



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월24일
(11) 등록번호 10-2770552
(24) 등록일자 2025년02월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/04 (2006.01) B29D 11/00 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
C08L 39/06 (2006.01) C08L 43/04 (2006.01)
G02C 7/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G02B 1/043 (2013.01)
B29D 11/00038 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7034307
- (22) 출원일자(국제) 2020년06월04일
심사청구일자 2023년05월31일
- (85) 번역문제출일자 2020년11월27일
- (65) 공개번호 10-2022-0023950
- (43) 공개일자 2022년03월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2020/055282
- (87) 국제공개번호 WO 2020/261001
국제공개일자 2020년12월30일

- (73) 특허권자
존슨 앤드 존슨 비전 케어, 인코포레이티드
미국 플로리다주 32256 잭슨빌 센츄리온 파크웨이 7500
- (72) 발명자
알리 아잠
미국 플로리다주 32256 잭슨빌 센츄리온 파크웨이 7500
리더러 도널드 이.
미국 플로리다주 32256 잭슨빌 센츄리온 파크웨이 7500
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

- (30) 우선권주장
62/865,586 2019년06월24일 미국(US)
16/875,164 2020년05월15일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌
JP2005518826 A*
WO2019070979 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 22 항

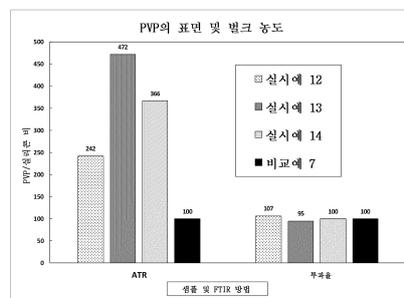
심사관 : 남배인

(54) 발명의 명칭 불균일한 모폴로지를 갖는 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈

(57) 요약

불균일한 모폴로지(morphology)를 갖는 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈가 기재된다. 상기 콘택트 렌즈는 반응성 혼합물로부터 제조될 수 있으며, 상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하며, 상기 콘택트 렌즈는 산소 투과도가 적어도 약 60 배러(barrer)이고, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 렌즈 내의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크(bulk)에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 크다.

대표도



PVP/실리콘 비율 사용하여 PVP의 표면 및 벌크 농도를 나타낸 FTIR 스펙트럼

(52) CPC특허분류

C08J 3/075 (2013.01)
C08L 101/14 (2013.01)
C08L 39/06 (2013.01)
C08L 43/04 (2013.01)
G02C 7/049 (2013.01)

산타 마리아 버나도

미국 플로리다주 32256 잭슨빌 센츄리온 파크웨이
7500

(72) 발명자

구즈맨 알렉산더

미국 플로리다주 32256 잭슨빌 센츄리온 파크웨이
7500

명세서

청구범위

청구항 1

반응성 혼합물의 60 내지 120℃의 온도 및 20분 이상의 열경화 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈로서,

상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하며, 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 산소 투과도가 적어도 60 배러(barrer)이고, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈 내의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크(bulk)에서보다 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈의 표면에서 더 크고,

상기 반응성 혼합물은 2 중량% 이상의 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈의 표면에서 적어도 2.3배 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드인, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 2.0 중량% 함유하는 상기 반응성 혼합물의 열경화 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈에서, 상기 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 실온에서 칸(Cahn) DCA-315 기기를 사용하고 프로브 용액으로서 탈이온수를 사용하여 빌헬미(Wilhelmy) 플레이트 방법에 의해 75° 이하의 전진 접촉각을 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 전진 접촉각은 50° 이하인, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 10 내지 80 중량%의 실리콘-함유 성분을 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 내지 80 중량%의 친수성 성분을 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 2 내지 35 중량%의 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 11

콘택트 렌즈의 제조 방법으로서,

(a) 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하는 반응성 혼합물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 반응성 혼합물을 중합하여 상기 콘택트 렌즈를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 반응성 혼합물은 2 중량% 이상의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 포함하고,

단계 (b)는 상기 반응성 혼합물을 열경화시키는 단계를 포함하고,

상기 열경화가 60 내지 120℃의 온도에서 20분 이상 수행되며,

상기 방법은, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 콘택트 렌즈의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 콘택트 렌즈의 표면에서 더 크게 되도록 하는 조건 하에서 수행되는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 콘택트 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 큰, 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 콘택트 렌즈의 표면에서 적어도 2.3배 더 큰, 방법.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드인, 방법.

청구항 15

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 16

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 2.0 중량% 함유하는 상기 반응성 혼합물의 반응 생성물인 콘택트 렌즈에서, 상기 콘택트 렌즈는 실온에서 칸(Cahn) DCA-315 기기를 사용하고 프로브 용액으로서 탈이온수를 사용하여 빌헬미 플레이트 방법에 의해 75° 이하의 전진 접촉각을 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 전진 접촉각은 50° 이하인, 방법.

청구항 18

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 열경화는 85 내지 120℃의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 19

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 열경화는 90℃의 온도에서 2 내지 3시간 수행되는, 방법.

청구항 20

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 열경화는 120℃의 온도에서 0.5 내지 1시간 수행되는, 방법.

청구항 21

제11항 또는 제12항에 있어서, 단계 (b) 후에 그리고 상기 콘택트 렌즈로부터 중합되지 않은 성분들을 제거하기 위한 추출 단계 전에, 상기 콘택트 렌즈는 0.3 중량% 이하의 중합되지 않은 중합성 성분들을 함유하는, 방법.

청구항 22

제11항 또는 제12항의 방법에 의해 제조된 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 2020년 5월 15일자로 출원된 미국 특허 출원 제16/875,164호 및 2019년 6월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제62/865,586호에 대한 우선권을 주장하며, 이들은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 불균일한 모폴로지(morphology)를 갖는 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 함유하는 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈에 관한 것으로, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 렌즈의 벌크(bulk)에서보다 렌즈의 표면에서 더 농축된다.

배경기술

[0005] 소프트 콘택트 렌즈는 하이드로겔을 기재로 한다. 많은 사용자는 소프트 콘택트 렌즈가 하루 종일 착용하기에 충분히 편안하다는 것을 알게 된다. 하기 2가지 주요 부류의 소프트 콘택트 렌즈 재료가 있다: 실리콘을 함유하지 않는 하이드로겔로부터 형성되는 소프트 콘택트 렌즈 및 실리콘 하이드로겔.

[0006] 실리콘 하이드로겔은 높은 산소 투과도를 갖는 수-팽윤된(water-swollen) 중합체 네트워크이다. 실리콘 하이드로겔의 난제 중 하나는 렌즈 표면의 고유 소수성인데, 이는 눈과의 그의 상용성을 감소시킨다. 이러한 소수성 특성을 해결하기 위해 많은 전략이 사용되어 왔다. 일부 기법은, 예를 들어 친수성 표면 코팅의 적용에 의해 친수성을 부가하기 위해 제조 후의 렌즈 표면의 개질에 의존한다. 다른 기법은 렌즈 내에 내부 습윤제를 포함시키는 것에 의존한다. 이러한 후자의 접근법의 이점은 제조 후 표면 개질이 요구되지 않는다는 것이다. 불리한 점은 이러한 친수성 습윤제는 종종 단량체 혼합물의 소수성 성분(예컨대, 실리콘 성분)과 용이하게 상용성이 아니며, 이는 결과적으로 상용화 물질의 사용을 필요로 하며, 이에 따라 제형에 복잡성 및 비용을 부가한다는 점이다.

[0007] 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈에 친수성을 부여하는 데 사용되어 온 일반적인 습윤제는 폴리비닐피롤리돈(PVP)이다. 전형적인 제조 절차에서, PVP는 광개시제 및 다른 반응성 성분들을 함유하는 반응성 단량체 혼합물 중에 포함되며, 이어서 이는 자외광 또는 가시광 개시 경화(광화학적 경화)를 거친다. 얻어진 생성물은 렌즈 전체에 걸쳐 균일하게 분포된 PVP를 함유한다.

[0008] PVP의 주요 이익 중 하나는 렌즈의 표면 특성, 예컨대 표면 습윤성에 대한 그의 영향이다. 따라서, PVP는 렌즈를 통해 균일하게 분포되지만, 이것은 전형적으로 렌즈 표면을 여전히 개선하기에 충분한 농도로 존재한다.

[0009] 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 산업계에서 광범위한 성공을 경험하였다. 이들 렌즈는 높은 산소 투과도뿐만 아니라 많은 렌즈 착용자에게 우수한 수준의 편안함을 제공한다. 그럼에도 불구하고, 일부 사용자들은 이들 렌즈를, 특히 연장된 착용 기간 동안, 예컨대 연속으로 수 일 동안, 예를 들어 최대 약 30일까지 사용할 때, 시력 감소를 초래하는 과도한 안구 침착물 및 불편함을 여전히 경험한다. 그러한 불편함 및 침착물은 상기에 논의된

소수성 특성, 및 그러한 표면과 단백질, 지질 및 뮤신과 눈의 친수성 표면의 상호작용에 기인되어 왔다. 따라서, 당업계에서는 추가로 개선된 표면 특성을 갖는 새로운 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 개발하는 것이 유리할 것이다.

발명의 내용

- [0010] 본 발명은 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 함유하는 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈에 관한 것으로, 상기 습윤제는 상기 렌즈의 벌크에 비하여 상기 렌즈의 표면에서 풍부화된다. 그러한 렌즈는 필요한 곳에 습윤제를 위치시킴으로써 습윤제의 더 효율적인 사용을 제공한다. 결과적으로, 다수의 이익이 얻어지는데, 이러한 이익에는, 예를 들어 기존 렌즈와 실질적으로 동일한 전체 습윤제 농도에서의 더 우수한 표면 습윤성이 포함된다. 또는, 표면 풍부화된 렌즈는 기존 렌즈와 실질적으로 동일한 습윤성을 달성하기 위해 더 적은 습윤제를 사용하는 선택지를 제공할 수 있으며, 이는 결국 제조 공정을 간소화하고/하거나 비용을 감소시킬 수 있다.
- [0011] 따라서, 일 태양에서, 본 발명은 반응성 혼합물의 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 제공하며, 상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하며, 상기 콘택트 렌즈는 산소 투과도가 적어도 약 60 배러(barrer)이고, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 렌즈 내의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 크다.
- [0012] 다른 태양에서, 본 발명은 콘택트 렌즈의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은 (a) 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하는 반응성 혼합물을 제공하는 단계; 및 (b) 상기 반응성 혼합물을 중합하여 상기 콘택트 렌즈를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 방법은, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 콘택트 렌즈의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 크게 되도록 하는 조건 하에서 수행된다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 콘택트 렌즈 및 비교용 콘택트 렌즈에 대하여 PVP/실리콘 비를 사용하여 PVP의 표면 및 벌크 농도를 나타낸 FTIR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 콘택트 렌즈 및 비교용 콘택트 렌즈에 대하여 PVP/메타크릴레이트 비를 사용하여 PVP의 표면 및 벌크 농도를 나타낸 FTIR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 명세서에 사용되는 용어들과 관련하여, 하기 정의들이 제공된다.
- [0015] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 숙련자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 중합체 정의는 문헌[the Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008, edited by: Richard G. Jones, Jaroslav Kahovec, Robert Stepto, Edward S. Wilks, Michael Hess, Tatsuki Kitayama, and W. Val Metanomski]에 개시된 것과 동일하다. 본 명세서에서 언급된 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 기타 참고 문헌은 참고로 포함된다.
- [0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)"는 선택적인 메틸 치환을 나타낸다. 따라서, "(메트)아크릴레이트"와 같은 용어는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 둘 모두를 나타낸다.
- [0017] 화학 구조가 주어지는 경우에는 언제든지, 구조의 치환체들에 대해 개시되는 대안들이 임의의 조합으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 구조가 치환체 R* 및 R**를 함유하고, 그 각각이 3가지의 가능한 기를 함유하는 경우, 9가지 조합이 개시된다. 특성들의 조합들에 대해서도 마찬가지이다.
- [0018] 일반 화학식 [***]_n에서의 "n"과 같은 하첨자가 중합체의 화학식에서 반복 단위의 수를 나타내는 데 사용될 때, 상기 화학식은 거대분자의 수평균 분자량을 나타내는 것으로 해석되어야 한다.
- [0019] 용어 "개체"는 인간 및 척추동물을 포함한다.
- [0020] 용어 "안구 표면"은 각막, 결막, 눈물샘, 덧눈물샘, 비루관 및 마이봄샘(meibomian gland)의 표면 및 샘 상피, 및 그들의 정점 및 기저 매트릭스, 누점(puncta), 및 내분비 및 면역계와, 신경분포(innervation)에 의한, 상피

의 연속성 둘 모두에 의해 기능계(functional system)로서 연결된 눈꺼풀을 포함하는 인접 또는 관련 구조를 포함한다.

- [0021] 용어 "콘택트 렌즈"는 개체의 눈의 각막 상에 배치될 수 있는 안과용 장치를 지칭한다. 콘택트 렌즈는, 상처 치유, 약물 또는 뉴트라슈티컬(nutraceutical)의 전달, 진단 평가 또는 모니터링, 자외광 흡수, 가시광 또는 눈 부심(glare) 감소, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 교정적, 미용적, 또는 치료적 이점을 제공할 수 있다. 콘택트 렌즈는 당업계에 공지된 임의의 적절한 물질을 가질 수 있으며, 모듈러스, 수분 함량, 광 투과율, 또는 이들의 조합과 같은 상이한 물리적, 기계적, 또는 광학적 특성들을 갖는 적어도 2개의 별개의 부분들을 포함하는 소프트 렌즈, 하드 렌즈 또는 하이브리드 렌즈일 수 있다.
- [0022] "목표 거대분자"는 단량체, 거대단량체, 예비중합체, 가교결합체, 개시제, 첨가제, 희석제 등을 포함하는 반응성 단량체 혼합물로부터 합성되는 거대분자를 의미한다.
- [0023] 용어 "중합성 화합물" 또는 "중합성 성분"은 하나 이상의 중합성기를 함유하는 화합물을 의미한다. 이 용어는, 예를 들어 단량체, 거대단량체, 올리고머, 예비중합체, 가교결합체 등을 포함한다.
- [0024] "중합성 기"는 사슬 성장 중합, 예컨대 자유 라디칼 중합 및/또는 양이온성 중합을 겪을 수 있는 기, 예를 들어 라디칼 중합 개시 조건에 놓여질 때 중합될 수 있는 탄소-탄소 이중 결합이다. 자유 라디칼 중합성 기의 비제한적인 예에는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드, N-비닐락탐, N-비닐아미드, O-비닐카르바메이트, O-비닐카르보네이트, 및 다른 비닐기가 포함된다. 바람직하게는, 자유 라디칼 중합성 기는 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N-비닐락탐, N-비닐아미드, 및 스티릴 작용기, 및 전술한 것들 중 임의의 것의 혼합물을 포함한다. 더 바람직하게는, 자유 라디칼 중합성 기는 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 중합성 기는 비치환 또는 치환될 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴아미드 내의 질소 원자는 수소에 결합될 수 있거나, 또는 수소는 알킬 또는 사이클로알킬(이들 자체가 추가로 치환될 수 있음)로 대체될 수 있다.
- [0025] 임의의 유형의 자유 라디칼 중합이 사용될 수 있으며, 이에 는 벌크 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 및 유화 중합 뿐만 아니라, 임의의 제어된 라디칼 중합 방법, 예컨대 안정한 자유 라디칼 중합, 질산화물-매개 리빙 중합, 원자 이동 라디칼 중합, 가역적 부가 단편화 사슬 이동 중합, 유기텔루륨-매개 리빙 라디칼 중합 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0026] "단량체"는 사슬 성장 중합, 특히 자유 라디칼 중합을 겪어서, 목표 거대분자의 화학 구조 내에 반복 단위를 생성할 수 있는 일작용성 분자이다. 일부 단량체는 가교결합체로서 작용할 수 있는 이작용성 불순물을 갖는다. "친수성 단량체"는 또한 25°C에서 5 중량%의 농도로 탈이온수와 혼합되는 경우에 투명한 단일상 용액을 생성하는 단량체이다. "친수성 성분"은 25°C에서 5 중량%의 농도로 탈이온수와 혼합되는 경우에 투명한 단일상 용액을 생성하는 단량체, 거대단량체, 예비중합체, 개시제, 가교결합체, 첨가제, 또는 중합체이다. "소수성 성분"은 25°C의 탈이온수에 약간 용해성이거나 불용성인 단량체, 거대단량체, 예비중합체, 개시제, 가교결합체, 첨가제 또는 중합체이다.
- [0027] "거대분자"는 수평균 분자량이 1500 초과인 유기 화합물이며, 반응성 또는 비반응성일 수 있다.
- [0028] "거대단량체" 또는 "매크로머"는 사슬 성장 중합, 특히 자유 라디칼 중합을 겪어서, 목표 거대분자의 화학 구조 내에 반복 단위를 생성할 수 있는, 하나의 기를 갖는 거대분자이다. 전형적으로, 거대단량체의 화학 구조는 목표 거대분자의 화학 구조와는 상이한데, 즉 거대단량체의 펜던트 기의 반복 단위는 목표 거대분자 또는 그의 주쇄의 반복 단위와는 상이하다. 단량체와 거대단량체 사이의 차이는 펜던트 기의 화학 구조, 분자량, 및 분자량 분포 중 단지 하나이다. 결과적으로 그리고 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 특히 문헌은 때때로 약 1,500 달톤 이하의 비교적 낮은 분자량을 갖는 중합성 화합물로서 단량체를 정의하며, 이는 고유적으로 일부 거대단량체를 포함한다. 특히, 모노메타크릴옥시프로필 중결된 모노-n-부틸 중결된 폴리다이메틸실록산(분자량 = 500 내지 1500 g/mol)(mPDMS) 및 모노-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필)-프로필 에테르 중결된 모노-n-부틸 중결된 폴리다이메틸실록산(분자량 = 500 내지 1500 g/mol)(OH-mPDMS)이 단량체 또는 거대단량체로 지칭될 수 있다. 더욱이, 특히 문헌은 때때로 하나 이상의 중합성기를 갖는 것으로서 거대단량체를 정의하여, 본질적으로 예비중합체를 포함하도록 거대단량체의 일반적인 정의를 확대시킨다. 결론적으로 그리고 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 이작용성 및 다작용성 거대단량체, 예비중합체 및 가교결합체는 상호교환 가능하게 사용될 수 있다.
- [0029] "실리콘-함유 성분"은, 전형적으로 실록시 기, 실록산 기, 카르보실록산 기, 및 이들의 조합 형태의 적어도 하나의 규소-산소 결합을 갖는, 반응성 혼합물 중의 단량체, 거대단량체, 예비중합체, 가교결합체, 개시제, 첨가

제, 또는 중합체이다.

- [0030] 본 발명에 유용한 실리콘-함유 성분의 예는 미국 특허 제3,808,178호, 제4,120,570호, 제4,136,250호, 제4,153,641호, 제4,740,533호, 제5,034,461호, 제5,070,215호, 제5,244,981호, 제5,314,960호, 제5,331,067호, 제5,371,147호, 제5,760,100호, 제5,849,811호, 제5,962,548호, 제5,965,631호, 제5,998,498호, 제6,367,929호, 제6,822,016호, 제6,943,203호, 제6,951,894호, 제7,052,131호, 제7,247,692호, 제7,396,890호, 제7,461,937호, 제7,468,398호, 제7,538,146호, 제7,553,880호, 제7,572,841호, 제7,666,921호, 제7,691,916호, 제7,786,185호, 제7,825,170호, 제7,915,323호, 제7,994,356호, 제8,022,158호, 제8,163,206호, 제8,273,802호, 제8,399,538호, 제8,415,404호, 제8,420,711호, 제8,450,387호, 제8,487,058호, 제8,568,626호, 제8,937,110호, 제8,937,111호, 제8,940,812호, 제8,980,972호, 제9,056,878호, 제9,125,808호, 제9,140,825호, 제9,156,934호, 제9,170,349호, 제9,217,813호, 제9,244,196호, 제9,244,197호, 제9,260,544호, 제9,297,928호, 제9,297,929호, 및 유럽 특허 제080539호에서 찾아볼 수 있다. 이들 특허는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0031] "중합체"는 중합 동안 사용되는 단량체의 반복 단위로 구성된 목표 거대분자이다.
- [0032] "단일중합체"는 하나의 단량체로부터 제조된 중합체이고; "공중합체"는 2가지 이상의 단량체로부터 제조된 중합체이고; "삼원공중합체"는 3가지의 단량체로부터 제조된 중합체이다. "블록 공중합체"는 조성적으로 상이한 블록들 또는 세그먼트들로 구성된다. 이중블록 공중합체는 2개의 블록을 갖는다. 삼중블록 공중합체는 3개의 블록을 갖는다. "콤(comb) 또는 그래프트 공중합체"는 적어도 하나의 거대단량체로부터 제조된다.
- [0033] "반복 단위"는 특정 단량체 또는 거대단량체의 중합에 상응하는 중합체 내의 원자들의 가장 작은 군이다.
- [0034] "개시제"는, 라디칼로 분해되고, 이것이 후속으로 단량체와 반응하여 자유 라디칼 중합 반응을 개시할 수 있는 분자이다. 열 개시제는 온도에 따라 소정 속도로 분해되며; 전형적인 예는 아조 화합물, 예컨대 1,1'-아조비스 아이소부티로니트릴 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 퍼옥사이드, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥사이드, tert-부틸 하이드로퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, 다이쿠밀 퍼옥사이드, 및 라우로일 퍼옥사이드, 과산, 예컨대 과아세트산 및 과황산칼륨뿐만 아니라, 다양한 산화환원 시스템이다. 광개시제는 광 화학 과정에 의해 분해되며; 전형적인 예는 벤질, 벤조인, 아세토페논, 벤조페논, 캄퍼퀴논, 및 이들의 혼합물의 유도체뿐만 아니라, 다양한 모노아실 및 비스아실 포스포 옥사이드 및 이들의 조합이다.
- [0035] "가교결합제"는 분자 상의 2개 이상의 위치에서 자유 라디칼 중합을 겪어서 분지점 및 중합체 네트워크를 생성할 수 있는 이작용성 또는 다작용성 단량체 또는 거대단량체이다. 일반적인 예는 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드, 트리아알릴 시아누레이드 등이다.
- [0036] "예비중합체"는, 추가의 반응을 겪어서 중합체를 형성할 수 있는 잔존하는 중합성 기를 함유하는 단량체의 반응 생성물이다.
- [0037] "중합체 네트워크"는 팽윤될 수는 있지만 용매 중에는 용해될 수 없는 가교결합된 거대분자이다. "하이드로겔"은, 물 또는 수용액 중에 팽윤되어, 전형적으로 적어도 10 중량%의 물을 흡수하는 중합체 네트워크이다. "실리콘 하이드로겔"은 적어도 하나의 실리콘-함유 성분과 적어도 하나의 친수성 성분으로부터 제조되는 하이드로겔이다. 친수성 성분은 또한 비반응성 중합체를 포함할 수 있다.
- [0038] "통상적인 하이드로겔"은 어떠한 실록시, 실록산 또는 카르보실록산 기도 갖지 않는 성분으로부터 제조된 중합체 네트워크를 지칭한다. 통상적인 하이드로겔은 친수성 단량체를 포함하는 반응성 혼합물로부터 제조된다. 예에는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트("HEMA"), N-비닐 피롤리돈("NVP"), N, N-다이메틸아크릴아미드("DMA") 또는 비닐 아세테이트가 포함된다. 미국 특허 제4,436,887호, 제4,495,313호, 제4,889,664호, 제5,006,622호, 제5,039,459호, 제5,236,969호, 제5,270,418호, 제5,298,533호, 제5,824,719호, 제6,420,453호, 제6,423,761호, 제6,767,979호, 제7,934,830호, 제8,138,290호, 및 제8,389,597호는 통상적인 하이드로겔의 형성을 개시한다. 구매가능한 통상적인 하이드로겔에는 에타필콘(etafilcon), 젠필콘(genfilcon), 힐라필콘(hilafilcon), 레네�필콘(lenefilcon), 네소필콘(nesofilcon), 오마필콘(omafilcon), 폴리마콘(polymacon), 및 비필콘(vifilcon)을 비롯하여, 이들의 모든 변형이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0039] "실리콘 하이드로겔"은 적어도 하나의 친수성 성분 및 적어도 하나의 실리콘-함유 성분으로부터 제조되는 중합체 네트워크를 지칭한다. 실리콘 하이드로겔의 예에는 아쿠아필콘(acquafilcon), 아스모필콘(asmofilcon), 발라필콘(balafilcon), 콤필콘(comfilcon), 델레필콘(delefilcon), 엔필콘(enfilcon), 판필콘(fanfilcon), 포르

모필콘(formofilcon), 갈리필콘(galyfilcon), 로트라필콘(lotrafilcon), 나라필콘(narafilcon), 리오피콘(riofilcon), 삼필콘(samfilcon), 세노필콘(senofilcon), 소모필콘(somofilcon) 및 스텐필콘(stenfilcon)을 비롯하여, 이들의 모든 변형뿐만 아니라, 미국 특허 제4,659,782호, 제4,659,783호, 제5,244,981호, 제5,314,960호, 제5,331,067호, 제5,371,147호, 제5,998,498호, 제6,087,415호, 제5,760,100호, 제5,776,999호, 제5,789,461호, 제5,849,811호, 제5,965,631호, 제6,367,929호, 제6,822,016호, 제6,867,245호, 제6,943,203호, 제7,247,692호, 제7,249,848호, 제7,553,880호, 제7,666,921호, 제7,786,185호, 제7,956,131호, 제8,022,158호, 제8,273,802호, 제8,399,538호, 제8,470,906호, 제8,450,387호, 제8,487,058호, 제8,507,577호, 제8,637,621호, 제8,703,891호, 제8,937,110호, 제8,937,111호, 제8,940,812호, 제9,056,878호, 제9,057,821호, 제9,125,808호, 제9,140,825호, 제9,156,934호, 제9,170,349호, 제9,244,196호, 제9,244,197호, 제9,260,544호, 제9,297,928호, 제9,297,929호뿐만 아니라, 국제특허 공개 WO 03/22321호, 국제특허 공개 WO 2008/061992호 및 미국 특허 출원 공개 제2010/0048847호에서 제조되는 것과 같은 실리콘 하이드로겔이 포함된다. 이들 특허는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0040] "상호침투 중합체 네트워크(interpenetrating polymeric network)"는, 분자 규모로 적어도 부분적으로 인터레이스되지만(interlaced) 서로 공유 결합되지 않으며, 화학 결합이 파괴되지 않는 한 분리될 수 없는 2개 이상의 네트워크를 포함한다. "반-상호침투(semi-interpenetrating) 중합체 네트워크"는 적어도 하나의 네트워크와 적어도 하나의 중합체 사이에서 분자 수준으로 일부 혼합되는 것을 특징으로 하는 하나 이상의 네트워크 및 하나 이상의 중합체를 포함한다. 상이한 중합체들의 혼합물은 "중합체 블렌드"이다. 반-상호침투 네트워크는 기술적으로는 중합체 블렌드이지만, 어떤 경우에는 중합체가 너무 얽혀서 쉽게 제거할 수 없다.

[0041] "반응성 성분"은 반응성 혼합물(하기에 정의됨) 중의 중합성 화합물(예컨대, 단량체, 거대단량체, 올리고머, 예비중합체, 및 가교결합체)뿐만 아니라, 중합 및 모든 후처리(work-up) 단계(예컨대, 추출 단계) 및 패키징 단계가 완료된 후에 중합체 네트워크 내에 실질적으로 남아 있도록 의도된 반응성 혼합물 중의 임의의 다른 성분들이다. 반응성 성분은 공유 결합, 수소 결합, 정전기 상호작용, 상호침투 중합체 네트워크의 형성, 또는 임의의 다른 수단에 의해 중합체 네트워크 내에 보유될 수 있다. 일단 중합체 네트워크가 사용 중이면 그로부터 방출되도록 의도된 성분은 여전히 "반응성 성분"으로 간주된다. 예를 들어, 착용 동안 방출되도록 의도된 콘택트 렌즈 내의 약제학적 또는 뉴트라슈티컬 성분은 "반응성 성분"으로 간주된다. 제조 공정 동안 (예를 들어, 추출에 의해) 중합체 네트워크로부터 제거되도록 의도된 성분, 예컨대 희석제는 "반응성 성분"이 아니다.

[0042] 용어 "반응성 혼합물" 및 "반응성 단량체 혼합물"은, 함께 혼합되어, 중합 조건에 놓일 때, 중합체 네트워크(예컨대, 통상적인 하이드로겔 또는 실리콘 하이드로겔)의 형성뿐만 아니라, 그로부터 제조된 생의학 장치, 안과용 장치, 및 콘택트 렌즈의 형성을 가져오는 성분들의 혼합물을 지칭한다. 반응성 혼합물은 반응성 성분, 예컨대 단량체, 거대단량체, 예비중합체, 가교결합체, 및 개시제, 첨가제, 예컨대 습윤제, 중합체, 염료, 광 흡수 화합물, 예컨대 UV 흡수제, 안료, 광변색성 화합물, 약제학적 화합물, 및/또는 뉴트라슈티컬 화합물을 포함할 수 있으며, 이들 중 임의의 것은 중합성 또는 비중합성일 수 있지만 생성되는 생의학 장치(예를 들어, 콘택트 렌즈) 내에 보유될 수 있다. 반응성 혼합물은 또한 사용 전에 장치로부터 제거되도록 의도된 다른 성분, 예컨대 희석제를 함유할 수 있다. 제조되는 콘택트 렌즈 및 그의 의도된 용도에 기초하여 광범위한 첨가제가 첨가될 수 있음이 이해될 것이다. 반응성 혼합물의 성분들의 농도는 반응성 혼합물 중의 모든 반응성 성분들에 대한 중량%로 표현되며, 이에 따라 희석제는 제외시킨다. 희석제가 사용되는 경우에, 그 농도는 (희석제를 포함한) 반응성 혼합물 중의 모든 성분들의 양을 기준으로 하여 중량%로 표현된다.

[0043] 용어 "실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈"는 적어도 하나의 실리콘-함유 화합물로부터 제조되는 하이드로겔 콘택트 렌즈를 지칭한다. 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 일반적으로 통상적인 하이드로겔과 비교하여 증가된 산소 투과도를 갖는다. 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 그들의 물 및 중합체 함량 둘 모두를 사용하여 산소를 눈에 투과시킨다.

[0044] 용어 "다작용성"은 2개 이상의 중합성 기를 갖는 성분을 지칭한다. 용어 "일작용성"은 1개의 중합성 기를 갖는 성분을 지칭한다.

[0045] 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 불소, 염소, 브롬, 및 요오드를 나타낸다.

[0046] "알킬"은 지시된 개수의 탄소 원자를 함유하는 선택적으로 치환된 선형 또는 분지형 알킬 기를 지칭한다. 개수가 지시되어 있지 않은 경우, 알킬(알킬 상의 임의의 선택적인 치환체를 포함함)은 1 내지 16개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 알킬 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 8개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 대안적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬의 예에는 메틸,

에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 아이소-, sec- 및 tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 3-에틸부틸 등이 포함된다. 알킬 상의 치환체의 예에는 하이드록시, 아미노, 아미도, 옥사, 카르복시, 알킬 카르복시, 카르보닐, 알콕시, 티오알킬, 카르바메이트, 카르보네이트, 할로젠, 페닐, 벤질, 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 1개, 2개, 또는 3개의 기가 포함된다. "알킬렌"은 2가 알킬 기, 예컨대 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, 및 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 를 의미한다.

[0047] "할로알킬"은 상기에 정의된 바와 같은 알킬 기가 하나 이상의 할로젠 원자로 치환된 것을 지칭하며, 여기서 각각의 할로젠은 독립적으로 F, Cl, Br 또는 I이다. 바람직한 할로젠은 F이다. 바람직한 할로알킬 기는 1 내지 6개의 탄소, 더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소, 그리고 더욱 더 바람직하게는 1개 또는 2개의 탄소를 함유한다. "할로알킬"은 퍼할로알킬 기, 예컨대 $-CF_3-$ 또는 $-CF_2CF_3-$ 를 포함한다. "할로알킬렌"은 2가 할로알킬 기, 예컨대 $-CH_2CF_2-$ 를 의미한다.

[0048] "사이클로알킬"은 지시된 개수의 고리 탄소 원자를 함유하는 선택적으로 치환된 환형 탄화수소를 지칭한다. 개수가 지시되어 있지 않은 경우, 사이클로알킬은 3 내지 12개의 고리 탄소 원자를 함유할 수 있다. C_3-C_8 사이클로알킬 기, C_3-C_7 사이클로알킬, 더 바람직하게는 C_4-C_7 사이클로알킬, 그리고 더욱 더 바람직하게는 C_5-C_6 사이클로알킬이 바람직하다. 사이클로알킬의 예에는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 및 사이클로옥틸이 포함된다. 사이클로알킬 상의 치환체의 예에는 알킬, 하이드록시, 아미노, 아미도, 옥사, 카르보닐, 알콕시, 티오알킬, 아미도, 카르바메이트, 카르보네이트, 할로, 페닐, 벤질, 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 1개, 2개, 또는 3개의 기가 포함된다. "사이클로알킬렌"은 2가 사이클로알킬 기, 예컨대 1,2-사이클로헥실렌, 1,3-사이클로헥실렌, 또는 1,4-사이클로헥실렌을 의미한다.

[0049] "헤테로사이클로알킬"은 상기에 정의된 바와 같은 사이클로알킬 고리 또는 고리 시스템 내의 적어도 하나의 고리 탄소가 질소, 산소, 및 황으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 것을 지칭한다. 헤테로사이클로알킬 고리는 선택적으로 다른 헤테로사이클로알킬 고리 및/또는 비방향족 탄화수소 고리 및/또는 페닐 고리에 융합되거나 또는 다른 방식으로 부착된다. 바람직한 헤테로사이클로알킬 기는 5 내지 7개의 구성원을 갖는다. 더 바람직한 헤테로사이클로알킬 기는 5원 또는 6원 구성원을 갖는다. 헤테로사이클로알킬렌은 2가 헤테로사이클로알킬 기를 의미한다.

[0050] "아릴"은 적어도 하나의 방향족 고리를 함유하는 선택적으로 치환된 방향족 탄화수소 고리 시스템을 지칭한다. 아릴 기는 지시된 개수의 고리 탄소 원자를 함유한다. 개수가 지시되어 있지 않은 경우, 아릴은 6 내지 14개의 고리 탄소 원자를 함유할 수 있다. 방향족 고리는 선택적으로 다른 방향족 탄화수소 고리 또는 비방향족 탄화수소 고리에 융합되거나 다른 방식으로 부착될 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 및 바이페닐이 포함된다. 아릴 기의 바람직한 예에는 페닐이 포함된다. 아릴 상의 치환체의 예에는 알킬, 하이드록시, 아미노, 아미도, 옥사, 카르복시, 알킬 카르복시, 카르보닐, 알콕시, 티오알킬, 카르바메이트, 카르보네이트, 할로, 페닐, 벤질, 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 1개, 2개, 또는 3개의 기가 포함된다. "아릴렌"은 2가 아릴 기, 예를 들어 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌, 또는 1,4-페닐렌을 의미한다.

[0051] "헤테로아릴"은 상기에 정의된 바와 같은 아릴 고리 또는 고리 시스템 내의 적어도 하나의 고리 탄소 원자가 질소, 산소, 및 황으로부터 선택되는 헤테로원자로 대체된 것을 지칭한다. 헤테로아릴 고리는 하나 이상의 헤테로아릴 고리, 방향족 또는 비방향족 탄화수소 고리 또는 헤테로사이클로알킬 고리에 융합되거나 다른 방식으로 부착될 수 있다. 헤테로아릴 기의 예에는 피리딜, 푸릴, 및 티에닐이 포함된다. "헤테로아릴렌"은 2가 헤테로아릴 기를 의미한다.

[0052] "알콕시"는 산소 가교(bridge)를 통해 모 분자 모이어티(parent molecular moiety)에 부착된 알킬 기를 지칭한다. 알콕시 기의 예에는, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 프로톡시 및 아이소프로톡시가 포함된다. "티오알킬"은 황 가교를 통해 모 분자에 부착된 알킬 기를 의미한다. 티오알킬 기의 예에는, 예를 들어 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오 및 아이소-프로필티오가 포함된다. "아릴옥시"는 산소 가교를 통해 모 분자 모이어티에 부착된 아릴 기를 지칭한다. 예에는 페녹시가 포함된다. "환형 알콕시"는 산소 가교를 통해 모 모이어티에 부착된 사이클로알킬 기를 의미한다.

[0053] "알킬아민"은 $-NH$ 가교를 통해 모 분자 모이어티에 부착된 알킬 기를 지칭한다. 알킬렌아민은 2가 알킬아민 기, 예컨대 $-CH_2CH_2NH-$ 를 의미한다.

[0054] "실록사닐"은 적어도 하나의 Si-O-Si 결합을 갖는 구조를 지칭한다. 따라서, 예를 들어, 실록사닐 기는 적어도

하나의 Si-O-Si 기(즉, 실록산 기)를 갖는 기를 의미하며, 실록사닐 화합물은 적어도 하나의 Si-O-Si 기를 갖는 화합물을 의미한다. "실록사닐"은 단량체 구조(예를 들어, Si-O-Si)뿐만 아니라 올리고머/중합체 구조(예를 들어, $-\text{[Si-O]}_n-$, 여기서 n은 2 이상임)를 포함한다. 실록사닐 기 내의 각각의 규소 원자는 독립적으로 선택된 R^A 기(여기서, R^A는 화학식 A의 선택사항 (b) 내지 (i)에 정의된 바와 같음)로 치환되어 그들의 원자가를 완성한다.

[0055] "실릴"은 화학식 R₃Si-의 구조를 지칭하고, "실록시"는 화학식 R₃Si-O-의 구조를 지칭하며, 여기서 실릴 또는 실록시 내의 각각의 R은 독립적으로 트라이메틸실록시, C₁-C₈ 알킬(바람직하게는 C₁-C₃ 알킬, 더 바람직하게는 에틸 또는 메틸), 및 C₃-C₈ 사이클로알킬로부터 선택된다.

[0056] "알킬렌옥시"는 일반 화학식 -(알킬렌-O)_p- 또는 -(O-알킬렌)_p-의 기를 지칭하며, 여기서 알킬렌은 상기에 정의된 바와 같으며, p는 1 내지 200, 또는 1 내지 100, 또는 1 내지 50, 또는 1 내지 25, 또는 1 내지 20, 또는 1 내지 10이며, 각각의 알킬렌은 독립적으로, 하이드록실, 할로(예를 들어, 플루오로), 아미노, 아미도, 에테르, 카르보닐, 카르복실, 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 기로 선택적으로 치환된다. p가 1 초과인 경우, 각각의 알킬렌은 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬렌옥시는 블록 또는 랜덤 배치될 수 있다. 알킬렌옥시가 분자 내에서 말단 기를 형성할 때, 알킬렌옥시의 종결 말단은, 예를 들어 하이드록시 또는 알콕시(예를 들어, HO-[CH₂CH₂O]_p- 또는 CH₃O-[CH₂CH₂O]_p-)일 수 있다. 알킬렌옥시의 예에는 폴리에틸렌옥시, 폴리프로필렌옥시, 폴리부틸렌옥시, 및 폴리(에틸렌옥시-코-프로필렌옥시)가 포함된다.

[0057] "옥사알킬렌"은 상기에 정의된 바와 같은 알킬렌 기 내의 하나 이상의 인접하지 않은 CH₂ 기가 산소 원자로 치환된 것, 예컨대 -CH₂CH₂OCH(CH₃)CH₂-를 지칭한다. "티아알킬렌"은 상기에 정의된 바와 같은 알킬렌 기 내의 하나 이상의 인접하지 않은 CH₂ 기가 황 원자로 치환된 것, 예컨대 -CH₂CH₂SCH(CH₃)CH₂-를 지칭한다.

[0058] 용어 "연결기"는 중합성 기를 모 분자에 연결하는 모이어티를 지칭한다. 연결기는, 그것이 일부가 되는 화합물과 상용성이고, 화합물의 중합을 바람직하지 않게 방해하지 않으며, 중합 조건 하에서뿐만 아니라 최종 생성물의 처리 및 저장을 위한 조건 하에서도 안정적인 임의의 모이어티일 수 있다. 예를 들어, 연결기는 결합될 수 있거나, 또는 그것은 하나 이상의 알킬렌, 할로알킬렌, 아미드, 아민, 알킬렌아민, 카르바메이트, 에스테르(-CO₂-), 아릴렌, 헤테로아릴렌, 사이클로알킬렌, 헤테로사이클로알킬렌, 알킬렌옥시, 옥사알킬렌, 티아알킬렌, 할로알킬렌옥시(하나 이상의 할로 기로 치환된 알킬렌옥시, 예를 들어 -OCF₂-, -OCF₂CF₂-, -OCF₂CH₂-), 실록사닐, 알킬렌실록사닐, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 연결기는 하나 이상의 치환기로 선택적으로 치환될 수 있다. 적합한 치환기는 알킬, 할로(예를 들어, 플루오로), 하이드록실, HO-알킬렌옥시, MeO-알킬렌옥시, 실록사닐, 실록시, 실록시-알킬렌옥시-, 실록시-알킬렌-알킬렌옥시-(여기서는 하나 초과인 알킬렌옥시 기가 존재할 수 있고, 알킬렌 및 알킬렌옥시 내의 각각의 메틸렌은 독립적으로 하이드록실로 선택적으로 치환됨), 에테르, 아민, 카르보닐, 카르바메이트, 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택되는 것들을 포함할 수 있다. 연결기는 또한 (연결기가 연결된 중합성 기에 더하여) 중합성 기, 예를 들어 (메트)아크릴레이트로 치환될 수 있다.

[0059] 바람직한 연결기는 C₁-C₈ 알킬렌(바람직하게는 C₂-C₆ 알킬렌) 및 C₁-C₈ 옥사알킬렌(바람직하게는 C₂-C₆ 옥사알킬렌)을 포함하며, 이들 각각은 하이드록실 및 실록시로부터 독립적으로 선택되는 1개 또는 2개의 기로 선택적으로 치환된다. 바람직한 연결기는 또한 카르복실레이트, 아미드, C₁-C₈ 알킬렌-카르복실레이트-C₁-C₈ 알킬렌, 또는 C₁-C₈ 알킬렌-아미드-C₁-C₈ 알킬렌을 포함한다.

[0060] 연결기가 전술된 바와 같은 모이어티들의 조합(예를 들어, 알킬렌과 사이클로알킬렌)으로 구성될 때, 모이어티들은 임의의 순서로 존재할 수 있다. 예를 들어, 하기 화학식 A에서, L이 -알킬렌-사이클로알킬렌-인 것으로 지시되어 있는 경우, Rg-L은 Rg-알킬렌-사이클로알킬렌-, 또는 Rg-사이클로알킬렌-알킬렌- 중 어느 하나일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 나열 순서는 연결기가 부착되어 있는 말단 중합성 기(Rg 또는 Pg)로부터 시작하여 화합물에 모이어티들이 출현하는 바람직한 순서를 나타낸다. 예를 들어, 화학식 A에서, L이 알킬렌-사이클로알킬렌-인 것으로 지시되어 있는 경우, Rg-L은 바람직하게는 Rg-알킬렌-사이클로알킬렌이다.

[0061] 어구 "표면 처리가 없는 상태에서" 또는 "표면 처리되지 않은"이란, 본 발명의 렌즈의 표면에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제의 풍부화뿐만 아니라 개선된 표면 습윤성이, 이러한 습윤성을 개선하기 위하여 렌즈의 외부

표면의 별도의 처리에 대한 필요성 없이 달성됨을 의미한다. 표면 처리는 플라즈마 처리 및 코팅을 포함할 수 있다. 개선된 습윤성 이외의 특성을 제공하는 코팅, 예컨대 향미생물 코팅 또는 색 또는 기타 미용 증진의 적용은 표면 처리로 간주되지 않는다.

- [0062] 비반응성 중합체성 습윤제의 존재와 관련하여 사용될 때, 용어 "표면"은 렌즈의 외부 영역, 예를 들어 ATR 적외 분광법에 의해 분석될 수 있는 영역을 의미한다. 표면은 렌즈의 외부 2 마이크로미터를 포함할 수 있다. 콘택트 렌즈에서의 비반응성 중합체성 습윤제의 존재와 관련하여 사용될 때, 용어 "벌크"는 표면을 포함한 렌즈 전체를 의미한다.
- [0063] 달리 나타내지 않는 한, 비, 백분율, 부 등은 중량 기준이다.
- [0064] 달리 나타내지 않는 한, 예를 들어 "2 내지 10"에서와 같은 수치 범위는 그 범위를 한정하는 숫자(예를 들어, 2 및 10)를 포함한다.
- [0065] 상기에 언급된 바와 같이, 일 태양에서, 본 발명은 반응성 혼합물의 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 제공하며, 상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하며, 상기 콘택트 렌즈는 산소 투과도가 적어도 약 60 배러이고, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 렌즈 내의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘-함유 성분으로부터의 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 크다.
- [0066] 본 발명의 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈 내의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 렌즈의 벌크에서보다 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 클 수 있다. 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 렌즈의 벌크에서보다 렌즈의 표면에서 적어도 2배 더 크거나, 대안적으로 적어도 2.3배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 4배 더 크거나, 대안적으로 적어도 4.9배 더 크거나, 대안적으로 적어도 6배 더 크거나, 대안적으로 적어도 7배 더 크거나, 대안적으로 적어도 7배 더 크거나, 대안적으로 적어도 9배 더 클 수 있다. 이러한 구성비 및 다른 구성비는 다양한 방법에 의해 측정될 수 있다. 예시적인 방법이 실시예에 설명되어 있다. 이러한 방법은 감쇠 전반사(attenuated total reflectance, ATR) 모드뿐만 아니라 투과율 모드 둘 모두에서 적외 분광법을 사용하여 렌즈의 표면에서의 구성 분자와 벌크에서의 구성 분자의 상대량을 측정한다. 이러한 방법에 따르면, 실리콘은 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 재료의 적외선 스펙트럼에서 실리콘 진동 모드에 의해 확인된다.
- [0067] 실리콘 하이드로겔 렌즈가 (메트)아크릴레이트 기를 함유하는 재료로부터 제조되는 경우, 그러한 기는 IR 분광법에서 용이하게 가시적이다. 따라서, (메트)아크릴레이트 기가 존재하는 경우, 벌크 대비 표면에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제의 증가된 농도는 또한 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 (메트)아크릴레이트의 몰비의 관점에서 표현될 수 있다. 따라서, 이러한 방식으로 표현하면, 본 발명의 콘택트 렌즈는, 표면 처리가 없는 상태에서, 렌즈 내의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 (메트)아크릴레이트 기의 몰비가 렌즈의 벌크에서보다 렌즈의 표면에서 더 큰 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 (메트)아크릴레이트의 몰비는 렌즈의 벌크에서보다 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 2배 더 크거나, 대안적으로 적어도 2.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 4배 더 크거나, 대안적으로 적어도 4.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 6배 더 크거나, 대안적으로 적어도 7배 더 크거나, 대안적으로 적어도 8배 더 크거나, 대안적으로 적어도 9배 더 클 수 있다.
- [0068] 비반응성 중합체성 내부 습윤제의 농도가 렌즈의 표면에 풍부화됨과 동시에, 다른 구성 분자들은 렌즈 전체에 걸쳐 실질적으로 균질하게 분포된 채로 유지될 수 있다. 예를 들어, 반응성 단량체 혼합물의 친수성 성분(예를 들어, 하이드록시에틸메타아크릴레이트)을 통해 도입되는, 비반응성 중합체성 내부 습윤제 이외의 중합체 네트워크의 친수성 부분은 렌즈 내에 실질적으로 균질하게 분포될 수 있다. 예로서, 본 발명의 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈 내의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 이외의 친수성 구성 분자 대 실리콘의 몰비는 렌즈의 벌크에서보다 렌즈의 표면에서 1.2배 이하로, 또는 대안적으로 1.1배 이하로 더 클 수 있다. 추가의 예로서, 본 발명의 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈 내의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 이외의 친수성 구성 분자 대 실리콘의 몰비는 렌즈의 표면에서의 것과 렌즈의 벌크에서의 것이 대략 동일할 수 있다.
- [0069] 상기에 논의된 바와 같이, 본 발명의 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는, 렌즈의 표면에서 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 풍부화함으로써, 다수의 바람직한 특성을 제공한다. 하나의 그러한 특성은 (동적 전진 접촉각에 의해 측정되는 바와 같이) 개선된 표면 습윤성이다. 예를 들어, 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 2 중량% 정도로 적게, 또는 2.5 중량% 정도로 적게 함유하는 반응성 혼합물의 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌

는, 표면 처리가 없는 상태에서, 75° 이하, 또는 70° 이하, 또는 60° 이하, 또는 50° 이하, 또는 45° 이하, 또는 40° 이하, 또는 35° 이하, 또는 30° 이하, 또는 25° 이하, 또는 22° 이하의 동적 전진 접촉각(빌헬미(Wilhelmy) 플레이트 방법)을 나타낸다. 대조적으로, 실시예에 의해 입증되는 바와 같이, 동일한 양의 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 함유하는 반응성 혼합물로부터 제조되지만 습윤제가 표면에 풍부화되지 않은 렌즈는 (표면 처리가 없는 상태에서) 75° 초과 전진 접촉각을 나타낸다.

[0070] 본 발명의 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 반응성 혼합물의 반응 생성물을 포함하며, 상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 함유한다.

[0071] 본 발명에 사용하기에 적합한 실리콘-함유 성분은 하나 이상의 중합성 화합물을 포함하며, 각각의 화합물은 독립적으로 적어도 하나의 중합성 기, 적어도 하나의 실록산 기, 및 중합성 기(들)를 실록산 기(들)에 연결하는 하나 이상의 연결기를 포함한다. 실리콘-함유 성분은, 예를 들어 1 내지 220개의 실록산 반복 단위, 예컨대 하기에 정의된 기를 함유할 수 있다. 실리콘-함유 성분은 또한 적어도 하나의 불소 원자를 함유할 수 있다.

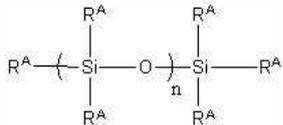
[0072] 실리콘-함유 성분은 상기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 중합성 기; 하나 이상의 선택적으로 반복되는 실록산 단위; 및 중합성 기를 실록산 단위에 연결하는 하나 이상의 연결기를 포함할 수 있다. 실리콘-함유 성분은, 독립적으로 (메트)아크릴레이트, 스티릴, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드, N-비닐 락탐, N-비닐아미드, O-비닐 카르바메이트, O-비닐카르보네이트, 비닐 기, 또는 전술한 것의 혼합물인 하나 이상의 중합성 기; 하나 이상의 선택적으로 반복되는 실록산 단위; 및 중합성 기를 실록산 단위에 연결하는 하나 이상의 연결기를 포함할 수 있다.

[0073] 실리콘-함유 성분은, 독립적으로 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, N-비닐 락탐, N-비닐아미드, 스티릴, 또는 전술한 것의 혼합물인 하나 이상의 중합성 기; 하나 이상의 선택적으로 반복되는 실록산 단위; 및 중합성 기를 실록산 단위에 연결하는 하나 이상의 연결기를 포함할 수 있다.

[0074] 실리콘-함유 성분은, 독립적으로 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, 또는 전술한 것의 혼합물인 하나 이상의 중합성 기; 하나 이상의 선택적으로 반복되는 실록산 단위; 및 중합성 기를 실록산 단위에 연결하는 하나 이상의 연결기를 포함할 수 있다.

[0075] 실리콘-함유 성분은 화학식 A의 하나 이상의 중합성 화합물을 포함할 수 있다:

[0076] [화학식 A]



[0077]

[0078] 상기 식에서,

[0079] 적어도 하나의 R^A는 화학식 R_g-L-의 기(여기서, R_g는 중합성 기이고, L은 연결기임)이고, 나머지 R^A는 각각 독립적으로

[0080] (a) R_g-L-,

[0081] (b) 하나 이상의 하이드록시, 아미노, 아미도, 옥사, 카르복시, 알킬 카르복시, 카르보닐, 알콕시, 아미도, 카르바메이트, 카르보네이트, 할로, 페닐, 벤질, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C₁-C₁₆ 알킬,

[0082] (c) 하나 이상의 알킬, 하이드록시, 아미노, 아미도, 옥사, 카르보닐, 알콕시, 아미도, 카르바메이트, 카르보네이트, 할로, 페닐, 벤질, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C₈-C₁₂ 사이클로알킬,

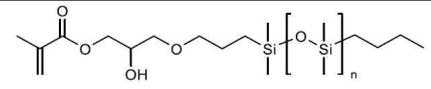
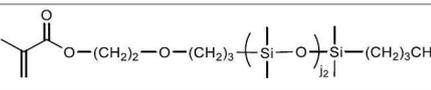
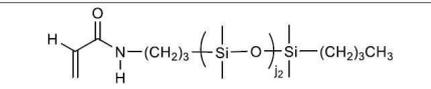
[0083] (d) 하나 이상의 알킬, 하이드록시, 아미노, 아미도, 옥사, 카르복시, 알킬 카르복시, 카르보닐, 알콕시, 아미도, 카르바메이트, 카르보네이트, 할로, 페닐, 벤질, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C₆-C₁₄ 아릴 기,

[0084] (e) 할로,

[0085] (f) 알콕시, 환형 알콕시, 또는 아릴옥시,

- [0086] (g) 실록시,
- [0087] (h) 알킬렌옥시-알킬 또는 알콕시-알킬렌옥시-알킬, 예컨대 폴리에틸렌옥시알킬, 폴리프로필렌옥시알킬, 또는 폴리(에틸렌옥시-코-프로필렌옥시알킬), 또는
- [0088] (i) 알킬, 알콕시, 하이드록시, 아미노, 옥사, 카르복시, 알킬 카르복시, 알콕시, 아미도, 카르바메이트, 할로 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 1 내지 100개의 실록산 반복 단위를 포함하는 1가 실록산 사슬이고;
- [0089] n은 0 내지 500 또는 0 내지 200, 또는 0 내지 100, 또는 0 내지 20이며, 여기서 n이 0 이외의 것일 때, n은 언급된 값과 동일한 모드를 갖는 분포임이 이해된다. n이 2 이상일 때, SiO 단위는 동일하거나 상이한 R^A 치환체를 가질 수 있으며, 상이한 R^A 치환체가 존재하는 경우, n개의 기는 랜덤 또는 블록 배치될 수 있다.
- [0090] 화학식 A에서, 3개의 R^A는 각각 중합성 기를 포함할 수 있거나, 대안적으로 2개의 R^A는 각각 중합성 기를 포함할 수 있거나, 또는 대안적으로 하나의 R^A는 중합성 기를 포함할 수 있다.
- [0091] 본 발명에 사용하기에 적합한 실리콘-함유 성분의 예에는 표 A에 열거된 화합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 표 A에서의 화합물이 폴리실록산 기를 함유하는 경우, 그러한 화합물 내의 SiO 반복 단위의 수는, 달리 나타내지 않는 한, 바람직하게는 3 내지 100, 더 바람직하게는 3 내지 40, 또는 더욱 더 바람직하게는 3 내지 20이다.

[표 A]

1	<p>모노-메타크릴옥시프로필 중결된 모노-n-부틸 중결된 폴리다이메틸실록산(mPDMS)(바람직하게는 3 내지 15 개의 SiO 반복 단위를 함유함)</p>
2	모노-아크릴옥시프로필 중결된 모노-n-부틸 중결된 폴리다이메틸실록산
3	모노-(메트)아크릴옥시프로필 중결된 모노-n-메틸 중결된 폴리다이메틸실록산
4	모노-(메트)아크릴옥시프로필 중결된 모노-n-부틸 중결된 폴리다이메틸실록산
5	모노-(메트)아크릴옥시프로필 중결된 모노-n-메틸 중결된 폴리다이메틸실록산
6	모노-(메트)아크릴아미도알킬폴리다이알킬실록산
7	모노-(메트)아크릴옥시알킬 중결된 모노-알킬 폴리다이알킬실록산
8	3-메타크릴옥시프로필트리스(트라이메틸실록시)실란(TRIS)
9	3-메타크릴옥시프로필비스(트라이메틸실록시)메틸실란
10	3-메타크릴옥시프로필펜타메틸 다이실록산
11	모노-(메트)아크릴아미도알킬폴리다이알킬실록산
12	모노-(메트)아크릴아미도알킬 폴리다이메틸실록산
13	N-(2,3-다이하이드록시프로판)-N'-(프로필 테트라(다이메틸실록시)다이메틸부틸실란)아크릴아미드
14	N-[3-트리스(트라이메틸실록시)실릴]-프로필 아크릴아미드(TRIS-Am)
15	2-하이드록시-3-[3-메틸-3,3-다이(트라이메틸실록시)실릴프로폭시]-프로필 메타크릴레이트(SiMAA)
16	2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필옥시프로필-트리스(트라이메틸실록시)실란
17	 <p>모노-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필옥시)-프로필 중결된 모노-n-부틸 중결된 폴리다이메틸실록산(OH-mPDMS)(4 내지 30 개, 또는 4 내지 20 개, 또는 4 내지 15 개의 SiO 반복 단위를 함유함)</p>
18	
19	

[0093]

20	
21	
22	
23	
24	

[0094]

[0095]

적합한 실리콘-함유 성분의 추가의 비제한적인 예가 표 B에 열거되어 있다. 달리 나타내지 않는 한, 적용가능한 경우 j_2 는 바람직하게는 1 내지 100, 더 바람직하게는 3 내지 40, 또는 더욱 더 바람직하게는 3 내지 15이다. j_1 및 j_2 를 함유하는 화합물에서, j_1 과 j_2 의 합은 바람직하게는 2 내지 100, 더 바람직하게는 3 내지 40, 또는 더욱 더 바람직하게는 3 내지 15이다.

[0096] [표 B]

25	
26	<p>(p 는 1 내지 10 임)</p>
27	<p>(p 는 5 내지 10 임)</p>
28	
29	
30	1,3-비스[4-(비닐옥시카르보닐옥시)부트-1-일]테트라메틸-다이실록산
31	3-(비닐옥시카르보닐티오) 프로필-[트리스(트라이메틸실록시)실란]
32	3-[트리스(트라이메틸실록시)실릴] 프로필 알릴 카르바메이트
33	3-[트리스(트라이메틸실록시)실릴] 프로필 비닐 카르바메이트
34	트리스(트라이메틸실록시)실릴스티렌(스티릴-TRIS)

[0097]

35	<p>$R^A = \text{CH}_3$ (a) 또는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ (b) 또는 $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-$ [OCH_2CH_2]₁₋₁₀-OCH_3 (c); $a + b + c = n$</p>
36	
37	
38	
39	
40	
41	<p>$j_1 = 80$ 내지 90 $j_2 = 5$ 내지 6 $p = 7$ 내지 8</p>

[0098]

[0099]

실리콘-함유 성분은 하이드록실-작용화된 실리콘 함유 성분일 수 있다. 실리콘-함유 성분들의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 적합한 혼합물은 하이드록실-작용화된 실리콘 함유 성분 및 하이드록실-비작용화된 실리콘 함유 성분을 포함할 수 있다. 추가의 예로서, 적합한 혼합물에는 상이한 분자량을 갖는 모노-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필옥시)-프로필 종결된 모노-n-부틸 종결된 폴리다이메틸실록산(OH-mPDMS)의 혼합물, 예컨대 4 및 15개의 SiO 반복 단위를 함유하는 OH-mPDMS의 혼합물; 실리콘계 가교결합체와 함께 상이한 분자량을 갖는 OH-mPDMS(예를 들어, 4 및 15개의 반복 SiO 반복 단위를 함유함)의 혼합물, 예컨대 비스-3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시프로필 폴리다이메틸실록산(ac-PDMS); 2-하이드록시-3-[3-메틸-3,3-다이(트라이메틸실록시)실릴프로폭시]-프로필 메타크릴레이트(SiMAA)와 모노-메타크릴옥시프로필 종결된 모노-n-부틸 종결된 폴리다이메틸실록산(mPDMS), 예컨대 mPDMS 1000의 혼합물이 포함될 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0100]

본 발명에 사용하기 위한 실리콘-함유 성분은 평균 분자량이 약 400 내지 약 4000 달톤일 수 있다.

[0101]

실리콘-함유 성분(들)은 반응성 혼합물의 모든 반응성 성분(희석제를 제외함)을 기준으로 최대 약 95 중량%, 또는 약 10 내지 약 80 중량%, 또는 약 20 내지 약 70 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0102]

반응성 혼합물에 사용될 수 있는 친수성 단량체들의 적합한 패밀리의 예에는 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드, N-비닐 락탐, N-비닐 아미드, N-비닐 이미드, N-비닐 우레아, O-비닐 카르바메이트, O-비닐 카르보네이트, 다른 친수성 비닐 화합물, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0103]

친수성 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드 단량체의 비제한적인 예에는 하기가 포함된다: 아크릴아미드, N-아이소프로필 아크릴아미드, N,N-다이메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N,N-다이메틸 아크릴아미드(DMA), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2,3-다이하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, N-(2-하이드록시에틸)

(메트)아크릴아미드, N,N-비스(2-하이드록시에틸) (메트)아크릴아미드, N-(2-하이드록시프로필) (메트)아크릴아미드, N,N-비스(2-하이드록시프로필) (메트)아크릴아미드, N-(3-하이드록시프로필) (메트)아크릴아미드, N-(2-하이드록시부틸) (메트)아크릴아미드, N-(3-하이드록시부틸) (메트)아크릴아미드, N-(4-하이드록시부틸) (메트)아크릴아미드, 2-아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 2-아미노프로필 (메트)아크릴레이트, N-2-아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N-3-아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N-2-아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N,N-비스-2-아미노에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-비스-3-아미노프로필 (메트)아크릴아미드, N,N-비스-2-아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 글리세롤 메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트, (메트)아크릴산, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 및 이들의 혼합물.

[0104] 친수성 단량체는 또한 이온성일 수 있으며, 이는 음이온성, 양이온성, 썬비터 이온, 베타인, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 그러한 하전된 단량체의 비제한적인 예에는 (메트)아크릴산, N-[(에틸옥시)카르보닐]-β-알라닌(VINAL), 3-아크릴아미도프로판산(ACA1), 5-아크릴아미도펜탄산(ACA2), 3-아크릴아미도-3-메틸부탄산(AMBA), 2-(메타크릴로일옥시)에틸 트라이메틸암모늄 클로라이드(Q 염 또는 METAC), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포산(AMPS), 1-프로판아미늄, N-(2-카르복시에틸)-N,N-다이메틸-3-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)아미노]-, 내염(CBT), 1-프로판아미늄, N,N-다이메틸-N-[3-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)아미노]프로필]-3-설포-, 내염(SBT), 3,5-다이옥사-8-아자-4-포스포우데크-10-엔-1-아미늄, 4-하이드록시-N,N-트라이메틸-9-옥소-, 내염, 4-옥사이드(9CI)(PBT), 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린, 3-(다이메틸(4-비닐벤질)암모니오)프로판-1-설포네이트(DMVBAPS), 3-((3-아크릴아미도프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(AMPDAPS), 3-((3-메타크릴아미도프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(MAMPDAPS), 3-((3-(아크릴로일옥시)프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(APDAPS), 메타크릴로일옥시)프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(MAPDAPS)가 포함된다.

[0105] 친수성 N-비닐 락탐 및 N-비닐 아미드 단량체의 비제한적인 예에는 하기가 포함된다: N-비닐 피롤리돈(NVP), N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-2-카프로락탐, N-비닐-3-메틸-2-카프로락탐, N-비닐-3-메틸-2-피페리돈, N-비닐-4-메틸-2-피페리돈, N-비닐-4-메틸-2-카프로락탐, N-비닐-3-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-4,5-다이메틸-2-피롤리돈, N-비닐 아세트아미드(NVA), N-비닐-N-메틸아세트아미드(VMA), N-비닐-N-에틸 아세트아미드, N-비닐-N-에틸 포름아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐-N-메틸프로피온아미드, N-비닐-N-메틸-2-메틸프로피온아미드, N-비닐-2-메틸프로피온아미드, N-비닐-N,N'-다이메틸우레아, 1-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈; 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-N-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-N-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-아이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-아이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, N-비닐-N-에틸 아세트아미드, N-비닐-N-에틸 포름아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아이소프로필아미드, N-비닐 카프로락탐, N-비닐이미다졸, 및 이들의 혼합물.

[0106] 친수성 O-비닐 카르바메이트 및 O-비닐 카르보네이트 단량체의 비제한적인 예에는 N-2-하이드록시에틸 비닐 카르바메이트 및 N-카르복시-β-알라닌 N-비닐 에스테르가 포함된다. 친수성 비닐 카르보네이트 또는 비닐 카르바메이트 단량체의 추가의 예가 미국 특허 제5,070,215호에 개시되어 있다. 친수성 옥사졸론 단량체가 미국 특허 제4,910,277호에 기재되어 있다.

[0107] 다른 친수성 비닐 화합물은 에틸렌 글리콜 비닐 에테르(EGVE), 다이(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르(DEGVE), 알릴 알코올, 및 2-에틸 옥사졸린을 포함한다.

[0108] 친수성 단량체는 또한 선형 또는 분지형 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(프로필렌 글리콜)의 거대단량체 또는 예비중합체, 또는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 통계학적 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있으며, 이들은 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드, N-비닐아미드 등과 같은 중합성 모이어티를 갖는다. 이들 폴리(에테르)의 거대단량체는 하나의 중합성 기를 가지며; 예비중합체는 2개 이상의 중합성 기를 가질 수 있다.

[0109] 본 발명의 바람직한 친수성 단량체는 DMA, NVP, HEMA, VMA, NVA, 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 친수성 단량체는 NVP, DMA, 및 HEMA, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 친수성 단량체는 또한 DMA와 HEMA의 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 친수성 단량체가 당업자에게 명백할 것이다.

[0110] 일반적으로, 반응성 단량체 혼합물에 존재하는 친수성 단량체의 양에 대한 특별한 제한은 없다. 친수성 단량체의 양은 생성된 하이드로겔의 원하는 특성(수분 함량, 투명도, 습윤성, 단백질 흡수량 등을 포함함)에 기초하여 선택될 수 있다. 습윤성은 접촉각에 의해 측정될 수 있으며, 바람직한 접촉각은 약 100° 미만, 약 80° 미만, 및 약 60° 미만이다. 친수성 단량체는 반응성 단량체 혼합물 중의 반응성 성분의 총 중량을 기준으로, 예를

들어 약 0.1 내지 약 100 중량%, 대안적으로 약 1 내지 약 80 중량% 범위, 대안적으로 약 5 내지 약 65 중량%, 대안적으로 약 40 내지 약 60 중량% 범위 또는 대안적으로 약 55 내지 약 60 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0111] 본 발명의 반응성 혼합물은 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 함유한다. 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 친수성 중합체일 수 있다. 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 중량 평균 분자량이 적어도 약 50,000 달톤, 대안적으로 적어도 약 100,000 달톤, 대안적으로 적어도 약 150,000 달톤; 또는 약 150,000 내지 약 2,000,000 달톤; 또는 약 300,000 내지 약 1,800,000 달톤일 수 있다. 반응성 단량체 혼합물과 상용성인 경우, 더 높은 분자량의 중합체가 사용될 수 있다.

[0112] 대안적으로, 비반응성 중합체성 내부 습윤제의 분자량은 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, N-Vinyl Amide Polymers, Second edition, Vol. 17, pgs. 198-257, John Wiley & Sons Inc.]에 기재된 바와 같이, 동점도 측정에 기초하여, K-값으로 표현될 수 있다. 이러한 방식으로 표현될 때, K-값이 약 46 초과, 그리고 일 실시 형태에서는 약 46 내지 약 150인 비반응성 중합체성 내부 습윤제가 바람직하다. 약 K60 내지 K120, 대안적으로 약 K80 내지 K100, 또는 대안적으로 약 K90의 K-값이 또한 바람직하다.

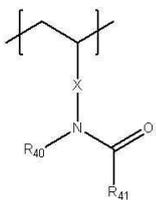
[0113] 본 발명의 반응성 단량체 혼합물에 첨가될 수 있는 비반응성 중합체성 내부 습윤제의 양은 사용되는 다른 성분들 및 생성되는 생성물의 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 약 0.5 중량% 내지 약 35 중량%; 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 약 1 중량% 내지 약 15 중량%; 약 2 중량% 내지 약 15 중량%; 또는 약 2 내지 약 12 중량%의 양으로 포함될 수 있으며, 이들 모두는 모든 반응성 성분들의 총 중량을 기준으로 한다. 비반응성 중합체성 내부 습윤제의 양은 모든 반응성 성분들의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위일 수 있다.

[0114] 본 발명에 사용될 수 있는 비반응성 중합체성 내부 습윤제에는 단일중합체, 통계적 랜덤 공중합체, 이중블록 공중합체, 삼중블록 공중합체, 세그먼트화 블록 공중합체, 그래프트 공중합체, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 비반응성 중합체성 내부 습윤제의 비제한적인 예는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리락톤, 폴리이미드, 폴리락탐, 폴리에테르, 폴리산 단일중합체 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌, 비닐 에테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-비닐락탐, N-비닐아미드, O-비닐카르바메이트, O-비닐카르보네이트, 및 다른 비닐 화합물을 포함하는 적합한 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 제조되는 공중합체이다. 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 본 명세서에 열거된 것들을 포함하는 임의의 친수성 단량체로부터 제조될 수 있다.

[0115] 적합한 비반응성 중합체성 내부 습윤제에는 폴리아미드가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "폴리아미드"는 아미드기를 함유하는 반복 단위를 포함하는 중합체 및 공중합체를 지칭한다. 폴리아미드는 환형 아미드기, 비환형 아미드기 및 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 당업자에게 공지된 임의의 폴리아미드일 수 있다. 비환형 폴리아미드는 펜던트 비환형 아미드기를 포함하며 하이드록실기와 회합할 수 있다. 환형 폴리아미드는 환형 아미드기를 포함하며 하이드록실기와 회합할 수 있다.

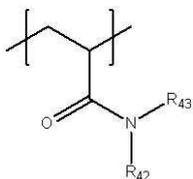
[0116] 적합한 비환형 폴리아미드의 예에는 화학식 G1 및 화학식 G2의 반복 단위를 포함하는 중합체 및 공중합체가 포함된다:

[0117] [화학식 G1]



[0118]

[0119] [화학식 G2]



[0120]

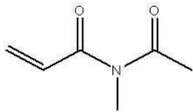
[0121] 상기 식에서,

[0122] X는 직접 결합, -(CO)-, 또는 -(CONHR₄₄)-이며, 여기서 R₄₄는 C₁ 내지 C₃ 알킬 기이고; R₄₀은 H, 직선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 기로부터 선택되고; R₄₁은 H, 직선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 기, 최대 2개의 탄소 원자를 갖는 아미노 기, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 아미드 기, 및 최대 2개의 탄소 기를 갖는 알콕시 기로부터 선택되고; R₄₂는 H, 직선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 기; 또는 메틸, 에톡시, 하이드록시에틸, 및 하이드록시메틸로부터 선택되고; R₄₃은 H, 직선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 기; 또는 메틸, 에톡시, 하이드록시에틸, 및 하이드록시메틸로부터 선택되고; R₄₀ 및 R₄₁ 내의 탄소 원자수는 합하여 8 이하(7, 6, 5, 4, 3, 또는 그 이하를 포함함)이고; R₄₂ 및 R₄₃ 내의 탄소 원자수는 합하여 8 이하(7, 6, 5, 4, 3, 또는 그 이하를 포함함)이다. R₄₀ 및 R₄₁ 내의 탄소 원자수는 합하여 6 이하 또는 4 이하일 수 있다. R₄₂ 및 R₄₃ 내의 탄소 원자수는 합하여 6 이하일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 치환된 알킬 기에는 아민, 아미드, 에테르, 하이드록실, 카르보닐 또는 카르복시기 또는 이들의 조합으로 치환된 알킬 기가 포함된다.

[0123] R₄₀ 및 R₄₁은 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₂ 알킬 기로부터 선택될 수 있다. X는 직접 결합일 수 있고, R₄₀ 및 R₄₁은 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₂ 알킬 기로부터 선택될 수 있다. R₄₂ 및 R₄₃은 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₂ 알킬 기, 메틸, 에톡시, 하이드록시에틸, 및 하이드록시메틸로부터 선택될 수 있다.

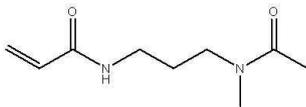
[0124] 비환형 폴리아미드는 대부분의 화학식 LV 또는 화학식 LVI의 반복 단위를 포함할 수 있거나, 또는 비환형 폴리아미드는 적어도 50 몰%(적어도 70 몰% 및 적어도 80 몰%를 포함함)의 화학식 G 또는 화학식 G1의 반복 단위를 포함할 수 있다. 화학식 G 및 화학식 G1의 반복 단위의 구체적인 예에는 N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-N-메틸프로피온아미드, N-비닐-N-메틸-2-메틸프로피온아미드, N-비닐-2-메틸-프로피온아미드, N-비닐-N,N'-다이메틸우레아, N, N-다이메틸아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 화학식 G2 및 화학식 G3의 비환형 아미드로부터 유도되는 반복 단위가 포함된다:

[0125] [화학식 G2]



[0126]

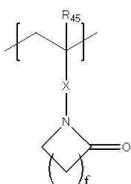
[0127] [화학식 G3]



[0128]

[0129] 환형 폴리아미드를 형성하는 데 사용될 수 있는 적합한 환형 아미드의 예에는 α-락탐, β-락탐, γ-락탐, δ-락탐, 및 ε-락탐이 포함된다. 적합한 환형 폴리아미드의 예에는 화학식 G4의 반복 단위를 포함하는 중합체 및 공중합체가 포함된다:

[0130] [화학식 G4]



[0131]

[0132] 상기 식에서,

[0133] R₄₅는 수소 원자 또는 메틸 기이고; f는 1 내지 10의 수이고; X는 직접 결합, -(CO)-, 또는 -(CONHR₄₆)-이며, 여

기서 R₄₆은 C₁ 내지 C₃ 알킬 기이다. 화학식 LIX에서, f는 8 이하(7, 6, 5, 4, 3, 2, 또는 1을 포함함)일 수 있다. 화학식 G4에서, f는 6 이하(5, 4, 3, 2, 또는 1을 포함함)일 수 있다. 화학식 G4에서, f는 2 내지 8(2, 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8을 포함함)일 수 있다. 화학식 LIX에서, f는 2 또는 3일 수 있다. X가 직접 결합인 경우, f는 2일 수 있다. 그러한 경우에, 환형 폴리아미드는 폴리비닐피롤리돈(PVP)일 수 있다.

[0134] 환형 폴리아미드는 50 몰% 이상의 화학식 G4의 반복 단위를 포함할 수 있거나, 또는 환형 폴리아미드는 적어도 50 몰%(적어도 70 몰%, 및 적어도 80 몰%를 포함함)의 화학식 G4의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0135] 폴리아미드는 또한 환형 및 비환형 아미드 둘 모두의 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 추가의 반복 단위는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 알킬 (메트)아크릴레이트, 다른 친수성 단량체 및 실록산 치환된 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 단량체로부터 형성될 수 있다. 적합한 친수성 단량체로서 열거된 단량체들 중 임의의 것이 추가의 반복 단위를 형성하기 위해 공단량체로서 사용될 수 있다. 폴리아미드를 형성하는 데 사용될 수 있는 추가의 단량체의 구체적인 예에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 다이하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 등 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이온성 단량체가 또한 포함될 수 있다. 이온성 단량체의 예에는 (메트)아크릴산, N-[(에테닐옥시)카르보닐]-β-알라닌(VINAL, CAS #148969-96-4), 3-아크릴아미도프로판산(ACA1), 5-아크릴아미도펜탄산(ACA2), 3-아크릴아미도-3-메틸부탄산(AMBA), 2-(메타크릴로일옥시)에틸 트라이메틸암모늄 클로라이드(Q 염 또는 METAC), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포산(AMPS), 1-프로판아미늄, N-(2-카르복시에틸)-N,N-다이메틸-3-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)아미노]-, 내염(CBT, 카르복시베타인, CAS 79704-35-1), 1-프로판아미늄, N,N-다이메틸-N-[3-[(1-옥소-2-프로펜-1-일)아미노]프로필]-3-설포-, 내염(SBT, 설포베타인, CAS 80293-60-3), 3,5-다이옥사-8-아자-4-포스포우레크-10-엔-1-아미늄, 4-하이드록시-N,N,N-트라이메틸-9-옥소-, 내염, 4-옥사이드(9CI)(PBT, 포스포베타인, CAS 163674-35-9), 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린, 3-(다이메틸(4-비닐벤질)암모니오)프로판-1-설포네이트(DMVBAPS), 3-((3-아크릴아미도프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(AMPDAPS), 3-((3-메타크릴아미도프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(MAMPDAPS), 3-((3-아크릴로일옥시)프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(APDAPS), 메타크릴로일옥시)프로필)다이메틸암모니오)프로판-1-설포네이트(MAPDAPS)가 포함된다.

[0136] 반응성 단량체 혼합물은 비환형 폴리아미드 및 환형 폴리아미드 둘 모두 또는 이들의 공중합체를 포함할 수 있다. 비환형 폴리아미드는 본 명세서에 기재된 비환형 폴리아미드 또는 이들의 공중합체 중 임의의 것일 수 있으며, 환형 폴리아미드는 본 명세서에 기재된 환형 폴리아미드 또는 이들의 공중합체 중 임의의 것일 수 있다. 폴리아미드는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 폴리다이메틸아크릴아미드(PDMA), 폴리비닐아세트아미드(PNVA), 폴리(하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드), 폴리아크릴아미드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 폴리아미드는 PVP(예를 들어, PVP K90)와 PVMA(예를 들어, M_w가 약 570 KDa임)의 혼합물일 수 있다.

[0137] 바람직한 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드, 예컨대 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 폴리다이메틸아크릴아미드(PDMA), 폴리비닐아세트아미드(PNVA), 폴리(하이드록시에틸 (메트)아크릴아미드), 폴리아크릴아미드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는 것들을 포함한다. 특히 바람직한 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 PVP, 더 바람직하게는 PVP K90이다. 다른 바람직한 습윤제는 PVMA이다.

[0138] 본 발명에 사용하기 위한 비반응성 중합체성 내부 습윤제, 예컨대 폴리아미드는 비중합성이며, 그렇기 때문에 반-상호침투 네트워크로서 실리콘 하이드로겔 내로 도입된다. 폴리아미드는 실리콘 하이드로겔 내에 포획되거나 물리적으로 보유된다. 실리콘 하이드로겔은 또한 중합성 내부 습윤제, 예컨대 중합성 폴리아미드, 예를 들어 폴리아미드 거대단량체 또는 예비중합체로서의 것들을 함유할 수 있으며, 이러한 경우에 실리콘 하이드로겔 내로 공유적으로 도입된다. 중합성 중합체성 습윤제와 비중합성 중합체성 습윤제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0139] 본 발명의 반응성 혼합물은 중합 개시제를 함유한다. 바람직하게는, 중합 개시제는 열 개시제이다. 열 개시제는 승온에서 분해되어 자유 라디칼을 발생시킨다. 전형적인 예는 아조 화합물, 예컨대 1,1'-아조비스(아이소부티로니트릴 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)이다. 중합 개시제의 양은 중요하지 않으며, 반응성 혼합물 중의 모든 반응성 성분들의 총 중량을 기준으로, 예를 들어 약 0.1 내지 약 2.0 중량%의 범위일 수 있다.

[0140] 반응성 혼합물은, 가교결합제, 희석제, 개시제, UV 흡수제, 가시광 흡수제, 광변색성 화합물, 약제, 뉴트라슈티

컬, 향미생물성 물질, 틴트, 안료, 공중합성 염료, 비중합성 염료, 및 이들의 조합과 같은, 그러나 이로 한정되지 않는 추가의 성분을 함유할 수 있다.

- [0141] 언급된 바와 같이, 가교결합 단량체, 다작용성 거대단량체, 및 예비중합체로도 지칭되는 하나 이상의 가교결합체가 반응성 혼합물 중에 포함될 수 있다. 가교결합체는, 실리콘-함유 및 실리콘-비함유 가교결합체를 포함하여, 이작용성 가교결합체, 삼작용성 가교결합체, 사작용성 가교결합체, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 실리콘-비함유 가교결합체는 하기를 포함한다: 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트(EGDMA), 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트(TEGDMA), 트라이메틸올프로판 트라이메타크릴레이트(TMPTMA), 트라이알릴 시아누레이트(TAC), 글리세롤 트라이메타크릴레이트, 메타크릴옥시에틸 비닐카르보네이트(HEMAVc), 알릴메타크릴레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드(MBA), 및 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트(여기서, 폴리에틸렌 글리콜은 분자량이 최대 약 5000 달톤임). 가교결합체는 변동되는 양으로, 예를 들어 반응성 혼합물 중의 반응성 성분들 100그램당 약 0.000415 내지 약 0.0156 몰로 사용될 수 있다. 가교결합체로 작용할 수 있으며 존재하는 경우 추가의 가교결합체를 반응성 혼합물에 첨가할 필요가 없는 친수성 단량체 및 거대단량체의 예에는 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아미드 말단 캡핑된 폴리에테르가 포함된다. 다른 가교결합체가 당업자에게 알려져 있을 것이며, 본 발명의 실리콘 하이드로겔을 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0142] 제형 중의 다른 반응성 성분 중 하나 이상과 유사한 반응성을 갖는 가교결합체를 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 경우에, 생성되는 실리콘 하이드로겔의 일부 물리적, 기계적 또는 생물학적 특성을 제어하기 위하여 상이한 반응성을 갖는 가교결합체의 혼합물을 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 실리콘 하이드로겔의 구조 및 모폴로지는 또한 사용되는 희석제(들) 및 경화 조건에 의해 영향을 받을 수 있다.
- [0143] 모듈러스를 추가로 증가시키고 인장 강도를 유지하기 위해 거대단량체, 가교결합체, 및 예비중합체를 포함하는 다작용성 실리콘-함유 성분이 또한 포함될 수 있다. 실리콘 함유 가교결합체는 단독으로 또는 다른 가교결합체와 조합하여 사용될 수 있다. 가교결합체로서 작용할 수 있으며, 존재할 경우 가교결합 단량체를 반응성 혼합물에 첨가할 필요가 없는 실리콘 함유 성분의 예는 α , ω -비스메타크릴옥시프로필 폴리다이메틸실록산을 포함한다. 다른 예는 비스-3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필옥시프로필 폴리다이메틸실록산(ac-PDMS)이다.
- [0144] 강성 화학 구조 및 자유 라디칼 중합을 겪는 중합성 기를 갖는 가교결합체가 또한 사용될 수 있다. 적합한 강성 구조의 비제한적인 예에는 페닐 및 벤질 고리를 포함하는 가교결합체, 예를 들어 1,4-페닐렌 다이아크릴레이트, 1,4-페닐렌 다이메타크릴레이트, 2,2-비스(4-메타크릴옥시페닐)-프로판, 2,2-비스[4-(2-아크릴옥시에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판, 및 4-비닐벤질 메타크릴레이트, 및 이들의 조합이 포함된다. 강성 가교결합체는, 모든 반응성 성분들의 총 중량을 기준으로, 약 0.5 내지 약 15%, 또는 2 내지 10%, 또는 3 내지 7%의 양으로 포함될 수 있다. 본 발명의 실리콘 하이드로겔의 물리적 특성 및 기계적 특성은 반응성 혼합물 중의 성분들을 조정함으로써 특정 용도에 대해 최적화될 수 있다.
- [0145] 실리콘 가교결합체의 비제한적인 예에는 또한 상기 표 A에 기재된 다작용성 실리콘-함유 성분이 포함된다.
- [0146] 실리콘 하이드로겔 반응성 혼합물에 적합한 희석제의 부류는 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알코올, 1차 아민으로부터 유도되는 10 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아미드, 및 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산을 포함한다. 희석제는 1차, 2차, 및 3차 알코올일 수 있다.
- [0147] 일반적으로 반응성 성분은 반응성 혼합물을 형성하도록 희석제 중에서 혼합된다. 적합한 희석제는 당업계에 공지되어 있다. 실리콘 하이드로겔의 경우, 적합한 희석제는 국제특허 공개 WO 03/022321호 및 미국 특허 제 6020445호에 개시되어 있으며, 이의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0148] 실리콘 하이드로겔 반응성 혼합물에 적합한 희석제의 부류는 2 내지 20개의 탄소를 갖는 알코올, 1차 아민으로부터 유도되는 10 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아미드, 및 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산을 포함한다. 1차 및 3차 알코올이 사용될 수 있다. 바람직한 부류는 5 내지 20개의 탄소를 갖는 알코올 및 10 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산을 포함한다.
- [0149] 사용될 수 있는 구체적인 희석제는 1-에톡시-2-프로판올, 다이아이소프로필아미노에탄올, 아이소프로판올, 3,7-다이메틸-3-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 1-옥탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-옥탄올, 3-메틸-3-펜탄올, tert-아밀 알코올, tert-부탄올, 2-부탄올, 1-부탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 에탄올, 2-에틸-1-부탄올, (3-아세톡시-2-하이드록시프로필옥시)프로필비스(트라이메틸실록시) 메틸실란, 1-tert-부톡시-2-프로판올, 3,3-다이메틸-2-부탄올, tert-부톡시에탄올, 2-옥틸-1-도데칸올, 데칸산, 옥탄산, 도데칸산, 2-(다이아이소프로필아미노)에탄올, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 아미드 희석제의 예에는 N,N-다

이메틸 프로피온아미드 및 다이메틸 아세트아미드가 포함된다.

- [0150] 바람직한 희석제는 3,7-다이메틸-3-옥탄올, 1-도데칸올, 1-데칸올, 1-옥탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-옥탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 2-펜탄올, t-아밀 알코올, tert-부탄올, 2-부탄올, 1-부탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 에탄올, 3,3-다이메틸-2-부탄올, 2-옥틸-1-도데칸올, 데칸산, 옥탄산, 도데칸산, 이들의 혼합물 등을 포함한다.
- [0151] 더 바람직한 희석제는 3,7-다이메틸-3-옥탄올, 1-도데칸올, 1-데칸올, 1-옥탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-옥탄올, 1-도데칸올, 3-메틸-3-펜탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, t-아밀 알코올, tert-부탄올, 2-부탄올, 1-부탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,3-다이메틸-2-부탄올, 2-옥틸-1-도데칸올, 이들의 혼합물 등을 포함한다.
- [0152] 희석제가 존재하는 경우, 일반적으로, 존재하는 희석제의 양에 대한 특별한 제한은 없다. 희석제가 사용되는 경우, 희석제는 반응성 혼합물(반응성 화합물 및 비반응성 화합물을 포함함)의 총 중량을 기준으로 약 2 내지 약 70 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있으며, 이에는 약 5 내지 약 50 중량%의 범위, 및 약 15 내지 약 40 중량%의 범위가 포함된다. 희석제들의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0153] 본 발명의 반응성 혼합물은 DMA, NVP, HEMA, VMA, NVA, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 친수성 성분; 화학식 A의 화합물을 포함하는 실리콘-함유 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제(바람직하게는 폴리아미드, 더 바람직하게는 PVP 또는 PVMA); 및 중합 개시제를 포함할 수 있다.
- [0154] 반응성 혼합물은 DMA, HEMA 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 친수성 성분; 2-하이드록시-3-[3-메틸-3,3-다이(트라이메틸실록시)실릴프로폭시]-프로필 메타크릴레이트(SiMAA), 모노-메타크릴옥시프로필 종결된 모노-n-부틸 종결된 폴리다이메틸실록산(mPDMS), 모노-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필)-프로필 에테르 종결된 모노-n-부틸 종결된 폴리다이메틸실록산(OH-mPDMS), 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 실리콘-함유 성분을 포함할 수 있다. 비반응성 중합체성 내부 습윤제(바람직하게는 폴리아미드, 더 바람직하게는 PVP 또는 PVMA); 및 중합 개시제를 포함할 수 있다. 친수성 성분의 경우, DMA와 HEMA의 혼합물이 바람직하다. 실리콘 함유 성분의 경우, SiMAA와 mPDMS의 혼합물이 바람직하다.
- [0155] 반응성 혼합물은 DMA와 HEMA의 혼합물을 포함하는 친수성 성분; 2 내지 20개의 반복 단위를 갖는 OH-mPDMS의 혼합물(바람직하게는 4개의 반복 단위와 15개의 반복 단위의 혼합물)을 포함하는 실리콘-함유 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제(바람직하게는 폴리아미드, 더 바람직하게는 PVP 또는 PVMA); 및 중합 개시제를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 반응성 혼합물은 실리콘-함유 가교결합제, 예를 들어, ac-PDMS를 추가로 포함한다.
- [0156] 반응성 혼합물은 약 1 내지 약 15 중량%의 비반응성 중합체성 내부 습윤제(바람직하게는 폴리아미드, 예를 들어 비환형 폴리아미드, 환형 폴리아미드, 또는 이들의 혼합물); 중합 개시제; 4 내지 8개의 실록산 반복 단위를 갖는 적어도 하나의 제1 일작용성 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산)(예를 들어, OH-mPDMS, 여기서 n은 4 내지 8이며, 바람직하게는 n은 4임); 10 내지 200개, 또는 10 내지 100개, 또는 10 내지 50개, 또는 10 내지 20개의 실록산 반복 단위를 갖는 일작용성 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산)인 적어도 하나의 제2 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산)(예를 들어, OH-mPDMS, 여기서 n은 10 내지 200, 또는 10 내지 100, 또는 10 내지 50 또는 10 내지 20이며, 바람직하게는 n은 15임); 약 5 내지 약 35 중량%의 적어도 하나의 친수성 단량체; 및 선택적으로, 10 내지 200개 또는 10 내지 100개의 실록산 반복 단위를 갖는 다작용성 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산)(예를 들어, ac-PDMS)을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 제1 일작용성 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산) 및 제2 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산)은 0.4 내지 1.3 또는 0.4 내지 1.0의 제1 일작용성 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산)의 중량% 대 제2 하이드록실 치환된 폴리(이치환된 실록산)의 중량%의 비를 제공하는 농도로 존재한다.
- [0157] 반응성 혼합물은 렌즈 금형 내에서 경화되어 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 형성할 수 있다. 상기에 논의된 바와 같이, 본 발명의 렌즈는 렌즈 표면에 풍부화된 농도의 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 함유한다. 이러한 풍부화를 달성하기 위해, 반응성 혼합물을 경화시켜 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 형성하는 것은 바람직하게는 열경화 조건 하에서 수행된다. 특히, 특정 열경화 온도 범위를 선택함으로써, 본 발명의 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈가 제조될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 상기에 논의된 바와 같이, 그러한 렌즈는 습윤제를 필요한 곳에 위치시킴으로써 습윤제의 더 효율적인 사용을 제공하며, 그 결과, 예를 들어 기존의 렌즈와 실질적으로 동일한 전체 습윤제 농도에서 개선된 표면 습윤성을 가져온다. 또는, 표면 풍부화된 렌즈는 기존 렌즈와 실질적으로 동일한 습윤성을 달성하기 위해 더 적은 습윤제를 사용하는 선택지를 제공할 수 있으며, 이는 결국 제조

공정을 간소화하고/하거나 비용을 감소시킬 수 있다.

- [0158] 본 발명의 선택된 열경화 조건은 또한 더 효율적인 경화 공정을 산출한다. 특히, 본 명세서에 기재된 열경화 조건 하에서, 반응성 혼합물 중의 중합성 성분들의 중합체로의 총 전환율이 크게 개선된다는 것이 추가로 밝혀졌다. 예를 들어, 반응성 혼합물의 중합 후에 그러나 추출 전에, 본 발명의 방법에 의해 제조된 콘택트 렌즈는 다른 열경화 방법을 포함한 다른 방법에 의해 제조된 렌즈보다 더 적은 중합되지 않은 중합성 성분들을 함유할 수 있다. 예를 들어, 렌즈는 (경화 후에 그러나 추출 전에) 0.3 중량% 이하의 중합되지 않은 중합성 성분들을 함유할 수 있다.
- [0159] 본 발명에 따르면, 콘택트 렌즈의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하는 반응성 혼합물을 제공하는 단계; 및 (b) 상기 반응성 혼합물을 중합하여 상기 콘택트 렌즈를 형성하는 단계를 포함하며; 상기 방법은, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 콘택트 렌즈의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 크게 되도록 하는 조건 하에서 수행된다. 바람직하게는, 중합 조건은 열경화 조건일 수 있다. 바람직한 방법은 (a) 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하는 반응성 혼합물을 제공하는 단계; (b) 열경화 조건 하에서 상기 반응성 혼합물을 중합하여 상기 콘택트 렌즈를 형성하는 단계; 및 (c) 상기 콘택트 렌즈를 추출하여 미반응 성분을 제거하는 단계를 포함하며, 단계 (b)의 상기 열경화 조건은 60 내지 120°C의 온도에서 경화시키는 것을 포함한다.
- [0160] 반응성 혼합물(선택적인 성분, 예컨대 희석제를 포함함)은 최종 원하는 콘택트 렌즈의 형상을 갖는 금형 내에 배치될 수 있다. 배치 후에, 반응성 혼합물은 전술된 바와 같이 60 내지 120°C의 온도에서의 열경화 조건 하에서 중합된다. 열경화 온도는 적어도 65°C, 대안적으로 적어도 70°C, 대안적으로 적어도 75°C, 대안적으로 적어도 80°C, 대안적으로 적어도 85°C, 대안적으로 적어도 86°C, 또는 대안적으로 적어도 87°C일 수 있다. 열경화 온도는 최대 115°C, 대안적으로 최대 110°C, 대안적으로 최대 105°C, 대안적으로 최대 100°C, 대안적으로 최대 95°C, 대안적으로 최대 94°C, 또는 대안적으로 최대 93°C일 수 있다. 열경화 온도는 85°C 내지 95°C, 또는 87°C 내지 93°C일 수 있다. 열경화 온도는 90°C일 수 있다.
- [0161] 반응성 혼합물은 원하는 수준의 전환율에 도달하기에 충분한 시간 동안 경화될 수 있다. 바람직하게는, 반응성 혼합물은 반응성 혼합물 중의 중합성 성분들의 중합체로의 적어도 90 몰%의 전환율, 또는 적어도 95 몰%의 전환율, 또는 적어도 98 몰%의 전환율, 또는 적어도 99 몰%의 전환율, 또는 적어도 99.8 몰%의 전환율을 달성하기에 충분한 시간 동안 경화된다. 예로서, 경화 시간은 20분 내지 90분, 또는 30분 내지 70분일 수 있다. 바람직하게는 경화 시간은 적어도 30분, 또는 적어도 45분, 또는 적어도 60분이다.
- [0162] 경화 후, 렌즈에 추출을 거쳐서 미반응 성분을 제거하고 렌즈 금형으로부터 렌즈를 이형시킬 수 있다. 추출은 종래의 추출 유체, 즉 알코올과 같은 유기 용매를 이용하여 이루어지거나, 또는 수용액을 이용하여 추출될 수 있다.
- [0163] 수용액은 물을 포함하는 용액이다. 본 발명의 수용액은 적어도 약 20 중량%의 물, 또는 적어도 약 50 중량%의 물, 또는 적어도 약 70 중량%의 물 또는 적어도 약 95 중량%의 물을 포함할 수 있다. 수용액은 또한 추가의 수용성 화합물, 예컨대 무기 염 또는 이형제, 습윤제, 슬립제(slip agent), 약제학적 화합물 및 뉴트라슈티컬 화합물, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다. 이형제는, 물과 배합될 때 금형으로부터 콘택트 렌즈를 이형시키는 데 필요한 시간을, 이형제를 포함하지 않는 수용액을 이용하여 그러한 렌즈를 이형시키는 데 필요한 시간에 비하여, 감소시키는 화합물 또는 화합물들의 혼합물이다. 수용액은 특별한 취급, 예컨대 정제, 재순환 또는 특별한 처분 절차를 필요로 하지 않을 수 있다.
- [0164] 추출은, 예를 들어 수용액 중에 렌즈를 침지하거나 수용액의 유동에 렌즈를 노출시킴으로써 달성될 수 있다. 추출은 또한, 예를 들어 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 수용액을 가열하는 단계; 수용액을 교반하는 단계; 수용액 중 이형 보조제의 수준을 렌즈의 이형을 야기하기에 충분한 수준까지 증가시키는 단계; 렌즈의 기계적 또는 초음파 교반; 및 수용액 중에 적어도 하나의 침출 또는 추출 보조제를 렌즈로부터의 미반응 성분들의 적절한 제거를 촉진시키기 위해 충분한 수준까지 도입하는 단계. 전술한 것들은 열, 교반 또는 둘 모두를 가하면서 또는 가하지 않고서, 배치(batch) 공정 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다.
- [0165] 침출 및 이형을 용이하게 하기 위해 물리적 교반의 적용이 요구될 수 있다. 예를 들어, 렌즈가 부착되는 렌즈 금형 부분품은 수용액 내에서 진동되거나 전후로 운동하게 될 수 있다. 다른 방법은 수용액을 통한 초음파를 포함할 수 있다.

- [0166] 렌즈는 오토클레이빙(autoclaving)과 같은 그러나 이로 한정되지 않는 공지 수단에 의해 살균될 수 있다.
- [0167] 본 발명에 따른 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 바람직하게는 하기 특성을 나타낸다. 모든 값은 "약"으로 시작되고, 장치는 열거된 특성들의 임의의 조합을 가질 수 있다. 특성은 예를 들어, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 사전 허가 공보 US20180037690호에 기재된 바와 같은 당업자에게 공지된 방법에 의해 결정될 수 있다.
- [0168] 물 농도%: 적어도 20% 또는 적어도 25%, 최대 80% 또는 최대 70%
- [0169] 탁도(haze): 30% 이하, 또는 10% 이하
- [0170] 동적 전진 접촉각(빌헬미 플레이트 방법): 80° 이하, 또는 75° 이하, 또는 50° 이하
- [0171] 인장 모듈러스(psi): 120 이하, 또는 80 내지 120
- [0172] 산소 투과도(Dk, 배러): 적어도 60, 또는 적어도 80, 또는 적어도 100, 또는 적어도 150, 또는 적어도 200
- [0173] 과단 신율: 적어도 100
- [0174] 이온성 규소 하이드로겔의 경우, (상기에 언급된 것들에 더하여) 하기의 특성들이 또한 바람직할 수 있다:
- [0175] 라이소자임 흡수량($\mu\text{g}/\text{렌즈}$): 적어도 100, 또는 적어도 150, 또는 적어도 500, 또는 적어도 700
- [0176] 폴리쿼터늄 1(PQ1) 흡수율(%): 15 이하, 또는 10 이하, 또는 5 이하
- [0177] 본 명세서에 기재된 바와 같이 열경화에 의해 제조된 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 그러한 렌즈의 표면에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 표면에서보다 더 큰 값을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 바와 같이 열경화에 의해 제조된 렌즈의 표면에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 표면에서보다 적어도 2.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 4배 더 클 수 있다. "유사한 조성"이란, 반응성 혼합물의 성분들이 자유 라디칼 개시제를 제외하고는 동일함을 의미하는데, 이때 이것은 광화학적으로 경화된 렌즈의 경우에는 광화학적 자유 라디칼 개시제일 수 있고, 열경화된 렌즈의 경우에는 열적 자유 라디칼 개시제일 수 있다.
- [0178] 본 명세서에 기재된 바와 같이 열경화에 의해 제조된 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈는 벌크에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 벌크에서와 실질적으로 동일한 값을 나타낼 수 있다. "실질적으로 동일한"이란, 열경화된 렌즈의 벌크에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 광화학적으로 경화된 렌즈의 벌크에서보다 1.1배 이하로 더 큼을 의미한다. 열경화된 렌즈의 벌크에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 광화학적으로 경화된 렌즈의 벌크에서와 동일할 수 있다.
- [0179] 하기 항목들은 본 발명의 비제한적인 실시 형태를 열거한다:
- [0180] 1. 반응성 혼합물의 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈로서,
- [0181] 상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하며, 상기 콘택트 렌즈는 산소 투과도가 적어도 약 60 배러이고, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 (상기 반응성 혼합물 중의 상기 반응성 성분들의 총 중량을 기준으로) 2.0 중량% 정도로 적게 또는 2.5 중량% 정도로 적게 함유하는 상기 반응성 혼합물의 반응 생성물인 렌즈에서, 상기 렌즈는 표면 처리가 없는 상태에서 75° 이하의 전진 접촉각을 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0182] 2. 항목 1에 있어서, 상기 전진 접촉각은 70° 이하, 또는 60° 이하, 또는 50° 이하, 또는 45° 이하, 또는 40° 이하, 또는 35° 이하, 또는 30° 이하, 또는 25° 이하, 또는 22° 이하인, 콘택트 렌즈.
- [0183] 3. 항목 1 또는 항목 2에 있어서, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 렌즈 내의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 큰, 콘택트 렌즈.
- [0184] 4. 항목 3에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 크거나, 적어도 2배 더 크거나, 적어도 2.3배 더 크거나, 적어도 3배 더 크거나, 적어도 3.5배 더 크거나, 적어도 4배 더 크거나, 적어도 4.9배 더 크거나, 적어도 6배 더 크거나, 적어도 7배 더 크거나, 적어도 7배 더 크거나, 적어도 9배 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

- [0185] 5. 항목 1 내지 항목 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드인, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0186] 6. 항목 1 내지 항목 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 폴리다이메틸아크릴아미드(PDMA), 폴리비닐아세트아미드(PNVA), 폴리(하이드록시에틸(메트)아크릴아미드), 폴리아크릴아미드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0187] 7. 콘택트 렌즈의 제조 방법으로서,
- [0188] (a) 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하는 반응성 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0189] (b) 상기 반응성 혼합물을 중합하여 상기 콘택트 렌즈를 형성하는 단계를 포함하며,
- [0190] 상기 방법은 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 (상기 반응성 혼합물 중의 상기 반응성 성분들의 총 중량을 기준으로) 2.0 중량% 정도로 적게 또는 2.5 중량% 정도로 적게 함유하는 상기 반응성 혼합물의 반응 생성물인 렌즈에서, 상기 렌즈는 표면 처리가 없는 상태에서 75° 이하의 전진 접촉각을 포함하도록 하는 조건 하에서 수행되는, 방법.
- [0191] 8. 항목 7에 있어서, 상기 전진 접촉각은 70° 이하, 또는 60° 이하, 또는 50° 이하, 또는 45° 이하, 또는 40° 이하, 또는 35° 이하, 또는 30° 이하, 또는 25° 이하, 또는 22° 이하인, 방법.
- [0192] 9. 항목 7 또는 항목 8에 있어서, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 렌즈 내의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 큰, 방법.
- [0193] 10. 항목 9에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 크거나, 적어도 2배 더 크거나, 적어도 2.3배 더 크거나, 적어도 3배 더 크거나, 적어도 3.5배 더 크거나, 적어도 4배 더 크거나, 적어도 4.9배 더 크거나, 적어도 6배 더 크거나, 적어도 7배 더 크거나, 적어도 7배 더 크거나, 적어도 9배 더 큰, 방법.
- [0194] 11. 항목 7 내지 항목 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드인, 방법.
- [0195] 12. 항목 7 내지 항목 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 폴리다이메틸아크릴아미드(PDMA), 폴리비닐아세트아미드(PNVA), 폴리(하이드록시에틸(메트)아크릴아미드), 폴리아크릴아미드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는, 방법.
- [0196] 13. 반응성 혼합물의 열경화된 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈로서,
- [0197] 상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하며, 상기 콘택트 렌즈는 산소 투과도가 적어도 약 60 배러이고, 상기 렌즈는, 상기 렌즈의 표면에서의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 표면에서보다 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0198] 14. 항목 13에 있어서, 상기 열경화된 렌즈의 표면에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 표면에서보다 적어도 2.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 4배 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0199] 15. 항목 13 또는 항목 14에 있어서, 상기 열경화된 렌즈의 벌크에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 벌크에서와 실질적으로 동일한, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0200] 16. 항목 13 내지 항목 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드인, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0201] 17. 항목 13 내지 항목 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 폴리다이메틸아크릴아미드(PDMA), 폴리비닐아세트아미드(PNVA), 폴리(하이드록시에틸(메트)아크릴아미드), 폴리아크릴아미드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는, 실

리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.

- [0202] 18. 콘택트 렌즈의 제조 방법으로서,
- [0203] (a) 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하는 반응성 혼합물을 제공하는 단계;
- [0204] (b) 상기 반응성 혼합물을 열경화시켜 상기 콘택트 렌즈를 형성하는 단계; 및
- [0205] (c) 상기 콘택트 렌즈를 추출하여 중합되지 않은 성분을 제거하는 단계를 포함하며,
- [0206] 상기 방법은, 상기 콘택트 렌즈가, 상기 렌즈의 표면에서의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 표면에서보다 더 크게 되도록 하는 조건 하에서 수행되는, 방법.
- [0207] 19. 항목 18에 있어서, 상기 열경화된 렌즈의 표면에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 표면에서보다 적어도 2.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3배 더 크거나, 대안적으로 적어도 3.5배 더 크거나, 대안적으로 적어도 4배 더 큰, 방법.
- [0208] 20. 항목 18 또는 항목 19에 있어서, 상기 열경화된 렌즈의 벌크에서의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는, 유사한 조성을 갖지만 광화학적 경화에 의해 제조된 콘택트 렌즈의 벌크에서와 실질적으로 동일한, 방법.
- [0209] 21. 반응성 혼합물의 반응 생성물인 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈로서,
- [0210] 상기 반응성 혼합물은 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하며, 상기 콘택트 렌즈는 산소 투과도가 적어도 약 60 배러이고, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 렌즈 내의 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0211] 22. 항목 21에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0212] 23. 항목 21 또는 항목 22에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 적어도 2.3배 더 큰, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0213] 24. 항목 21 내지 항목 23 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드인, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0214] 25. 항목 21 내지 항목 24 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 폴리다이메틸아크릴아미드(PDMA), 폴리비닐아세트아미드(PNVA), 폴리(하이드록시에틸(메트)아크릴아미드), 폴리아크릴아미드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0215] 26. 항목 21 내지 항목 25 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 2.5 중량% 함유하는 상기 반응성 혼합물의 반응 생성물인 렌즈에서, 상기 렌즈는 75° 이하의 전진 접촉각을 포함하는, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0216] 27. 항목 6에 있어서, 상기 전진 접촉각은 50° 이하인, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0217] 28. 콘택트 렌즈의 제조 방법으로서,
- [0218] (a) 실리콘-함유 성분; 친수성 성분; 비반응성 중합체성 내부 습윤제; 및 중합 개시제를 포함하는 반응성 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0219] (b) 상기 반응성 혼합물을 중합하여 상기 콘택트 렌즈를 형성하는 단계를 포함하며,
- [0220] 상기 방법은, 표면 처리가 없는 상태에서, 상기 콘택트 렌즈의 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비가 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 더 크게 되도록 하는 조건 하에서 수행되는, 방법.
- [0221] 29. 항목 28에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 적어도 1.5배 더 큰, 방법.

- [0222] 30. 항목 28 또는 항목 29에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제 대 실리콘의 몰비는 상기 렌즈의 벌크에서보다 상기 렌즈의 표면에서 적어도 2.3배 더 큰, 방법.
- [0223] 31. 항목 28 내지 항목 30 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리아미드인, 방법.
- [0224] 32. 항목 28 내지 항목 31 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA), 폴리다이메틸아크릴아미드(PDMA), 폴리비닐아세트아미드(PNVA), 폴리(하이드록시에틸(메트)아크릴아미드), 폴리아크릴아미드, 및 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택되는, 방법.
- [0225] 33. 항목 28 내지 항목 32 중 어느 하나에 있어서, 상기 비반응성 중합체성 내부 습윤제를 2.5 중량% 함유하는 상기 반응성 혼합물의 반응 생성물인 렌즈에서, 상기 렌즈는 75° 이하의 전진 접촉각을 포함하는, 방법.
- [0226] 34. 항목 33에 있어서, 상기 전진 접촉각은 50° 이하인, 방법.
- [0227] 35. 항목 28 내지 항목 34 중 어느 하나에 있어서, 단계 (b)는 상기 반응성 혼합물을 열경화시키는 단계를 포함하는, 방법.
- [0228] 36. 항목 35에 있어서, 상기 열경화는 60 내지 120℃의 온도에서 수행되는, 방법.
- [0229] 37. 항목 35 또는 항목 36항에 있어서, 상기 열경화는 85 내지 120℃의 온도에서 수행되는, 방법.
- [0230] 38. 항목 28 내지 항목 37 중 어느 하나에 있어서, 단계 (b) 후에 그리고 상기 콘택트 렌즈로부터 중합되지 않은 성분들을 제거하기 위한 추출 단계 전에, 상기 콘택트 렌즈는 0.3 중량% 이하의 중합되지 않은 중합성 성분들을 함유하는, 방법.
- [0231] 39. 항목 28 내지 항목 38 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈.
- [0232] 40. 항목 21 내지 항목 27 중 어느 하나의 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈를 국가로 수입하기 위한 방법.
- [0233] 41. 항목 40에 있어서, 상기 국가는 미국인, 방법.
- [0234] 이제 본 발명의 일부 실시 형태를 하기 실시예에서 상세히 설명할 것이다.
- [0235] 실시예
- [0236] 미쯔토요 디지매틱 마이크로미터 헤드(Mitutoyo digimatic micrometer head)가 구비된 교정된 반 케렌(Van Keuren) 마이크로 광학 비교기 장비 상에서 콘택트 렌즈 직경(DM)을 측정하였다. 콘택트 렌즈를 오목한 면을 아래로 하여 봉산염 완충 패키징 용액으로 완전히 채워진 결정 셀 내로 넣었다. 캡(cap)을 셀 상에 놓아서, 공기가 바로 아래에 포획되지 않음을 보장하였다. 이어서, 셀을 비교기 스테이지 상에 놓고, 렌즈 이미지에 초점을 맞추고 렌즈의 하나의 에지가 스크린 상의 중심선에 닿도록 정렬하였다. 제1 에지를 마킹하고, 제2 에지가 스크린 상의 중심선에 닿을 때까지 렌즈를 그의 직경을 따라 이동하고, 이어서 데이터 버튼을 다시 누름으로써 제2 에지를 마킹한다. 전형적으로, 2회의 직경 측정이 수행되며, 평균이 데이터 표에 기록된다.
- [0237] 수분 함량(WC)을 중량측정식으로 측정하였다. 렌즈를 패키징 용액 중에서 24시간 동안 평형화시켰다. 3개의 시험 렌즈 각각을 스펀지 팁 스왑을 사용하여 패키징 용액으로부터 꺼내고, 패키징 용액으로 적셔진 블로팅 와이프 상에 놓는다. 렌즈의 양면을 와이프와 접촉시킨다. 핀셋을 사용하여, 시험 렌즈를 빈 상태로 중량이 측정된 칭량 팬에 넣고 칭량한다. 샘플을 두 세트 더 준비하여 칭량한다. 모든 중량 측정을 3회 반복하여 행하였으며, 이들 값의 평균을 계산에 사용하였다. 습윤 중량은 팬과 습윤 렌즈의 합계 중량에서 칭량 팬 단독의 중량을 뺀 것으로서 정의된다.
- [0238] 30분 동안 60 °C로 예열된 진공 오븐 내에 샘플 팬을 넣어서 건조 중량을 측정하였다. 압력이 적어도 1 inHg에 도달할 때까지 진공을 인가하였으며; 더 낮은 압력이 허용된다. 진공 밸브 및 펌프를 끄고 렌즈를 12시간 이상 동안, 전형적으로 하룻밤 건조시킨다. 퍼지 밸브를 개방하여 건조 공기 또는 건조 질소 가스가 유입되게 한다. 오븐을 대기압에 도달하게 둔다. 팬을 꺼내고 칭량한다. 건조 중량은 팬과 건조 렌즈의 합계 중량에서 칭량 팬 단독의 중량을 뺀 것으로서 정의된다. 시험 렌즈의 수분 함량을 다음과 같이 계산하였다: % 수분 함량 = (습윤 중량 - 건조 중량)/습윤 중량 x 100. 수분 함량의 평균 및 표준편차를 계산하였고, 평균값을 시험 렌즈의 퍼센트 수분 함량으로서 기록하였다.

- [0239] 콘택트 렌즈의 굴절률(RI)을 수동 모드에서 라이카(Leica) ARIAS 500 아베(Abbe) 굴절계에 의해 또는 100 마이크로미터의 프리즘 잭 거리로 자동 모드에서 라이헤르트(Reichert) ARIAS 500 아베 굴절계에 의해 측정하였다. 20℃(+/- 0.2℃)에서 탈이온수를 사용하여 기기를 보정하였다. 프리즘 조립체를 개방하고, 시험 렌즈를 광원에 가장 가까운 자기 도트(magnetic dot)들 사이의 하부 프리즘 상에 배치하였다. 프리즘이 건조한 경우, 몇 방울의 식염수를 하부 프리즘에 적용하였다. 렌즈의 전방 곡선은 하부 프리즘에 맞닿아 있었다. 이어서, 프리즘 조립체를 폐쇄하였다. 음영선이 레티클 필드(reticle field)에 나타나도록 컨트롤을 조정된 후에, 굴절률을 측정하였다. 5개의 시험 렌즈에 대해 RI 측정을 행하였다. 5개의 측정치로부터 계산된 평균 RI를 굴절률뿐만 아니라 그의 표준편차로서 기록하였다.
- [0240] 편평한 블랙 백그라운드 위쪽에 주위 온도의 투명 유리 셀 내의 봉산염 완충 식염수 중에 수화된 시험 렌즈를 넣고, 렌즈 셀에 수직인 각도 66° 에서 광섬유 램프(0.5" 직경의 광 가이드를 갖는 돌란-젠너(Dolan-Jenner) PL-900 광섬유 광)로 아래로부터 조사하고, 렌즈 홀더 위로 14 mm에 배치된 비디오 카메라(적합한 줌 카메라 렌즈가 구비된 DVC 1300C:19130 RGB 카메라 또는 등가물)를 이용하여 렌즈 셀에 수직하게 위로부터 렌즈의 이미지를 캡처(capturing)함으로써 탁도가 측정될 수 있다. EPIX XCAP V 3.8 소프트웨어를 사용하여 봉산염 완충 식염수를 갖는 블랙 셀(기준선)의 이미지를 차감함으로써, 백그라운드 산란을 시험 렌즈의 산란으로부터 차감한다. 광 세기를 900 내지 910의 평균 그레이스케일로 조정함으로써 고급(high-end) 산란(젯빛 유리)에 대한 값을 얻는다. 식염수 충전된 유리 셀을 사용하여 백그라운드 산란(BS)의 값을 측정한다. 차감된 산란광 이미지를, 렌즈의 중심 10 mm에 걸쳐 적분하고, 이어서 젯빛 유리 표준물과 대비함으로써 정량적으로 분석한다. 젯빛 유리 표준물에 대해 900 내지 910 범위의 평균 그레이스케일 값을 달성하도록 광 세기/출력 설정을 조정하였고; 이러한 설정에서, 기준선 평균 그레이스케일 값은 50 내지 70의 범위였다. 기준선 및 젯빛 유리 표준물의 평균 그레이스케일 값을 기록하고, 이를 사용하여 각각 0 내지 100의 척도를 생성한다. 그레이스케일 분석에서, 기준선, 젯빛 유리, 및 모든 시험 렌즈의 평균 및 표준편차를 기록하였다. 각각의 렌즈에 대해, 스케일링된 값을 방정식에 따라 계산하였다: 스케일링된 값은 평균 그레이스케일 값(렌즈 - 기준선)을 평균 그레이스케일 값(젯빛 유리 - 기준선)으로 나누고 100%를 곱한 것과 동일하다. 3 내지 5개의 시험 렌즈를 분석하고, 결과를 평균하고, %탁도로서 기록한다.
- [0241] 산소 투과도(Dk)를, ISO 9913-1:1996 및 ISO 18369-4:2006에 일반적으로 기재된, 그러나 하기 변경을 갖는 폴라로그래피 방법에 의해 결정하였다. 측정은 질소 및 공기 투입이 적절한 비, 예를 들어 1800 mL/min의 질소 및 200 mL/min의 공기로 설정된 시험 챔버를 구비함으로써 생성되는 2.1% 산소를 함유하는 환경에서 수행하였다. t/Dk는 조정된 산소 농도를 사용하여 계산한다. 봉산염 완충 식염수를 사용하였다. MMA 렌즈를 적용하는 대신에 순수한 가습된 질소 환경을 사용하여 암전류(dark current)를 측정하였다. 측정하기 전에 렌즈를 닦아내지 않았다. 센티미터 단위로 측정된 다양한 두께(t)의 렌즈를 사용하는 대신에 4개의 렌즈를 적층하였다. 평면 센서 대신에 곡면 센서를 사용하였고; 반경은 7.8 mm였다. 7.8 mm 반경 센서 및 10% (v/v) 공기 유량에 대한 계산은 다음과 같다:
- [0242] $Dk/t = (\text{측정된 전류} - \text{암전류}) \times (2.97 \times 10^{-8} \text{ mL O}_2 / (\mu\text{A} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}))$
- [0243] 에지 보정은 물질의 Dk와 관련되었다.
- [0244] 90 배러 미만의 모든 Dk 값에 대해:
- [0245] $t/Dk (\text{에지 보정됨}) = (1 + (5.88 \times t)) \times (t/Dk)$
- [0246] 90 내지 300 배러의 Dk 값에 대해:
- [0247] $t/Dk (\text{에지 보정됨}) = (1 + (3.56 \times t)) \times (t/Dk)$
- [0248] 300 배러 초과 Dk 값에 대해:
- [0249] $t/Dk (\text{에지 보정됨}) = (1 + (3.16 \times t)) \times (t/Dk)$
- [0250] 에지 비보정된 Dk를 데이터의 선형 회귀 분석으로부터 얻어진 기울기의 역수로부터 계산하였으며, 여기서 x 변수는 센티미터 단위의 중심 두께이고 y 변수는 t/Dk 값이었다. 반면에, 에지 보정된 Dk(EC Dk)를 데이터의 선형 회귀 분석으로부터 얻어진 기울기의 역수로부터 계산하였으며, 여기서 x 변수는 센티미터 단위의 중심 두께이고 y 변수는 에지 보정된 t/Dk 값이었다. 생성된 Dk 값을 배러 단위로 기록하였다.
- [0251] 렌즈의 습윤성을, 하기 방법을 사용하여 결정하였다. 실온에서 칸(Cahn) DCA-315 기기를 사용하고 프로브 용액

으로서 탈이온수를 사용하여 빌헬미 플레이트 방법에 의해 동적 접촉각(DCA)을 결정하였다(칸 DCA). 민감한 저울에 의해 습윤화로 인해 샘플에 가해지는 힘을 측정하면서 알려진 파라미터의 렌즈 시편을 알려진 표면 장력의 패킹 용액 중에 담금으로써 실험을 수행하였다. 샘플을 담그는 동안 수집된 힘 데이터로부터 렌즈 상의 패킹 용액의 전진 접촉각을 결정한다. 액체로부터 샘플을 빼내는 동안의 힘 데이터로부터 후진 접촉각을 마찬가지로 결정한다. 빌헬미 플레이트 방법은 하기 식에 기초한다: $Fg = \gamma\rho\cos\theta - B$ (여기서, F는 액체와 렌즈 사이의 습윤력(mg)이고, g는 중력 가속도(980.665 cm/sec^2)이고, γ 는 프로브 액체의 표면 장력(다인/cm)이고, ρ 는 액체/렌즈 메니스커스에서의 콘택트 렌즈의 둘레(cm)이고, θ 는 동적 접촉각(도)이고, B는 부력(mg)임). B는 0의 침지 깊이에서 0이다. 4개의 시험 스트립을 콘택트 렌즈의 중심 영역으로부터 절단하였다. 각각의 스트립은 폭이 대략 5 mm였고 패킹 용액 중에서 평형화시켰다. 이어서, 각각의 샘플을 4회 사이클링하였고, 결과를 평균하여 렌즈의 전진 접촉각 및 후진 접촉각을 얻었다. 동적 전진 접촉각 및 동적 후진 접촉각은 이 순서대로 표에 열거되어 있다.

[0252] 렌즈의 습윤성은 또한 실온에서 크루스 DSA-100 TM 기기를 사용하고 프로브 용액으로서 탈이온수를 사용하는 세실 드롭(sessile drop) 기술(세실 드롭)을 사용하여 결정될 수 있다. 시험할 렌즈를 탈이온수로 행구어서 패킹 용액으로부터의 캐리 오버(carry over)를 제거하였다. 각각의 시험 렌즈를 패킹 용액으로 적셔진 블로팅 린트 프리 와이프(blotting lint free wipe) 상에 놓았다. 렌즈의 양면을 와이프와 접촉시켜, 렌즈를 건조시키지 않고서 표면의 물을 제거하였다. 적절한 편평화(flattening)를 보장하기 위해, 렌즈를 콘택트 렌즈 플라스틱 금형의 볼록한 표면 상에 "보울 면을 아래로"(bowl side down) 배치하였다. 플라스틱 금형 및 렌즈를 세실 드롭 기기 홀더 내에 배치하여, 시린지의 적절한 중심 정렬을 보장하였다. DSA 100-액적 형상 분석(Drop Shape Analysis) 소프트웨어를 사용하여, 3 내지 4 마이크로리터의 탈이온수 방울을 시린지 팁 상에 형성하여, 액적이 렌즈로부터 매달려 있는 것을 보장하였다. 니들을 아래로 이동시켜, 액적을 렌즈 표면 상에 원활하게 배출하였다. 액적을 분배한 직후에 니들을 회수하였다. 액적을 렌즈 상에서 5 내지 10초간 평형화시키고, 액적 이미지와 렌즈 표면 사이에서 접촉각을 측정하였다. 전형적으로, 3 내지 5개의 렌즈를 평가하였으며, 평균 접촉각을 기록하였다.

[0253] 콘택트 렌즈의 기계적 특성을, 로드 셀(load cell) 및 공압 그립(pneumatic grip) 제어부가 구비된 인스트론(Instron) 모델 1122 또는 5542와 같은 인장 시험기를 사용하여 측정하였다. -1 디옵터 렌즈는 그의 중심의 균일한 두께 프로파일 때문에 바람직한 렌즈 기하학적 형상이다. -1.00 도수 렌즈로부터 절단된, 0.522 인치 길이, 0.276 인치 "귀부(ear)" 폭 및 0.213 인치 "목부(neck)" 폭을 갖는 도그본(dog-bone) 형상의 샘플을 그립(grip)들 내로 로딩하고, 파단될 때까지 2 인치/분의 일정한 변형 속도로 연신하였다. 시험 전에 전자 두께 게이지를 사용하여 도그본 샘플의 중심 두께를 측정하였다. 샘플의 초기 게이지 길이(Lo) 및 파단시 샘플 길이(Lf)를 측정한다. 각각의 조성물의 적어도 5개의 시편을 측정하고, 평균값을 사용하여 퍼센트 파단 신율을 계산하였다: 퍼센트 신율 = $((Lf - Lo)/Lo) \times 100$. 인장 모듈러스(M)는 응력-변형 곡선의 초기 선형 부분의 기울기로서 계산하였고; 모듈러스의 단위는 제곱인치당 파운드 또는 psi이다. 인장 강도(TS)는 피크 하중 및 원래의 단면적으로부터 계산하였다: 인장 강도 = 피크 하중을 원래의 단면적으로 나눈 것; 인장 강도 단위는 psi이다. 인성(toughness)은 파단 에너지(energy to break) 및 샘플의 원래 부피로부터 계산하였다: 인성 = 파단 에너지를 원래의 샘플 부피로 나눈 것; 인성의 단위는 in-lb/in³이다. 파단 신율(ETB)은 또한 파단 변형률(%)로서 기록하였다.

[0254] PQ1 흡수율(PQ1)은 크로마토그래피로 측정하였다. 농도 2, 4, 6, 8, 12 및 15 $\mu\text{g/mL}$ 를 갖는 일련의 표준 PQ1 용액을 사용하여 HPLC를 보정하였다. 알콘(Alcon)으로부터 구매가능한 3 mL의 옵티프리 리플레니쉬(Optifree Replenish) 또는 유사한 렌즈 용액(PQ1 농도 = 10 마이크로그램/mL)이 담긴 폴리프로필렌 콘택트 렌즈 케이스에 렌즈를 넣었다. 3 mL의 용액을 포함하나 콘택트 렌즈는 포함하지 않는 대조에 렌즈 케이스를 또한 준비하였다. 렌즈 및 대조에 용액을 실온에서 72시간 동안 저장하였다. 각각의 샘플 및 대조예로부터 1 mL의 용액을 꺼내어 트라이플루오로아세트산(10 μL)과 혼합하였다. 하기 장비 및 조건을 갖는 HPLC/ELSD 및 페노메넥스 루나(Phenomenex Luna) C5(4.6 mm x 5 mm; 5 μm 입자 크기) 컬럼을 사용하여 분석을 수행하였다: T = 100 °C, 게인 = 12, 압력 = 4.4 bar, 필터 = 3 s에서 작동하는 ELSD를 구비한 애질런트(Agilent) 1200 HPLC 또는 등가물 - ELSD 파라미터는 기기마다 다를 수 있으며; 물(0.1% TFA)의 이동상 A 및 아세트니트릴(0.1% TFA)의 이동상 B를 사용함 -, 40 °C의 컬럼 온도 및 100 μL 의 주입 부피. 표 C에 열거된 용리 프로파일을 사용하였다. 피크 면적 값을 PQ1 표준 용액의 농도의 함수로서 도표로 나타냄으로써 보정 곡선을 작성하였다. 이어서, 보정 곡선을 나타내는 2차 방정식의 해를 구함으로써 샘플 중의 PQ1의 농도를 계산하였다. 각각의 분석에 대해 3개의 렌

즈를 시험하였고, 결과를 평균하였다. PQ1 흡수율은 렌즈 없이 대조예에 존재하는 PQ1과 대비하여 렌즈를 액침 한 후의 PQ1의 손실(%)로서 기록하였다.

[0255] [표 C]

HPLC 용리 프로파일

시간(분)	%A	%B	유량(mL/min)
0.00	100	0	1.2
1.00	100	0	1.2
5.00	0	100	1.2
8.50	0	100	1.2
8.60	100	0	1.2
11.00	100	0	1.2

- [0256]
- [0257] 콘택트 렌즈에 의해 흡수된 콜레스테롤의 양을 LC-MS 방법에 의해 결정하였다(지질). 렌즈를 콜레스테롤 용액 중에 액침하고, 이어서 다이클로로메탄으로 추출하였다. 다이클로로메탄 추출물을 증발시키고, 헵탄/아이소프로판올을 혼합물로 재구성하고, 후속하여 LC-MS에 의해 분석하였다. 결과를 렌즈당 콜레스테롤의 마이크로그램으로서 기록하였다. 중수소화 콜레스테롤 내부 표준물을 사용하여 본 방법의 정확성 및 정밀도를 개선하였다.
- [0258] 15.0 ± 0.5 밀리그램의 콜레스테롤을 입구가 넓은 10 mL 유리 메스 플라스크 내에 넣고, 이어서 아이소프로판올로 희석시킴으로써 콜레스테롤 스톡 용액을 제조하였다.
- [0259] 0.430 ± 0.010 그램의 라이소자임(순도 = 93%), 0.200 ± 0.010 그램의 알부민, 및 0.100 ± 0.010 그램의 β-락토글로불린을 200 mL 유리 메스 플라스크 내에 넣고, 대략 190 밀리리터의 PBS를 플라스크에 첨가하고, 와동시켜 내용물을 용해시킴으로써 콜레스테롤 액침 용액을 제조하였다. 이어서, 2 밀리리터의 콜레스테롤 스톡 용액을 첨가하고, PBS로 소정 부피까지 희석시켰다. 메스 플라스크의 뚜껑을 덮고, 충분히 진탕하였다. 콜레스테롤 액침 용액의 농도는 대략 15 µg/mL였다. 주: 이들 성분의 질량은 목표 농도가 달성될 수 있도록 로트별 (lot-to-lot) 순도 변동성을 고려하여 조정될 수 있다.
- [0260] 6개의 콘택트 렌즈를 그들의 패키지로부터 꺼내고, 린트-프리(lint-free) 종이 타월로 닦아내어 과량의 패키징 용액을 제거하였다. 렌즈를 6개의 별개의 8 mL 유리 바이알(바이알당 1개의 렌즈)에 넣고, 3.0 mL의 콜레스테롤 액침 용액을 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알의 뚜껑을 덮고, 37°C 및 100 rpm으로 72시간 동안 뉴 브런스윅 사이언티픽(New Brunswick Scientific) 인큐베이터-진탕기에 넣어두었다. 인큐베이션 후에, 각각의 렌즈를 100 mL 비커에서 PBS로 3회 헹구고, 20 mL 신틸레이션 바이알 내에 넣었다.
- [0261] 렌즈가 담긴 신틸레이션 바이알 각각에, 5 mL의 다이클로로메탄 및 100 µL의 내부 표준 용액을 첨가하였다. 최소 16시간의 추출 시간 후에, 상층액 액체를 5 mL 일회용 유리 배양 튜브 내로 옮겼다. 튜브를 터보바프(Turbovap) 내에 넣고, 용매를 완전히 증발시켰다. 1 mL의 희석제를 배양 튜브 내에 넣고, 내용물을 재용해시켰다. 상기 언급된 희석제는 헵탄과 아이소프로판올의 70:30 (v/v) 혼합물이었다. 희석제는 또한 이동상이었다. 생성된 용액을 오토샘플러 바이알 내로 조심스럽게 옮기고, LC-MS 분석을 위해 준비하였다.
- [0262] 25 mL 메스 플라스크에서 대략 12.5 + 2 mg의 중수소화 콜레스테롤(2,2,3,4,4,6-d₆-콜레스테롤)을 칭량한 후, 희석제로 희석시킴으로써 내부 표준 스톡 용액을 제조하였다. 내부 표준 스톡 용액의 농도는 대략 500 µg/mL였다.
- [0263] 1.0 mL의 내부 표준 스톡 용액을 50 mL 메스 플라스크에 넣은 후, 희석제로 소정 부피까지 희석시킴으로써 내부 표준 용액을 제조하였다. 이러한 중간 내부 표준 용액의 농도는 대략 10 µg/mL이다.
- [0264] 100 mL 메스 플라스크에서 대략 50 + 5 mg의 콜레스테롤을 칭량한 후, 희석제로 희석시킴으로써 기준 표준 스톡 용액을 제조하였다. 이러한 기준 스톡 용액 중의 콜레스테롤의 농도는 대략 500 µg/mL이다.
- [0265] 이어서, 표 D에 따라 적절한 양의 표준 용액을 열거된 25 mL, 50 mL 또는 100 mL 메스 플라스크 내로 넣음으로써 작업 표준 용액을 제조하였다. 표준 용액을 메스 플라스크에 첨가한 후에, 혼합물을 희석제로 소정 부피까지 희석시키고, 충분히 와동시켰다.

[0266] [표 D]

작업 표준 용액 제형

작업 표준물 명칭	내부 표준 용액의 부피(mL)	기준 표준 스톡 용액의 부피(μL)	최종 부피 (mL)	대략적인 콜레스테롤 농도 (μg/mL)
Std 1	10	20	100	0.10
Std 2	5	25	50	0.25
Std 3	5	50	50	0.50
Std 4	5	100	50	1.00
Std 5	2.5	125	25	2.50
Std 6	2.5	250	25	5.00

[0267]

[0268] 하기 LC-MS 분석을 수행하였다: "Std4"를 6회 주입하여 시스템 적합성을 평가한다. 시스템 적합성을 합격하기 위하여, 작업 표준물 및 내부 표준물에 대한 피크 면적의 RSD%는 5% 미만이어야 하고, 그들의 피크 면적비의 RSD%는 7% 미만이어야 한다. 작업 표준물 1 내지 6을 주입하여 보정 곡선을 작성한다. 상관 계수의 제곱(r^2)은 0.99 초과여야 한다. 시험 샘플을 주입한 후, 브래키팅 표준물(Std 4)을 주입한다. 브래키팅 표준물의 피크 면적비는 시스템 적합성 주입으로부터의 평균 피크 면적비의 $\pm 10\%$ 이내여야 한다.

[0269] 각각의 작업 표준 용액의 농도에 상응하는 피크 면적비(기준 표준물/내부 표준물) 값을 도표로 나타냄으로써 보정 곡선을 작성하였다. 샘플 중의 콜레스테롤의 농도는 2차 방정식의 해를 구함으로써 계산되며, 렌즈당 마이크로그램 또는 $\mu\text{g}/\text{렌즈}$ 로 표현된다. LC-MS 분석을 위한 전형적인 장비 및 그의 설정이 하기에 열거되어 있으며, 표 E 및 표 F에 나타나 있다. 기기 조정 파라미터에 대한 값은 질량 분석계가 조정될 때마다 바뀔 수 있다.

[0270] 터보바프 조건:

[0271] 온도: 45°C

[0272] 시간: 건조까지 30분 이상

[0273] 가스: 5 psi의 질소

[0274] HPLC 조건:

[0275] HPLC: 서모 악셀라(Thermo Accela) HPLC 기기 또는 등가물

[0276] HPLC 컬럼: 애질런트 조르박스(Zorbax) NH2 (4.6 mm x 150 mm; 5 μm 입자 크기)

[0277] 이동상: 70% 헵탄 및 30% 아이소프로판올

[0278] 컬럼 온도: 30 °C

[0279] 주입 부피: 25 μL

[0280] 유량: 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$

[0281] [표 E]

질량 분석 조건

서모 피니건(Thermo Finnigan) TSQ 퀴텀 울트라	
MS 설정	값
이온화	APCI
극성	양성
스캔 유형	SIM
APCI 프로브 위치	D
기준 표준물의 질량(m/z)	369.2
내부 표준물의 질량(m/z)	375.3
질량 폭(m/z)	1.0
스캔 시간(s)	0.10
데이터 유형	중심(centroid)
피크 폭 Q3(FWHM)	0.40
스키머 오프셋(V)	10

[0282]

[0283] [표 F]

조정 파라미터

기기 조정 파라미터	값
방전 전류(임의의 단위):	20
모세관 온도(°C):	240
기화기 온도(°C):	500
튜브 렌즈 오프셋(V):	68
시스(sheath) 가스 압력(임의의 단위):	20
보조 가스 유량(임의의 단위):	15

[0284]

[0285] 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼을 서모 사이언티픽 니콜렛(Thermo Scientific Nicolet) iS50 기기를 사용하여 측정하였다. 빔이 렌즈의 중심을 통과하도록 렌즈를 샘플 챔버 내로 장착함으로써 투과율 FTIR 스펙트럼을 측정하고, 그럼으로써 벌크 또는 전체 조성 정보를 산출하였다. 표준 다이아몬드 ATR 결정(45° 입사각)을 사용하여 감쇠 전반사(ATR) FTIR 스펙트럼을 측정하고, 그럼으로써 표면 조성 정보를 산출하였다. 서모 사이언티픽 옴닉(Thermo Scientific Omnic) 소프트웨어를 사용하여 피크 높이 분석을 수행하였다.

[0286] 샘플 준비: 투과율 또는 ATR FTIR 분석을 수행하기 전에, 시험 렌즈를 중수소화 식염수 중에 1시간 동안 액침한다. 물을 산화중수소로 교환하여 FTIR 스펙트럼에서 물 밴드를 이동시켜, 스펙트럼의 아미드 카르보닐 영역을 관찰하기 위한 깨끗한 스펙트럼 영역을 제공한다. 중수소화 식염수는 물 대신에 산화중수소를 사용하여 ISO-10344에 따라 제조된다. 중수소화 식염수로부터 꺼낸 후에, 시험 렌즈를 투과율 또는 ATR 분석에 의해 분석한다. 투과율 분석에 있어서는, 생검 펀치를 사용하여 렌즈의 중심(두께 = 약 100 μm)으로부터 4 mm 디스크를 절단한다. 절제된 렌즈 절편을 (2.5 mm) 다이아몬드 압축 셀 내에 넣고 조여서 샘플을 얇게 만들고, 그럼으로써 재료를 통한 FTIR 빔의 투과를 가능하게 한다. 압축도는 관심 스펙트럼 피크가 2 흡광도 단위 미만의 강도를 갖도록 하는 것이다. 빔 콘덴서를 사용하여 좁은 빔 웨이스트를 생성하며, 그럼으로써 FTIR 빔의 더 큰 부분이 샘플을 침투할 수 있게 한다. ATR 분석에 있어서는, 절단되지 않은 렌즈의 중심을 다이아몬드 ATR 결정 상에 놓고, 표준 압력 클램프를 사용하여 정위치에 유지한다. 7 밀리미터 직경의 테플론 디스크(두께 0.81 밀리미터)를 클램핑 전에 압력 클램프와 렌즈 사이에 배치한다.

[0287] 데이터 획득: 분석 전에, 렌즈 샘플이 없는 상태에서 빈 압축 셀 또는 깨끗한 ATR 결정을 사용하여 백그라운드 스캔을 수행한다. 모든 콘택트 렌즈 스펙트럼은 통상의 보정 절차를 사용하여 이들 백그라운드 흡광도에 대해 보정된다. 스펙트럼은 4 cm⁻¹의 분해능을 사용하여 파수 범위 400 내지 4000 cm⁻¹에 걸쳐 16개의 스캔을 평균함으로써 획득된다.

- [0288] 하기 작용기에 대해 적외선 흡수 밴드를 확인하였다: 1715 cm^{-1} 에서의 에스테르 카르보닐(메타크릴레이트 또는 아크릴레이트에 상응함), 1657 cm^{-1} 에서의 환형 아미드 카르보닐(PVP에 상응함), 1618 cm^{-1} 에서의 비환형 아미드 카르보닐(DMA에 상응함), 840 cm^{-1} 에서의 분지형 실리콘(SiMAA에 상응함), 및 796 cm^{-1} 에서의 선형 실리콘(mPDMS에 상응함). 일반적으로, 흡수 밴드가 내부 표준으로서 선택된다. 예를 들어, 796 cm^{-1} 에서의 선형 실리콘 밴드가 선택될 수 있거나 1715 cm^{-1} 에서의 (메트)아크릴레이트 흡수 밴드가 선택될 수 있다. 이어서, 중합된 반응성 단량체 혼합물 성분 또는 중합체 성분의 농도 변화에 대한 대리물로서의 작용기의 농도 변화를 샘플마다 작용기(또는 성분) 밴드의 밴드 높이를 내부 표준 밴드의 밴드 높이로 나눈 비를 비교함으로써 측정할 수 있다. 예를 들어, PVP 대 선형 실리콘의 FTIR 흡수 밴드 비(도면에 PVP/실리콘 비로 표기되어 있고, 물비를 나타냄)는 샘플들 사이의 PVP의 상대 농도를 비교하는 데 사용될 수 있다. 유사하게, PVP 대 (메트)아크릴레이트의 FTIR 흡수 밴드 비(도면에 PVP/메타크릴레이트 비로 표기되어 있음)도 또한 샘플들 사이의 PVP의 상대 농도를 비교하는 데 사용될 수 있다. ATR FTIR 밴드를 사용하여 표면 농도를 비교하고; 투과율 FTIR 밴드를 사용하여 벌크 농도를 비교한다. 일련의 샘플들 또는 콘택트 렌즈들 중에서, 하나의 샘플 또는 렌즈를 벤치마크 표준물질로서 선택하고 그의 비를 임의의 수, 즉 100으로 할당할 수 있고, 이어서 상기 일련의 것들 중의 나머지 다른 샘플들을 비교를 용이하게 하기 위해 벤치마크 표준물질에 대해 정규화할 수 있다. 하기 실시예에서 정규화를 위해 사용되는 벤치마크 렌즈(광화학적으로 경화된 렌즈)의 성분들은 렌즈 내에 실질적으로 균질하게 분포되기 때문에, 시험 렌즈, 예컨대 열경화된 렌즈의 표면 및 벌크에서의 성분들의 상대 농도의 비교뿐만 아니라 열경화된 렌즈와 광화학적으로 경화된 렌즈 사이의 비교가 이루어질 수 있다.
- [0289] 잔류 단량체 및 거대단량체의 수준을 자외선 검출을 사용하는 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC/UV)에 의해 열중합 동안에 다양한 시간에 결정하였다. 경화된 렌즈를 오븐에서 꺼내고, 탈형하고, 칭량하고, 온도 제어식 수조 내에서 1시간 동안 초음파 처리함으로써 5 mL의 90:10 (v/v) 메탄올/아이소프로판올 용액으로 추출하고, 전형적으로 3개의 렌즈를 5 mL의 혼합 용매 중에 침지하였다. 추출물을 하기에 기재된 바와 같이 분석하였다. 잔류물의 농도가 보정 범위 밖에 있는 경우, 추출물을 메탄올로 희석시켜, 정확한 정량화를 위한 보정 범위를 갖는 농도를 제공하도록 하였다.
- [0290] DMA, HEMA, 및 TEGDMA의 경우, 100 mL 메스 플라스크 내에서 0.1000 그램의 각각의 성분을 용해시킴으로써 스톱 용액을 제조하였는데, 이때 플라스크에는 라인까지 플라스크를 채우기에 충분한 90:10 (v/v) 메탄올/아이소프로판올 용액이 담겨 있었다. 이어서, 이 스톱 용액을 희석시켜 하기 농도를 갖는 보정 샘플을 (부분적으로 연속으로) 제조하였다: 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 1, 및 0.5 마이크로그램/밀리리터($\mu\text{g}/\text{mL}$). 이들 보정 샘플을 사용하여 HPLC-UV 분석을 위한 보정 곡선을 생성하였다. DMA, HEMA, 및 TEGDMA 분석에 사용되는 크로마토그래피 조건이 하기에 열거되어 있다.
- [0291] 크로마토그래피 조건
- [0292] 컬럼: 애질런트 조르박스 이클립스 플러스(Eclipse Plus) 18, 4.6 x 75 mm x 1.8 μm
- [0293] 페노메넥스 보안 가드 카트리지
- [0294] 컬럼 온도: 30°C
- [0295] UV 검출기: 217 nm
- [0296] 주입 부피: 5 μL
- [0297] 이동상(표 G에 열거된 구배 이동상(v/v))
- [0298] 용리제 A: 0.05% H_3PO_4 를 함유하는 탈이온수
- [0299] 용리제 B: 0.05% H_3PO_4 를 함유하는 아세토니트릴
- [0300] 용리제 C: 메탄올
- [0301] 유량: 1 L/min

[0302] [표 G]

구배 이동상

시간(분)	%A	%B	%C
0	95	5	0
3	95	5	0
10	50	50	0
13	50	50	0
15	0	10	90
16	95	5	0
21	95	5	0
35	95	5	0

[0303]

[0304] 매 시점마다, 렌즈 추출물 중의 DMA, HEMA, 및 TEGDMA의 농도를 결정하였다($\mu\text{g/mL}$). 이어서, 이들 추출물 농도를 사용하여, 샘플 중의 이들 성분의 양을 하기와 같이 계산하였으며, 이는 샘플 중량의 백분율로서 표현된다:

[0305] % 성분 = $[(\mu\text{g/mL} * \text{추출물의 부피} * \text{희석 인자} * 10^{-6} \text{ g}/\mu\text{g}) / (\text{g 샘플 중량})] * 100$. 마지막으로, T_0 에 대한 백분율로서 표현되는, 미반응 성분의 백분율을 하기 식을 사용하여 계산하였다: T_x 에서의 % = $(T_x$ 에서 측정된 % / T_0 에서 측정된 %) * 100(여기서, T_0 은 100% 미반응 성분 또는 반응 시간 0에서의 미반응 성분을 나타내고, T_x 는 시점 x에서의 미반응 성분의 양을 나타냄).

[0306] 노르블록(Norbloc) 및 SiMAA의 경우, 100 mL 메스 플라스크 내에서 0.0500 그램의 노르블록 및 0.1000 그램의 SiMAA를 용해시킴으로써 스톡 용액을 제조하였는데, 이때 플라스크에는 라인까지 플라스크를 채우기에 충분한 90:10 (v/v) 메탄올/아이소프로판올 용액이 담겨 있었다. 이어서, 이 스톡 용액을 희석시켜 하기 농도를 갖는 보정 샘플을 (부분적으로 연속으로) 제조하였다: 노르블록에 대해서는 250, 100, 50, 25, 10, 5, 2.5, 0.5, 및 0.25 마이크로그램/밀리리터($\mu\text{g/mL}$), 그리고 SiMAA에 대해서는 1000, 400, 200, 100, 40, 20, 10, 2, 및 1 마이크로그램/밀리리터($\mu\text{g/mL}$). 이들 보정 샘플을 사용하여 HPLC-UV 분석을 위한 보정 곡선을 생성하였다. 노르블록 및 SiMAA 분석에 사용되는 크로마토그래피 조건이 하기에 열거되어 있다.

[0307] 크로마토그래피 조건

[0308] 컬럼: 애질런트 조르박스 이클립스 플러스 18, 4.6 x 75 mm x 1.8 μm

[0309] 페노메덱스 보안 가드 카트리지

[0310] 컬럼 온도: 30°C

[0311] UV 검출기: 217 nm

[0312] 주입 부피: 5 μL

[0313] 이동상(표 H에 열거된 구배 이동상(v/v))

[0314] 용리제 A: 0.05% H_3PO_4 를 함유하는 탈이온수

[0315] 용리제 B: 0.05% H_3PO_4 를 함유하는 아세트니트릴

[0316] 용리제 C: 50:50 (v/v) 메탄올/아이소프로판올

[0317] 유량: 1 L/min

[0318] [표 H]

구배 이동상

시간(분)	%A	%B	%C
0	30	70	0
8	30	70	0
11	0	100	0
12	0	80	20
15	0	80	20
16	30	70	0
21	30	70	0

[0319]

[0320]

매 시점마다, 렌즈 추출물 중의 노르블록 및 SiMAA의 농도를 결정하였다($\mu\text{g/mL}$). 이어서, 이들 추출물 농도를 사용하여, 샘플 중의 이들 성분의 양을 하기와 같이 계산하였으며, 이는 샘플 중량의 백분율로서 표현된다:

[0321]

% 성분 = $[(\mu\text{g/mL} * \text{추출물의 부피} * \text{희석 인자} * 10^{-6} \text{ g}/\mu\text{g}) / (\text{g 샘플 중량})] * 100$. 마지막으로, T_0 에 대한 백분율로서 표현되는, 미반응 성분의 백분율을 하기 식을 사용하여 계산하였다: T_x 에서의 % = $(T_x$ 에서 측정된 % / T_0 에서 측정된 %) * 100(여기서, T_0 은 100% 미반응 성분 또는 반응 시간 0에서의 미반응 성분을 나타내고, T_x 는 시점 x에서의 미반응 성분의 양을 나타냄).

[0322]

mPDMS의 경우, 100 mL 메스 플라스크 내에서 0.2000 그램의 mPDMS를 용해시킴으로써 스톱 용액을 제조하였는데, 이때 플라스크에는 라인까지 플라스크를 채우기에 충분한 90:10 (v/v) 메탄올/아이소프로판올 용액이 담겨 있었다. 이어서, 이 스톱 용액을 희석시켜 하기 농도를 갖는 보정 샘플을 (부분적으로 연속으로) 제조하였다: 1000, 400, 200, 100, 40, 20, 10, 2, 및 1 마이크로그램/밀리리터($\mu\text{g/mL}$). 이들 보정 샘플을 사용하여 HPLC-UV 분석을 위한 보정 곡선을 생성하였다. mPDMS 분석에 사용되는 크로마토그래피 조건이 하기에 열거되어 있다.

[0323]

크로마토그래피 조건

[0324]

컬럼: 애질런트 조르박스 이클립스 XDB18, 4.6 x 50 mm x 1.8 μm

[0325]

페노메넥스 보안 가드 카트리지

[0326]

컬럼 온도: 30 $^{\circ}\text{C}$

[0327]

UV 검출기: 217 nm

[0328]

주입 부피: 20 μL

[0329]

이동상(표 I에 열거된 구배 이동상(v/v))

[0330]

용리제 A: 탈이온수

[0331]

용리제 B: 아세트니트릴

[0332]

용리제 C: 아이소프로판올

[0333]

유량: 1 L/min

[0334] [표 1]

구배 이동상

시간(분)	%A	%B	%C
0	50	48	2
0.5	50	48	2
2	0	60	40
5	0	60	40
5.1	0	70	30
8	0	70	30
8.1	50	48	2
10	50	48	2

[0335]

[0336] 매 시점마다, 렌즈 추출물 중의 mPDMS의 농도를 결정하였다($\mu\text{g/mL}$). 이어서, 이들 추출물 농도를 사용하여, 샘플 중의 mPDMS의 양을 하기와 같이 계산하였으며, 이는 샘플 중량의 백분율로서 표현된다: $\% \text{ mPDMS} = [(\mu\text{g/mL} * \text{추출물의 부피} * \text{희석 인자} * 10^{-6} \text{ g}/\mu\text{g}) / (\text{g 샘플 중량})] * 100$. 마지막으로, T_0 에 대한 백분율로서 표현되는, 미반응 mPDMS의 백분율을 하기 식을 사용하여 계산하였다: T_x 에서의 $\% = (T_x$ 에서 측정된 $\% / T_0$ 에서 측정된 $\%) * 100$ (여기서, T_0 은 100% 미반응 mPDMS 또는 반응 시간 0에서의 미반응 mPDMS를 나타내고, T_x 는 시점 x 에서의 미반응 mPDMS의 양을 나타냄).

[0337] 본 발명을 하기 실시예를 참고하여 이제 설명한다. 본 발명의 몇몇 예시적인 실시 형태를 설명하기에 앞서, 본 발명은 하기의 설명에 기재된 구성 또는 공정 단계의 상세 사항에 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시 형태들이 가능하며, 다양한 방식으로 실행되거나 수행될 수 있다.

[0338] 하기의 약어가 실시예 전체에 걸쳐 사용될 것이며, 이는 다음의 의미를 갖는다:

[0339] RMM: 반응성 단량체 혼합물

[0340] L: 리터

[0341] mL: 밀리리터

[0342] nm: 나노미터

[0343] g: 그램

[0344] μg : 마이크로그램

[0345] Da: 달톤 또는 그램/몰

[0346] kDa: 킬로달톤

[0347] FTIR: 푸리에 변환 적외선 분광법

[0348] ATR: 감쇠 전반사

[0349] HPLC: 고성능 액체 크로마토그래피

[0350] UV: 자외선 분광법

[0351] WC: 수분 함량 (중량%)

[0352] EC Dk: 에지-보정된 산소 가스 투과성 (배러)

[0353] M: 모듈러스 (psi)

[0354] TS: 인장 강도 (psi)

[0355] ETB: 파단 신율 (%)

[0356] RI: 굴절률

- [0357] 세실 드롭: 전진 접촉각 (도)
- [0358] 칸 DCA: 전진 접촉각 및 후진 접촉각(도)
- [0359] BC: PP, TT, Z, 또는 이들의 블렌드로 제조된 베이스 또는 후방 곡선 플라스틱 금형
- [0360] FC: PP, TT, Z, 또는 이들의 블렌드로 제조된 전방 곡선 플라스틱 금형
- [0361] PP: 프로필렌의 단일중합체인 폴리프로필렌
- [0362] TT: 수소화 스티렌 부타디엔 블록 공중합체인 터프텍(Tuftec) (아사히 카세이 케미칼즈(Asahi Kasei Chemicals))
- [0363] Z: 폴리사이클로올레핀 열가소성 중합체인 제오노아(Zeonor) (니폰 제온 컴퍼니 리미티드(Nippon Zeon Co Ltd))
- [0364] TL03 라이트: 필립스(Phillips) TLK 40W/03 전구
- [0365] LED: 발광 다이오드
- [0366] DMA: N,N-다이메틸아크릴아미드 (자르켄(Jarchem))
- [0367] HEMA: 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (바이맥스(Bimax))
- [0368] PVP K90: 폴리(N-비닐피롤리돈) (아이에스피 애쉬랜드(ISP Ashland))
- [0369] PVMA: 폴리비닐메틸아세트아미드
- [0370] TEGDMA: 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 (에스테크)
- [0371] mPDMS: 모노-n-부틸 종결된 모노메타크릴옥시프로필 종결된 폴리다이메틸실록산 ($M_n = 800$ 내지 1500 달톤) (젤 레스트(Gelst))
- [0372] SiMAA: 2-프로펜산, 2-메틸-2-하이드록시-3-[3-[1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트라이메틸실릴)옥시]다이실록사닐]프로폭시]프로필 에스테르 (토레이(Toray)), 또는 3-(3-(1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록산-3-일)프로폭시)-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 또는 2-하이드록시-3-[3-메틸-3,3-다이(트라이메틸실록시)실릴프로폭시]-프로필 메타크릴레이트
- [0373] 이르가큐어(Irgacure) 또는 옴니라드(Omnirad) 184: 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 (아이지엠 레진즈(IGM Resins), 바스프(BASF) 또는 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals))
- [0374] 이르가큐어 또는 옴니라드 1870: 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸-펜틸포스핀옥사이드와 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤의 블렌드 (바스프 또는 시바 스페셜티 케미칼즈)
- [0375] AIBN: 아조비스아이소부티로니트릴 또는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴), 2-(아조(1-시아노-1-메틸에틸))-2-메틸프로판 니트릴
- [0376] 노르블록: 2-(2'-하이드록시-5-메타크릴릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아아졸 (얀센(Janssen))
- [0377] 블루 HEMA: 미국 특허 제5,944,853호에 기재된 바와 같은, 1-아미노-4-[3-(4-(2-메타크릴로일옥시-에톡시)-6-클로로트리아진-2-일아미노)-4-설포페닐아미노]안트라퀴논-2-설포산
- [0378] D30: 3,7-다이메틸-3-옥탄올 (비곤(Vigon))
- [0379] DIW: 탈이온수
- [0380] IPA: 아이소프로필 알코올
- [0381] PS: 봉산염 완충 패키징 용액: 18.52 그램(300 mmol)의 봉산, 3.7 그램(9.7 mmol)의 봉산나트륨 10수화물, 및 28 그램(197 mmol)의 황산나트륨을 2 리터 메스 플라스크를 채우기에 충분한 탈이온수 중에 용해시켰다.
- [0382] WC: 수분 함량 (중량%)
- [0383] 탁도: %
- [0384] EC Dk: 에지-보정된 산소 가스 투과성 (배러)

- [0385] M: 모듈러스 (psi)
- [0386] TS: 인장 강도 (psi)
- [0387] ETB: 파단 신율 (%)
- [0388] 지질: 렌즈당 콜레스테롤의 마이크로그램 또는 μg /렌즈
- [0389] RI: 굴절률
- [0390] 세실 드롭: 전진 접촉각 (도)
- [0391] 칸 DCA: 표에서 순서대로 전진 접촉각 및 후진 접촉각(도)
- [0392] 괄호: 표 안의 괄호 ()는 측정치의 표준 편차를 나타내는 데 사용된다.
- [0393] 제조예 1 - 폴리비닐메틸아세트아미드(PVMA)
- [0394] PVMA를 하기와 같이 제조하였다: 380 mL(3.48 mol)의 증류된 N-비닐-N-메틸 아세트아미드 및 187 mg(1.14 mmol)의 아조비스아이소부티로니트릴을 환류 응축기, 자석 교반 막대 및 열전쌍이 장착된 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가하고, 반응 혼합물을 통해 질소 가스를 버블링함으로써 2시간 동안 산소 가스를 퍼지하였다. 이어서, 반응 혼합물을 75°C에서 24시간 동안 가열하였으며, 이 시간 동안 반응 혼합물은 고화되었다. 반응 생성물을 공기 중에서 켄칭(quenching)하고, 후처리 절차 1 또는 후처리 절차 2에 의해 단리하였다. 후처리 절차: 반응 생성물을 물 중에 용해시키고, 투석 막 튜브(스펙트라 포어(Spectra Pore) MWC0 3500)에서 광범위하게 투석시키고, 동결 건조시켰다(60% 수율)(랩콘코(LABCONCO), 프리존(Freezone)® 트리아드(Triad)™ 동결 건조 시스템, 모델 # 7400030). 크기 배제 크로마토그래피-다각 광산란(SEC-MALS)에 의해 분자량을 결정하였다. SEC-MALS 셋업은 이동상으로서 40°C에서 0.5 mL/min의 유량으로의 80% (v/v) 50 mM Na₂SO₄ 및 20% (v/v) 아세토니트릴로 구성된 아세토니트릴 수용액을 사용하였다. 일련의 2개의 토소 바이오사이언시즈(Tosoh Biosciences) TSK-겔 컬럼[SuperAW4000 and SuperAW5000]을 온라인 애질런트 1200 UV/VIS 다이오드 어레이 검출기, 와야트 옵티랩(Optilab) rEX 간섭측정 굴절계, 및 와야트 mini-DAWN 트레오스(Treos) 다각 레이저 산란(MALS) 검출기($\lambda = 658 \text{ nm}$)와 함께 사용하였다. 절대 분자량 및 다분산도 데이터를 와야트 ASTRA VI SEC/LS 소프트웨어 패키지를 사용하여 계산하였다. 약 40 밀리그램의 PVMA를 10 mL 메스 플라스크에서 패킹 용액 중에 용해시켰다. 패킹 용액: 18.52 그램(300 mmol)의 붕산, 3.7 그램(9.7 mmol)의 붕산나트륨 10수화물, 및 28 그램(197 mmol)의 황산나트륨을 2 리터 메스 플라스크를 채우기에 충분한 탈이온수 중에 용해시켰다. 3개의 상이한 용액을 제조하고 시험하였다. SEC-MALS 시스템 내로 주입하기 전에, 모든 용액을 0.45 마이크로미터 나일론 막 필터를 통해 여과하였다. 3개의 샘플의 수평균 분자량은 290.5 kDa였고; 3개의 샘플의 중량 평균 분자량은 570.3 kDa였으며; 그 결과 다분산 지수는 1.96이었다.
- [0395] 실시예 1 내지 실시예 9
- [0396] 표 1에 열거된 체형 77 중량% 및 희석제 D30 23 중량%로 구성된 반응성 단량체 혼합물을 제조하였다. 스테인리스 강 주사기를 사용하여 3 μm 필터를 통해 반응성 단량체 혼합물들을 개별적으로 여과하였다. 이어서, 사용 시점에서, 약 0.074 그램의 AIBN(열 개시제)을 20.0000 그램의 RMM 중에 용해시켰다. AIBN의 중량%는 최종 RMM 중에서 약 0.37 중량%였다.
- [0397] AIBN을 갖는 RMM을 적어도 20분 동안 진공(40 torr)을 가함으로써 주위 온도에서 탈기하였다. 이어서, 질소 가스 분위기 및 약 0.2% 미만의 산소 가스를 갖는 글로브 박스에서, 약 75 내지 80 μL 의 반응성 혼합물을 실온에서 에펜도르프 피펫을 사용하여 제오노아로 제조된 FC 내로 투입하였다. 이어서, 55:45 (w/w) Z:PP 블렌드로 제조된 BC를 FC 상에 배치하였다. 투입 전에 금형을 글로브 박스 내에서 최소 12시간 동안 평형화시켰다. 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 약 20개의 팔릿을 약 65 내지 70°C로 유지되고 글로브 박스 내에 위치한 인접한 오븐 내로 옮기고, 이들 조건 하에서 약 24시간 동안 렌즈를 경화시켰다.
- [0398] 렌즈들을 수동으로 탈형시키고, 렌즈들을 적어도 12시간 동안 약 1 리터의 70% IPA 중에 떠 있게 하여 이형시킨 후에, 약 45분 동안 약 450 mL의 새로운 70% IPA로 2회 더; 이어서 약 45분 동안 새로운 DIW로 1회; 이어서, 약 45분 동안 패킹 용액으로 1회 액침하였다. 렌즈들을 평형화시키고 붕산염 완충 패키징 용액 중에 저장한 후, 바이알에서 121°C에서 30분 동안 오토클레이빙하였다. 멸균 렌즈의 다양한 물리적 특성 및 기계적 특성을 결정하였으며, 이는 표 2에 열거되어 있다.

[0399] 당업자는 정확한 렌즈 이형 공정은 아이소프로판올 수용액의 농도, 각각의 용매에 의한 세척 횟수, 및 각각의 단계의 지속시간에 관하여, 렌즈 제형 및 금형 재료에 따라 달라질 수 있음을 인식한다. 렌즈 이형 공정의 목적은, 결함 없이 모든 렌즈를 이형시키고, 희석제 팽윤된 네트워크로부터 패키징 용액 팽윤된 하이드로겔로 이형시키는 것이다.

[0400] [표 1]

제형 성분

성분 (중량%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
mPDMS	31.15	31.14	31.14	31.13	31.14	31.15	31.16	31.05
SiMAA	28.13	28.11	28.13	28.12	28.14	28.14	28.18	28.08
DMA	31.13	30.63	30.15	29.64	29.15	28.64	27.12	25.74
HEMA	6.03	6.05	6.04	6.04	6.03	6.03	6.04	6.01
블루 HEMA	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03
TEGDMA	1.53	1.51	1.51	1.52	1.50	1.51	1.46	1.52
PVP K90	0	0.50	1.00	1.52	2.02	2.50	4.01	5.56
노르블록	2.01	2.03	2.02	2.02	1.98	2.01	2.01	2.02
총계	100	100	100	100	100	100	100	100

[0401]

[0402] [표 2]

렌즈 특성

	중량% PVP K90	칸 DCA	세실 드롭	수분 함량	타도	기계적 특성		EC Dk	지질	RI
						모듈러스	ETB			
실시예 1	0.0	119 (15), 31 (19)	106 (4)	31 (0)	10 (2)	107 (17)	163 (50)	129	--	1.4475 (0.0033)
실시예 2	0.5	104 (16), 15 (19)	106 (2)	32 (0)	2 (1)	115 (13)	173 (50)	102	9.20 (1.28)	1.4359 (0.0032)
실시예 3	1.0	89 (15), 19 (13)	92 (8)	33 (0)	5 (1)	102 (15)	193 (29)	107	8.09 (1.21)	1.4315 (0.0019)
실시예 4	1.5	61 (16), 16 (17)	95 (6)	32 (1)	4 (0)	109 (9)	197 (51)	110	9.96 (2.03)	1.4265 (0.0020)
실시예 5	2.0	19 (18), 16 (13)	58 (14)	34 (0)	2 (0)	106 (9)	175 (40)	120	8.87 (2.10)	1.4237 (0.0015)
실시예 6	2.5	32 (9), 31 (19)	65 (5)	34 (0)	3 (1)	102 (15)	170 (32)	94	8.30 (2.19)	1.4167 (0.0027)
실시예 7	4.0	31 (7), 30 (14)	51 (3)	35 (0)	5 (1)	107 (12)	177 (33)	105	6.06 (1.17)	1.4149 (0.0017)
실시예 8	5.6	42 (11), 26 (9)	51 (9)	36 (0)	6 (1)	113 (9)	205 (28)	116	6.24 (1.01)	1.4193 (0.0015)

[0403]

[0404] 표 2에 나타난 바와 같이, 열경화에 의해 제조된 렌즈들은 소프트 콘택트 렌즈에 적합한 물리적 특성과 기계적 특성의 우수한 균형을 유지하면서 내부 습윤제 PVP K90의 낮은 수준에서 칸 DCA 및 세실 드롭에 의해 측정된 바와 같이 우수한 습윤성을 나타내었다.

[0405] 비교예 1

[0406] 표 3에 열거된 제형 77 중량% 및 희석제 D30 23 중량%로 구성된 반응성 단량체 혼합물을 제조하였다. 이어서, 0.0524 그램의 이르가큐어 1870 및 0.0215 그램의 이르가큐어 184를 하룻밤 교반함으로써 20 그램의 이 반응성 단량체 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 스테인리스-강 주사기를 사용하여 3 μm 필터를 통해 여과하였다.

[0407] RMM을 적어도 20분 동안 진공(40 torr)을 가함으로써 주위 온도에서 탈기하였다. 이어서, 질소 가스 분위기 및 약 0.2% 미만의 산소 가스를 갖는 글로브 박스에서, 약 75 μL의 반응성 혼합물을 실온에서 에펜도르프 피펫을 사용하여 제조노아로 제조된 FC 내로 투입하였다. 이어서, 55:45 (w/w) Z:PP 블렌드로 제조된 BC를 FC 상에 배치하였다. 투입 전에 금형을 글로브 박스 내에서 최소 12시간 동안 평형화시켰다. 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 펠릿을 64℃로 유지된 인접한 글러브 박스 내로 옮기고, 트레이의 위치에서 약 4.5 mW/cm²의 강도를 갖는 TL03 램프를 사용하여 렌즈들을 상부로부터 12분 동안 경화시켰다.

[0408] 렌즈들을 대부분의 렌즈들이 FC에 부착된 상태로 수동으로 탈형시키고, 렌즈들을 적어도 12시간 동안 약 1 리터의 70% IPA 중에 떠 있게 하여 이형시킨 후에, 약 45분 동안 약 450 mL의 새로운 70% IPA로 2회 더; 이어서 약 45분 동안 새로운 DIW로 1회; 이어서, 약 45분 동안 패키징 용액으로 1회 액침하였다. 렌즈들을 평형화시키고 봉 산업 완충 패키징 용액 중에 저장한 후, 바이알에서 121℃에서 30분 동안 오토클레이빙하였다. 평균 렌즈의 다양한 물리적 특성 및 기계적 특성을 결정하였으며, 이는 표 4에 열거되어 있다.

[0409] 당업자는 정확한 렌즈 이형 공정은 아이소프로판올 수용액의 농도, 각각의 용매에 의한 세척 횟수, 및 각각의

단계의 지속시간에 관하여, 렌즈 제형 및 금형 재료에 따라 달라질 수 있음을 인식한다. 렌즈 이형 공정의 목적은, 결함 없이 모든 렌즈를 이형시키고, 회석제 팽윤된 네트워크로부터 패키징 용액 팽윤된 하이드로겔로 이형시키는 것이다.

[0410] 비교예 2

[0411] 표 3에 열거된 제형 77 중량% 및 회석제 D30 23 중량%로 구성된 반응성 단량체 혼합물을 제조하였다. 이어서, 0.0391 그램의 이르가큐어 1870 및 0.0157 그램의 이르가큐어 184를 하룻밤 교반함으로써 15 그램의 이 반응성 단량체 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 스테인리스-강 주사기를 사용하여 3 μm 필터를 통해 여과하였다.

[0412] RMM을 적어도 20분 동안 진공(40 torr)을 가함으로써 주위 온도에서 탈기하였다. 이어서, 질소 가스 분위기 및 약 1% 미만의 산소 가스를 갖는 글로브 박스에서, 약 75 μL의 반응성 혼합물을 실온에서 에펜도르프 피펫을 사용하여 제노노아로 제조된 FC 내로 투입하였다. 이어서, 55:45 (w/w) Z:PP 블렌드로 제조된 BC를 FC 상에 배치하였다. 투입 전에 금형을 글로브 박스 내에서 최소 12시간 동안 평형화시켰다. 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 필터를 각각, 64°C로 유지된 인접한 글러브 박스 내로 옮기고, 트레이의 위치에서 약 4 mW/cm²의 강도를 갖는 435 nm LED 라이트를 사용하여 렌즈들을 상부로부터 15분 동안 경화시켰다.

[0413] 렌즈들을 대부분의 렌즈들이 FC에 부착된 상태로 수동으로 탈형시키고, 렌즈들을 적어도 12시간 동안 약 1 리터의 70% IPA 중에 떠 있게 하여 이형시킨 후에, 약 45분 동안 약 450 mL의 새로운 70% IPA로 2회 더; 이어서 약 45분 동안 새로운 DIW로 1회; 이어서, 약 45분 동안 패키징 용액으로 1회 액침하였다. 렌즈들을 평형화시키고 봉산염 완충 패키징 용액 중에 저장한 후, 바이알에서 121°C에서 30분 동안 오토클레이빙하였다. 평균 렌즈의 다양한 물리적 특성 및 기계적 특성을 결정하였으며, 이는 표 4에 열거되어 있다.

[0414] 당업자는 정확한 렌즈 이형 공정은 아이소프로판올 수용액의 농도, 각각의 용매에 의한 세척 횟수, 및 각각의 단계의 지속시간에 관하여, 렌즈 제형 및 금형 재료에 따라 달라질 수 있음을 인식한다. 렌즈 이형 공정의 목적은, 결함 없이 모든 렌즈를 이형시키고, 회석제 팽윤된 네트워크로부터 패키징 용액 팽윤된 하이드로겔로 이형시키는 것이다.

[0415] [표 3]

제형 성분 및 경화 시스템

	실시예 6	비교예 1	비교예 2
경화 성분 (중량%)	열	TL03	LED 435 nm
mPDMS	31.15	31.15	31.15
SiMAA	28.14	28.14	28.14
DMA	28.64	28.64	28.64
HEMA	6.03	6.03	6.03
블루 HEMA	0.02	0.02	0.02
TEGDMA	1.51	1.51	1.51
PVP K90	2.50	2.50	2.50
노르블록	2.01	2.01	2.01
총계	100	100	100

[0416]

[0417] [표 4]

렌즈 특성

	중량% PVP K90	칸 DCA	세실 드롭	수분 함량	타도	기계적 특성		EC Dk	RI
						모듈러스	ETB		
실시예 6 열	2.5	32 (9), 31 (19)	65 (5)	34 (0)	3 (1)	102 (15)	170 (32)	94	1.4167 (0.0027)
비교예 1 TL03	2.5	105 (6), 27 (6)	101 (3)	35 (0)	5 (1)	98 (13)	259 (28)	91	1.4269 (0.0001)
비교예 2 435 nm LED	2.5	85 (18), 26 (1)	99 (4)	35 (1)	4 (1)	114 (12)	208 (54)	100	1.4265 (0.0014)

[0418]

[0419] 표 4에 나타난 바와 같이, 열경화에 의해 제조된 렌즈들은 소프트 콘택트 렌즈에 적합한 물리적 특성과 기계적 특성의 우수한 균형을 유지하면서 내부 습윤제 PVP K90의 낮은 수준에서 칸 DCA 및 세실 드롭에 의해 측정된 바와 같이 우수한 습윤성을 나타낸 반면, 광화학적으로 경화된 렌즈는 전진 칸 DCA 및 세실 드롭에 의해 측정된 바와 같이 유의하게 덜 습윤가능하였다.

[0420] 실시예 8 내지 실시예 11

[0421] 표 5에 열거된 제형 77 중량% 및 희석제 D30 23 중량%로 구성된 반응성 단량체 혼합물을 제조하였다. 제조에 1로부터의 PVMA를 사용하였다. 스테인리스 강 주사기를 사용하여 3 μm 필터를 통해 반응성 단량체 혼합물들을 개별적으로 여과하였다. 이어서, 사용 시점에서, 약 0.037 그램의 AIBN(열 개시제)을 10.0000 그램의 RMM 중에 용해시켰다. AIBN의 중량%는 최종 RMM 중에서 약 0.37 중량%였다.

[0422] AIBN을 갖는 RMM을 적어도 20분 동안 진공(40 torr)을 가함으로써 주위 온도에서 탈기하였다. 이어서, 질소 가스 분위기 및 약 0.2% 미만의 산소 가스를 갖는 글로브 박스에서, 약 70 내지 75 μL의 반응성 혼합물을 실온에서 에펜도르프 피펫을 사용하여 제오노아로 제조된 FC 내로 투입하였다. 이어서, 55:45 (w/w) Z:PP 블렌드로 제조된 BC를 FC 상에 배치하였다. 투입 전에 금형을 글로브 박스 내에서 최소 12시간 동안 평형화시켰다. 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 약 20개의 팻릿을 약 65 내지 70°C로 유지되고 글로브 박스 내에 위치한 인접한 오븐 내로 옮기고, 이들 조건 하에서 약 24시간 동안 렌즈를 경화시켰다.

[0423] 렌즈들을 수동으로 탈형시키고, 렌즈들을 적어도 12시간 동안 약 1 리터의 70% IPA 중에 떠 있게 하여 이형시킨 후에, 약 45분 동안 약 450 mL의 새로운 70% IPA로 2회 더; 이어서 약 45분 동안 새로운 DIW로 1회; 이어서, 약 45분 동안 패키징 용액으로 1회 액침하였다. 렌즈들을 평형화시키고 봉산염 완충 패키징 용액 중에 저장한 후, 바이알에서 121°C에서 30분 동안 오토클레이빙하였다. 평균 렌즈의 다양한 물리적 특성 및 기계적 특성을 결정하였으며, 이는 표 6에 열거되어 있다.

[0424] 당업자는 정확한 렌즈 이형 공정은 아이소프로판올 수용액의 농도, 각각의 용매에 의한 세척 횟수, 및 각각의 단계의 지속기간에 관하여, 렌즈 제형 및 금형 재료에 따라 달라질 수 있음을 인식한다. 렌즈 이형 공정의 목적은, 결함 없이 모든 렌즈를 이형시키고, 희석제 팽윤된 네트워크로부터 패키징 용액 팽윤된 하이드로겔로 이형시키는 것이다.

[0425] [표 5]

제형 성분

성분 (중량%)	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
mPDMS	31.14	31.14	31.13	31.16
SiMAA	28.12	28.13	28.12	28.13
DMA	29.62	29.14	28.64	27.14
HEMA	6.03	6.03	6.02	6.03
블루 HEMA	0.03	0.03	0.03	0.03
TEGDMA	1.51	1.51	1.51	1.50
PVMA	1.53	2.02	2.54	4.00
노르블록	2.02	2.01	2.03	2.02
총계	100	100	100	100

[0426]

[0427] [표 6]

렌즈 특성

	중량% PVMA	칸 DCA	세실 드롭	수분 함량	탁도	기계적 특성		EC Dk	지질	RI
						모듈러스	ETB			
실시예 8	1.5	56 (15), 16 (11)	86 (7)	34 (0)	5 (1)	132 (9)	220 (28)	110	5.45 (1.03)	1.4262 (0.0002)
실시예 9	2	21 (10), 25 (10)	72 (6)	33 (0)	4 (0)	126 (7)	218 (30)	103	4.81 (0.29)	1.4223 (0.0002)
실시예 10	2.5	22 (13), 14 (14)	46 (16)	36 (0)	5 (1)	114 (8)	204 (31)	93	4.75 (0.29)	1.4195 (0.0004)
실시예 11	4	11 (9), (0)	33 (3)	35 (0)	6 (1)	115 (13)	199 (55)	116	4.55 (0.71)	1.4179 (0.0006)

[0428]

[0429] 표 6에 나타낸 바와 같이, 열경화에 의해 제조된 렌즈들은 소프트 콘택트 렌즈에 적합한 물리적 특성과 기계적 특성의 우수한 균형을 유지하면서 내부 습윤제 PVMA의 낮은 수준에서 칸 DCA 및 세실 드롭에 의해 측정된 바와 같이 우수한 습윤성을 나타내었다.

[0430] 비교예 3 내지 비교예 6

[0431] 표 7에 열거된 제형 77 중량% 및 희석제 D30 23 중량%로 구성된 반응성 단량체 혼합물을 제조하였다. 이어서, 약 0.0655 그램의 이르가큐어 1870 및 약 0.0270 그램의 이르가큐어 184를 하룻밤 교반함으로써 25 그램의 이들 반응성 단량체 혼합물 중에 용해시키고, 이어서 스테인리스-강 주사기를 사용하여 3 μm 필터를 통해 여과하였다.

[0432] RMM을 적어도 20분 동안 진공(40 torr)을 가함으로써 주위 온도에서 탈기하였다. 이어서, 질소 가스 분위기 및 약 0.2% 미만의 산소 가스를 갖는 글로브 박스에서, 약 70 내지 75 μL 의 반응성 혼합물을 실온에서 에펜도르프 피펫을 사용하여 제오노아로 제조된 FC 내로 투입하였다. 이어서, 55:45 (w/w) Z:PP 블렌드로 제조된 BC를 FC 상에 배치하였다. 투입 전에 금형을 글로브 박스 내에서 최소 12시간 동안 평형화시켰다. 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 팰릿을 각각, 65 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 인접한 글로브 박스 내로 옮기고, 트레이의 위치에서 약 4.0 내지 4.5 mW/cm^2 의 강도를 갖는 TL03 램프를 사용하여 렌즈들을 상부로부터 12분 동안 경화시켰다.

[0433] 렌즈들을 대부분의 렌즈들이 FC에 부착된 상태로 수동으로 탈형시키고, 렌즈들을 적어도 12시간 동안 약 1 리터의 70% IPA 중에 떠 있게 하여 이형시킨 후에, 약 45분 동안 약 450 mL의 새로운 70% IPA로 2회 더; 이어서 약 45분 동안 새로운 DIW로 1회; 이어서, 약 45분 동안 패키징 용액으로 1회 액침하였다. 렌즈들을 평형화시키고 봉산염 완충 패키징 용액 중에 저장한 후, 바이알에서 121 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 오토클레이빙하였다. 평균 렌즈의 다양한 물리적 특성 및 기계적 특성을 결정하였으며, 이는 표 8에 열거되어 있다.

[0434] 당업자는 정확한 렌즈 이형 공정은 아이소프로판올 수용액의 농도, 각각의 용매에 의한 세척 횟수, 및 각각의 단계의 지속시간에 관하여, 렌즈 제형 및 금형 재료에 따라 달라질 수 있음을 인식한다. 렌즈 이형 공정의 목적은, 결함 없이 모든 렌즈를 이형시키고, 희석제 팽윤된 네트워크로부터 패키징 용액 팽윤된 하이드로겔로 이행시키는 것이다.

[0435] [표 7]

제형 성분

성분 (중량%)	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
mPDMS	31.14	31.14	31.13	31.16
SiMAA	28.12	28.13	28.12	28.13
DMA	29.62	29.14	28.64	27.14
HEMA	6.03	6.03	6.02	6.03
블루 HEMA	0.03	0.03	0.03	0.03
TEGDMA	1.51	1.51	1.51	1.50
PVMA	1.53	2.02	2.54	4.00
노르블록	2.02	2.01	2.03	2.02
총계	100	100	100	100

[0436]

[0437] [표 8]

렌즈 특성

	중량% PVMA	칸 DCA	세실 드롭	수분 함량	탁도	기계적 특성		EC Dk	지질	RI
						모듈러스	ETB			
비교예 3	1.5	102 (14), 34 (10)	95 (8)	34 (0)	5 (1)	100 (5)	256 (29)	100	8.57 (2.48)	1.4278 (0.0001)
비교예 4	2	104 (8), 34 (7)	90 (11)	37 (0)	4 (0)	109 (7)	245 (20)	90	8.39 (1.11)	1.4256 (0.0009)
비교예 5	2.5	77 (44), 17 (17)	102 (8)	37 (0)	7 (1)	99 (8)	239 (29)	98	6.34 (0.92)	1.4269 (0.0013)
비교예 6	4	37 (14), 7 (10)	63 (13)	39 (0)	8 (1)	99 (7)	239 (55)	96	5.15 (0.34)	1.4234 (0.0026)

[0438]

[0439] 표 8에 나타난 바와 같이, 광화학적 경화에 의해 제조된 렌즈들은, 열경화에 의해 제조된 유사한 렌즈들에 비하여, 내부 습윤제 PVMA의 낮은 수준에서 칸 DCA 및 세실 드롭에 의해 측정된 바와 같이 대체로 감소된 습윤성을 나타내었다(표 6 참조).

[0440] 실시예 12 내지 실시예 14

[0441] 표 9에 열거된 제형 77 중량% 및 희석제 D30 23 중량%로 구성된 반응성 단량체 혼합물을 제조하였다. 스테인리스 강 주사기를 사용하여 3 μm 필터를 통해 반응성 단량체 혼합물들을 개별적으로 여과하였다. 이어서, 사용 시점에서, 약 0.0285 그램의 AIBN(열 개시제)을 10.0000 그램의 RMM 중에 용해시켰다. AIBN의 중량%는 최종 RMM 중에서 약 0.28 중량%였다.

[0442] AIBN을 갖는 RMM을 적어도 20분 동안 진공(40 torr)을 가함으로써 주위 온도에서 탈기하였다. 이어서, 질소 가스 분위기 및 약 0.1 내지 0.2% 미만의 산소 가스를 갖는 글로브 박스에서, 약 75 μL 의 반응성 혼합물을 실온에서 에펜도르프 피펫을 사용하여 제오노아로 제조된 FC 내로 투입하였다. 이어서, 제오노아로 또한 제조된 BC를 FC 상에 배치하였다. 투입 전에 금형을 글로브 박스 내에서 최소 12시간 동안 평형화시켰다.

[0443] 실시예 12: 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 몇몇 팰릿을 약 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지되고 글로브 박스 내에 위치한 인접한

오븐 내로 옮기고, 이들 조건 하에서 약 6시간 동안 렌즈를 경화시켰다.

[0444] 실시예 13: 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 몇몇 팻릿을 약 90℃로 유지되고 글로브 박스 내에 위치한 인접한 오븐 내로 옮기고, 이들 조건 하에서 약 6시간 동안 렌즈를 경화시킨 것을 제외하고는 동일한 절차임.

[0445] 실시예 14: (1) FC를 Z:TT의 90:10 (w/w) 블렌드로부터 제조하고, (2) BC를 Z:PP의 90:10 (w/w) 블렌드로부터 제조하고, (3) 각각 8개의 금형 조립체가 담긴 몇몇 팻릿을 약 120℃로 유지되고 글로브 박스 내에 위치한 인접한 오븐 내로 옮기고, 이들 조건 하에서 약 0.5시간 동안 렌즈를 경화시킨 것을 제외하고는 동일한 절차임.

[0446] 렌즈들을 수동으로 탈형시키고, 렌즈들을 적어도 12시간 동안 약 1 리터의 70% IPA 중에 떠 있게 하여 이형시킨 후에, 약 45분 동안 약 450 mL의 새로운 70% IPA로 2회 더; 이어서 약 45분 동안 새로운 DIW로 1회; 이어서, 약 45분 동안 패키징 용액으로 1회 액침하였다. 렌즈들을 평형화시키고 봉산염 완충 패키징 용액 중에 저장한 후, 바이알에서 121℃에서 30분 동안 오토클레이빙하였다.

[0447] 당업자는 정확한 렌즈 이형 공정은 아이소프로판올 수용액의 농도, 각각의 용매에 의한 세척 횟수, 및 각각의 단계의 지속시간에 관하여, 렌즈 제형 및 금형 재료에 따라 달라질 수 있음을 인식한다. 렌즈 이형 공정의 목적은, 결합 없이 모든 렌즈를 이형시키고, 희석제 팽윤된 네트워크로부터 패키징 용액 팽윤된 하이드로겔로 이행시키는 것이다.

[0448] 실시예 12 내지 실시예 14의 열경화된 멸균된 렌즈뿐만 아니라, 유사한 조성이지만 광화학적으로 경화된 멸균된 렌즈(도면에서 비교예 7 또는 Comp Ex 7로 나타냄)를 투과율 및 ATR FTIR 방법 둘 모두를 사용하여 분석하고 광화학적으로 경화된 렌즈에 대해 정규화하였다. 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 열경화된 렌즈에서의 PVP의 표면 농도는 광화학적으로 경화된 렌즈의 표면 농도보다 더 높았다. 게다가, 열경화된 렌즈에서의 PVP/실리콘의 몰비는 코어에서보다 표면에서 더 높았다.

[0449] [표 9]

제형 성분

성분 (중량%)	실시예 12 내지 실시예 14
mPDMS	31.05
SiMAA	28.05
DMA	24.06
HEMA	5.97
블루 HEMA	0.20
TEGDMA	1.65
PVP K90	7.00
노르블록	2.00
총계	100

[0450]

실시예 15 내지 실시예 17

[0451]

[0452] 실시예 15: (1) FC가 90:10 (w/w) Z:TT로 제조되었고, (2) BC가 90:10 (w/w) Z:PP로 제조되었고, (3) 잔류 단량체 및 거대단량체의 HPLC-UV 분석을 위하여 다양한 시점에서 렌즈들을 꺼낸 것을 제외하고는 실시예 13을 반복하였다. 잔류 성분 데이터가 표 10에 열거되어 있다.

[0453] 실시예 16: 잔류 단량체 및 거대단량체의 HPLC-UV 분석을 위하여 다양한 시점에서 렌즈들을 꺼낸 것을 제외하고는 실시예 14를 반복하였다. 잔류 성분 데이터가 표 11에 열거되어 있다.

[0454] 실시예 17: 잔류 단량체 및 거대단량체의 HPLC-UV 분석을 위하여 다양한 시점에서 렌즈들을 꺼낸 것을 제외하고는 실시예 14를 다시 중복하여 실시하였다. 잔류 성분 데이터가 표 12에 열거되어 있다.

[0455] [표 10]

실시예 15의 관류 단량체 - 90 °C에서의 열경화

경화 시간(hr)	[DMA] %	[HEMA] %	[TEGDMA] %	[노르블록] %	[SiMAA] %	[mPDMS] %	총계 %
0.5	9.379	1.597	0.415	0.620	7.553	9.824	29.388
1	0.199	0.009	<0.001	0.004	0.072	0.140	0.425
2	0.047	0.007	<0.001	0.001	0.021	0.060	0.136
3	0.034	0.005	<0.001	0.002	0.040	0.055	0.136
6	0.153	0.043	<0.001	0.023	0.103	0.056	0.379
12	0.124	0.050	<0.001	0.025	0.258	0.099	0.556

[0456]

[0457] [표 11]

실시예 16의 관류 단량체 - 120 °C에서의 열경화

경화 시간 (hr)	[DMA] %	[HEMA] %	[TEGDMA] %	[노르블록] %	[SiMAA] %	[mPDMS] %	총계 %
0.17	12.955	2.889	0.646	1.038	13.150	17.977	48.656
0.33	0.402	0.017	0.002	0.004	0.048	0.182	0.655
0.5	0.055	0.005	<0.001	0.002	0.023	0.085	0.170
0.5	0.065	0.003	<0.001	0.009	0.026	0.095	0.198
1	0.064	0.013	<0.001	0.007	0.014	0.100	0.198
2	0.048	0.014	0.001	0.008	0.059	0.161	0.292
6	0.029	0.013	0.008	0.011	0.340	0.313	0.713
12	0.024	0.014	0.012	0.013	0.476	0.492	1.031

[0458]

[0459] [표 12]

실시예 17의 관류 단량체 - 120 °C에서의 열경화

경화 시간(hr)	[DMA] %	[HEMA] %	[TEGDMA] %	[노르블록] %	[SiMAA] %	[mPDMS] %	총계 %
0.5	0.106	0.007	<0.001	0.004	0.029	0.110	0.255
1.0	0.115	0.030	<-9.991	0.003	0.037	0.079	0.265
2.0	0.051	0.028	0.004	0.004	0.203	0.108	0.398
6.0	0.021	0.018	0.014	0.009	1.012	0.396	1.470
12.0	0.012	0.011	0.022	0.011	1.032	0.577	1.665
26.0	0.002	0.004	0.011	0.016	0.275	0.782	1.090

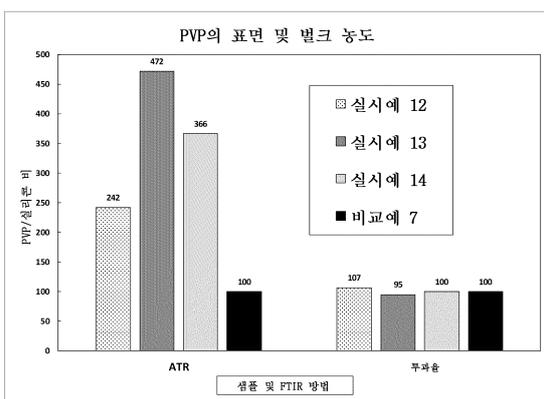
[0460]

[0461]

표 10 내지 표 12에 나타난 바와 같이, 반응성 단량체 혼합물은 90°C에서 약 2 내지 3시간 후에 약 0.2 중량% 미만의 총 미반응 성분을 갖고 120°C에서 약 0.5 내지 1시간 후에 약 0.3 중량% 미만의 총 미반응 성분을 가지면서 이들 둘 모두에서 높은 전환율로 열경화되었다.

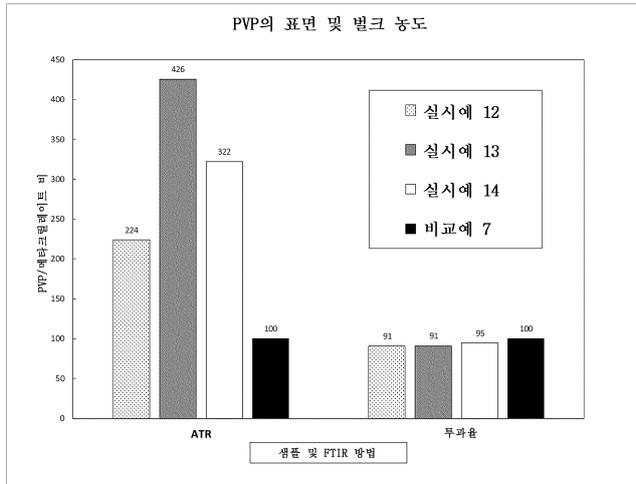
도면

도면1



PVP/실리콘 비를 사용하여 PVP의 표면 및 벌크 농도를 나타낸 FTIR 스펙트럼

도면2



PVP/메타크릴레이트 비를 사용하여 PVP의 표면 및 벌크 농도를 나타낸 FTIR 스펙트럼