1 및 제2 성형 표면 사이에 공동이 형성되도록 상기 제1 및 제2 금형 반쪽이 서로를 수용하도록 구성되는 것인 단계; 렌즈-형성 물질의 단량체 혼합물을 공동에 도입하며, 여기서 단량체 혼합물이 적어도 하나의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체, 적어도 하나의 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체, 적어도 하나의 폴리실록산 비닐 단량체 또는 거대단량체 및 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%의 광개시제를 포함하며, 렌즈 형성 물질이 약 100초 이내에 약 4.1 mW/cm^2 의 UV-강도를 가진 UV 광에 의해 경화되는 능력을 가짐을 특징으로 하는 것인 단계; 및 화학 복사선의 공간적 제약 하에서 금형 내에서 렌즈-형성 물질을 약 120초 이하의 시간 동안 조사하여 렌즈-형성 물질을 가교시켜 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성하며, 여기서 제조된 콘택트 렌즈가 제1 성형 표면에 의해 한정되는 전방 표면, 제2 성형 표면에 의해 한정되는 대향 후방 표면, 및 화학 복사선의 공간적 제약에 의해 한정되는 렌즈 가장자리를 포함하는 것인 단계를 포함한다.

[0007] 다른 측면에서, 본 발명은 화학 복사선의 공간적 제약을 기초로 하여 경화 방법에 따라서 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기에 적절한 렌즈-형성 조성물을 제공한다. 렌즈-형성 조성물은 적어도 하나의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체, 적어도 하나의 실록산-함유 아크릴레이트 또는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 단량체, 적어도 하나의 폴리실록산 비닐 단량체 또는 거대단량체, 및 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%의 광개시제를 포함하고, 단 렌즈-형성 조성물에서 모든 메타크릴레이트 단량체(들)의 총량은 약 10 중량% 미만이고, 약 100초 미만의 기간 이내에 약 4.1 mW/cm^2 의 UV-강도를 가진 UV 광에 의해 경화될 수 있는 특징을 가진 렌즈 형성 조성물을 제공하기에 충분히 낮다.

[0008] 추가의 측면에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 수득되는 콘택트 렌즈를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 달리 정의되지 않는 한, 여기서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 여기서 사용된 명명법 및 실험 절차는 당 기술분야에 공지되어 있고 일반적으로 사용된다. 당 기술분야 및 다양한 참고문헌에 제공된 것과 같이 이러한 절차를 위하여 통상적인 방법이 사용된다. 용어가 단수로 제공되는 경우에, 본 발명자들은 그 용어의 복수도 의도한다. 여기서 사용된 명명법 및 하기 기재된 실험 절차는 당 기술분야에 공지되어 있고 일반적으로 사용된다.

[0010] "콘택트 렌즈"란 착용자의 눈 위 또는 눈 안에 위치할 수 있는 구조물을 가리킨다. 콘택트 렌즈는 사용자의 시력을 보정하거나 개선하거나 변경시킬 수 있지만, 반드시 그러한 것만은 아니다. 콘택트 렌즈는 당 기술분야에 공지되어 있거나 이후 개발될 어떠한 적절한 물질로 만들어질 수 있고, 소프트 렌즈, 하드 렌즈 또는 하이브리드 렌즈일 수 있다. "실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈"란 실리콘 히드로겔 물질을 포함하는 콘택트 렌즈를 가리킨다.

[0011] "히드로겔" 또는 "히드로겔 물질"은 완전히 수화될 때 적어도 10 중량%의 물을 흡수할 수 있는 중합체 물질을 가리킨다.

[0012] "실리콘 히드로겔"은 적어도 하나의 실리콘-함유 단량체 또는 적어도 하나의 실리콘-함유 거대단량체 또는 적어도 하나의 가교가능한 실리콘-함유 예비중합체를 포함하는 중합가능한 조성물의 공중합에 의해 수득되는 실리콘-함유 히드로겔을 가리킨다.

[0013] "단량체 혼합물"은 적어도 약 20 중량%의 하나 이상의 비닐 단량체를 포함하는 조성물을 가리킨다.

[0014] 여기서 사용된 "친수성"은 지질보다는 물과 더욱 쉽게 결합되는 물질 또는 그의 일부를 가리킨다.

[0015] "비닐 단량체"는 단지 하나의 에틸렌성 불포화 기를 가진 저 분자량 화합물을 가리킨다. 저 분자량은 전형적으로 700달톤 미만의 평균 분자량을 의미한다.

[0016] 용어 "올레핀성 불포화 기" 또는 "에틸렌성 불포화 기"는 여기서 넓은 의미로 사용되며, $>C=C<$ 기를 함유하는 어떠한 기라도 포함하는 것으로 해석된다. 일례의 에틸렌성 불포화 기는 제한없이 아크릴로일, 메타크릴로일, 알릴, 비닐, 스티레닐, 또는 다른 $C=C$ 함유 기를 포함한다.

[0017] 여기서 사용된, 중합가능한 조성물, 예비중합체 또는 물질의 경화, 가교 또는 중합을 언급할 때 "화학선작용으로"는 화학선 조사, 예를 들어 UV 조사, 이온화 조사 (예, 감마선 또는 X-선 조사), 마이크로파 조사 등에 의해 경화 (예, 가교 및/또는 중합)가 수행됨을 의미한다. 열 경화 또는 화학선 경화 방법이 당업자에게 잘 알려져

있다.

[0018] "아미드-유형 비닐 단량체"는 화학식 $\text{—N—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{X}}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ (식에서, X는 공유 결합, 수소 또는 메틸 라디칼 ($-\text{CH}_3$)이다)의 단지 하나의 에틸렌성 불포화 라디칼을 포함하는 비닐 단량체를 가리킨다.

[0019] 용어 "(메트)아크릴아미드"란 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드를 가리킨다.

[0020] 용어 "아크릴아미드 단량체"란 화학식 $\text{—N—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼을 가진 비닐 단량체를 가리킨다.

[0021] 용어 "메타크릴아미드 단량체"란 화학식 $\text{—N—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼을 가진 비닐 단량체를 가리킨다.

[0022] 용어 "아크릴레이트 단량체"란 화학식 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼을 가진 비닐 단량체를 가리킨다.

[0023] 용어 "메타크릴레이트 단량체"란 화학식 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\overset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼을 가진 비닐 단량체를 가리킨다.

[0024] "폴리실록산-함유 비닐 단량체 또는 거대단량체"란 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 기 및 화학식 $\left[\text{—}\overset{\text{R}_1}{\overset{|}{\text{Si}}}\text{—}\overset{\text{R}_2}{\overset{|}{\text{O}}}\text{—} \right]_n$ 의 2가 라디칼을 함유하는 비닐 단량체 또는 거대단량체를 가리킨다 (식에서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 1가 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 알킬, 1가 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 아미노알킬, 1가 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 히드록시알킬, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 에테르, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 플루오로알킬, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 플루오로에테르 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ 아릴 라디칼, $-\text{alk}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OR}_3$ (여기서 alk는 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬렌 2가 라디칼이고, R_3 은 수소 또는 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬이고, m은 1 내지 10의 정수이고; n은 3 이상의 정수이다).

[0025] 여기서 사용된 용어 "유체"는 물질이 액체와 같이 유동가능함을 나타낸다.

[0026] "소수성 비닐 단량체"는 물에 불용성이고 10 중량% 미만의 물을 흡수할 수 있는 중합체를 형성하도록 중합될 수 있는 비닐 단량체를 가리킨다.

[0027] "비닐 거대단량체"는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 기를 포함하는 중 및 고 분자량 화합물을 가리킨다. 중 및 고 분자량은 전형적으로 700 달톤 초과와 평균 분자량을 의미한다.

[0028] "예비중합체"란 2 이상의 에틸렌성 불포화 기를 함유하고 출발 중합체보다 훨씬 높은 분자량을 가진 가교 중합체를 수득하기 위해 화학선작용으로 경화 (예, 가교)될 수 있는 출발 중합체를 가리킨다.

[0029] "실리콘-함유 예비중합체"는 실리콘을 함유하는 예비중합체를 가리킨다.

[0030] 여기서 사용된 중합체 물질 (단량체 또는 거대단량체 물질 포함)의 "분자량"은, 달리 구체적으로 언급되거나 다른 시험 조건이 나타나지 않는 한, 수-평균 분자량을 가리킨다.

[0031] "중합체"는 하나 이상의 단량체를 중합함으로써 형성된 물질을 의미한다.

[0032] 공중합체 또는 화합물과 관련하여 여기서 사용된 용어 "에틸렌성 관능화"란 하나 이상의 화학선작용으로 가교 가능한 기가 결합 공정에 따라서 공중합체 또는 화합물의 펜던트 또는 말단 관능기를 통해 공중합체 또는 화합물에 공유 결합됨을 설명하기 위한 것이다.

[0033] 여기서 사용된 용어 "다중"은 3개 이상을 가리킨다.

[0034] "광개시제"는 빛의 사용에 의하여 라디칼 가교/중합 반응을 개시하는 화합물질을 가리킨다. 적절한 광개시제에는 이에 한정되지 않지만 벤조인 메틸 에테르, 디에톡시아세토페논, 벤조일포스핀 옥시드, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 다로커(Darocur)[®] 유형, 이르가큐어(Irgacure)[®] 유형, 바람직하게는 다로커[®] 1173 및 이르가큐어[®]

2959를 포함한다.

- [0035] "중합가능한 UV-흡수제"란 에틸렌성-불포화 기 및 UV-흡수성 잔기 또는 잠재성 UV-흡수성 잔기를 포함하는 화합물을 가리킨다.
- [0036] "UV-흡수성 잔기"란 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 200 nm 내지 400 nm 범위의 UV 복사선을 흡수하거나 선별할 수 있는 유기 관능기를 가리킨다.
- [0037] "중합가능한 잠재성 UV-흡수 제"는, 200 nm 내지 400 nm의 파장 영역에서 UV 복사선의 흡수 계수가 보호된 불안정한 관능기를 갖지 않은 UV-흡수성 잔기의 약 50% 이하, 바람직하게는 70% 이하, 더욱 바람직하게는 약 90% 이하가 되도록, 불안정한 관능기에 의해 보호되는 에틸렌성 불포화 기 및 UV-흡수성 잔기를 포함하는 화합물을 가리킨다.
- [0038] 용어 "불안정한 관능기"는 다른 관능기로부터 제거 (분해)될 수 있는 보호 관능기가 불안정한 관능기에 의해 보호됨을 의미한다.
- [0039] "화학 복사선의 공간적 제약"은 예를 들어 마스크 또는 스크린 또는 이들의 조합에 의해 광선 형태의 에너지 복사선을 유도하여 한정된 주위 경계를 가진 부위 위에 공간적 제약 방식으로 충돌시키는 작용 또는 과정을 가리킨다. 미국 특허 6,800,225 (도 1 - 11), 6,627,124 (도 1 - 9), 및 7,387,759 (도 1 - 6)의 도면 (이들의 전체 내용은 여기서 참고문헌으로 포함된다)에 개략적으로 도시된 바와 같이, 복사선 (예, UV) 투과성 영역, 복사선-투과성 영역을 둘러싼 복사선 (예, UV) 불투과성 영역 및 복사선-불투과성 및 복사선-투과성 영역 사이의 경계인 투사 구획선을 가진 마스크 또는 스크린을 사용함으로써 UV 복사선의 공간적 제약이 수득된다. 마스크 또는 스크린은 마스크 또는 스크린의 투사 구획선에 의해 한정되는 단면 프로파일을 가진 복사선 비임 (예, UV 복사선)을 공간적으로 투사시킬 수 있다. 복사선 (예를 들어, UV 복사선)의 돌출된 비임은 제1 성형 표면으로부터 금형의 제2 성형 표면으로 투사되는 비임의 경로에 위치한 렌즈-형성 물질 위에 충돌되는 복사선 (예, UV 복사선)을 제한한다. 얻어지는 콘택트 렌즈는 제1 성형 표면에 의해 한정된 전방 표면, 제2 성형 표면에 의해 한정된 대향 후방 표면, 및 투사된 UV 비임의 단면 프로파일 (즉, 복사선의 공간적 제약)에 의해 한정된 렌즈 가장자리를 포함한다. 가교를 위해 사용되는 복사선은 복사선 에너지, 특히 UV 복사선, 감마 복사선, 전자 복사선 또는 열 복사선이고, 한편으로는 양호한 제약을 달성하기 위하여, 다른 한편으로는 에너지의 효율적인 사용을 위하여, 복사선 에너지는 바람직하게는 실질적으로 평행한 비임의 형태이다.
- [0040] 통상적인 주조-성형 공정에서, 얻어지는 콘택트 렌즈의 가장자리를 한정하는 원주 접촉선을 형성하기 위하여 금형의 제1 및 제2 성형 표면을 서로에 맞대어 가압한다. 성형 표면의 밀접한 접촉은 성형 표면의 광학 품질을 손상시킬 수 있기 때문에, 금형을 재사용할 수 없다. 반대로, 라이트스트림 테크놀로지™에서, 얻어지는 콘택트 렌즈의 가장자리는 금형의 성형 표면의 접촉에 의해 한정되지 않고 그 대신 복사선의 공간적 제약에 의해 한정된다. 금형의 성형 표면 간의 접촉없이, 높은 재생산성을 가진 고 품질 콘택트 렌즈를 제조하기 위하여 금형을 반복하여 사용할 수 있다.
- [0041] "염료"는 색을 부여하기 위해 사용되고 렌즈-형성 유체 물질에 가용성인 물질이다. 염료는 전형적으로 반투명이고 빛을 흡수하지만 산란시키지 않는다.
- [0042] "안료"는 불용성인 렌즈-형성 유체 물질에 현탁되는 분말화 물질을 의미한다.
- [0043] 실리콘 히드로겔 물질 또는 콘택트 렌즈에 관한 "친수성 표면"은, 실리콘 히드로겔 물질 또는 콘택트 렌즈가 약 90도 이하, 바람직하게는 약 80도 이하, 더욱 바람직하게는 약 70도 이하, 더욱 바람직하게는 약 60도 이하의 평균 물 접촉 각을 가짐을 특징으로 하는 표면 친수성을 갖는다는 것을 의미한다.
- [0044] "평균 접촉 각"이란 적어도 3개의 개별 콘택트 렌즈의 측정치를 평균 냄으로써 수득되는 물 접촉 각 (윌헬미 플레이트(Wilhelmy Plate) 방법에 의해 측정되는 전진 각)을 가리킨다.
- [0045] 여기서 사용된 "항미생물제"는 당 기술분야에 공지된 것과 같은 미생물의 생육을 저하시키거나 제거하거나 억제할 수 있는 화학물질을 가리킨다. 항미생물제의 바람직한 예는 이에 한정되지 않지만 은 염, 은 착물, 은 나노입자, 은-함유 제올라이트 등을 포함한다.
- [0046] "은 나노입자"란 필수적으로 은 금속으로 만들어지고 1 마이크로미터 미만의 크기를 가진 입자를 가리킨다.
- [0047] 여기서 사용된 것과 같은 렌즈의 "산소 투과율"은 특정한 안 렌즈를 통해 산소가 통과하는 비율이다. 산소 투과율 Dk/t는 통상적으로 배리/mm의 단위로 표현되고, 여기서 t는 측정되는 부위 위에서 물질의 평균 두께 (mm의

단위)이고 "배러/mm"는 다음과 같이 정의된다:

[0048] $[(\text{cm}^3 \text{ 산소})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mmHg})] \times 10^{-9}$

[0049] 렌즈 물질의 고유한 "산소 투과율" Dk는 렌즈 두께에 의존되지 않는다. 고유한 산소 투과율은 물질을 통해 산소가 통과하는 비율이다. 산소 투과율은 배러의 단위로 통상적으로 표현되고, 여기서 "배러"가 다음과 같이 정의된다.

[0050] $[(\text{cm}^3 \text{ 산소})(\text{mm})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mmHg})] \times 10^{-10}$

[0051] 이것은 당 기술분야에서 일반적으로 사용되는 단위이다. 따라서, 당 기술분야에서의 사용과 일치하기 위하여, 단위 "배러"는 상기 정의된 바와 같은 의미를 갖는다. 예를 들어, 90 배러의 Dk ("산소 투과율 배러") 및 90 마이크로미터 (0.090 mm)의 두께를 가진 렌즈는 100 배러/mm의 Dk/t (산소 투과율 배러/mm)를 가질 것이다. 본 발명에 따르면, 물질 또는 콘택트 렌즈에 관해 높은 산소 투과율은, 실시예에 기재된 코울로메트릭(coulometric) 방법에 따라서 100마이크로미터 두께의 샘플 (필름 또는 렌즈)에서 측정된 적어도 40 배러 이상의 겔보기 산소 투과율을 특징으로 한다.

[0052] 렌즈를 통한 "이온 투과율"은 이오노플릭스 확산 계수 및 이오노톤 이온 투과 계수와 상관관계를 갖는다.

[0053] 이오노플릭스 확산 계수 D는 다음과 같은 픽스(Fick's) 법칙에 의해 결정된다.

[0054] $D = -n' / (A \times dc/dx)$

[0055] [상기 식에서,

[0056] $n' =$ 이온 전달 비율 (몰/분);

[0057] $A =$ 노출된 렌즈의 면적 (mm^2);

[0058] $D =$ 이오노플릭스 확산 계수 ($\text{mm}^2/\text{분}$);

[0059] $dc =$ 농도 차이 (몰/L);

[0060] $dx =$ 렌즈의 두께 (mm)]

[0061] 이오노톤 이온 투과 계수 P는 하기 수학식에 따라 결정된다:

[0062] $\ln(1 - 2C(t)/C(0)) = -2APt / Vd$

[0063] [상기 식에서,

[0064] $C(t) =$ 수용 셀에서 시간 t에서 소듐 이온의 농도;

[0065] $C(0) =$ 공여 셀에서 소듐 이온의 초기 농도;

[0066] $A =$ 막 면적, 즉 셀에 노출되는 렌즈 면적;

[0067] $V =$ 셀 구획의 부피 (3.0 ml);

[0068] $d =$ 노출된 면적에서 평균 렌즈 두께;

[0069] $P =$ 투과 계수]

[0070] 약 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{분}$ 초과와 이오노플릭스 확산 계수 D가 바람직한 반면, 약 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{분}$ 초과가 더욱 바람직하고, 약 $6.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{분}$ 초과가 가장 바람직하다.

[0071] 양호한 눈물 교환을 보장하고 궁극적으로 양호한 각막 건강을 보장하기 위하여 눈 위에서의 렌즈 이동이 요구되는 것으로 알려져 있다. 이온 투과율은 물 투과율에 직접 비례하는 것으로 생각되기 때문에, 이온 투과율이 눈 위에서의 이동에 관한 예측인자 중 하나가 된다.

[0072] 일반적으로, 본 발명은 라이트스트림 테크놀로지™를 기초로 하여 단량체 혼합물로부터 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 부분적으로, 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기 위해

단량체 혼합물을 제조함에 있어서 비닐 단량체의 특정 부류를 선택함으로써, 라이트스트립 테크놀로지™를 기초로 하여 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기에 적절한 단량체 혼합물을 만들기 위하여 금형에서 단량체 혼합물의 경화 시간을 크게 감소시킬 수 있다는 뜻밖의 연구 결과를 기초로 한다. 비교적 긴 경화 시간은 라이트스트립 테크놀로지™에 따라 만들어진 콘택트 렌즈의 렌즈 가장자리의 품질에 역효과를 미칠 수 있고, 제조 생산량을 저하시킴으로써 제조 비용을 증가시킬 수 있는 것으로 생각된다. 경화 광 강도 및/또는 단량체 혼합물에서 광개시제의 농도를 증가시킴으로써 단량체 혼합물의 경화 시간을 단축시킬 수도 있지만, 높은 경화 광 강도 및 높은 광개시제 농도는 제약을 갖고 라이트스트립 테크놀로지™를 위해 충분한 경화 시간을 감소시키기에 충분하지 않을 수도 있다. 또한, 이러한 측정은 바람직하지 못한 물리적 성질, 예를 들어 비중합 단량체에 기인하여 깨지기 쉽고 높은 함량의 추출가능한 물질을 가진 렌즈를 유발할 수도 있다. 본 발명의 단량체 혼합물에서, 경화 시간은 약 4.0 mW/cm^2 의 경화 광 강도에서 30 초 미만으로 실질적으로 감소될 수 있다. 라이트스트립 테크놀로지에 따라 이러한 단량체 혼합물로부터 만들어진 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 비교적 짧은 경화 시간 때문에 높은 렌즈 가장자리 품질 및 비교적 낮은 렌즈 제조 비용을 가질 수 있다.

[0073] 하나의 측면에서, 본 발명은 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법을 제공한다. 방법은 소프트 콘택트 렌즈의 제조를 위한 금형을 제공하며, 여기서 금형이 콘택트 렌즈의 전방 표면을 한정하는 제1 성형 표면을 가진 제1 금형 반쪽 및 콘택트 렌즈의 후방 표면을 한정하는 제2 성형 표면을 가진 제2 금형 반쪽을 갖고, 상기 제1 및 제2 성형 표면 사이에 공동이 형성되도록 상기 제1 및 제2 금형 반쪽이 서로 수용하도록 구성되는, 소프트 콘택트 렌즈의 제조를 위한 금형을 제공하고; 렌즈-형성 물질의 단량체 혼합물을 공동에 도입하며, 여기서 단량체 혼합물이 적어도 하나의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체, 적어도 하나의 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체, 적어도 하나의 폴리실록산 비닐 단량체 또는 거대단량체 및 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%의 광개시제를 포함하며, 렌즈 형성 물질이 약 100초 이내에 약 4.1 mW/cm^2 의 UV-강도를 가진 UV 광에 의해 경화되는 능력을 가짐을 특징으로 하고; 화학 복사선의 공간적 제약 하에서 금형 내에서 렌즈-형성 물질을 약 120초 이하의 시간 동안 조사하여 렌즈-형성 물질을 가교시켜 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성하며, 여기서 제조된 콘택트 렌즈가 제1 성형 표면에 의해 한정되는 전방 표면, 제2 성형 표면에 의해 한정되는 대향 후방 표면, 및 화학 복사선의 공간적 제약에 의해 한정되는 렌즈 가장자리를 포함한다.

[0074] 화학 복사선의 공간적 제약을 위해 적절한 재사용가능한 금형의 예는, 제한없이 미국 특허 6,800,225, 6,627,124, 7,384,590 및 7,387,759 (여기서 전체 내용이 참고문헌으로 포함된다)에 개시된 것을 포함한다.

[0075] 예를 들어, 바람직한 재사용가능한 금형은 제1 성형 표면을 가진 제1 금형 반쪽 및 제2 성형 표면을 가진 제2 금형 반쪽을 포함한다. 바람직한 재사용가능한 금형의 2개의 금형 반쪽은 서로 접촉되지 않지만, 2개의 금형 반쪽 사이에 배열된 환상 구조의 얇은 간격이 존재한다. 간격은 제1 및 제2 성형 표면 사이에 형성된 금형 공동에 연결되고, 그 결과 과량의 단량체 혼합물이 간격으로 유동될 수 있다. 본 발명에서 어떠한 구조를 가진 간격이라도 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0076] 바람직한 실시양태에서, 제1 및 제2 성형 표면 중 적어도 하나가 가교 복사선 (예를 들어, UV 복사선)에 투과될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 제1 및 제2 성형 표면의 하나가 가교 복사선 (예, UV 복사선)에 투과될 수 있는 반면, 다른 성형 표면은 가교 복사선 (예, UV 복사선)에 대한 투과성이 불량하다. 예를 들어, 금형 반쪽의 하나는 UV-투과성 물질로 만들어질 수 있는 반면, 다른 금형 반쪽은 미국 특허 7,387,759 및 7,384,590에 기재된 바와 같이 UV 흡수 물질, 예컨대 카본 블랙을 함유하는 물질로 만들어질 수 있다.

[0077] 재사용가능한 금형은 바람직하게는 복사선-투과성 성형 표면을 가진 금형 반쪽에 또는 그 위에 고정되거나 구성되거나 배열된 마스크를 포함한다. 마스크는 불투과성이거나 복사선-투과성 성형 표면의 투과성에 비해 적어도 불량한 투과성을 갖는다. 마스크는 금형 공동까지 안쪽으로 곧게 연장되고, 금형 공동을 제외하고는 마스크 뒤의 모든 부위를 가리기 위해 금형 공동을 둘러싼다.

[0078] 경화 복사선이 UV 광인 경우에, 마스크는 바람직하게는 얇은 크롬 층일 수도 있고, 이것은 광 및 UV 리소그래피에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 다른 금속 또는 금속 산화물이 마스크 물질로서 적절할 수도 있다. 금형 또는 금형 반쪽을 위해 사용되는 물질이 석영이라면, 마스크는 예를 들어 이산화규소의 보호 층으로 코팅될 수 있다.

[0079] 대안적으로, 마스크는 UV-흡수제를 포함한 물질로 만들어진 차폐 칼라일 수 있고 미국 특허 7,387,759 (여기서 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 것과 같이 그것을 통과하는 경화 에너지를 실질적으로 차단한다.

바람직한 실시양태에서, 마스크를 가진 금형 반쪽은 일반적으로 원형 디스크-형태의 전달 부위 및 전달 부위와 밀접하게 맞물리도록 꼭 맞는 내부 직경을 가진 차폐 칼라를 포함하며, 여기서 상기 전달 부위는 광학적으로 투명한 물질로 만들어지고 그를 통한 경화 에너지의 통과를 가능하게 하며, 차폐 칼라는 UV-봉쇄제를 포함한 물질로 만들어지고 실질적으로 그를 통한 경화 에너지의 통과를 차단하며, 여기서 차폐 칼라는 일반적으로 전달 부위를 수용하기 위한 중심 공동을 가진 와서 또는 도넛을 닮았고, 여기서 전달 부위는 차폐 칼라의 중심 공동으로 압착되고 차폐 칼라가 부싱 슬리브(bushing sleeve) 내에 장착된다.

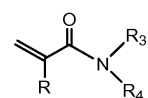
[0080] 재사용가능한 금형은 석영, 유리, 사파이어, CaF_2 , 고리형 올레핀 공중합체 (예를 들어, 토파스[®] COC 등급 8007-S10 (에틸렌 및 노르보르넨의 투명 비결정성 공중합체) (독일 프랑크푸르트의 티코나(Ticona) GmbH 및 미국 뉴저지 수미트), 제오넥스[®] 및 제오노르[®] (제온 케미칼스(Zeon Chemicals) LP, 미국 켄터키주 루이즈빌), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리옥시메틸렌 (듀폰 (DuPont), 델린), 울템[®] (Ultem) (폴리에테르이미드) (G.E.플라스틱), 프리모스파이어(PrimoSpire)[®] 등으로 만들어질 수 있다. 금형 반쪽의 재사용가능성 때문에, 매우 높은 정확도 및 재생산성의 금형을 수득하기 위해서는 그들의 제조 시에 비교적 높은 비용이 소비될 수 있다. 금형 반쪽은 제조되는 렌즈 영역, 다시 말해서 공동 또는 실제 성형 표면에서 서로 접촉되지 않기 때문에, 접촉 결과로 인한 손상은 없다. 이것은 금형의 높은 사용 수명을 보장하고, 특히 제조되는 콘택트 렌즈의 높은 재생산성 및 렌즈 디자인으로의 높은 충실성을 보장한다.

[0081] 본 발명에서 어떠한 친수성 아미드-유형 비닐 단량체라도 사용될 수 있다. 친수성 아미드-유형 비닐 단량체의 예는 제한없이 2-아크릴아미도글리콜산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산 또는 그들의 염, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드, 3-아크릴로일아미노-1-프로판올, N-(부톡시메틸)아크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)프로필]메타크릴아미드, N-히드록시에틸 아크릴아미드, N-(히드록시메틸)아크릴아미드, N-(이소부톡시메틸)아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, 메타크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-[트리스(히드록시메틸)메틸]아크릴아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 친수성 아미드-유형 비닐 단량체는 N,N-디메틸아크릴아미드(DMA), N,N-디메틸메타크릴아미드(DMMA), 2-아크릴아미도글리콜산 일수화물, 3-아크릴로일아미노-1-프로판올, N-히드록시에틸 아크릴아미드, N-[트리스(히드록시메틸)메틸]아크릴아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0082] 실록산-함유 비닐 단량체, 특히 트리스(트리알킬실릴옥시)실릴알킬 기를 가진 비닐 단량체 (예를 들어, 트리스(트리메틸실릴옥시)실릴프로필 메타크릴레이트(TRIS))는 제조 동안에, 특히 금형에서 비교적 짧은 시간 (예, 약 300 초 미만) 내에 단량체 혼합물을 UV 광으로 경화시킬 때 취급 시 유발되는 광학 결점을 없애는데 중요한 것으로 밝혀졌다. 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기 위해 단량체 혼합물로부터 TRIS를 제거할 때, 얻어지는 렌즈는 취급에 기인하여 영구적인 변형 (광학 결점)을 일으킨다. 이러한 변형 또는 광학 결점은, 실시예 1에 기재된 것과 같이 렌즈를 손으로 접은 후에 콘택트 렌즈 광학 품질 분석기 (CLOQA)에 의해 렌즈에서 관찰되는 영구적인 접힌 자국을 가리킨다. 그러나, TRIS가 존재할 때, 얻어지는 렌즈는 광학 결점을 제거하는 "치유" 효과를 나타낸다 (즉, 접힌 자국은 일시적이 되고 약 15분 이하의 짧은 기간 후에 소실될 수 있다). 그러나, TRIS를 포함하는 단량체 혼합물은 비교적 긴 경화 시간을 갖는다. TRIS를 트리스(트리메틸실릴옥시)실릴알킬 기를 가진 (메트)아크릴아미드로 대체함으로써, 제조 동안에 취급에 의해 유발되는 광학 결점을 여전히 제거하면서 단량체 혼합물의 경화가 상당히 감소될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0083] 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체가 본 발명에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체는 하기 화학식 1로 표시된다.

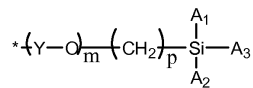
화학식 1



[0084]

[0085] [상기 식에서, R은 H 또는 CH_3 이고, R_3 및 R_4 은 서로 독립적으로 H, C_1 - C_6 알킬 또는 하기 화학식 2의 1가 라디칼이고:

화학식 2

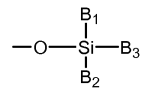


[0086]

[0087]

{식에서, Y는 하나 이상의 히드록실 기를 함유하는 C₁-C₆ 알킬렌 2가 라디칼 또는 C₁-C₆ 알킬렌 2가 라디칼이고, m은 0 내지 5의 정수이고, p는 1 내지 6의 정수이고, A₁, A₂ 및 A₃는 서로 독립적으로 C₁-C₆ 알킬, 페닐, 벤질 또는 하기 화학식 3의 라디칼이고:

화학식 3



[0088]

[0089]

(식에서, B₁, B₂ 및 B₃는 서로 독립적으로 C₁-C₆ 알킬, 페닐 또는 벤질이다)}

[0090]

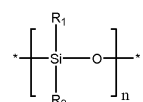
단, R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나가 화학식 2의 라디칼이고, A₁, A₂ 및 A₃ 중 적어도 2개는 화학식 3의 라디칼이다]

[0091]

화학식 1의 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체의 예는 제한없이 N-[트리스(트리메틸실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-[트리스(트리메틸실록시)실릴프로필]아크릴아미드, N-[트리스(디메틸프로필실록시)실릴프로필]아크릴아미드, N-[트리스(디메틸프로필실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-[트리스(디메틸페닐실록시)실릴프로필]아크릴아미드, N-[트리스(디메틸페닐실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-[트리스(디메틸에틸실록시)실릴프로필]아크릴아미드, N-[트리스(디메틸에틸실록시)실릴프로필]메타크릴아미드, N-(2-히드록시-3-(3-비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필)아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N-[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N-[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드를 포함한다. 화학식 1의 가장 바람직한 실록산-함유 (메트)아크릴아미드 단량체는 N-[트리스(트리메틸실록시)실릴프로필]아크릴아미드 및 N-[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드이다.

[0092]

임의의 "폴리실록산-함유 비닐 단량체 또는 거대단량체"란 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 기 및 하기 화학식의 2가 라디칼을 함유하는 비닐 단량체 또는 거대단량체를 가리킨다:



[0093]

[0094]

[상기 식에서, R₁ 및 R₂은 독립적으로 1가 C₁-C₁₀ 알킬, 1가 C₁-C₁₀ 아미노알킬, 1가 C₁-C₁₀ 히드록시알킬, C₁-C₁₀ 에테르, C₁-C₁₀ 플루오로알킬, C₁-C₁₀ 플루오로에테르 또는 C₆-C₁₈ 아릴 라디칼, -alk-(OCH₂CH₂)_m-OR₃ (여기에서, alk는 C₁-C₆ 알킬렌 2가 라디칼이고, R₃은 수소 또는 C₁-C₆ 알킬이고, m은 1 내지 10의 정수이다), n은 3 이상의 정수이다.] 이러한 비닐 단량체 또는 거대단량체의 예는 다양한 분자량의 모노메타크릴화 또는 모노아크릴화 폴리디메틸실록산 (예, 모노-3-메타크릴옥시프로필 말단, 모노-부틸 말단 폴리디메틸실록산 또는 모노-(3-메타

크릴옥시-2-히드록시프로필옥시)프로필 말단, 모노-부틸 말단 폴리디메틸실록산); 다양한 분자량의 디메타크릴화 또는 디아크릴화 폴리디메틸실록산; 비닐 카르보네이트-말단 폴리디메틸실록산; 비닐 카르바메이트-말단 폴리디메틸실록산; 다양한 분자량의 비닐 말단 폴리디메틸실록산; 메타크릴아미드-말단 폴리디메틸실록산; 아크릴아미드-말단 폴리디메틸실록산; 아크릴레이트-말단 폴리디메틸실록산; 메타크릴레이트-말단 폴리디메틸실록산; 비스-3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필옥시프로필 폴리디메틸실록산; N,N,N',N'-테트라키스(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필)-알파,오메가-비스-3-아미노프로필-폴리디메틸실록산; 폴리실록사닐알킬 (메트)아크릴 단량체; US 5,760,100 (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 거대단량체 A, 거대단량체 B, 거대단량체 C 및 거대단량체 D로 구성된 군에서 선택되는 실록산-함유 거대단량체; 글리시딜 메타크릴레이트와 아미노-관능성 폴리디메틸실록산의 반응 생성물; 히드록실-관능화 실록산-함유 비닐 단량체 또는 거대단량체; 미국 특허 4,136,250, 4,153,641, 4,182,822, 4,189,546, 4,343,927, 4,254,248, 4,355,147, 4,276,402, 4,327,203, 4,341,889, 4,486,577, 4,543,398, 4,605,712, 4,661,575, 4,684,538, 4,703,097, 4,833,218, 4,837,289, 4,954,586, 4,954,587, 5,010,141, 5,034,461, 5,070,170, 5,079,319, 5,039,761, 5,346,946, 5,358,995, 5,387,632, 5,416,132, 5,451,617, 5,486,579, 5,962,548, 5,981,675, 6,039,913 및 6,762,264 (여기서 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 개시된 폴리실록산-함유 거대단량체; 미국 특허 4,259,467, 4,260,725 및 4,261,875 (여기서 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 개시된 폴리실록산-함유 거대단량체이다. 폴리디메틸실록산 및 폴리알킬렌옥시드로 구성된 이 및 삼블록 거대단량체가 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 산소 투과성을 증진시키기 위하여 메타크릴레이트 말단 캡형성 폴리에틸렌옥시드-블록-폴리디메틸실록산-블록-폴리에틸렌옥시드를 사용할 수도 있다. 적절한 일관능성 히드록실-관능화 실록산-함유 비닐 단량체/거대단량체 및 적절한 다관능성 히드록실-관능화 실록산-함유 비닐 단량체/거대단량체가 겔레스트 인코포레이티드 (Gelest, Inc.) (미국 펜실바니아주 모리스빌)로부터 통상적으로 입수가 가능하다.

[0095] 바람직한 실시양태에서, 단량체 혼합물은 하기 화학식 4의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체를 포함한다.

화학식 4



[0096]

[상기 식에서,

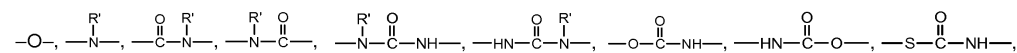
[0097]

r은 0 또는 1의 정수이고;

[0098]

G₁ 및 G₂는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬렌 2가 라디칼, $-(alk'-O)_q-alk-$ 의 2가 라디칼 (식에서, q는 1 내지 5의 정수이고, alk 및 alk'는 서로 독립적으로 C₁-C₆ 알킬렌 2가 라디칼이다), 또는 -R'₁-X₄-E-X₅-R'₂-의 2가 라디칼 (식에서, R'₁ 및 R'₂는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬렌 2가 라디칼 또는

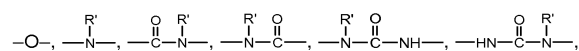
상기 정의된 것과 같은 $-(alk'-O)_q-alk-$ 의 2가 라디칼이고, X₄ 및 X₅는 서로 독립적으로



$-O-C(=O)-, -C(=O)O-, -S-,$ 및 $-HN(R')C(=O)S-$ (식에서, R'는 H 또는 C₁-C₈ 알킬이다)로 구성된 군에서 선택된 결합이고, E는 알킬 디라디칼, 시클로알킬 디라디칼, 알킬시클로알킬 디라디칼, 알킬아릴 디라디칼, 또는 주쇄에 에테르, 티오 또는 아민 결합을 가질 수도 있는 40개 이하의 탄소 원자를 가진 아릴 디라디칼이다)이고;

[0100]

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 직접 결합,

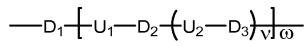


$-O-C(=O)NH-, -HN(R')C(=O)O-, -S-C(=O)NH-, -O-C(=O)-, -C(=O)O-, -S-,$ 및 $-HN(R')C(=O)S-$ 으로 구성된 군에서 선택된 결합이고 (여기서, R'는 H 또는 C₁-C₈ 알킬이다);

[0101]

PDMS는 하기 화학식 5의 폴리실록산 2가 라디칼이고:

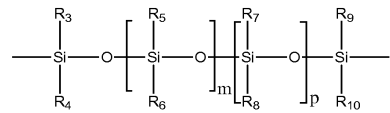
화학식 5



[0102]

[0103] {상기 식에서, γ 는 0 또는 1이고, ω 는 0 내지 5의 정수이고, U_1 및 U_2 는 서로 독립적으로 상기 정의된 $\text{---R}'_1\text{---X}_4\text{---E---X}_5\text{---R}'_2\text{---}$ 의 2가 라디칼 또는 상기 정의된 $\text{---}\left(\text{alk}'\text{---O}\right)_q\text{---alk---}$ 의 2가 라디칼을 나타내고, D_1 , D_2 및 D_3 는 서로 독립적으로 $\text{---}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_t\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ (식에서 t 는 3 내지 40의 정수이다), $\text{---CF}_2\left(\text{OCF}_2\right)_a\text{---}\left(\text{OCF}_2\text{CF}_2\right)_b\text{---OCF}_2\text{---}$ (식에서 a 및 b 는 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수이고, 단 $a+b$ 는 10 내지 30 범위의 수이다) 및 하기 화학식 6의 2가 기:

화학식 6



[0104]

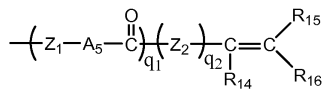
[0105] (식에서, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{---C}_8\text{---알킬}$, $\text{C}_1\text{---C}_4\text{---알킬}$ 또는 $\text{C}_1\text{---C}_4\text{---알콕시}$ -치환된 페닐, 플루오로($\text{C}_1\text{---C}_{18}\text{---알킬}$), 시아노($\text{C}_1\text{---C}_{12}\text{---알킬}$), $\text{---alk---}\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n\text{---OR}_{11}$ (식에서 alk 는 $\text{C}_1\text{---C}_6\text{---알킬렌}$ 2가 라디칼이고, R_{11} 은 $\text{C}_1\text{---C}_6\text{---알킬}$ 이고, n 은 1 내지 10의 정수이다)이고, m 및 p 는 서로 독립적으로 2 내지 698의 정수이고, $(m+p)$ 는 5 내지 700이다)

[0106] 로 구성된 군에서 선택되는 2가 라디칼이고, 단 D_1 , D_2 및 D_3 중 적어도 하나는 화학식 6으로 표시된다}

[0107] Q는 에틸렌성 불포화 기를 함유한 유기 라디칼이다.]

[0108] 바람직하게는, Q는 하기 화학식 7의 에틸렌성 불포화 기이다.

화학식 7



[0109]

[0110] [상기 식에서,

[0111] Z_1 및 Z_2 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 알킬렌 2가 라디칼, 하나 이상의 히드록실 기를 가진 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 알킬렌 2가 라디칼, $\text{---}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_d\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ (식에서, d 는 1 내지 10의 정수이다)의 라디칼, 비치환된 페닐렌 2가 라디칼, $\text{C}_1\text{---C}_4$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{---C}_4$ 알콕시 치환된 페닐렌 2가 라디칼 또는 $\text{C}_7\text{---C}_{12}$ 아르알킬렌 2가 라디칼이고; A_5 는 ---O--- 또는 $\text{---}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{---}$ (식에서, R' 는 H 또는 $\text{C}_1\text{---C}_8$ 알킬이다)이고; q_1 및 q_2 는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이고; R_{14} 는 수소, $\text{C}_1\text{---C}_4$ 알킬 또는 할로젠이고; R_{15} 및 R_{16} 는 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{---C}_4$ 알킬, 페닐, 카르복시, 할로젠 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---X}_3\text{---R}_{17}$ (식에서, X_3 는 ---O--- , 상기 정의된 $\text{---}\overset{\text{R}'}{\text{N}}\text{---}$ 또는 ---S--- 이고, R_{17} 은 $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ 알킬, 히드록시알킬, 아미노알킬, 알킬아미노알킬 또는 디알킬아미노알킬 라디칼이다)의 라디칼이다]

[0112] 화학식 4의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체는 공지된 절차, 예를 들어 미국 특허 4,136,250, 4,486,577, 4,605,712, 5,034,461, 5,416,132 및 5,760,100 (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 절차에 따라 제조될 수 있다.

- [0113] 광개시제는 빛의 사용에 의해 자유 라디칼 중합 및/또는 가교를 개시할 수 있다. 적절한 광개시제는 벤조인 메틸 에테르, 디에톡시아세토페논, 벤조일포스핀 옥시드, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 및 다로커 및 이르가큐어 유형, 바람직하게는 다로커 1173[®], 이르가큐어 369[®], 이르가큐어 379[®] 및 이르가큐어 2959[®]이다. 벤조일포스핀 옥시드 개시제의 예는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐로포스핀 옥시드(TPO); 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥시드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥시드를 포함한다. 예를 들어 거대단량체에 혼입될 수 있거나 특별한 단량체로서 사용될 수 있는 반응성 광개시제가 또한 적절하다. 반응성 광개시제의 예는 EP 632 329 (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 개시되어 있다. 이어서, 화학 복사선, 예를 들어 빛, 특히 적절한 파장의 UV 광에 의하여 중합이 유발될 수 있다. 적절하다면, 적절한 감광제의 첨가에 의하여 그에 따라 스펙트럼 요건이 조절될 수 있다.
- [0114] 본 발명에 따르면, 단량체 혼합물은 아미드-유형의 비닐 단량체 이외의 추가의 친수성 비닐 단량체를 포함할 수 있다. 본 발명에서 거의 어떠한 친수성 비닐 단량체라도 사용될 수 있다. 적절한 친수성 비닐 단량체는, 이것이 총망라한 목록은 아니지만, 히드록실-치환된 저급 알킬 (C₁-C₆) 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 히드록실-치환된 저급 알킬 비닐 에테르, N-비닐피롤, N-비닐-2-피롤리돈, 2-비닐옥사졸린, 2-비닐-4,4'-디아킬옥사졸린-5-온, 2- 및 4-비닐피리딘, 총 3 내지 6개 탄소 원자를 가진 올레핀성 불포화 카르복실산, 아미노(저급 알킬)-(여기에서, 용어 "아미노"는 4급 암모늄을 포함한다), 모노(저급 알킬아미노) (저급 알킬) 및 디(저급 알킬아미노) (저급 알킬)아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 알릴 알콜, N-비닐 알킬아미드, N-비닐-N-알킬아미드, 등이다. 바람직한 친수성 비닐 단량체 중에 2-히드록시에틸메타크릴레이트(HEMA), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA), 트리메틸암모늄 2-히드록시 프로필메타크릴레이트 히드로클로라이드, 아미노프로필 메타크릴레이트 히드로클로라이드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA), 글리세롤 메타크릴레이트(GMA), N-비닐-2-피롤리돈(NVP), 알릴 알콜, 비닐피리딘, 아크릴산, 200 내지 1500의 중량 평균 분자량을 가진 C₁-C₄-알콕시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메타크릴산, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, 알릴 알콜, 및 N-비닐 카프로락탐이 있다. 더욱 바람직하게는, 아미드-유형 비닐 단량체 이외의 친수성 비닐 단량체는 아크릴레이트 단량체이다.
- [0115] 본 발명의 단량체 혼합물은 실록산-함유 비닐 단량체와는 상이한 소수성 단량체를 포함할 수 있다. 단량체 혼합물에 특정한 양의 소수성 비닐 단량체를 혼입함으로써 얻어지는 중합체의 기계적 성질 (예, 탄성 모듈러스)이 개선될 수 있다. 펜던트 또는 말단 관능기를 가진 중간 공중합체를 제조하기 위하여 화학적으로 중합가능한 조성물에서 거의 어떠한 소수성 비닐 단량체라도 사용될 수 있다. 바람직한 소수성 비닐 단량체의 예는 메틸아크릴레이트, 에틸-아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 발레레이트, 스티렌, 클로로프렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 1-부텐, 부타디엔, 메타크릴로니트릴, 비닐 톨루엔, 비닐 에틸 에테르, 퍼플루오로헥실에틸-티오-카르보닐-아미노에틸-메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 헥사플루오로-이소프로필 메타크릴레이트, 헥사플루오로부틸 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0116] 단량체 혼합물에 존재하는 아미드-유형 비닐 단량체 또는 소수성 비닐 단량체 이외의 친수성 비닐 단량체가 메타크릴레이트 단량체라면, 메타크릴레이트 단량체의 총량은 약 10 중량% 미만, 바람직하게는 약 8 중량% 미만, 더욱더 바람직하게는 약 5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 1 중량% 미만인 것으로 이해된다. 바람직하게는, 그들의 양은 약 100초 미만의 기간 내에 약 4.1 mW/cm²의 UV 강도를 가진 UV 광에 의해 경화될 수 있는 특징을 가진 렌즈 형성 조성물을 제공하기에 충분히 낮다.
- [0117] 본 발명에 따르면, UV 광원은 하마마쓰 UV 램프 (하마마쓰 K.K. 제조)일 수 있다. 광원으로부터의 빛은 330 nm 컷-오프 필터 (Deunnschicht Technik GmbH Germany)를 통해 도광관 아래로 통과한다. 광학 배열을 통해 통과하는 빛의 강도는 ESE 복사선측정계 (ESE GmbH/독일 제조)에 의해 바람직하게 측정된다.
- [0118] 바람직한 실시양태에서, 단량체 혼합물은 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함한다. 단량체 혼합물에 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 가짐으로써, UV-흡수 능력을 가진 실리콘 히드로겔 렌즈가 수득될 수 있다. 이러한 렌즈는 자외선("UV") 복사선에 의해 유발되는 손상으로부터 각막을 어느 정도까지 보호할 수 있다.
- [0119] 어떠한 적절한 중합가능한 UV 흡수제라도 본 발명에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 중합가능한 UV-흡수제는

벤조트리아졸-잔기 또는 벤조페논-잔기를 포함한다. 바람직한 중합가능한 UV 흡수제의 예는 이에 한정되지 않지만 2-(2-히드록시-5-비닐페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-아크릴옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3-메타크릴아미도 메틸-5-tert 옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴아미도페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴아미도페닐)-5-메톡시벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시프로필-3'-t-부틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시프로필페닐)벤조트리아졸, 2-히드록시-4-아크릴옥시 알콕시 벤조페논, 2-히드록시-4-메타크릴옥시 알콕시 벤조페논, 알릴-2-히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-메타크릴옥시 벤조페논을 포함한다.

[0120] 중합가능한 잠재성 UV-흡수제는 당업자에게 공지된 방법에 따라 상기 기재된 중합가능한 UV 흡수제로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, UV-흡수성 잔기를 잠재성 UV-흡수성 잔기로 전환시키기 위하여 벤조트리아졸-잔기 또는 벤조페논-잔기를 보호된 불안정 기와 반응시킬 수 있다.

[0121] UV-흡수제의 벤조트리아졸-유형을 위하여, 흡수제를 필수적으로 비-UV 흡수성으로 만들기 위하여 벤조트리아졸 잔기에서 페놀 잔기의 히드록실 라디칼을 보호성 불안정 기로 대체할 수 있다 (다시 말해서, 보호 기가 필수적으로 화합물의 흡수 성질을 변화시켜서 흡수제가 280 내지 400 nm 범위에서 강하게 흡수하지 못한다). 보호성 불안정 기의 예는 제한없이 아세틸 라디칼, 아세틸알킬실란, 알킬에테르 및 알킬에스테르를 포함한다. 렌즈를 경화시킨 후에 이러한 보호기는 공지된 방법에 따라 히드록실 라디칼로 역 전환될 수 있고 따라서 렌즈가 UV-흡수성으로 된다. 예를 들어, 경화된 렌즈를 포화된 중탄산염 용액에 침지시키고 가열함으로써 보호성 불안정 기의 제거를 수행할 수 있다.

[0122] 유사하게, 벤조페논 잔기의 페놀성 라디칼의 적어도 하나의 히드록실 라디칼을 상기 언급된 보호성 불안정 기의 하나로 대체하여 잠재성 UV-흡수성 잔기를 형성할 수 있다. 보호성 불안정 기를 제거함으로써 잠재성 UV-흡수성 잔기를 UV 흡수성 잔기로 전환시킬 수 있다.

[0123] 중합가능한 UV 흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV 흡수제는 일반적으로, 단량체 혼합물을 경화시키고 적용가능하다면 잠재성 UV-흡수성 잔기를 전환시키도록 처리함으로써 수득된 콘택트 렌즈가 렌즈 위에 충돌하는 약 280 nm 내지 약 370 nm 범위의 UV 빛의 적어도 약 80%를 흡수하도록 만들기엔 충분한 양으로, 단량체 혼합물에 존재한다. 당업자라면 단량체 혼합물에서 사용되는 UV-흡수제의 특정한 양이 UV-흡수제의 분자량 및 약 280 내지 약 370 nm 범위에서의 그의 소광 계수에 의존된다는 것을 이해할 것이다. 본 발명에 따르면, 단량체 혼합물은 약 0.2 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2.5 중량%의 UV-흡수제를 포함한다.

[0124] 단량체 혼합물이 중합가능한 UV-흡수제를 포함하는 경우에, 벤조일포스핀 옥시드 광개시제는 본 발명에서 광개시제로서 바람직하게 사용된다. 바람직한 벤조일포스핀 옥시드 광개시제는 제한없이 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드; 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥시드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥시드를 포함한다. 본 발명에서 벤조일포스핀 옥시드 개시제 이외의 어떠한 광개시제라도 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0125] 본 발명의 단량체 혼합물은 향미생물제, 바람직하게는 향미생물 금속 나노입자, 더욱 바람직하게는 은 나노입자를 더욱 포함할 수 있다.

[0126] 본 발명에 따르면, 단량체 혼합물은 당업자에게 공지된 바와 같이 다양한 성분, 예컨대 가교제, 사슬 전달제, 개시제, 억제제, 충전제, 가시 색조 제 (예, 염료, 안료 또는 이들의 혼합물), 생체활성제, 용해가능한 윤활제 등을 더욱 포함할 수 있다.

[0127] 가교제는 2 이상의 에틸렌성 불포화 기를 갖고 700 달톤 미만의 분자량을 갖는 화합물이다. 가교제는 구조적 통합성 및 기계적 강도를 개선하기 위해 사용될 수도 있다. 가교제의 예는 제한없이 테트라(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 트리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아실레이트, 디(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 에틸렌디아민 디메타크릴아미드, 글리세롤 디메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 알릴메타크릴레이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 가교제는 테트라(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 트리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 또는 트리알릴 시아누레이트이다.

[0128] 사용된 가교제의 양은 총 중합체에 대해 중량 함량으로 표현되고 바람직하게는 약 0.05% 내지 약 4%, 더욱 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 2%의 범위이다.

- [0129] 바람직한 안료의 예는 의료 장치에서 허용되고 FDA에 의해 승인된 어떠한 착색제, 예컨대 D&C 블루 No.6, D&C 그린 No.6, D&C 바이올렛 No.2, 카르바줄 바이올렛, 특정한 구리 착물, 특정한 산화크롬, 다양한 산화철, 프탈로시아닌 그린, 프탈로시아닌 블루, 이산화티타늄, 등을 포함한다. 본 발명에서 사용될 수 있는 착색제 목록을 위하여 문헌 [Marmion DM Handbook of U.S. Colorants]을 참조한다. 안료의 더욱 바람직한 실시양태는 제한없이 청색을 위하여 프탈로시아닌 블루 (청색 안료 15:3, C.I.74160), 코발트 블루 (청색 안료 36, C.I.77343), 토너 시안 BG (클라리언트), 퍼마켓 블루 B2G (클라리언트); 녹색을 위하여, 프탈로시아닌 그린 (녹색 안료 7, C.I.74260) 및 크롬 세스퀴옥사이드; 황색, 적색, 갈색 및 검은 색을 위하여, 다양한 산화 철; PR122, PY154, 자색을 위하여, 카르바줄 바이올렛; 검은색을 위하여 모노리쓰 블랙 C-K (CIBA 스페셜티 케미칼스)을 포함한다 (C.I.는 색 지수 번호이다).
- [0130] 중합체 기질에 혼입된 생체활성제는 눈의 질병을 예방하거나 눈병의 증상을 감소시킬 수 있는 화합물이다. 생체활성제는 약물, 아미노산 (예, 타우린, 글리신 등), 폴리펩티드, 단백질, 핵산 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서 유용한 약물의 예는, 이에 한정되지 않지만 레바미피드, 케토티펜, 올라프티딘, 크로모글리콜레이트, 시클로스포린, 네도크로밀, 레보카바스틴, 로독사미드, 케토티펜, 또는 제약학상 허용되는 그의 염 또는 에스테르를 포함한다. 생체활성제의 다른 예는 2-피롤리돈-5-카르복실산(PCA), 알파 히드록실산 (예, 글리콜, 락트산, 말산, 타르타르산, 만델산 및 시트르산 및 그의 염, 등), 리놀레 및 감마 리놀레산, 및 비타민 (예, B5, A, B6 등)을 포함한다. 용해가능한 윤활제의 예는 제한없이 유신-유사 물질 (예, 폴리글리콜산) 및 비-가교가능한 친수성 중합체 (즉, 에틸렌성 불포화기를 갖지 않음)를 포함한다.
- [0131] 에틸렌성 불포화기를 갖지 않은 어떠한 친수성 중합체 또는 공중합체라도 용해가능한 윤활제로서 사용될 수 있다. 비-가교가능한 친수성 중합체의 바람직한 예는, 이에 제한되지 않지만, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리락톤, 비닐 락탐의 단독중합체, 하나 이상의 친수성 비닐 공단량체의 존재 또는 부재 하에 적어도 하나의 비닐 락탐의 공중합체, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 단독중합체, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 하나 이상의 친수성 비닐 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드 (즉, 폴리에틸렌 글리콜(PEG)), 폴리옥시에틸렌 유도체, 폴리-N-N-디메틸아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리 2 에틸 옥사졸린, 헤파린 폴리사카라이드, 폴리사카라이드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비-가교가능한 친수성 중합체의 수-평균 분자량 Mn은 5,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 300,000, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 100,000이다.
- [0132] 본 발명에 따르면, 렌즈-형성 물질은 약 20 °C 내지 약 85 °C의 온도에서 용액 또는 용융물일 수 있는 조성물이다. 바람직하게는, 렌즈-형성 물질은 물 또는 유기 용매, 또는 물과 하나 이상의 유기 용매의 혼합물 중의 모든 바람직한 성분의 용액이다.
- [0133] 본 발명의 단량체 혼합물은 당업자에게 공지된 적절한 용매 중에 모든 바람직한 성분들을 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 적절한 용매의 예는 제한없이 물, 테트라히드로푸란, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 케톤 (예, 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, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, i-프로필 락테이트, 메틸렌 클로라이드, 2-부탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 멘톨, 시클로헥산을, 시클로펜탄올 및 엑소노르보르네올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-헥산을, 3-헥산을, 3-메틸-2-부탄올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 2-노난올, 2-데칸올, 3-옥탄올, 노르보르네올, tert-부탄올, tert-아밀, 알콜, 2-메틸-2-펜탄올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 1-메틸시클로헥산을, 2-메틸-2-헥산을, 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-헥산을, 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-헥산을, 3-메틸-3-헵탄올, 4-에틸-4-헵탄올, 4-프로필-4-헵탄올, 4-이소프로필-4-헵탄올, 2,4-디메틸-2-펜탄올, 1-메틸시클로펜탄올, 1-에틸시클로펜탄올, 3-히드록시-3-메틸-1-부텐, 4-히드록시-4-메틸-1-시클로펜탄올, 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 알콜, 이소프로판올, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸프로피온아미드, 디메틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 디메틸 프로피온아미드, N-메틸 피롤리디논, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

- [0134] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 단량체 혼합물은 (1) 약 5 중량% 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 더욱더 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 45 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 40 중량%의 친수성 아미드-유형 비닐 단량체; (2) 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 30 중량%의 실록산-함유 아크릴레이트 또는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 단량체; (3) 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 15 중량% 내지 약 35 중량%의 폴리실록산-함유 비닐 거대단량체; (4) 약 0.05 중량% 내지 약 1.5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 1.3 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 1.1 중량%의 광개시제; 및 (5) 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 약 0.2 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 중합가능한 UV-흡수제 또는 중합가능한 잠재성 UV-흡수제를 포함한다. 단 기재된 성분 및 추가의 성분들이 100 중량%까지 첨가되는 조건 하에서 상기 범위의 조합이 제시된다.
- [0135] 본 발명에 따르면, 단량체 혼합물을 공지된 방법에 따라서 금형에 의해 형성된 공동 안으로 도입(분배)할 수 있다.
- [0136] 단량체 혼합물이 금형 안으로 분배된 후에, 이것을 중합하여 콘택트 렌즈를 제조한다. 단량체 혼합물을 금형에서 화학 복사선의 공간적 제약에 노출시킴으로써 가교를 개시할 수 있고 단량체 혼합물에서 중합가능한 성분들을 가교시킨다. 본 발명에 따른 가교는 매우 짧은 시간, 예를 들어 약 120 초 이하, 바람직하게는 약 80 초 이하, 더욱 바람직하게는 50초 이하, 더욱 바람직하게는 약 30초 이하, 가장 바람직하게는 5 내지 30 초에서 실행될 수 있다.
- [0137] 금형으로부터 성형된 렌즈를 제거할 수 있도록 금형을 개방하는 것은 당업자에게 공지된 방식으로 일어날 수 있다.
- [0138] 비중합된 비닐 단량체 및 거대단량체를 제거하기 위해 성형된 콘택트 렌즈를 렌즈 추출할 수 있다. 추출 용매는 당업자에게 알려진 어떠한 용매일 수 있다. 적절한 추출 용매의 예는 단량체 혼합물을 제조하기 위해 상기 기재된 것이다. 추출 후에, 렌즈를 물 또는 습윤제의 수용액 (예, 친수성 중합체)에 수화시킬 수 있다.
- [0139] 성형된 콘택트 렌즈를 추가의 공정, 예를 들어 표면 처리 (예를 들어, 플라즈마 처리, 화학 처리, 렌즈 표면 위로 친수성 단량체 또는 거대단량체의 그라프트화, 적층 코팅 등); 약 0.005 내지 약 5 중량%의 습윤제 (예, 상기 기재된 친수성 중합체) 및/또는 점도-증진제 (예, 메틸 셀룰로스(MC), 에틸 셀룰로스, 히드록시메틸셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스(HEC), 히드록시프로필셀룰로스(HPC), 히드록시프로필메틸 셀룰로스(HPMC) 또는 이들의 혼합물)를 함유할 수 있는 포장 용액으로 렌즈 패키지를 포장; 살균; 등으로 처리할 수 있다.
- [0140] 바람직한 표면 처리는 미국 특허 6,451,871, 6,719,929, 6,793,973, 6,811,805, 6,896,926 (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 것과 같은 LbL 코팅 및 플라즈마 처리이다. 바람직한 플라즈마 처리는 미국 특허 4,312,575 및 4,632,844 (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 것과 같이 이온화 기체를 물품의 표면에 적용하는 공정이다.
- [0141] 본 발명의 콘택트 렌즈는 바람직하게는 적어도 약 40 배리, 더욱 바람직하게는 적어도 약 60 배리, 더욱더 바람직하게는 적어도 약 80 배리의 산소 투과율을 갖는다. 본 발명에 따르면, 산소 투과율은 실시예에 기재된 절차에 따른 겔보기 (약 100 마이크로미터의 두께를 가진 샘플을 시험할 때 직접 측정됨) 산소 투과율이다.
- [0142] 본 발명의 콘택트 렌즈는 약 2.0 MPa 이하, 바람직하게는 약 1.5 MPa 이하, 더욱 바람직하게는 약 1.2 이하, 더욱더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성 모듈러스를 갖는다.
- [0143] 본 발명의 콘택트 렌즈는 바람직하게는 적어도 약 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{분}$, 더욱 바람직하게는 적어도 약 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{분}$, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 $6.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{분}$ 의 이오노플럭스 확산 계수 D를 갖는다.
- [0144] 본 발명의 콘택트 렌즈는 바람직하게는 충분히 수화될 때 약 15 내지 약 70 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 50 중량%의 물 함량을 갖는다. 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 물 함량은 미국 특허 5,849,811 (여기서 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 개시된 벌크 기술에 따라 측정될 수 있다.
- [0145] 다른 측면에서, 본 발명은 화학 복사선의 공간적 제약을 기초로 한 경화 방법에 따라 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기에 적절한 렌즈-형성 조성물을 제공한다. 렌즈-형성 조성물은 적어도 하나의 친수성 비닐 단량체, 실록산-함유 아크릴레이트, 실록산-함유 아크릴아미드, 실록산-함유 메타크릴아미드 및 이들의 혼합물로 구

성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 실록산-함유 비닐 단량체, 적어도 하나의 폴리실록산 비닐 단량체 또는 거대단량체, 및 약 0.05 내지 약 1.5 중량%의 광개시제를 포함하고, 단 렌즈-형성 조성물에서 모든 메타크릴레이트 단량체(들)의 총량은 약 10 중량% 미만이고, 약 100초 미만의 기간 내에 약 4.1 mW/cm^2 의 UV-강도를 가진 UV 광에 의해 경화될 수 있는 특징을 가진 렌즈 형성 조성물을 제공하기에 충분히 낮다.

[0146] 바람직한 실시양태에서, 실록산-함유 비닐 단량체는 실록산-함유 아크릴아미드, 실록산-함유 메타크릴아미드 또는 이들의 혼합물이다.

[0147] 더욱 바람직한 실시양태에서, 실록산-함유 비닐 단량체는 실록산-함유 아크릴아미드이다.

[0148] 상기 기재된 본 발명의 단량체 혼합물의 다양한 실시양태 모두가 본 발명의 측면에서 사용될 수 있다.

[0149] 추가의 측면에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제공한다.

[0150] 금형, 단량체 혼합물 및 복사선의 공간적 제약, 상기 기재된 본 발명의 콘택트 렌즈의 다양한 구현양태 모두가 본 발명의 측면에서 사용될 수 있다.

[0151] 상기 개시내용은 당업자가 본 발명을 실행할 수 있도록 한다. 본 명세서를 읽고 특정한 실시양태 및 그의 장점을 더욱 잘 이해하기 위하여 하기 비-제한적 실시예를 참조할 것을 제안한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0152] 실시예 1

[0153] 산소 투과율 측정

[0154] 미국 특허 5,760,100 및 문헌 [Winterton et al., The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh Ed., Raven Press: New York 1988, pp273-280] (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함된다)에 기재된 것과 유사한 기술에 따라서 렌즈의 산소 투과율 및 렌즈 물질의 산소 전달율을 결정한다. Dk1000 장치 (어플라이드 디자인 앤드 디벨로프먼트 컴퍼니(Applied Design and Development Co.)로부터 입수가능함, 미국 캘리포니아주 노르크로스) 또는 유사한 분석 장치를 사용하여 34 °C에서 습윤 셀 (즉, 기체 흐름을 약 100% 상대 습도에 유지시킨다)에서 산소 유량(J)을 측정한다. 공지된 산소 퍼센트 (예, 21%)를 가진 공기 흐름을 렌즈의 한쪽을 거쳐 약 10 내지 20 $\text{cm}^3/\text{분}$ 의 속도로 통과시키는 반면, 렌즈의 반대쪽 면에서 약 10 내지 20 $\text{cm}^3/\text{분}$ 의 속도로 질소 흐름을 통과시킨다. 샘플을 측정에 앞서 적어도 30분 동안 그러나 45분을 넘지 않게 소정의 시험 온도에서 시험 매질 (예, 염수 또는 증류수) 중에 평형화시킨다. 덧층으로서 사용되는 시험 매질을 측정 전 적어도 30분 동안 그러나 45분을 넘지 않게 소정의 시험 온도에서 평형화시킨다. 교반 모터의 속도를 $1200 \pm 50 \text{ rpm}$ 으로 설정하며, 이것은 스테퍼 모터 조절장치 위의 400 ± 15 의 표시된 설정에 상응한다. 시스템 주위의 기압 $P_{\text{측정치}}$ 을 측정한다. 시험을 위해 노출되는 부위에서 렌즈의 두께(t)는 미토토야 마이크로미터(Mitotoya) VL-50 또는 유사한 장치로 약 10개의 위치를 측정한 다음 측정치의 평균을냄으로써 결정된다. DK1000 장치를 사용하여 질소 흐름에서 산소 농도 (즉, 렌즈를 통해 확산되는 산소)를 측정한다. 렌즈 물질의 겉보기 산소 투과율 Dk_{app} 는 하기 식에 따라 결정된다:

[0155]
$$Dk_{\text{app}} = Jt/(P_{\text{산소}})$$

[0156] 상기 식에서, J = 산소 유량 [마이크로리터 $\text{O}_2/\text{cm}^2\text{-분}$]

[0157] $P_{\text{산소}} = (P_{\text{측정치}} - P_{\text{물 증기}}) = (\text{공기 흐름 중의 } \% \text{ O}_2) [\text{mmHg}] = \text{공기 흐름 중의 산소의 분압}$

[0158] $P_{\text{측정치}}$ = 기압 (mmHg)

[0159] $P_{\text{물 증기}}$ = 34 °C에서 0 mmHg (건조 셀에서) (mmHg)

[0160] $P_{\text{물 증기}}$ = 34 °C에서 40 mmHg (습윤 셀에서) (mmHg)

[0161] t = 노출된 시험 부위에 걸쳐 렌즈의 평균 두께 (mm)

[0162] Dk_{app} 는 배리의 단위로 표현된다.

[0163] 물질의 산소 투과율(Dk/t)는 산소 투과율(Dk_{app})을 렌즈의 평균 두께(t)로 나눔으로써 계산될 수 있다.

[0164] 이온 투과율 측정

[0165] 렌즈의 이온 투과율은 미국 특허 5,760,100 (여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 절차에 따라 측정된다. 하기 실시예에 기록된 이온 투과율의 값은 기준 물질로서 렌즈 물질인 알사콘(Alsacon)을 기준으로 한 상대 이오노플럭스 확산 계수(D/D_{ref})이다. 알사콘은 $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{분}$ 의 이오노플럭스 확산 계수를 갖는다.

[0166] 물 접촉 각(WCA) 측정

[0167] 순수한 물 (Fluka, 표면 장력 72.5 mN/m, 20 °C)을 가진 DSA 10개 방울 형태 분석 시스템 (Kreuss GmbH)을 사용한 정적법에 의하여 물 접촉 각(WCA) 측정을 수행한다. 측정 목적을 위하여, 핀셋으로 저장 용액으로부터 콘택트 렌즈를 잡아꺼내고 과량의 저장 용액을 서서히 진탕함으로써 제거한다. 렌즈 금형의 수 부분에 콘택트 렌즈를 놓고 건조하고 깨끗한 천으로 서서히 더럽힌다. 이어서 물 방울 (약 1 μl)를 렌즈 정상에 투여하고 시간에 걸쳐 물 방울의 접촉 각 변화 (WCA(t), 원에 꼭맞는 방식)를 조사한다. t=0까지 그래프 WCA(t)의 외삽법에 의하여 WCA를 계산한다.

[0168] 접힌 자국 결정

[0169] 포우콜트(Foucault) 나이프-날 시험의 원리를 기초로 하여, 콘택트 렌즈에서 표면 변형 및 기타 결점에 의해 유발된 광학 뒤틀림을 결정하기 위해 콘택트 렌즈 광학 품질 분석장치(CLOQA)를 개발한다. 당업자라면, 조준 빛을 발생시키고, 콘택트 렌즈를 비추고 장치 (예컨대 CCD 카메라)로 이미지를 포착하기 위해 다양한 광학체 요소를 어떻게 선택하고 정렬하고 배열할 지를 이해할 것이다. 시험은 콘택트 렌즈를 근-조준된 빛으로 비추고, 초점 주위에 포우콜트 나이프 날을 위치시키고, 나이프 날을 이동시켜 집중된 빛의 대부분을 차단하고, 콘택트 렌즈의 이미지를 장치, 예를 들어 포우콜트 나이프 날 뒤의 CCD 카메라로 포착하는 것을 포함한다. 콘택트 렌즈에 광학 뒤틀림이 없다면, 콘택트 렌즈를 통과하는 모든 광선이 나이프 날에 집중되고 대부분의 집중된 빛이 차단될 것이다. 집중 작용을 갖지 않는 광학 대역 밖의 부위에서, 나이프 날이 렌즈의 반쪽으로부터 빛을 차단하여 그것을 어둡게 만드는 반면, 다른 반쪽은 밝게 나타난다. 콘택트 렌즈가 광학 대역에서 광학 뒤틀림을 갖지 않는다면, 전체 광학 대역은 얼마나 많은 빛이 나이프 날에 의해 차단되는지에 의존하여 균일하게 어둡거나 밝을 것이다. 콘택트 렌즈에 광학 뒤틀림이 존재한다면, 그 부위를 통과하는 빛이 일반적으로 주요 초점에 모이지 않고, 나이프 날에 의해 차단되거나 (어둡게 보임) 자유롭게 통과할 수도 있다 (밝게 보임). 대비 수준은 뒤틀림 크기에 의존될 뿐만 아니라 나이프 날의 미세한 위치에도 의존된다. 결함 부위는 CLOQA 영상에서 대비 특징으로 나타난다. CLOQA 로의 나이프 날 시험은 광학 대역에서 광학 뒤틀림을 위한 정성적 시험 장치로 설계된다.

[0170] 접힌 자국 연구는 다음과 같이 수행된다. 3개의 오토클레이브처리되고/되거나 오토클레이브처리되지 않은 콘택트 렌즈를 연구에서 사용한다. 먼저, 콘택트 렌즈의 영상을 CLOQA로 취한다. 두 번째로, 각각의 렌즈를 손가락으로 2번 접고 (2개의 직각으로 접힌 선을 만들), 이어서 이 영상을 CLOQA로 즉시 취한다. 세 번째로, 접은 후 약 15분에 각각의 콘택트 렌즈의 영상을 CLOQA로 취한다. 3개의 유형의 CLOQA 영상을 취득한다: 원래의 것 (즉, 접히지 않음), 접은 후 즉시 및 접은 후 약 15분. 접힌 자국 연구는 시간에 걸쳐 접힌 선의 외관이 어떻게 변화하는지를 결정할 수 있다.

[0171] 실시예 2

[0172] 말단 아크릴아미드 기를 가진 폴리실록산 비닐 거대단량체 I의 제조

[0173] 4-L 비이커에서, 24.13 g의 Na₂CO₃ 및 80 g의 NaCl를 1.52 kg의 탈이온수에 용해시켰다. 별도의 4L 비이커에서, 700 g의 비스-3-아미노프로필-폴리디메틸실록산 (신에쓰, MW 약 11500)을 1000 g의 헥산에 용해시켰다. 4L 반응기에 터빈 교반기로의 오버헤드 교반 및 마이크로유동 조절장치를 가진 250 mL 첨가 깔때기를 장착하였다. 2개의 용액을 반응기에 넣고, 격렬히 교반하면서 15분 동안 혼합하여 에멀전을 제조하였다. 14.5 g의 아크릴로일 클로라이드를 100 mL의 헥산에 용해시키고 첨가 깔때기에 넣었다. 아크릴로일 클로라이드 용액을 1시간 동안 격렬히 교반하면서 에멀전에 적가하였다. 첨가가 완결되면 에멀전을 30분 동안 교반하고 교반을 멈춘 다음 상을 밤새 분리하였다. 수성 상을 따라버리고 유기 상을 물에 용해된 2.0 kg의 2.5% NaCl 혼합물로 2번 세척하였다. 이어서, 황산마그네슘 위에서 유기 상을 건조시키고 1.0 μm 배제까지 여과하고 회전 증발장치

에서 농축하였다. 얻어진 오일을 고-진공 건조에 의해 일정 중량까지 정제하였다. 적정에 의한 얻어진 생성물의 분석은 0.175 mEq/g의 C=C 이중 결합을 나타낸다.

[0174] **말단 아크릴아미드 기를 가진 폴리실록산 비닐 거대단량체 II의 제조**

[0175] 4-L 비이커에서, 61.73 g의 Na_2CO_3 및 80 g의 NaCl를 1.52 kg의 탈이온수에 용해시켰다. 별도의 4L 비이커에서, 700 g의 비스-3-아미노프로필-폴리디메틸실록산 (신에쓰, MW 약 4500)을 1000 g의 헥산에 용해시켰다. 4L 반응기에 터빈 교반기로의 오버헤드 교반 및 마이크로유동 조절장치를 가진 250 mL 첨가 깔때기를 장착하였다. 2개의 용액을 반응기에 넣고, 격렬히 교반하면서 15분 동안 혼합하여 에멀전을 제조하였다. 36.6 g의 아크릴로일 클로라이드를 100 mL의 헥산에 용해시키고 첨가 깔때기에 넣었다. 아크릴로일 클로라이드 용액을 1 시간 동안 격렬히 교반하면서 에멀전에 적가하였다. 첨가가 완결되면 에멀전을 30분 동안 교반하고 교반을 멈춘 다음 상을 밤새 분리하였다. 수성 상을 따라버리고 유기 상을 물에 용해된 2.0 kg의 2.5% NaCl 혼합물로 2번 세척하였다. 이어서, 황산마그네슘 위에서 유기 상을 건조시키고 1.0 μm 배제까지 여과하고 회전 증발장치에서 농축하였다. 얻어진 오일을 고-진공 건조에 의해 일정 중량까지 더욱 정제하였다. 적정에 의한 얻어진 생성물의 분석은 0.435 mEq/g의 C=C 이중 결합을 나타낸다.

[0176] **말단 아크릴아미드 기를 가진 폴리실록산 비닐 거대단량체 III의 제조**

[0177] 4-L 비이커에서, 24.13 g의 Na_2CO_3 및 80 g의 NaCl를 1.52 kg의 탈이온수에 용해시켰다. 별도의 4L 비이커에서, 700 g의 비스-3-아미노프로필-폴리디메틸실록산 (신에쓰, MW 약 11500)을 1000 g의 헥산에 용해시켰다. 4L 반응기에 터빈 교반기로의 오버헤드 교반 및 마이크로유동 조절장치를 가진 250 mL 첨가 깔때기를 장착하였다. 2개의 용액을 반응기에 넣고, 격렬히 교반하면서 15분 동안 혼합하여 에멀전을 제조하였다. 14.5 g의 아크릴로일 클로라이드를 100 mL의 헥산에 용해시키고 첨가 깔때기에 넣었다. 아크릴로일 클로라이드 용액을 1시간 동안 격렬히 교반하면서 에멀전에 적가하였다. 첨가가 완결되면 에멀전을 30분 동안 교반하고 교반을 멈춘 다음 상을 밤새 분리하였다. 수성 상을 따라버리고 유기 상을 물에 용해된 2.0 kg의 2.5% NaCl 혼합물로 2번 세척하였다. 이어서, 황산마그네슘 위에서 유기 상을 건조시키고 1.0 μm 배제까지 여과하고 회전 증발장치에서 농축하였다. 얻어진 오일을 고-진공 건조에 의해 일정 중량까지 더욱 정제하였다. 적정에 의한 얻어진 생성물의 분석은 0.175 mEq/g의 C=C 이중 결합을 나타낸다.

[0178] **말단 아크릴아미드 기를 가진 폴리실록산 비닐 거대단량체 IV의 제조**

[0179] 4-L 비이커에서, 61.73 g의 Na_2CO_3 및 80 g의 NaCl를 1.52 kg의 탈이온수에 용해시켰다. 별도의 4L 비이커에서, 700 g의 비스-3-아미노프로필-폴리디메틸실록산 (신에쓰, MW 약 4500)을 1000 g의 헥산에 용해시켰다. 4L 반응기에 터빈 교반기로의 오버헤드 교반 및 마이크로유동 조절장치를 가진 250 mL 첨가 깔때기를 장착하였다. 2개의 용액을 반응기에 넣고, 격렬히 교반하면서 15분 동안 혼합하여 에멀전을 제조하였다. 36.6 g의 아크릴로일 클로라이드를 100 mL의 헥산에 용해시키고 첨가 깔때기에 넣었다. 아크릴로일 클로라이드 용액을 1 시간 동안 격렬히 교반하면서 에멀전에 적가하였다. 첨가가 완결되면 에멀전을 30분 동안 교반하고 교반을 멈춘 다음 상을 밤새 분리하였다. 수성 상을 따라버리고 유기 상을 물에 용해된 2.0 kg의 2.5% NaCl 혼합물로 2번 세척하였다. 이어서, 황산마그네슘 위에서 유기 상을 건조시키고 1.0 μm 배제까지 여과하고 회전 증발장치에서 농축하였다. 얻어진 오일을 고-진공 건조에 의해 일정 중량까지 더욱 정제하였다. 적정에 의한 얻어진 생성물의 분석은 0.435 mEq/g의 C=C 이중 결합을 나타낸다.

[0180] **실시예 3**

[0181] **말단 메타크릴레이트 기를 가진 사슬-연장된 폴리디메틸실록산 비닐 거대단량체(CE-PDMS 거대단량체)의 제조**

[0182] 첫 번째 단계에서, 0.063 g의 디부틸주석디라우레이트 (DBTDL)의 존재 하에서 150 g의 건조 메틸 에틸 케톤 (MEK) 중에서 49.85 g의 α, ω -비스(2-히드록시에톡시프로필)-폴리디메틸실록산을 11.1 g의 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI)와 반응시킴으로써 α, ω -비스(2-히드록시에톡시프로필)-폴리디메틸실록산 (Mn=2000, 신에쓰, KF-6001a)를 이소포론 디이소시아네이트로 캡형성하였다. 반응을 40 °C에서 4.5 시간동안 유지시켜 IPDI-PDMS-IPDI를 형성하였다. 두 번째 단계에서, 164.8 g의 α, ω -비스(2-히드록시에톡시프로필)-폴리디메틸실록산 (Mn = 3000, 신에쓰, KF-6002) 및 50 g의 건조 MEK의 혼합물을 IPDI-PDMS-IPDI 용액에 적가하고 여기에 추가의 0.063 g의 DBTDL을 첨가하였다. 반응기를 40 °C에서 4.5시간 동안 유지시켜 HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH를 형성하였다. 이어서, 감압 하에서 MEK를 제거하였다. 세 번째 단계에서, 7.77 g의 이소시아네이트에틸메타크릴레이트(IEM) 및 추가의 0.063 g의 DBTDL의 첨가에 의하여 말단 히드록실기를 세 번째 단계에서 메타크릴

로일옥시에틸기로 캡형성하여, IEM-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-IEM을 형성하였다.

[0183] **말단 메타크릴레이트 기를 가진 CE-PDMS 거대단량체의 대안적인 제조**

[0184] 240.43 g의 KF-6001을 교반기, 온도계, 극저온조절기, 적하 깔때기, 및 질소/진공 유입 어댑터가 장착된 1-L 반응기에 첨가하고, 이어서 고 진공 (2×10^{-2} mBar)의 적용에 의해 건조시켰다. 이어서, 건조 질소의 대기 하에서, 320 g의 증류된 MEK를 반응기에 첨가하고, 혼합물을 철저히 교반하였다. 0.235 g의 DBTDL을 반응기에 첨가하였다. 반응기를 45 °C로 가온한 후에, 서서히 교반하면서 45.86 g의 IPDI를 첨가 깔때기를 통해 10분에 걸쳐 반응기에 첨가하였다. 반응을 60 °C에서 2시간 동안 유지하였다. 452 g의 증류된 MEK에 용해된 630 g의 KF-6002를 첨가하고, 균질한 용액이 형성될 때까지 교반하였다. 0.235 g의 DBTDL을 첨가하고, 드라이 질소 블랭킷 하에서 반응기를 밤새 55 °C에서 유지하였다. 다음날, MEK를 플래시 증류에 의해 제거하였다. 반응기를 냉각하고 22.7 g의 IEM을 반응기에 도입한 다음 0.235 g의 DBTDL을 도입하였다. 3시간 후에, 추가의 3.3 g의 IEM을 첨가하고, 반응을 밤새 진행하였다. 다음날, 반응 혼합물을 18 °C로 냉각하여 CE-PDMS 거대단량체를 수득하였다.

[0185] **실시예 4**

[0186] **렌즈 제제의 제조**

[0187] 1-프로판올에 실시예 3에서 제조된 CE-PDMS 거대단량체 및 표 1에 기재된 다른 성분들을 용해시킴으로써 3개의 렌즈 제제를 제조하였다.

표 1

성분	조성 (중량%)		
	제제 I	제제 II	제제 III
CE-PDMS	33.0	33.0	33.0
트리스-메타크릴레이트	17.0	—	—
트리스-메타크릴아미드	—	17.0	—
트리스-아크릴아미드	—	—	17.0
DMA	24.0	24.0	24.0
L-PEG 2000	0.5	0.5	0.5
다로커 1173	1.0	1.0	1.0
1-프로판올	24.5	24.5	24.5

[0188]

[0189] 트리스-메타크릴레이트: 트리스(트리메틸실록시)실릴프로필메타크릴레이트

[0190] 트리스-메타크릴아미드: N-[트리스(트리메틸실록시)실릴프로필]메타크릴아미드

[0191] 트리스-아크릴아미드: N-[트리스(트리메틸실록시)-실릴프로필]아크릴아미드

[0192] DMA: N,N-디메틸아크릴아미드

[0193] L-PEG 2000: N-(카르보닐-메톡시폴리에틸렌 글리콜-2000)-1,2-디스테아로일-sn-글리세로-3-포스포에탄올아민, 소듐 염

[0194] DC 1173: 다로커 1173

[0195] **렌즈 제제의 경화 시간 연구**

[0196] UV 광원은 하마마쓰 K.K에 의해 제조된 하마마쓰 UV 램프이다. 광원으로부터의 빛을, 2개의 석영 현미경 슬라이드 사이에 함유된 샘플에 충돌되기 전에, 도광판 아래로 330 nm 컷-오프 필터 (Deunnschicht Technik GmbH Germany)를 통해 통과시킨다. 광학 배열을 통해 통과하는 빛의 강도를 ESE GmbH/독일에 의해 제조된 ESE 방사능측정계로 측정한다.

[0197] 표 2는 트리스 메타크릴레이트를 트리스 메타크릴아미드로 대체함으로써 경화 시간의 48% 감소, 및 트리스 메타크릴레이트를 트리스 아크릴아미드로 대체함으로써 78% 감소를 나타낸다.

표 2

제제 번호	UV- 강도 (mW/cm ²)	조사 시간 (초)	모듈러스 G' (KPa)*
I	4.1	110.0	41.0
II	4.1	57.0	80.0
III	4.0	24.0	110.

* G' 는 저장 모듈러스이고, 변형 시에 중합체에 저장된 에너지의 측정이다.
이것은 경화 용매 중에서 측정된다.

[0198]

[0199]

실시예 5

[0200]

미국 특허 7,384,590 및 7,387,759 (도 1 내지 6)에서 도 1 내지 6에 나타난 금형과 유사한, 재사용가능한 금형에 실시예 4에서 제조된 제형 III으로부터 주조-성형함으로써 렌즈를 제조하였다. 금형은 CaF₂로 만들어진 압 금형 반쪽 및 PMMA로 만들어진 수 금형 반쪽을 포함하였다. UV 조사 광원은 약 4 mW/cm²의 강도에서 WG335+TM297 컷오프 필터를 가진 하마마쓰 램프이다. 금형 내의 렌즈 제제를 약 25초 동안 UV 조사로 조사하였다. 얻어진 렌즈를 이소프로판올로 추출하고 물로 행구고 폴리아크릴산의 프로판올 용액에 침지시키고 물에서 수화시켰다. 얻어진 렌즈는 하기 성질을 갖는 것으로 결정되었다: 알사콘 렌즈 물질에 비해 약 8.0 내지 약 9.0의 이온 투과율; 약 90 내지 100의 겔보기 Dk (단일 점); 약 30% 내지 약 33%의 물 함량; 및 약 0.60 MPa 내지 약 0.65 MPa의 탄성 모듈러스.

[0201]

실시예 6

[0202]

말단 메타크릴레이트 기를 가진 실리콘-함유 비닐 거대단량체의 합성

[0203]

제조 거대단량체 B (실시예 B1 내지 B14)를 위하여 미국 특허 5,760,100에 기재된 절차에 따라 거대단량체를 제조하였다.

[0204]

말단기 적정에 따라서 1030 g/몰의 평균 분자량을 갖고 1.96 meq/g의 히드록실 기를 함유하는 51.5 g (50 밀리몰)의 퍼플루오로폴리에테르 폼블린(Fomblin)® ZDOL (오시몬트 S.p.A. 밀란)을 50 mg의 디부틸주석 디라우레이트와 함께 3-목 플라스크에 도입하였다. 플라스크 내용물을 교반하면서 약 20 mbar로 공기를 빼고 이어서 아르곤과 함께 압축해제하였다. 이러한 과정을 2번 반복하였다. 아르곤 하에 유지된 22.2 g (0.1 몰)의 새로 증류된 이소포론 디이소시아네이트를 아르곤의 역류로 첨가하였다. 플라스크의 온도를 수욕으로 냉각함으로써 30 °C 미만으로 유지하였다. 실온에서 밤새 교반한 후에, 반응을 완결하였다. 이소시아네이트 적정은 1.40 meq/g의 NCO 함량을 제공하였다 (이론: 1.35 meq/g).

[0205]

2000 g/몰의 평균 분자량 (적정에 따라 1.00 meq/g의 히드록실 기)을 가진 202 g의 α, ω-히드록시프로필-말단 폴리디메틸실록산 KF-6001 (신에쓰)을 플라스크에 도입하였다. 플라스크 내용물을 대략 0.1 mbar로 공기를 빼고 아르곤으로 압축해제하였다. 이러한 과정을 2번 반복하였다. 탈기된 실록산을 아르곤 하에 유지된 202 ml의 새로 증류된 톨루엔에 용해시키고, 100 mg의 디부틸주석 디라우레이트(DBTDL)를 첨가하였다. 용액을 완벽히 균일화한 후에, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)와 반응된 모든 퍼플루오로폴리에테르를 아르곤 하에 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후에 반응을 완결하였다. 실온에서 고 진공 하에 용매를 탈거시켰다. 마이크로적정은 0.36 meq/g의 히드록실 기를 나타낸다 (이론 0.37 meq/g).

[0206]

13.78 g (88.9 밀리몰)의 2-이소시아네이트에틸 메타크릴레이트 (IEM)를 아르곤 하에 247 g의 α, ω-히드록시프로필-말단 폴리실록산-퍼플루오로폴리에테르-폴리실록산 3-블록 공중합체 (화학양론 평균으로 3-블록 공중합체, 그러나 다른 블록 길이도 존재한다)에 첨가하였다. 혼합물을 3일 동안 실온에서 교반하였다. 마이크로적정은 이소시아네이트 기를 더 이상 나타내지 않았다 (검출 한계 0.01 meq/g). 0.34 meq/g의 메타크릴 기가 발견되었다 (이론 0.34 meq/g).

[0207]

이러한 방식으로 제조된 거대단량체는 2개의 말단 메타크릴레이트 기를 갖고 완전히 무색이고 투명하다. 이것은 분자량의 어떠한 변화 없이 수 개월 동안 빛의 부재 하에서 실온에서 공기 중에서 저장될 수 있다.

[0208]

렌즈 형성 물질의 제조

[0209]

상기 제조된 2개의 말단 메타크릴레이트 기를 가진 실록산-함유 거대단량체를 2개의 렌즈-형성 물질의 제조에서

사용하였다. 제제 1은 25.92%의 실록산-함유 거대단량체, 19.25%의 TRIS (3-트리스(트리메틸실록시)실릴프로필 메타크릴레이트), 28.88%의 DMA (N,N-디메틸아크릴아미드), 24.95%의 변성 에탄올, 및 1.0%의 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논 (다로커® 1173)을 포함하였다. 제제 2는 25.92%의 실록산-함유 거대단량체, 19.25%의 트리스-Am (N-[트리스(트리메틸실록시)-실릴프로필]아크릴아미드), 28.88%의 DMA, 24.95%의 변성 에탄올 및 1.0%의 다로커® 1173을 포함하였다.

렌즈의 제조

폴리프로필렌 렌즈 금형의 암 부분을 상기와 같이 제조된 약 75 마이크로리터의 렌즈-형성 물질로 채우고, 폴리프로필렌 렌즈 금형의 수 부분 (기본 곡선 금형)으로 단았다. 폐쇄된 금형을 약 2시간 동안 약 3.61 mW/cm^2 의 상부 빛 강도 및 약 3.54 mW/cm^2 의 하부 빛 강도를 가진 필립스 전구 (40와트, F405)가 장착된 UV 경화 박스에서 경화시킴으로써 콘택트 렌즈를 수득하였다. 렌즈의 산소 투과율(Dk) 및 이온 투과율(IP)을 실시예 1에 기재된 것과 같이 측정하였다. 렌즈의 성질을 표 3에 기록한다.

표 3

제제 번호	H ₂ O (중량기준)	Dk	IP	파단신율	탄성모듈러스 (MPa)
1	31.5%	66	5.4	240%	0.89
2	35.0%	49	8.1	220%	1.19

실시예 7

실시예 3에서 제조된 CE-PDMS 거대단량체, DMA, TRIS-AM, 중합가능한 UV-흡수제 (노르블록, (2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸)), 광개시제, 및 표 4에 기재된 기타 성분을 1-헥산올에 용해시킴으로써 다양한 제제를 제조하였다. 성분들이 완전히 혼합되었는지 확인하기 위하여 제제를 육안으로 관찰하였다. 성분들이 혼합되지 않았다면 (뿌연 상태 등), 제제가 투명해지고 혼합될 때까지 제제를 40 °C로 가열하였다. 노르블록을 포함하지 않고 0.5%의 다로커 1173, 33%의 CE-PDMS, 17% TRIS-AM, 24% DMA 및 24.5% 1-헥산올을 포함하는 대조군 제제를 제조하였다.

표 4

제제 번호	노르블록	개시제	트리스- 메타크릴아미드	DMA	1- 헥산올	CE PDMS
74-1	1.28%	0.99% 이르가큐어 369	16.8%	23.7%	24.7%	32.6%
74-4	1.28%	0.99% 이르가큐어 379	16.8%	23.7%	24.7%	32.6%
74-7	1.28%	0.99% 이르가큐어 OXE01	16.8%	23.7%	24.7%	32.6%
86-1*	1.28%	0.99% 이르가큐어 369	20.2%	22.7%	22.7%	31.1%

* 제제는 이형제로서 1% L-PEG2000을 함유한다.

샘플 바로 앞에 놓인 330 nm, 376 nm, 또는 330과 395 nm 고 통과 컷오프 필터의 적층물을 가진 하마마쓰 램프를 사용하여 광-레올로지 데이터를 측정한다. 376 또는 395 nm 컷오프 필터를 사용하는 샘플을 위해 SED005 센서를 가진 IL1700 UV-검출기에 의하여 강도를 측정한다. 대조군 제제를 위하여, 297 nm 컷오프 필터로 ESE 검출기를 사용하여 강도를 측정한 다음 제제를 경화시키기 위해 샘플 앞에 330 nm 필터를 놓았다. 광-레올로지에 의해 측정된 경화 시간의 예를 표 5에 제공한다.

표 5

제제	컷오프 필터 (nm)	램프 강도 (mW/cm ²)	조사 시간 (초)	G' (kPa)
74-1	376	17.7	75	97
74-4	376	17.7	80	90
74-7	376	17.7	95	100
86-1	376	17.7	90	95
86-1	395	4.2	150	93
대조군	330	4.07	82	80

[0217]

[0218]

재사용가능한 금형에서 주조-성형함으로써 제제 86-1로부터의 렌즈를 제조한다. 금형은 유리로 만들어진 암 금형 반쪽 및 석영으로 만들어진 수 금형 반쪽을 포함한다. UV 조사 광원은 IL1700 검출기에 의해 측정 시에 약 4.2 mW/cm²의 강도에서 WG335+TM297+TM330+TM395nm 컷오프 필터를 가진 하마마쓰 램프이다. 금형에서 렌즈 제제를 약 150초 동안 조사한다. 얻어지는 렌즈를 이소프로판올로 추출하고, 물로 행구고 폴리아크릴산의 프로판올 용액에 침지시키고 물에서 수화시킨다. 렌즈의 UV/Vis 스펙트럼을 포스페이트-완충 염수(PBS)에서 측정한다. 이 렌즈는 UVA 및 UVB 범위에서 각각 3.2 및 0.11의 평균 %T를 갖는다. 이러한 값은 UVA 범위에서 10% 미만의 투과율 및 UVB 범위에서 1% 미만의 투과율의 요건 내에 있다.

[0219]

상기 UV/Vis 스펙트럼에 추가로 렌즈 성질을 시험한다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

제제	모듈러스(MPa)	평균%EtB*	IP	겔보기Dk	H2O (%)
86-1	0.51	390	5.8+/-0.7	91+/- 2	30.2
대조군	0.64	240	4.1	82	32.5

* EtB = 과단신율

[0220]

[0221]

실시예 8

[0222]

실시예 3에서 제조된 CE-PDMS 거대단량체, DMA, TRIS-AM, 중합가능한 UV-흡수제 (노르블록, (2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸)), 광개시제, 및 표 7에 기재된 기타 성분을 1-프로판올에 용해시킴으로써 다양한 제제를 제조한다.

표 7

제제	노르블록	LPE G 2000	개시제	용매	TRIS-AM	DMA	CE PDMS	CuP
56-2	0.79%	0.5%	0.99% 이르기큐어 369	23.3% 1-노난올	20.3%	22.8%	31.3%	-
85-1	1.28%	0.49 %	0.99% TPO	23.1% 1-프로판올	20.2%	22.7%	31.1%	0.1%
08-1	0.99%	0.5%	0.99% TPO	23.3% 1-프로판올	20.3%	22.8%	31.2%	0.1%

TPO = 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드; CuP = 구리(II) 프탈로시아닌

[0223]

[0224]

샘플 바로 앞에 놓인 380 nm, 또는 330 nm와 388 nm 고 통과 컷오프 필터의 적층물, 또는 330 nm와 395 nm 고 통과 컷오프 필터의 적층물을 가진 하마마쓰 램프를 사용하여 광-레올로지 데이터를 측정한다. 인터내셔널 라

이트로부터의 SED005 센서를 사용하여 IL1700 검출기에 의하여 강도를 측정한다. 광레올로지에 의해 측정된 경화 시간의 예를 표 8에 제공한다.

표 8

제제	컷오프 필터 (nm)	램프 강도 (mW/cm ²)	조사 시간 (초)	G' (kPa)
56-2	330 & 395	4	48	116
85-1	330 & 388	6	14	97
08-1	380	19	12	73

[0225]

[0226]

실시에 6에 기재된 재사용가능한 금형을 사용하여 제제 85-1로부터 렌즈를 제조한다. 광원과 금형 사이에 330 nm와 388 nm 컷오프 필터의 적층물이 놓인다. 제제를 6.1 mW/cm²의 강도에서 27초 동안 경화시킨다. 렌즈를 MEK (메틸 에틸 케톤)에서 324초 동안 추출하고, 0.1% DMPC (1,2-디미리스토일-sn-글리세로-3-포스포콜린) 용액에 총 100초 동안 침지시키고, 이어서 PAA의 이소프로판올 용액 (0.1 중량%, pH 2.5)에 침지시킴으로써 폴리아크릴산(PAA)으로 코팅하고 오토클레이브하였다. 렌즈의 UV/Vis 스펙트럼을 포스페이트-완충 염수(PBS)에서 측정한다. 이 렌즈는 UVA 및 UVB 범위에서 각각 3.2 및 0.06의 평균 %T를 갖는다. 이러한 값은 UVA 범위에서 10% 미만의 투과율 및 UVB 범위에서 1% 미만의 투과율의 요건 내에 있다.

[0227]

상기 UV/Vis 스펙트럼에 추가로 렌즈 성질을 시험한다. 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

제제	모듈러스 (MPa)	평균 %EtB*	IP	겔보기Dk	H2O (%)
85-1	0.58	330	7.0+/-0.5	92+/- 15	33.0

* EtB = 파단신율

[0228]