



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0126609  
 (43) 공개일자 2013년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 77/42 (2006.01) C08G 77/442 (2006.01)  
 C08L 83/10 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)  
 C08G 77/20 (2006.01) G02C 7/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7011537

(22) 출원일자(국제) 2011년10월05일  
 심사청구일자 2013년10월15일

(85) 번역문제출일자 2013년05월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/054878

(87) 국제공개번호 WO 2012/047969  
 국제공개일자 2012년04월12일

(30) 우선권주장  
 61/390,448 2010년10월06일 미국(US)  
 (뒷면에 계속)

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

(72) 발명자  
 황, 진위  
 미국 30024 조지아주 수와니 섬머 포레스트 드라이브 917

창, 프랑크  
 미국 30024 조지아주 수와니 스프링 브리지 테라스 8489  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
 위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 수-가공성 실리콘-함유 예비중합체 및 그의 용도

**(57) 요약**

본 발명은 (1) 하나 이상의 친수성 기 또는 사슬을 갖는 하나 이상의 실록산-함유 비닐계 단량체로부터 유도된 실록산-함유 단량체 단위 및/또는 하나 이상의 친수성화된 폴리실록산 또는 사슬-연장된 폴리실록산 가교체로부터 유도된 폴리실록산-함유 가교 단위; (2) 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위; 및 (3) 각각 펜던트 또는 말단, 에틸렌계 불포화기를 갖고 임의의 폴리실록산 분절이 없는 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%의 중합성 단위를 포함하는 수-가공성 중합성 예비중합체 부류를 제공한다. 예비중합체는 예비중합체의 총 중량에 대해 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 실리콘을 포함하고, 수 중 약 5 중량% 이상의 높은 수용해성 또는 수분산성을 가지며, 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈 제조에 적합하다.

(72) 발명자

**스콧, 로버트**

미국 30005 조지아주 알파레타 롱포인트 패스 1220

**메디나, 아르투로 노베르토**

미국 30024 조지아주 수와니 #2222 맥기니스 페리  
로드 4021

**산키나라야난, 마니박카 제이.**

미국 30005 조지아주 알파레타 하스팅스 테라스  
4730

**쿠위, 쉘마**

미국 30097 조지아주 둘루스 챗번 레인 825

**스미스, 던, 알리슨**

뉴질랜드 3010 로토루아 라놀프 스트리트 230에이

**우, 다칭**

미국 30024 조지아주 수와니 록바스 로드 920

(30) 우선권주장

61/390,464 2010년10월06일 미국(US)

61/422,672 2010년12월14일 미국(US)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(1) 실록산-함유 단량체 단위 및/또는 폴리실록산-함유 가교 단위 - 여기서 실록산-함유 단량체 단위는 각각 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하)의 분자량을 갖는 친수성 중합체 사슬, 히드록실 기, 아마이드 연결, 우레탄 연결 (또는 카르바메이트 연결), 디우레탄 연결, 올리고-에틸렌옥시드 연결 (즉, 약 2 내지 12개의 에틸렌옥시드 단위로 이루어짐), 2-히드록시-치환된 프로필렌옥시드 연결 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 모이어티를 갖는 하나 이상의 실록산-함유 비닐계 단량체로부터 유도되고, 여기서 폴리실록산-함유 가교 단위는 각각 하나 이상의 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 하나 이상의 친수성화된 폴리실록산 가교제 및/또는 사슬-연장된 친수성화된 폴리실록산 가교제로부터 유도됨 -;

(2) 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위;

(3) 각각 펜던트 또는 말단, 에틸렌계 불포화 기를 갖고 임의의 폴리실록산 분절이 없는 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%의 중합성 단위; 및

(4) 임의로, 실리콘이 없는 하나 이상의 소수성 비닐계 단량체로부터 유도된 소수성 단위를 포함하는 수-가공성 예비중합체이며,

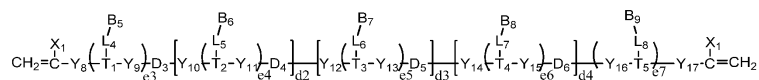
예비중합체의 총 중량에 대해 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 45 중량%, 보다 바람직하게는 28 중량% 내지 약 40 중량%의 실리콘을 포함하고, 수 중 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 20 중량% 이상의 높은 수용해성 또는 수분산성을 가지며,

하나 이상의 비닐계 단량체의 부재하에 화학선으로 가교되어, 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배러 이상 (바람직하게는 약 50 배러 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배러 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배러 이상)의 산소 투과도 (Dk), 및 임의로 (그러나 바람직하게는), 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성할 수 있는 예비중합체.

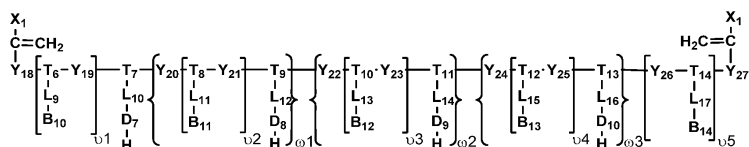
**청구항 2**

제1항에 있어서, 하기 화학식 7 또는 8의 친수성화된 폴리실록산 또는 사슬-연장된 폴리실록산 가교제를 포함하는 예비중합체.

<화학식 7>



<화학식 8>



상기 식에서,

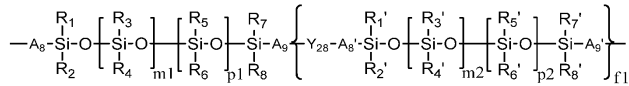
d2, d3, d4, ω1, ω2 및 ω3은 서로 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

e3, e4, e5, e6, e7, v1, v2, v3, v4 및 v5는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고 (e3+e4+e5+e6+e7) ≥ 1 이고 (v1 + v2 + v3 + v4 + v5) ≥ 1 이고;

X<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고;

D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, D<sub>7</sub>, D<sub>8</sub>, D<sub>9</sub> 및 D<sub>10</sub>은 서로 독립적으로 하기 화학식 9의 2가 기이고

<화학식 9>



(상기 식에서, Y<sub>28</sub>은 하기 정의된 바와 같고, A<sub>8</sub>, A<sub>8</sub>', A<sub>9</sub> 및 A<sub>9</sub>'는 서로 독립적으로 직접 결합, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r1은 1 내지 20의 정수임), 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>' 및 R<sub>8</sub>'는 서로 독립적으로, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, -alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>r2</sub>-OR<sub>9</sub> (여기서 alk는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>9</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고 r2는 1 내지 20의 정수임)이고, f1은 0 내지 8의 정수이고, m1, m2, p1 및 p2는 서로 독립적으로 0 내지 150의 정수이고, (m1+p1) 및 (m2+p2)는 서로 독립적으로 2 내지 150임);

L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub>, L<sub>10</sub>, L<sub>11</sub>, L<sub>12</sub>, L<sub>13</sub>, L<sub>14</sub>, L<sub>15</sub>, L<sub>16</sub>, L<sub>17</sub>, Y<sub>8</sub>, Y<sub>9</sub>, Y<sub>10</sub>, Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>, Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>, Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>, Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>, Y<sub>19</sub>, Y<sub>20</sub>, Y<sub>21</sub>, Y<sub>22</sub>, Y<sub>23</sub>, Y<sub>24</sub>, Y<sub>25</sub>, Y<sub>26</sub>, Y<sub>27</sub> 및 Y<sub>28</sub>은 서로 독립적으로 직접 결합 또는 -Z<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-Z<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>-Z<sub>3</sub>-X<sub>4</sub>-Z<sub>4</sub>-의 2가 라디칼이고, 여기서 X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'- (여기서 R'는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬임), -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-, -S-, -NH-C(O)-O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH- 및 -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O- (여기서 Z<sub>0</sub>은 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼임)로 이루어진 군으로부터 선택된 연결이고, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> 및 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- 또는 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r1은 상기 정의된 바와 같음)의 2가 라디칼, 또는 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼이고;

B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, B<sub>8</sub>, B<sub>9</sub>, B<sub>10</sub>, B<sub>11</sub>, B<sub>12</sub>, B<sub>13</sub> 및 B<sub>14</sub>는 서로 독립적으로 히드록실 또는 (바람직하게는) 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2500 달톤 이하, 가장 바람직하게는 약 1000 달톤 이하)의 분자량을 갖고 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90% 중량% 이상)의, 에틸렌옥시드 단위, (메트)아크릴아미드 단위, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐피롤 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 단위 (600 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고, 단, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, B<sub>8</sub>, 및 B<sub>9</sub> 중 적어도 하나 및 B<sub>10</sub>, B<sub>11</sub>, B<sub>12</sub>, B<sub>13</sub> 및 B<sub>14</sub> 중 적어도 하나는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고;

T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>6</sub>, T<sub>7</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>9</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>11</sub>, T<sub>12</sub>, T<sub>13</sub> 및 T<sub>14</sub>는 서로 독립적으로 15개 이하의 탄소 원자를 갖고 -O-, -NR'-, -C(O)- 및/또는 -S-가 개재될 수 있는 지방족 또는 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 3가 라디칼이다.

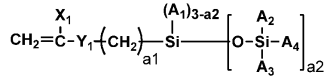
**청구항 3**

제2항에 있어서, 화학식 7의 친수성화된 폴리실록산 또는 사슬-연장된 폴리실록산 가교체를 포함하는 예비중합체.

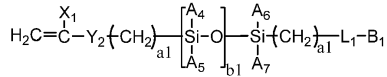
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 1, 2 또는 3의 실록산-함유 비닐계 단량체를 포함하는 예비중합체.

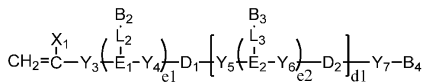
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



상기 식에서,

a1은 1 내지 5의 정수이고;

a2는 1, 2 또는 3의 정수이고;

b1은 1 내지 10의 정수이고;

d1은 0 내지 4의 정수이고;

e1 및 e2는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

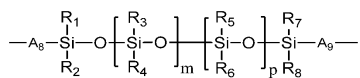
A1, A2, A3, A4, A5, A6 및 A7은 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이고;

X1은 수소 또는 메틸이고;

Y1은 -M1-X2-M2-X3-M3-X4-M4-의 라디칼이고, 여기서 M1, M2, M3 및 M4는 서로 독립적으로 직접 결합, -CH2-, -C2H4-, -C3H6-, -CH2-CH(OH)-CH2- 또는 -(C2H4-O-)a3- (여기서 a3은 2 내지 12의 정수임)이고, X2, X3 및 X4는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'- (여기서 R'는 H 또는 C1-C4 알킬임), -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-, -S-, -NH-C(O)-O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NH-C(O)-NH-Z0-NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-Z0-NH-C(O)-O-, -O-C(O)-NH-Z0-NH-C(O)-NH- 및 -NH-C(O)-NH-Z0-NH-C(O)-O- (여기서 Z0은 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형 C2-C12 알킬렌 2가 라디칼 또는 C5-C45 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼임)로 이루어진 군으로부터 선택된 연결이고;

D1 및 D2는 서로 독립적으로 하기 화학식 4의 2가 기이고

<화학식 4>



(상기 식에서, A8 및 A9는 서로 독립적으로 직접 결합, 선형 또는 분지형 C1-C10 알킬렌 2가 라디칼, -(CH2CH2O)r1-CH2CH2- (여기서 r1은 1 내지 20의 정수임), 또는 C1-C7 알킬렌옥시-C1-C7 알킬렌 2가 라디칼이고, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 및 R8은 서로 독립적으로, C1-C4-알킬, -alk-(OCH2CH2)r2-OR9 (여기서 alk는 C1-C6-알킬렌 2가 라디칼이고, R9는 C1-C4 알킬이고 r2는 1 내지 20의 정수임)이고, m 및 p는 서로 독립적으로 0 내지 150

의 정수이고 (m+p)는 2 내지 150임);

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub> 및 Y<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 직접 결합 또는 -Z<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-Z<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>-Z<sub>3</sub>-X<sub>4</sub>-Z<sub>4</sub>-의 2가 라디칼이고, 여기서 X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 정의된 바와 같고, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> 및 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- 또는 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r1은 상기 정의된 바와 같음)의 2가 라디칼, 또는 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼이고;

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> 및 B<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 히드록실 또는 (바람직하게는) 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2500 달톤 이하, 가장 바람직하게는 약 1000 달톤 이하)의 분자량을 갖고 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90% 중량% 이상)의, 에틸렌옥시드 단위, (메트)아크릴아미드 단위, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐피롤 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 단위 (600 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고, 단, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> 및 B<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고;

E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 15개 이하의 탄소 원자를 갖고 -O-, -NR'-, -C(O)- 및/또는 -S-가 개재될 수 있는 지방족 또는 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 3가 라디칼이다.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 화학식 1의 실록산-함유 비닐계 단량체 (여기서 a<sub>2</sub>는 정수 2임)를 포함하는 예비중합체.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 화학식 2의 실록산-함유 비닐계 단량체를 포함하는 예비중합체.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 화학식 3의 실록산-함유 비닐계 단량체를 포함하는 예비중합체.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 친수성 단량체 단위가 N,N-디메틸아크릴아미드 (DMA), N,N-디메틸메타크릴아미드 (DMMA), 2-아크릴아미도글리콜산, 3-아크릴로일아미노-1-프로판올, N-히드록시에틸 아크릴아미드, N-[트리스(히드록시메틸)메틸]-아크릴아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 (HEMA), 2-히드록시에틸 아크릴레이트 (HEA), 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 (HPMA), 트리메틸암모늄 2-히드록시 프로필메타크릴레이트 히드로클로라이드, 아미노프로필 메타크릴레이트 히드로클로라이드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA), 글리세롤 메타크릴레이트 (GMA), N-비닐-2-피롤리돈 (NVP), 알릴 알콜, 비닐피리딘, 1500 이하의 중량평균 분자량을 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메타크릴산, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 카프로락탐 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 소수성 비닐계 단량체로부터 유도된 것인 예비중합체.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 하나 이상의 친수성 단량체가 N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비중합체.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 단위가 임의의 폴리실록산 분절을 갖지 않고 각각 예비중합체의 중합체 사슬의 일부인 기본 단량체 단위 및 그 위에 부착된 펜던트 또는 말단, 에틸렌계 불포화 기를 포함하고, 여기서 각각의 기본 단량체 단위는 제1 반응성 관능기를 갖는 제1 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로부터 유도되고, 여기서 펜던트 또는 말단 에틸렌계 불포화 기는 가교작용체의 존재 또는 부재 하에 1개의 제1 반응성 관능기와 반응하여 공유 연결을 형성하는 제2 반응성 관능기를 갖는 제2 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로부터 유도되고, 여기서 제1 및 제2 반응성 관능기는 아미노 기, 히드록실 기, 카르복실 기, 아즐락톤 기, 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 아지리딘 기, 산 클로라이드 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비중합체.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 제1 및 제2 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체가 서로 독립적으로 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 히드록실알킬 (메트)아크릴레이트, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 히드록시알킬 (메트)아크릴아미드, 알릴알콜, 알릴아민, 아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐아민, 아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드, 아크릴산, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아크릴산 (예를 들어, 메타크릴릭 에틸아크릴산, 프로필아크릴산, 부틸아크릴산), N-[트리스(히드록시메틸)-메틸]아크릴아미드, N,N-2-아크릴아미도글리콜산, 베타 메틸-아크릴산 (크로톤산), 알파-페닐 아크릴산, 베타-아크릴옥시 프로피온산, 소르브산, 안젤산, 신남산, 1-카르복시-4-페닐 부타디엔-1,3, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 말레산, 푸마르산, 아지리딘 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 2-(1-아지리딘) 에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(1-아지리딘) 프로필 (메트)아크릴레이트, 4-(1-아지리딘) 부틸 (메트)아크릴레이트, 6-(1-아지리딘) 헥실 (메트)아크릴레이트, 또는 8-(1-아지리딘) 옥틸 (메트)아크릴레이트), 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, (메트)아크릴산 할라이드 기 (-COX, X = Cl, Br 또는 I), C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 이소시아네이트알킬 (메트)아크릴레이트, 아즐락톤-함유 비닐계 단량체 (예를 들어, 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4-메틸-4-에틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-부틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-디부틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-도데실-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-디페닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-펜타메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-디에틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4-메틸-4-노닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-페닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-벤질-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-펜타메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온 및 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-6-온과, 바람직한 아즐락톤-함유 비닐계 단량체로서 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온 (VDMO) 및 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온 (IPDMO), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비중합체.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 제1 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체가 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 히드록시프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 알콜, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 아민, (메트)아크릴산, 에틸아크릴산, 프로필아크릴산, 부틸아크릴산, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 이소시아네이트에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(1-아지리딘) 에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(1-아지리딘) 프로필 (메트)아크릴레이트, 4-(1-아지리딘) 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온 (VDMO), 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-

5-은 (IPDMO) 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 예비중합체.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 수-가공성 예비중합체를 포함하는 렌즈 형성 체제를 경화시킴으로써 수득된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈이며, 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배러 이상 (바람직하게는 약 50 배러 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배러 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배러 이상)의 산소 투과도 (Dk), 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면, 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa (바람직하게는 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 보다 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 보다 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa)의 탄성률, 약  $1.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/min 이상 (보다 바람직하게는 약  $2.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/min 이상, 보다 더 바람직하게는 약  $6.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/min 이상)의 이오노플릭스 확산 계수 D, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 특성을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈.

**청구항 14**

(1) 콘택트 렌즈 제조용 금형에 렌즈 체제를 도입하는 단계이며, 여기서 렌즈-형성 체제는

(a) 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 예비중합체, 하기 화학식 2의 실록산-함유 비닐계 단량체, 하기 화학식 3의 실록산-함유 비닐계 단량체, 하기 화학식 7의 가교제, 하기 화학식 8의 가교제 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 수-가공성 폴리실록산-함유 중합성 물질, 및

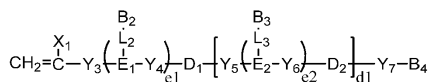
(b) 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매

를 포함하고, 여기서 렌즈-형성 체제는 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 이외의 임의의 비-반응성 용매를 갖지 않는 것인 단계:

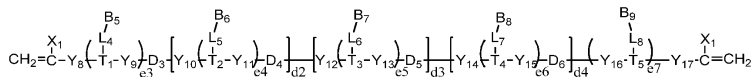
<화학식 2>



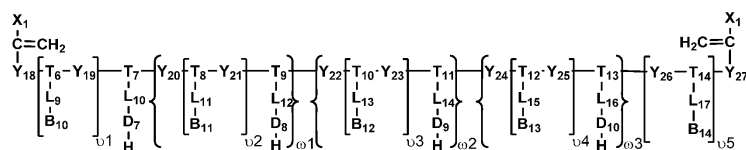
<화학식 3>



<화학식 7>



<화학식 8>

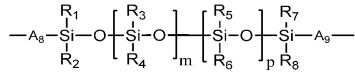


(상기 식에서,

D<sub>1</sub> 및 D<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 하기 화학식 4의 2가 기이고

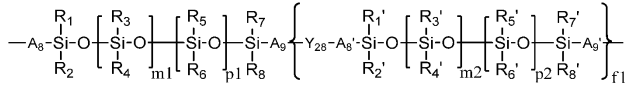


<화학식 4>



D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, D<sub>7</sub>, D<sub>8</sub>, D<sub>9</sub> 및 D<sub>10</sub>은 서로 독립적으로 하기 화학식 9의 2가 기이고

<화학식 9>



X<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고,

a<sub>1</sub>은 1 내지 5의 정수이고,

b<sub>1</sub>은 1 내지 10의 정수이고,

d<sub>1</sub>은 0 내지 4의 정수이고,

d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub>, d<sub>4</sub>, ω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub> 및 ω<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 0 내지 20의 정수이고,

e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>, e<sub>3</sub>, e<sub>4</sub>, e<sub>5</sub>, e<sub>6</sub>, e<sub>7</sub>, v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>, v<sub>3</sub>, v<sub>4</sub> 및 v<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고 (e<sub>3</sub>+e<sub>4</sub>+e<sub>5</sub>+e<sub>6</sub>+e<sub>7</sub>)≥1이고 (v<sub>1</sub> + v<sub>2</sub>+ v<sub>3</sub>+ v<sub>4</sub>+ v<sub>5</sub>)≥1이고,

A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub> 및 A<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이고,

A<sub>8</sub>, A<sub>8</sub>' , A<sub>9</sub> 및 A<sub>9</sub>'는 서로 독립적으로 직접 결합, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r<sub>1</sub>은 1 내지 20의 정수임), 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>' , R<sub>2</sub>' , R<sub>3</sub>' , R<sub>4</sub>' , R<sub>5</sub>' , R<sub>6</sub>' , R<sub>7</sub>' 및 R<sub>8</sub>'는 서로 독립적으로, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, -alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>r2</sub>-OR<sub>9</sub> (여기서 alk는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>9</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고 r<sub>2</sub>는 1 내지 20의 정수임)이고,

f<sub>1</sub>은 0 내지 8의 정수이고,

m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, p<sub>1</sub> 및 p<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 0 내지 150의 정수이고, (m<sub>1</sub>+p<sub>1</sub>) 및 (m<sub>2</sub>+p<sub>2</sub>)는 서로 독립적으로 2 내지 150이고,

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub>, L<sub>10</sub>, L<sub>11</sub>, L<sub>12</sub>, L<sub>13</sub>, L<sub>14</sub>, L<sub>15</sub>, L<sub>16</sub>, L<sub>17</sub>, Y<sub>8</sub>, Y<sub>9</sub>, Y<sub>10</sub>, Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>, Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>, Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>, Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>, Y<sub>19</sub>, Y<sub>20</sub>, Y<sub>21</sub>, Y<sub>22</sub>, Y<sub>23</sub>, Y<sub>24</sub>, Y<sub>25</sub>, Y<sub>26</sub>, Y<sub>27</sub> 및 Y<sub>28</sub>은 서로 독립적으로 직접 결합 또는 -Z<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-Z<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>-Z<sub>3</sub>-X<sub>4</sub>-Z<sub>4</sub>-의 2가 라디칼이고, 여기서 X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'- (여기서 R'는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬임), -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-, -S-, -NH-C(O)-O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH- 및 -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O- (여기서 Z<sub>0</sub>은 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼임)로 이루어진 군으로부터 선택된 연결이고, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> 및 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- 또는 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r<sub>1</sub>은 상기 정의된 바와 같음)의 2가 라디칼, 또는 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼이고,

B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, B<sub>8</sub>, B<sub>9</sub>, B<sub>10</sub>, B<sub>11</sub>, B<sub>12</sub>, B<sub>13</sub> 및 B<sub>14</sub>는 서로 독립적으로 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2500 달톤 이하, 가장 바람직하게는 약 1000 달톤 이하)의 분자량을 갖고 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90% 중량% 이상)의, 에틸렌옥시드 단위, (메트)아크릴아미드 단위,

C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐피롤 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 단위 (600 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고,

E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 15개 이하의 탄소 원자를 갖고 -O-, -NR'-, -C(O)- 및/또는 -S-가 개재될 수 있는 지방족 또는 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 3가 라디칼이고,

T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>6</sub>, T<sub>7</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>9</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>11</sub>, T<sub>12</sub>, T<sub>13</sub> 및 T<sub>14</sub>는 서로 독립적으로 15개 이하의 탄소 원자를 갖고 -O-, -NR'-, -C(O)- 및/또는 -S-가 개재될 수 있는 지방족 또는 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 3가 라디칼임); 및

(2) 금형 내에서 렌즈 제제를 중합하여 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성하는 단계이며, 여기서 형성된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배리 이상 (바람직하게는 약 50 배리 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배리 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배리 이상)의 산소 투과도 (Dk), 및 임의로 (그러나 바람직하게는), 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을 갖는 것인 단계

를 포함하는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 형성된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 물 또는 수용액으로 추출하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 16**

제14항 또는 제15항에 있어서, 금형이 재사용가능한 금형이고, 여기서 렌즈-형성 조성물이 화학 방사선의 공간적 제한 하에 화학선으로 경화되어 (즉, 중합되어) 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈가 형성되고, 재사용가능한 금형이 안과용으로 상용성인 용매로 세정되는 것인 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 금형이 석영, 유리, 사파이어, CaF<sub>2</sub>, 시클릭 올레핀 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르이미드 및 그의 조합으로 제조된 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 수-가공성(water-processable) 중합성 예비중합체 부류 및 그의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 수계(water-based) 렌즈-형성 조성물로부터 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하는 방법 및 본 발명의 방법에 따라 제조된 콘택트 렌즈에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근, 소프트 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 그의 높은 산소 투과도 및 편안함으로 인해 점점 더 대중적이 되었다. "소프트" 콘택트 렌즈는 눈의 형상에 가깝도록 맞춰질 수 있으므로, 산소가 렌즈를 쉽게 빠져나갈 수 있다. 소프트 콘택트 렌즈는, 각막이 다른 조직과 같이 혈액 공급으로부터 산소를 받지 못하므로, 주변 공기 (즉, 산소)로부터 산소가 각막에 도달하게 해 주어야 한다. 충분한 산소가 각막에 도달하지 못한다면, 각막 팽창이 일어난다. 장기간의 산소 부족은 각막 내의 혈관의 바람직하지 않은 성장을 야기한다. 실리콘 히드로겔

콘택트 렌즈는 높은 산소 투과도를 가짐으로써, 충분한 산소가 렌즈를 통해 각막으로 투과되고 각막 건강에 최소의 역효과를 갖도록 해 준다.

[0003] 그러나, 모든 시판되는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 1회용 플라스틱 금형 및 단량체 및/또는 거대단량체의 혼합물의 사용을 수반하는 종래의 캐스트 성형 기술에 따라 제조된다. 이러한 종래의 캐스트-성형 기술에는 몇 가지 단점이 있다. 예를 들어, 전통적인 캐스트-성형 제조 공정은 유기 용매를 사용함으로써 미중합 단량체를 렌즈로부터 제거하여야 하는 렌즈 추출을 포함해야 한다. 이러한 렌즈 추출은 제조 비용을 증가시키고, 제조 효율을 감소시킨다. 게다가, 플라스틱 금형의 사출-성형 도중에, 제조 공정에서의 (온도, 압력, 물질 특성) 변동의 결과로 금형 치수의 변동이 생길 수 있기 때문에, 그리고 또한 생성된 금형이 사출 성형 이후에 비-균일 수축을 겪을 수 있기 때문에, 1회용 플라스틱 금형은 본래 불가피한 치수 변화를 갖는다. 금형에서의 이러한 치수 변화는 제조될 콘택트 렌즈의 변수 (피크 굴절률, 직경, 기본 커브, 중심 두께 등)의 변동 및 복잡한 렌즈 설계를 복제하는데 있어서 낮은 정확도(fidelity)를 초래할 수 있다.

[0004] 종래의 캐스트-성형 기술에서 부딪히는 상기의 단점은 (1) 실질적으로 단량체가 없고, 에틸렌계 불포화기가 있는 실질적으로 정제된 예비중합체를 포함하는 렌즈-형성 조성물, (2) 높은 정밀도로 제조된 재사용가능한 금형, 및 (3) 미국 특허 번호 5,508,317, 5,583,463, 5,789,464 및 5,849,810에 기재된 바와 같은, 화학 방사선의 공간적 제한하에 (예를 들어, UV) 경화를 수반하는 소위 라이트스트림 테크놀로지(Lightstream Technology)<sup>TM</sup> (시바 비전(CIBA Vision))를 사용함으로써 극복될 수 있다. 라이트스트림 테크놀로지<sup>TM</sup>에 따르면, 높은 일관성을 갖고 본래의 렌즈 설계에 대해 높은 정확도를 갖는 렌즈를 비교적 저비용으로 제조할 수 있다.

[0005] 그러나, 라이트스트림 테크놀로지<sup>TM</sup>를 적용하여 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하지 않았었다. 라이트스트림 테크놀로지<sup>TM</sup>를 기제로 하는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조에서 한 잠재적 사안은 렌즈 체계의 실리콘-함유 중합성 물질이 물 또는 안과용으로 상용성인 용매 (비반응성 희석제)에 가용성이 아니라는 것이다. 그리하여 안과용으로 상용성이 아닌 용매 유기 용매가 사용되어야 하며 용매 교환 또는 수화 공정이 제조에서 수행되어 왔다. 또 다른 잠재적 사안은 금형 표면 상에 잔류하는 렌즈 체계의 실리콘-함유 성분이 수용성이 아닐 수 있고 물이 아니라 안과용으로 상용성이 아닌 용매 유기 용매를 사용하여 재사용가능한 금형을 세척하여야 할 수도 있을 것이라는 것이다. 그러나, 유기 용매의 사용은 비용이 많이 들 수 있고 환경 친화적이지 않다. 수계 금형 세척 시스템이 바람직하다.

[0006] 따라서, 수-가공성 중합성 실리콘-함유 거대단량체 또는 예비중합체, 및 라이트스트림 테크놀로지<sup>TM</sup>에 따른 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기 위한 재사용가능한 금형을 수계 시스템을 사용하여 세척할 필요가 여전히 있다. 또한, 라이트스트림 테크놀로지<sup>TM</sup>에 따른 바람직한 벌크 및 표면 특성을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기에 적합한 신규의 화학선-가교성 예비중합체가 여전히 요구된다.

**발명의 내용**

[0007] 발명의 개요

[0008] 본 발명은, 한 측면에서, (1) 실록산-함유 단량체 단위 및/또는 폴리실록산-함유 가교 단위 (여기서 실록산-함유 단량체 단위는 각각 하나 이상의 친수성 기 및/또는 하나 이상의 친수성 중합체 사슬을 갖는 하나 이상의 실록산-함유 비닐계 단량체로부터 유도되고, 여기서 폴리실록산-함유 가교 단위는 하나 이상의 친수성화된 폴리실록산 가교제 및/또는 하나 이상의 사슬-연장된 친수성화된 폴리실록산 가교제로부터 유도됨); (2) 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위; (3) 각각 펜던트 또는 말단, 에틸렌계 불포화기를 갖고 임의의 폴리실록산 분질이 없는 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%의 중합성 단위; 및 (4) 임의로, 실리콘이 없는 하나 이상의 소수성 비닐계 단량체로부터 유도된 소수성 단위를 포함하는 수용성 또는 수-가공성 실록산-함유 예비중합체를 제공하고, 여기서 예비중합체는 예비중합체의 총 중량에 대해 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 실리콘을 포함하고, 수 중 약 5 중량% 이상의 높은 수용해성 또는 수분산성을 가지며, 여기서 예비중합체는 하나 이상의 비닐계 단량체의 부재하에 화학선으로 가교될 수 있어, 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량%의 수분 함량 및 약 40 배러(barrer) 이상의 산소 투과도 (Dk)를 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성한다.

[0009] 또 다른 측면에서, 본 발명은 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법을 제공하고, 당해 방법은 안과용으로 상용성인 용매 및 거기에 용해되거나 분산된 수용성 또는 수-가공성 실리콘-함유 중합성 물질을 포함하는 렌즈-형성 조성물을 화학선으로 중합시키는 단계를 포함한다.

[0010] 추가 측면에서, 본 발명은 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제공하고, 이는 금형 내에서 물, 1,2-프로필렌 글리

콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 안과용으로 상용성인 용매, 및 거기에 용해되거나 분산된 수용성 또는 수 가공성 실리콘-함유 중합성 물질을 포함하는 렌즈-형성 조성물을 중합시킴으로써 수득되는 중합체 물질을 포함한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0011] 발명의 상세한 설명
- [0012] 달리 정의되지 않는다면, 본원에 사용된 모든 기술 용어 및 과학 용어는 당업자가 흔히 이해하는 바와 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본원에 사용된 명명법 및 실험 절차는 주지되어 있으며 당업계에서 흔히 이용된다. 이들 절차에는 종래의 방법, 예컨대 당업계 및 다양한 일반 참고문헌에 제공된 것이 사용된다. 용어가 단수형으로 제공되는 경우에는, 본 발명자들은 그 용어의 복수형 또한 고려한다. 본원에 사용된 명명법 및 하기 기재된 실험 절차는 주지되어 있으며 당업계에서 흔히 이용되는 것이다.
- [0013] "안구용 장치"는, 본원에 사용된 바와 같이, 콘택트 렌즈 (하드 또는 소프트), 안내 렌즈, 각막 온레이(onlay), 눈 또는 안구 근처 상에 또는 주변에 사용되는 다른 안구용 장치 (예를 들어, 스텐트, 녹내장 셉트(shunt) 등)를 지칭한다.
- [0014] "콘택트 렌즈"는 착용자의 눈 위 또는 그 안에 넣을 수 있는 구조물을 지칭한다. 콘택트 렌즈는 사용자의 시력을 교정, 향상, 또는 변경할 수 있지만, 꼭 그렇지 않은 경우도 있다. 콘택트 렌즈는 당업계에 공지되어 있거나 후에 개발된 임의의 적절한 물질의 것일 수 있고, 소프트 렌즈, 하드 렌즈 또는 하이브리드 렌즈일 수 있다. "실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈"는 실리콘 히드로겔 물질을 포함하는 콘택트 렌즈를 지칭한다.
- [0015] "히드로겔" 또는 "히드로겔 물질"은 완전히 수화될 경우 물을 10 중량% 이상 흡수할 수 있는 중합체 물질을 지칭한다.
- [0016] "실리콘 히드로겔"은 하나 이상의 실리콘-함유 비닐계 단량체 또는 가교제 또는 하나 이상의 화학선-가교성 실리콘-함유 예비중합체를 포함하는 중합성 조성물의 공중합에 의해 수득된 실리콘-함유 히드로겔을 지칭한다.
- [0017] "친수성"은, 본원에 사용된 바와 같이, 지질보다는 물과 보다 용이하게 회합될 물질 또는 그의 일부를 기재한다.
- [0018] "단량체"는 화학적으로, 화학선으로 또는 열적으로 중합될 수 있는 화합물을 지칭한다.
- [0019] "비닐계 단량체"는, 본원에 사용된 바와 같이, 1개의 유일한 에틸렌계 불포화기를 갖고, 화학선으로 또는 열적으로 중합될 수 있는 단량체를 지칭한다.
- [0020] 용어 "올레핀계 불포화기" 또는 "에틸렌계 불포화기"는 본원에서 광의의 의미로 사용되며, 하나 이상의 >C=C<기를 함유하는 임의의 기를 포함하는 것으로 의도된다. 예시적인 에틸렌계 불포화기로는, 비제한적으로, (메트)아크릴로일 ( $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$  및/또는  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 알릴, 비닐, 스티레닐, 또는 다른 C=C 함유기가 포함된다.
- [0021] 본원에 사용된 바와 같이, 중합성 조성물, 예비중합체 또는 물질의 경화, 가교 또는 중합과 관련하여 "화학선으로"는, 경화 (예를 들어, 가교된 및/또는 중합된)가 화학선 조사, 예컨대 UV 조사, 이온화 방사 (예를 들어 감마선 또는 X-선 조사), 마이크로파 조사 등에 의해 수행됨을 의미한다. 열 경화 또는 화학선 경화 방법은 당업자에게 주지되어 있다.
- [0022] 용어 "(메트)아크릴아미드"는 메타크릴아미드 및/또는 아크릴아미드를 지칭한다.
- [0023] 용어 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 지칭한다.
- [0024] "친수성 비닐계 단량체"는, 본원에 사용된 바와 같이, 단독중합체로서 전형적으로 수용성이거나 물을 10 중량% 이상 흡수할 수 있는 중합체를 산출하는 비닐계 단량체를 지칭한다.
- [0025] "소수성 비닐계 단량체"는, 본원에 사용된 바와 같이, 단독중합체로서 전형적으로 수불용성이며 물을 10 중량% 미만으로 흡수할 수 있는 중합체를 산출하는 비닐계 단량체를 지칭한다.
- [0026] "예비중합체"는 에틸렌계 불포화기를 함유하며 화학선으로 또는 열적으로 중합되어 출발 예비중합체보다 더 큰 분자량을 갖는 중합체를 형성할 수 있는 중합체를 지칭한다.

- [0027] "중합체"는 하나 이상의 비닐계 단량체, 가교제 및/예비중합체를 중합/가교시킴으로써 형성된 물질을 의미한다.
- [0028] 중합체 물질 (단량체 또는 거대단량체 물질 포함)의 "분자량"은, 본원에 사용된 바와 같이, 달리 구체적으로 언급이 없거나 시험 조건이 달리 지시되지 않는 한 수-평균 분자량을 지칭한다.
- [0029] "가교제"는 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 화합물을 지칭한다. "가교작용제(crosslinking agent)"는 가교제의 아부류에 속하고 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기를 포함하고 700 달톤 이하의 분자량을 갖는 화합물을 지칭한다.
- [0030] "폴리실록산"은 1개의 유일한 폴리실록산 분절을 함유하는 화합물을 지칭한다.
- [0031] "사슬-연장된 폴리실록산"은 연결에 의해 분리된 2개 이상의 폴리실록산 분절을 함유하는 화합물을 지칭한다.
- [0032] "폴리실록산 가교제"는 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기 및 1개의 유일한 폴리실록산 분절을 갖는 화합물을 지칭한다.
- [0033] "사슬-연장된 폴리실록산 가교제"는 2개 이상의 에틸렌계 불포화 기 및 연결에 의해 분리된 2개 이상의 폴리실록산 분절을 포함하는 선형 폴리실록산 화합물을 지칭한다.
- [0034] "폴리실록산 비닐계 단량체"는 1개의 유일한 에틸렌계 불포화 기 및 1개의 유일한 폴리실록산 분절을 함유하는 비닐계 단량체를 지칭한다.
- [0035] "사슬-연장된 폴리실록산 비닐계 단량체"는 1개의 유일한 에틸렌계 불포화 기 및 연결에 의해 분리된 2개 이상의 폴리실록산 분절을 포함하는 화합물을 지칭한다.
- [0036] "거대(bulky) 비닐계 단량체"는 거대 치환기를 갖는 비닐계 단량체를 지칭한다. 바람직한 거대 비닐계 단량체에는, 비제한적으로, N-[트리스(트리메틸실록시)실릴프로필]-(메트)아크릴아미드; N-[트리스(디메틸프로필실록시)-실릴프로필] (메트)아크릴아미드; N-[트리스(디메틸-페닐실록시)-실릴프로필] (메트)아크릴아미드; N-[트리스(디메틸에틸실록시)실릴프로필] (메트)아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필) 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(비스(트리메틸실릴옥시)메틸실릴)프로필옥시)프로필] 아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)-2-메틸 아크릴아미드; N-(2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필)아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(트리스(트리메틸실릴옥시)실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; N-[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)-프로필옥시)프로필]-2-메틸 아크릴아미드; N-[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필] 아크릴아미드; N,N-비스[2-히드록시-3-(3-(t-부틸디메틸실릴)프로필옥시)프로필]아크릴아미드; 3-메타크릴옥시 프로필헨타메틸디실록산; 트리스(트리메틸실릴옥시)실릴 프로필 메타크릴레이트 (TRIS); (3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필옥시)프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란; (3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필옥시)프로필트리스(트리메틸실록시)실란; 3-메타크릴옥시-2-(2-히드록시에톡시)프로필옥시)프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란; N-2-메타크릴옥시에틸-0-(메틸-비스-트리메틸실록시-3-프로필)실릴 카르바메이트; 3-(트리메틸실릴)프로필비닐 카르보네이트; 3-(비닐옥시카르보닐티오)프로필-트리스(트리메틸-실록시)실란; 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필비닐 카르바메이트; 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 알릴 카르바메이트; 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 비닐 카르보네이트; t-부틸디메틸-실록시에틸 비닐 카르보네이트; 트리메틸실릴에틸 비닐 카르보네이트; 트리메틸실릴메틸 비닐 카르보네이트; t-부틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 폴리실록산-함유 비닐계 단량체 (3 내지 8개의 실리콘 원자 가짐) 및 그의 조합이 포함된다.
- [0037] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "유체"는 물질이 액체와 유사하게 유동할 수 있음을 나타낸다.
- [0038] 자유 라디칼 개시제는 광개시제이거나 열적 개시제일 수 있다. "광개시제"는 빛을 이용하여 자유 라디칼 가교 및/또는 중합 반응을 개시하는 화학물질을 지칭한다. 적합한 광개시제로는, 비제한적으로, 벤조인 메틸에테르, 디에톡시아세토페논, 벤조일포스핀 옥시드, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 광개시제의 다로큐어(Darocure)<sup>®</sup> 유형, 및 광개시제의 이르가큐어(Irgacure)<sup>®</sup> 유형, 바람직하게는 다로큐어<sup>®</sup> 1173, 및 다로큐어<sup>®</sup> 2959가 포함된다. 벤조일포스핀 옥시드 개시제의 예에는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐로포스핀 옥시드 (TPO); 비스-(2,6-디클

로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥시드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥시드가 포함된다. 또한, 예를 들어, 예비중합체에 혼입될 수 있거나, 특정 단량체로서 사용될 수 있는 반응성 광개시제가 적합하다. 반응성 광개시제의 예는 본원에 그 전문이 참고로 포함되는 EP 632 329에 개시된 것이다. 중합은 이어서 화학 방사선, 예를 들어 빛, 특히 적합한 파장의 UV 광에 의해 촉발될 수 있다. 스펙트럼 요건은 적절한 경우 적합한 광증감제의 첨가에 의해 그에 따라 제어될 수 있다.

- [0039] "열적 개시제"는 열 에너지를 사용하여 라디칼 가교/중합 반응을 개시하는 화학물질을 지칭한다. 적합한 열적 개시제의 예에는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜탄니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴), 퍼옥시드, 예컨대 벤조일 퍼옥시드 등이 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 열적 개시제는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN)이다.
- [0040] "중합성 UV-흡수제"는 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 에틸렌계 불포화 기 및 200 nm 내지 400 nm 범위의 UV 방사선을 흡수하거나 차단할 수 있는 UV-흡수성 모이어티를 포함하는 화합물을 지칭한다.
- [0041] "화학 방사선의 공간적 제한"은 광선 형태의 에너지 방사선이, 미국 특허 번호 6,800,225, 6,627,124, 7,384,590 및 7,387,759 (이들 특허 모두는 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 예시된 바와 같이, 예를 들어, 뚜렷한(well-defined) 주변 경계를 갖는 영역 상에 공간적으로 제한된 방식으로 작용하도록 마스크 또는 스크린 또는 그의 조합에 의해 인도되는 조치 또는 공정을 지칭한다.
- [0042] "염료"는 렌즈-형성 유체 물질에 가용성이고 색을 부여하기 위해 사용되는 물질을 의미한다. 염료는 전형적으로 반투명하며, 빛을 흡수하지만 산란시키지는 않는다.
- [0043] "안료"는 그것이 불용성인 렌즈-형성 조성물에 현탁되는 분말로 된 물질 (입자)을 의미한다.
- [0044] 실리콘 히드로겔 물질 또는 콘택트 렌즈와 관련하여 "친수성 표면"은 실리콘 히드로겔 물질 또는 콘택트 렌즈가 약 90도 이하, 바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 약 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하의 평균 수 접촉각을 갖는 것을 특징으로 하는 표면 친수성을 가짐을 의미한다.
- [0045] "평균 수 접촉각"은 수 접촉각 (액적(Sessile Drop)법에 의해 측정됨)을 의미하며, 이는 개별 콘택트 렌즈 또는 실리콘 히드로겔 물질의 샘플의 측정치를 평균하여 얻는다.
- [0046] 용어 "성형 후의(post molding) 표면 처리"는 콘택트 렌즈의 표면을 더 친수성/습윤성으로 만들기 위하여 금형 내에서 렌즈 제조의 캐스트-성형에 의해 콘택트 렌즈를 수득한 후 수행되는 공정을 의미한다. 예를 들어, 성형 후의 표면 처리는 플라즈마 처리, 화학 처리, 친수성 단량체 또는 거대단량체의 렌즈의 표면 상으로의 그래프팅, 하나 이상의 친수성 중합체의 하나 이상의 층의 물리적 증착, 친수성 코팅물의 콘택트 렌즈 상으로의 가교 등일 수 있다.
- [0047] "항미생물제"는, 본원에 사용된 바와 같이, 당업계에 그 용어가 공지되어 있는 바와 같은 미생물의 성장을 감소 또는 제거 또는 억제시킬 수 있는 화학물질을 지칭한다. 항미생물제의 바람직한 예에는, 비제한적으로, 은 염, 은 착물, 은 나노입자, 은-함유 제올라이트 등이 포함된다.
- [0048] "은 나노입자"란 본질적으로 은 금속으로 제조되고 1 마이크로미터 미만의 크기를 갖는 입자를 지칭한다.
- [0049] 화합물 또는 물질과 관련하여 용어 "가용성"은 화합물 또는 물질이 실온 (약 22°C 내지 약 28°C)에서 약 1 중량 % 이상의 농도를 갖는 용액을 형성하기에 충분한 정도로 용매에 용해될 수 있음을 의미한다.
- [0050] 화합물 또는 물질과 관련하여 용어 "수용해성 및/또는 수분산성"은 400 내지 700 nm의 범위에서 85% 이상의 투광성을 갖는 투명한 수용액 또는 약간 탁한 수용액을 형성하는 실온 (약 22°C 내지 약 28°C)에서 물에 용해되고/거나 분산된 화합물 또는 물질의 농도 (중량%)를 의미한다.
- [0051] 실리콘-함유 중합성 물질과 관련하여 용어 "수-가공성"은 실리콘-함유 중합성 성분이 실온 (약 22°C 내지 약 28°C)에서 안과용으로 상용성인 용매에 용해되어 400 내지 700 nm의 범위에서 85% 이상의 투광성을 갖는 렌즈-형성 조성물 (또는 제제)을 형성할 수 있음을 의미한다.
- [0052] 용어 "안과용으로 상용성인 용매"는 안구 환경을 상당히 손상시키지 않고 사용자의 큰 불편함 없이 장기간 동안 안구 환경과 친밀 접촉할 수 있는 용매를 지칭한다. "안구 환경"은, 본원에 사용된 바와 같이, 시력 교정, 약물 전달, 상처 치유, 눈의 색 변경, 또는 다른 안과용 용도에 사용된 콘택트 렌즈와 친밀 접촉될 수 있는 안액 (예를 들어, 루액) 및 안 조직 (예를 들어, 각막)을 지칭한다. 안과용으로 상용성인 용매의 바람직한 예에는, 비제한적으로, 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 및 그의 조합이

포함된다.

- [0053] 본 발명에 따라서, 콘택트 렌즈와 관련하여 용어 "산소 투과도"는, 실시예 1에 기재된 절차에 따라 측정된 바와 같은 경계층 효과에 기인하는 산소 유량(oxygen flux)에 대한 표면 저항에 대해 교정된 추정된 고유 산소 투과도  $Dk_c$ 를 의미한다. 물질의 고유 "산소 투과도",  $Dk$ 는 산소가 물질을 통과할 비율이다. 산소 투과도는 통상적으로 배러 단위로 표기되며, 여기서 "배러"는  $[(\text{cm}^3 \text{ 산소})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-10}$ 으로 정의된다.
- [0054] 렌즈 또는 물질의 "산소 전달률",  $Dk/t$ 은 산소가 측정된 면적에 걸쳐 평균 두께가  $t$  [mm 단위로]인 특정 렌즈 또는 물질을 통과할 비율이다. 산소 전달률은 통상적으로 배러/mm의 단위로 표기되며, 여기서 "배러/mm"는  $[(\text{cm}^3 \text{ 산소})/(\text{cm}^2)(\text{sec})(\text{mm Hg})] \times 10^{-9}$ 로 정의된다.
- [0055] 렌즈를 통한 "이온 투과율"은 이오노플릭스 확산 계수와 관련이 있다. 이오노플릭스 확산 계수,  $D$  ( $[\text{mm}^2/\text{min}]$  단위로)는 다음과 같은 픽(Fick)의 법칙을 적용하는 것에 의해 결정되며:
- [0056]  $D = -n' / (A \times dc/dx)$
- [0057] 여기서,  $n'$  = 이온 수송률 [mol/min];  $A$  = 노출된 렌즈의 면적 [ $\text{mm}^2$ ];  $dc$  = 농도 차이 [mol/L];  $dx$  = 렌즈의 두께 [mm]이다.
- [0058] 하나 이상의 반응성 관능기 (예를 들어, 아민, 히드록실, 카르복실, 이소시아네이트, 무수물, 아지리딘, 아즐락톤, 및/또는 에폭시 기)를 갖는 화합물 또는 중합체 또는 공중합체와 관련하여 용어 "에틸렌계 관능화시키다" 또는 "에틸렌계 관능화"는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 커플링 반응 조건하에 화합물 또는 중합체 또는 공중합체와 반응시킴으로써 하나 이상의 에틸렌계 불포화 기가 화합물 또는 중합체 또는 공중합체의 관능기에 공유적으로 부착되는 공정 또는 그의 생성물을 의미한다.
- [0059] 본 특허 출원 전반에 걸쳐 "에틸렌계 관능화 비닐계 단량체"는 당업자에게 공지된 커플링 (또는 가교) 반응에 관여할 수 있는 1개의 반응성 관능기를 갖는 비닐계 단량체를 지칭한다. 커플링제 (상기 기재된 것)의 부재 또는 존재하에 폴리실록산의 이소시아네이트, 아민, 히드록실, 카르복시, 또는 에폭시 기와 공반응하는, 히드록시, 아미노, 카르복실, 에폭시, 아지리딘, 산-클로라이드, 이소시아네이트 기를 갖는 임의의 비닐계 단량체를, 폴리실록산을 에틸렌계 관능화시키는데 사용할 수 있다. 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체의 예에는, 비제한적으로,  $C_2$  내지  $C_6$  히드록실알킬 (메트)아크릴레이트,  $C_2$  내지  $C_6$  히드록시알킬 (메트)아크릴아미드, 알릴알콜, 알릴아민, 아미노- $C_2$ - $C_6$  알킬 (메트)아크릴레이트,  $C_1$ - $C_6$  알킬아미노- $C_2$ - $C_6$  알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐아민, 아미노- $C_2$ - $C_6$  알킬 (메트)아크릴아미드,  $C_1$ - $C_6$  알킬아미노- $C_2$ - $C_6$  알킬 (메트)아크릴아미드, 아크릴산,  $C_1$ - $C_4$  알킬아크릴산 (예를 들어, 메타크릴릭 에틸아크릴산, 프로필아크릴산, 부틸아크릴산),  $N$ -[트리스(히드록시메틸)-메틸]아크릴아미드,  $N,N$ -2-아크릴아미도글리콜산, 메타 메틸-아크릴산 (크로톤산), 알파-페닐 아크릴산, 베타-아크릴옥시 프로피온산, 소르브산, 안젤산, 신남산, 1-카르복시-4-페닐 부타디엔-1,3, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 말레산, 푸마르산, 아지리디닐  $C_1$ - $C_{12}$  알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 2-(1-아지리디닐) 에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(1-아지리디닐) 프로필 (메트)아크릴레이트, 4-(1-아지리디닐) 부틸 (메트)아크릴레이트, 6-(1-아지리디닐) 헥실 (메트)아크릴레이트, 또는 8-(1-아지리디닐) 옥틸 (메트)아크릴레이트), 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, (메트)아크릴산 할라이드 기 (-COX, X = Cl, Br 또는 I),  $C_1$  내지  $C_6$  이소시아네이트알킬 (메트)아크릴레이트, 아즐락톤-함유 비닐계 단량체 (예를 들어, 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4-메틸-4-에틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-부틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-디부틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-도데실-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-디페닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-펜타메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4,4-테트라메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-디에틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4-메틸-4-노닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-페닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-이소프로페닐-4-메틸-4-벤질-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-펜타메틸렌-1,3-옥사졸린-5-온, 및 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-6-온과, 바람직한 아즐락톤-함유 비닐계 단량체로서 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온 (VDMO) 및 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온 (IPDMO)) 및 그의 조합이 포함된다.
- [0060] "커플링 반응"은 커플링제의 존재 또는 부재하에 당업자에게 주지된 다양한 반응 조건, 예를 들어 산화-환원 조

건, 탈수 축합 조건, 첨가 조건, 치환 (또는 대체) 조건, 디엘스-엘더(Diels-Alder) 반응 조건, 양이온성 가교 조건, 개환 조건, 에폭시 경화 조건 및 그의 조합 하에 공유 결합 또는 연결을 형성하는 한 쌍의 매칭 관능기 사이의 임의의 반응을 기재하는 것으로 의도된다. 다양한 반응 조건 하에 바람직하게는 아미노 기 (상기 정의된 바와 같은 -NHR'), 히드록실 기, 카르복실산 기, 산 할라이드 기 (-COX, X = Cl, Br 또는 I), 산 무수물 기, 알데히드 기, 아즐락톤 기, 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 아지리딘 기, 티올 기, 및 아마이드 기 (-CONH<sub>2</sub>)로 이루어진 군으로부터 선택된 한 쌍의 매칭 공-반응성 관능기 사이의 커플링 반응의 비제한적 예는 예시적 목적으로 하기에 제공된다. 카르복실산 기는 커플링제 - 카르보디이미드 (예를 들어, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필) 카르보디이미드 (EDC), N,N'-디시클로헥실카르보디이미드 (DCC), 1-시클로헥실-3-(2-모르폴리노에틸)카르보디이미드, 디이소프로필 카르보디이미드, 또는 그의 혼합물)의 존재하에 아미노 기 -NHR'와 반응하여 아마이드 연결을 형성하고; 카르복실산 기는 가열하에 이소시아네이트 기와 반응하여 아마이드 연결을 형성하고; 카르복실 기는 에폭시 또는 아지리딘 기와 반응하여 에스테르 결합을 형성하고; 카르복실 기는 할라이드 기 (-Cl, -Br 또는 -I)와 반응하여 에스테르 결합을 형성하고; 아미노 기는 알데히드 기와 반응하여 추가로 환원될 수 있는 시프(Schiff) 염기를 형성하고; 아미노 기 -NHR'는 산 클로라이드 또는 브로마이드 기와 또는 산 무수물 기와 반응하여 아마이드 연결 (-CO-NR'-)을 형성하고; 아미노 기 -NHR'는 이소시아네이트 기와 반응하여 우레아 연결 (-NR'-C(O)-NH-)을 형성하고; 아미노 기 -NHR'는 에폭시 또는 아지리딘 기와 반응하여 아민 결합 (C-NR')을 형성하고; 아미노 기는 (개환) 아즐락톤 기와 반응하여 연결 (-C(O)NH-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-C(O)-NR'-)을 형성하고; 아미노 기는 할라이드 기 (-Cl, -Br 또는 -I)와 반응하여 아민 결합을 형성하고; 히드록실은 이소시아네이트와 반응하여 우레탄 연결을 형성하고; 히드록실은 에폭시 또는 아지리딘 또는 할라이드 기 (-Cl, -Br 또는 -I)와 반응하여 에테르 연결 (-O-)을 형성하고; 히드록실은 산 클로라이드 또는 브로마이드 기와 또는 산 무수물 기와 반응하여 에스테르 연결을 형성하고; 히드록실 기는 촉매의 존재하에 아즐락톤 기와 반응하여 연결 (-C(O)NH-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-C(O)-O-)를 형성하고; 티올 기 (-SH)는 이소시아네이트와 반응하여 티오카르바메이트 연결 (-N-C(O)-S-)을 형성하고; 티올 기는 에폭시 또는 아지리딘과 반응하여 티오에테르 연결 (-S-)을 형성하고; 티올 기는 산 클로라이드 또는 브로마이드 기와 또는 산 무수물 기와 반응하여 티올에스테르 연결을 형성하고; 티올 기는 촉매의 존재하에 아즐락톤 기와 반응하여 연결 (-C(O)NH-알킬렌-C(O)-S-)을 형성하고; 티올 기는 티올-엔 반응 조건하에 티올-엔 반응을 기반으로 하여 비닐기와 반응하여 티오에테르 연결 (-S-)을 형성하고; 티올 기는 적절한 반응 조건하에 마이클 첨가 반응(Michael Addition)을 기반으로 하여 아크릴로일 또는 메타크릴로일 기와 반응하여 티오에테르 연결을 형성하고; 1,2- 또는 1,3-디올 기는 아세트알데히드 디메틸아세탈 기와 반응하여 시클릭 아세탈 연결을 형성한다.

[0061] 또한, 2개의 반응성 관능기를 갖는 커플링제를 커플링 반응에 사용할 수 있는 것으로 이해된다. 2개의 반응성 관능기를 갖는 커플링제는 디이소시아네이트, 디-산 할라이드, 디-카르복실산 화합물, 디-산 할라이드 화합물, 디-아즐락톤 화합물, 디-에폭시 화합물, 디아민, 또는 디올일 수 있다. 당업자는 하나 이상의 에틸렌계 불포화기로 말단화된 폴리실록산을 제조하는 커플링 반응 (예를 들어, 본 출원에서 상기 기재된 어느 하나) 및 그의 조건을 선택하여야 함을 잘 안다. 예를 들어, 디이소시아네이트, 디-산 할라이드, 디-카르복실산, 디-아즐락톤, 또는 디-에폭시 화합물은 2개의 히드록실, 2개의 아미노 기, 2개의 카르복실 기, 2개의 에폭시 기, 또는 그의 조합의 커플링에 사용될 수 있고; 디아민 또는 디히드록실 화합물은 2개의 이소시아네이트, 에폭시, 아지리딘, 카르복실산, 산 할라이드 또는 아즐락톤 기 또는 그의 조합의 커플링에 사용될 수 있다.

[0062] 임의의 적합한 C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub> 디이소시아네이트를 본 발명에서 사용할 수 있다. 바람직한 디이소시아네이트의 예에는, 비제한적으로, 이소포론 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸-1,6-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 1,3-비스-(4,4'-이소시아네이트 메틸)시클로헥산, 시클로헥산 디이소시아네이트 및 그의 조합이 포함된다.

[0063] 임의의 적합한 디아민을 본 발명에서 사용할 수 있다. 유기 디아민은 선형 또는 분지형 C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 지방족 디아민, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 디아민, 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 방향족 또는 알킬-방향족 디아민일 수 있다. 바람직한 유기 디아민은 N,N'-비스(히드록시에틸)에틸렌디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, 프로판-1,3-디아민, 부탄-1,4-디아민, 펜탄-1,5-디아민, 헥사메틸렌디아민, 및 이소포론 디아민일 수 있다.

[0064] 임의의 적합한 디산 할라이드를 본 발명에서 사용할 수 있다. 바람직한 디산 할라이드의 예에는, 비제한적으로, 푸마릴 클로라이드, 수베로일 클로라이드, 숙시닐 클로라이드, 프탈로일 클로라이드, 이소프탈로



일 클로라이드, 테레프탈로일 클로라이드, 세바코일 클로라이드, 아디포일 클로라이드, 트리메틸아디포일 클로라이드, 아젤라오일 클로라이드, 도데칸디오산 클로라이드, 숙신산 클로라이드, 글루타르산 클로라이드, 옥살릴 클로라이드, 이량체 산 클로라이드 및 그의 조합이 포함된다.

[0065] 임의의 적합한 디-에폭시 화합물을 본 발명에서 사용할 수 있다. 바람직한 디-에폭시 화합물의 예는 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 그의 조합이다. 이러한 디-에폭시 화합물은 시판된다 (예를 들어, 나가세 켐텍스 코포레이션(Nagase ChemteX Corporation)으로부터 그러한 데나콜(DENACOL) 시리즈 디-에폭시 화합물).

[0066] 임의의 적합한 C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 디올 (즉, 2개의 히드록실 기를 갖는 화합물)을 본 발명에서 사용할 수 있다. 바람직한 디올의 예에는, 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 다양한 펜탄디올, 다양한 헥산디올, 다양한 시클로헥산디올 및 그의 조합이 포함된다.

[0067] 임의의 적합한 C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> 디-카르복실산 화합물을 본 발명에서 사용할 수 있다. 바람직한 디-카르복실산 화합물의 예에는, 비제한적으로, 선형 또는 분지형 C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> 지방족 디카르복실산, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로 지방족 디카르복실산, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 방향족 또는 아르지방향족 디카르복실산, 아미노 또는 이미노 기 또는 N-헤테로시클릭 고리를 함유하는 디카르복실산 및 그의 조합이 포함된다. 적합한 지방족 디카르복실산의 예는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 디메틸말론산, 옥타데실숙신산, 트리메틸아디프산, 및 이량체산 (불포화 지방족 카르복실산, 예컨대 올레산의 이량체화 생성물)이다. 적합한 시클로지방족 디카르복실산의 예는 1,3-시클로부탄디카르복실산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3- 및 1,4-디카르복실메틸시클로헥산, 4,4'-디시클로헥실 디카르복실산이다. 적합한 방향족 디카르복실산의 예는 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 1,3-, 1,4-, 2,6- 또는 2,7-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐술폰-디카르복실산, 1,1,3-트리메틸-5-카르복실-3-(p-카르복시페닐)-인단, 4,4'-디페닐 에테르-디카르복실산, 비스-p-(카르복시페닐)-메탄이다.

[0068] 임의의 적합한 C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> 디-아즐락톤 화합물을 본 발명에서 사용할 수 있다. 이러한 디아즐락톤 화합물의 예는 미국 특허 번호 4,485,236 (본원에 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 것이다.

[0069] 상기 기재된 커플링 반응에 대한 반응 조건은 텍스트북에 교시되어 있고 당업자에게 주지되어 있다.

[0070] 일반적으로, 본 발명은 비교적 높은 수용해성 및/또는 수분산성을 갖고 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량%의 수분 함량, 약 40 배리 이상의 산소 투과도 (Dk), 및 임의로 (그러나 바람직하게는), 약 90도 이하의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조하기에 적합한 화학선-중합성 실리콘-함유 예비중합체 부류에 관한 것이다.

[0071] 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈 제조에서 본 발명의 예비중합체의 사용과 관련하여 몇몇 잠재적인 독특한 특질이 있다. 첫째, 본 발명의 예비중합체는 이를 안과용으로 상용성인 용매 (예를 들어, 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜, 또는 그의 조합)에 용해시키거나 분산시킴으로써 실리콘 히드로겔 렌즈 제제를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0072] 둘째, 본 발명의 예비중합체를 실리콘-함유 중합성 성분으로서 포함하는 렌즈 제제로부터 생성물인 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 추출은 필요한 경우 안과용으로 상용성인 용매를 사용하여 수행될 수 있다. 일반적으로, 렌즈 제제 중 중합성 성분으로부터 제조된 렌즈로부터의 비휘발성 잔류물의 추출에서는 렌즈 제제 중 미중합 성분을 제거하여야 한다. 실리콘 히드로겔 렌즈의 경우, 비휘발성 추출물은 수용액에서 완전히 가용성은 아닌 실리콘 함유 추출물의 용해성으로 인해 대개 유기 용매를 사용하여 수행된다. 그러나, 본 발명의 예비중합체를 렌즈 제제 중 실리콘-함유 중합성 물질로서 사용함으로써, 물 또는 다른 안과용으로 상용성인 용매를 추출 공정에서 용매로서 사용할 수 있다.

[0073] 셋째, 본 발명의 예비중합체를 실리콘-함유 중합성 성분으로서 포함하는 렌즈 제제가 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 캐스트 성형에서 사용되는 경우 및 재사용가능 금형이 라이트스트림 테크놀로지™를 기재로 하는 렌즈 제조에서 사용되는 경우, 재사용가능한 금형을 연속 성형 주기 사이에서 물 또는 다른 안과용으로 상용성인 용매로 세척하여 금형 표면 상에 잔류하는 렌즈 제제의 실리콘-함유 중합성 물질을 제거할 수 있다. 물을 사용함

으로 인해 제조 비용을 절감할 수 있고 환경친화적이다.

[0074] 넷째, 예비중합체를 사용하여 임의의 성형 후의 표면 처리 없이 친수성 표면을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 제조할 수 있다. 실리콘 히드로겔 물질은 전형적으로, 소수성 (비-습윤성)인 표면 또는 그 표면의 적어도 일부 영역을 갖는다는 것은 공지되어 있다. 소수성 표면 또는 표면 영역은 안구 환경으로부터 지질 또는 단백질을 흡수할 것이고 눈에 밀착될 수 있다. 따라서, 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 일반적으로 렌즈의 캐스트-성형 후에 전형적으로 수행되는 표면 개질을 필요로 할 것이다. 실리콘 함량 및 친수성 기 및 친수성 중합체 사슬의 함량의 균형잡힌 조성을 가짐으로써 본 발명의 예비중합체는 비교적 높은 수용해성 및/또는 수분산성을 가지면서 그로부터 제조된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈에 비교적 높은 산소 투과도, 비교적 높은 수분 함량 및 성형 후의 표면 처리 없이 친수성 표면을 제공할 수 있음이 발견되었다. 본 발명의 예비중합체를 함유하는 렌즈 체계로부터 제조된 실리콘 히드로겔의 중합체 매트릭스의 실리콘 부분이 렌즈 표면으로 이동하는 경우, 짧은 연결을 통해 실리콘에 직접 결합된 펜던트 및 말단 친수성 중합체 사슬이 렌즈 표면으로 이동하여 렌즈 표면으로부터 현수(dangle)되어 친수성 표면을 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 성형 후의 표면 처리 없이, 렌즈 제조 공정은 단순화될 수 있고 비교적 더 비용 효율적일 수 있다.

[0075] 본 발명은, 한 측면에서, 수용성 또는 수 가공성 실록산-함유 예비중합체를 제공하고, 이는 (1) 실록산-함유 단량체 단위 및/또는 폴리실록산-함유 가교 단위 (여기서 실록산-함유 단량체 단위는 각각 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하)의 분자량을 갖는 친수성 중합체 사슬, 히드록실 기, 아마이드 연결, 우레탄 연결 (또는 카르바메이트 연결), 디우레탄 연결, 올리고-에틸렌옥시드 연결 (즉, 약 2 내지 약 12개의 에틸렌옥시드 단위로 이루어짐), 2-히드록시-치환된 프로필렌옥시드 연결 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 모이어티를 갖는 하나 이상의 실록산-함유 비닐계 단량체로부터 유도되고, 여기서 폴리실록산-함유 가교 단위는 각각 하나 이상의 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 하나 이상의 친수성화된 폴리실록산 가교제 및/또는 사슬-연장된 친수성화된 폴리실록산 가교제로부터 유도됨); (2) 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체로부터 유도된 친수성 단량체 단위; (3) 각각 펜던트 또는 말단, 에틸렌계 불포화기를 갖고 임의의 폴리실록산 분절이 없는 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%의 중합성 단위; 및 (4) 임의로, 실리콘이 없는 하나 이상의 소수성 비닐계 단량체로부터 유도된 소수성 단위를 포함하고, 여기서 예비중합체는 예비중합체의 총 중량에 대해 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 45 중량%, 보다 바람직하게는 28 중량% 내지 약 40 중량%의 실리콘을 포함하고, 수 중 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 20 중량% 이상의 높은 수용해성 또는 수분산성을 가지며, 여기서 예비중합체는 하나 이상의 비닐계 단량체의 부재하에 화학적으로 가교될 수 있어, 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배리 이상 (바람직하게는 약 50 배리 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배리 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배리 이상)의 산소 투과도 (Dk), 및 임의로 (그러나 바람직하게는), 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성한다.

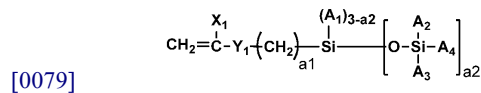
[0076] 본 특허 출원에서 사용된 바와 같은 용어 "친수성 중합체 사슬"은 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 펜던트 및/또는 말단 중합체 사슬을 지칭하며, 이는 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90 중량% 이상)의, 에틸렌옥시드 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), (메트)아크릴아미드 단위, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐피롤리돈 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 단위 (2000 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 선형 또는 3-암(arm) (또는 Y-형상) 친수성 중합체 사슬일 수 있다. 바람직하게는, 선형 또는 3-암 (또는 Y-형상) 친수성 중합체 사슬은 거대 비닐계 단량체 단위 (상기 기재된 것 중 어느 하나)를 포함한다.

[0077] 이러한 예비중합체는, (a) (상기 기재된 바와 같은) 하나 이상의 친수성 모이어티를 갖는 하나 이상의 실록산-함유 비닐계 단량체 및/또는 하나 이상의 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 하나 이상의 친수성화된 폴리실록산 및/또는 사슬 연장된 폴리실록산 가교제, (b) 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체, (c) 제1 반응성 관능기

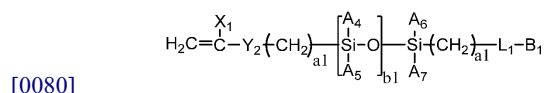
(에틸렌계 불포화 기 이외에)를 갖는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체, (d) 제2 반응성 관능기 (티올 기 이외에)를 갖거나 갖지 않은 사슬 전달제, 및 (e) 임의로 소수성 비닐계 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 먼저 중합시켜 수-가공성 중간 공중합체를 형성시킨 다음, 중간 공중합체를 제1 및/또는 제2 반응성 관능기와 반응하여 커플링제의 존재 또는 부재하에 커플링 반응으로 연결을 형성할 수 있는 제3 반응성 관능기를 갖는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로 에틸렌계 관능화시켜 예비중합체를 형성시킴으로써 수득될 수 있고, 여기서 제1, 제2 및 제3 반응성 관능기는 서로 독립적으로 아미노 기, 히드록실 기, 카르복실 기, 산 할라이드 기, 아즐락톤 기, 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 아지리딘 기 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 양친매성 예비중합체를 제조하기 위한 일반적 절차는 공동-소유된 미국 특허 번호 6,039,913, 6,043,328, 7,091,283, 7,268,189 및 7,238,750, 7,521,519; 공동-소유된 미국 특허 출원 공개 번호 US 2008-0015315 A1, US 2008-0143958 A1, US 2008-0143003 A1, US 2008-0234457 A1, US 2008-0231798 A1, 및 공동-소유인 미국 특허 출원 번호 12/313,546, 12/616,166 및 12/616169에 개시되어 있고; 이들 모두는 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0078] 본 발명에 따르면, 임의의 실록산-함유 비닐계 단량체가, 이들이 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2500 달톤 이하, 가장 바람직하게는 약 1000 달톤 이하)의 분자량을 갖는 친수성 중합체 사슬, 히드록실 기, 아미드 연결, 우레탄 연결 (또는 카르바메이트 연결), 디우레탄 연결, 올리고-에틸렌옥시드 연결 (즉, 약 2 내지 12개의 에틸렌옥시드 단위로 이루어짐), 2-히드록시-치환된 프로필렌옥시드 연결 및 그의 조합으로 이루어진 하나 이상의 친수성 모이어티를 갖는 한, 본 발명의 수-가공성 예비중합체의 제조에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 실록산-함유 비닐계 단량체는 화학식 1, 2, 또는 3에 의해 나타내진다.

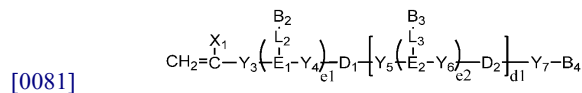
**화학식 1**



**화학식 2**



**화학식 3**

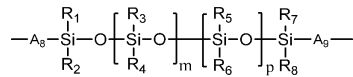


- [0082] 상기 식에서,
- [0083] a1은 1 내지 5의 정수이고;
- [0084] a2는 1, 2 또는 3의 정수이고;
- [0085] b1은 1 내지 10의 정수이고;
- [0086] d1은 0 내지 4의 정수이고;
- [0087] e1 및 e2는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;
- [0088] A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>6</sub> 및 A<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이고;
- [0089] X<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고;

[0090] Y<sub>1</sub>은 -M<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>-M<sub>3</sub>-X<sub>4</sub>-M<sub>4</sub>-의 라디칼이고, 여기서 M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> 및 M<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, 또는 -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>a3</sub>- (여기서 a<sub>3</sub>은 2 내지 12의 정수임)이고, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'- (여기서 R'는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬임), -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-, -S-, -NH-C(O)-O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH-, 및 -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O- (여기서 Z<sub>0</sub>은 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼임)로 이루어진 군으로부터 선택된 연결이고;

[0091] D<sub>1</sub> 및 D<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 화학식 4의 2가 기이고

**화학식 4**



[0092]

[0093] (상기 식에서, A<sub>8</sub> 및 A<sub>9</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r1은 1 내지 20의 정수임), 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, 및 R<sub>8</sub>은 서로 독립적으로, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, -alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>r2</sub>-OR<sub>9</sub> (여기서 alk는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>9</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고 r2는 1 내지 20의 정수임)이고, m 및 p는 서로 독립적으로 0 내지 150의 정수이고 (m+p)는 2 내지 150임);

[0094] L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub>, Y<sub>6</sub> 및 Y<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 직접 결합 또는 -Z<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-Z<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>-Z<sub>3</sub>-X<sub>4</sub>-Z<sub>4</sub>-의 2가 라디칼이고, 여기서 X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 정의된 바와 같고, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> 및 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- 또는 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r1은 상기 정의된 바와 같음)의 2가 라디칼, 또는 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼이고;

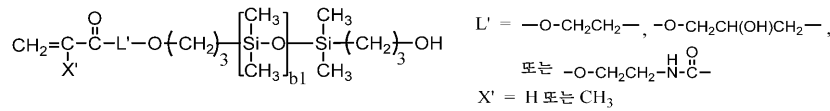
[0095] B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> 및 B<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 히드록실 또는 (바람직하게는) 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2500 달톤 이하, 가장 바람직하게는 약 1000 달톤 이하)의 분자량을 갖고 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90% 중량% 이상)의, 에틸렌옥시 단위, (메트)아크릴아미드 단위, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐피롤 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리 에틸렌글리콜 단위 (600 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고, 단, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> 및 B<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고; E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 15개 이하의 탄소 원자를 갖고 -O-, -NR'-, -C(O)- 및 /또는 -S-가 개재될 수 있는 지방족 또는 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 3가 라디칼이다.

[0096] 화학식 1의 예시적인 실록산-함유 비닐계 단량체의 예는 미국 특허 번호 4,711,943, 5,070,215, 5,998,498, 7,071,274, 7,112,641 (그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 것이다. 이러한 단량체의 제조는 그러한 특허에 기재되어 있다. 화학식 1의 바람직한 실록산-함유 비닐계 단량체로는, 비제한적으로, N-[메틸비스(트리메틸실록시)실릴]프로필 아크릴아미드, N-[메틸비스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 메타크릴아미드, N-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 아크릴아미드, N-[트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타크릴아미드, 메틸 비스

(트리메틸실록시)실릴] 프로필 글리세롤 메타크릴레이트 (SIGMA), 메틸 비스 (트리메틸실록시)실릴프로필글리세롤 아크릴레이트, 트리스(트리메틸실록시)실릴 프로필 글리세롤 메타크릴레이트, 트리스(트리메틸실록시)실릴 프로필 글리세롤 아크릴레이트, 3-[메틸-비스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 알릴 카르바메이트, 3-[메틸비스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 비닐 카르바메이트, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 알릴 카르바메이트, 3-[트리스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 비닐 카르바메이트, 또는 그의 조합이 포함된다.

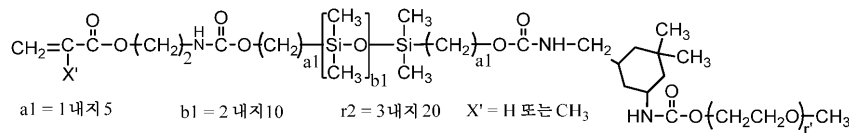
[0097] 화학식 2 및 3의 예시적인 실록산-함유 비닐계 단량체는 PCT 특허 출원 공개 W00059970, 미국 특허 번호 5,981,615 및 5,760,100 (거대단량체 C), 미국 특허 출원 번호 61/390,448, 및 61/390,464, 및 공개된 미국 특허 출원 번호 US 2008/0234457 A1, US 2009/0143499 A1, US 2010/0120938 A1, US 2010/0120939 A1, 및 US 2010/0298446 A1 (그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 것이다. 이러한 실록산-함유 비닐계 단량체의 제조 방법은 상기한 그러한 특허 출원 공개 및 US 특허에 교시되어 있다. 화학식 2 및 3의 바람직한 실록산-함유 비닐계 단량체의 예에는 비제한적으로 다음이 포함된다.

**화학식 5**



[0098]

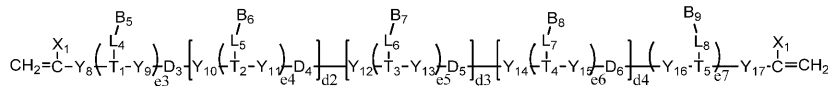
**화학식 6**



[0099]

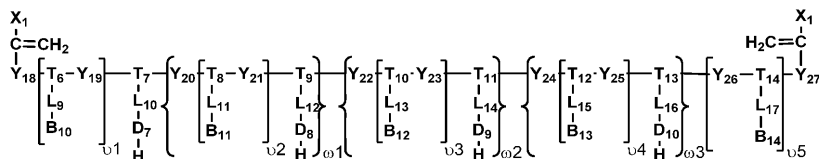
[0100] 본 발명에 따르면, 임의의 친수성화된 폴리실록산 또는 사슬-연장된 폴리실록산 가교체는 이들이 하나 이상의 펜던트 친수성 중합체 사슬을 포함하는 한, 본 발명의 수-가공성 예비중합체의 제조에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 예비중합체 중 폴리실록산-함유 가교 단위는 화학식 7 또는 8의 하나 이상의 친수성화된 폴리실록산 가교체 및/또는 사슬-연장된 친수성화된 폴리실록산 가교체로부터 유도된다.

**화학식 7**



[0101]

**화학식 8**



[0102]

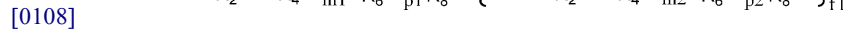
[0103] 상기 식에서,  
 [0104] d2, d3, d4, ω1, ω2 및 ω3은 서로 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;  
 [0105] e3, e4, e5, e6, e7, v1, v2, v3, v4 및 v5는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고 (e3+e4+e5+e6+e7) ≥ 1

이고 (v 1 + v 2+ v 3+ v 4+ v 5) ≥ 1이고;

[0106] X<sub>1</sub>은 수소 또는 메틸이고;

[0107] D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, D<sub>7</sub>, D<sub>8</sub>, D<sub>9</sub> 및 D<sub>10</sub>은 서로 독립적으로 화학식 9의 2가 기이고

**화학식 9**



[0109] (상기 식에서, Y<sub>28</sub>은 하기 정의된 바와 같고, A<sub>8</sub>, A<sub>8'</sub>, A<sub>9</sub>, 및 A<sub>9'</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r1은 1 내지 20의 정수임), 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌옥시-C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1'</sub>, R<sub>2'</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5'</sub>, R<sub>6'</sub>, R<sub>7'</sub> 및 R<sub>8'</sub>는 서로 독립적으로, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, -alk-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>r2</sub>-OR<sub>9</sub> (여기서 alk는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌 2가 라디칼이고, R<sub>9</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬이고 r2는 1 내지 20의 정수임)이고, f1은 0 내지 8의 정수이고, m1, m2, p1 및 p2는 서로 독립적으로 0 내지 150의 정수이고, (m1+p1) 및 (m2+p2)는 서로 독립적으로 2 내지 150임);

[0110] L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>, L<sub>7</sub>, L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub>, L<sub>10</sub>, L<sub>11</sub>, L<sub>12</sub>, L<sub>13</sub>, L<sub>14</sub>, L<sub>15</sub>, L<sub>16</sub>, L<sub>17</sub>, Y<sub>8</sub>, Y<sub>9</sub>, Y<sub>10</sub>, Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>, Y<sub>13</sub>, Y<sub>14</sub>, Y<sub>15</sub>, Y<sub>16</sub>, Y<sub>17</sub>, Y<sub>18</sub>, Y<sub>19</sub>, Y<sub>20</sub>, Y<sub>21</sub>, Y<sub>22</sub>, Y<sub>23</sub>, Y<sub>24</sub>, Y<sub>25</sub>, Y<sub>26</sub>, Y<sub>27</sub> 및 Y<sub>28</sub>은 서로 독립적으로 직접 결합 또는 -Z<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-Z<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>-Z<sub>3</sub>-X<sub>4</sub>-Z<sub>4</sub>-의 2가 라디칼이고, 여기서 X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'- (여기서 R'는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬임), -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, -NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-, -S-, -NH-C(O)-O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O-, -O-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-NH- 및 -NH-C(O)-NH-Z<sub>0</sub>-NH-C(O)-O- (여기서 Z<sub>0</sub>은 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는, 선형 또는 분지형 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼임)로 이루어진 군으로부터 선택된 연결이고, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> 및 Z<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 직접 결합, -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 2가 라디칼, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- 또는 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (여기서 r1은 상기 정의된 바와 같음)의 2가 라디칼, 또는 -O-, -NR'-, -S- 및 -C(O)- 중 하나 이상의 연결을 그 안에 임의로 함유하는 C<sub>5</sub>-C<sub>45</sub> 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 2가 라디칼이고;

[0111] B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, B<sub>8</sub>, B<sub>9</sub>, B<sub>10</sub>, B<sub>11</sub>, B<sub>12</sub>, B<sub>13</sub> 및 B<sub>14</sub>는 서로 독립적으로 히드록실 또는 (바람직하게는) 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2500 달톤 이하, 가장 바람직하게는 약 1000 달톤 이하)의 분자량을 갖고 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90% 중량% 이상)의, 에틸렌옥시드 단위, (메트)아크릴아미드 단위, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐피롤 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 단위 (600 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고, 단, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, B<sub>8</sub> 및 B<sub>9</sub> 중 적어도 하나 및 B<sub>10</sub>, B<sub>11</sub>, B<sub>12</sub>, B<sub>13</sub> 및 B<sub>14</sub> 중 적어도 하나는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬이고;

[0112] T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>6</sub>, T<sub>7</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>9</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>11</sub>, T<sub>12</sub>, T<sub>13</sub> 및 T<sub>14</sub>는 서로 독립적으로 15개 이하의 탄소 원자를 갖고 -O-, -NR'-, -C(O)- 및/또는 -S-가 개재될 수 있는 지방족 또는 시클로지방족 또는 지방족-시클로지방족 3가 라디칼이다.

- [0113] 본 발명에 따르면, 화학식 7의 친수성화된 폴리실록산 가교제는, 히드록시-함유 폴리실록산 가교제 (즉, 1개의 유일한 폴리실록산 분절 및 2개의 에틸렌계 불포화 기를 가짐)로부터, 하나 이상의 폴리에틸렌옥시드 또는 (메트)아크릴아미드 단위, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐 피롤 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 단위 (600 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로부터 이루어진 균으로부터 선택되는, 바람직하게는 N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드 및 그의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 친수성 중합체를 공유적으로 부착시킴으로써 수득될 수 있고, 각각의 폴리에틸렌옥시드 또는 친수성 중합체는 주지된 커플링 반응에 따라, 커플링 반응에 관여하여 공유 연결을 형성할 수 있는 1개의 유일한 반응성 관능기를 함유한다.
- [0114] 1개의 유일한 폴리실록산 분절을 갖는 히드록실-함유 폴리실록산 가교제는
- [0115] (1) C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 히드록실알킬 (메트)아크릴레이트, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 히드록시알킬 (메트)아크릴아미드, 알릴 알콜, N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드, 아크릴산, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아크릴산, 베타 메틸-아크릴산 (크로톤산), 알파-페닐 아크릴산, 베타-아크릴옥시 프로피온산, 소르브산, 안젤산, 신남산, 1-카르복시-4-페닐 부타디엔-1,3, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 말레산, 푸마르산 및 그의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 사용함으로써 인한 디-에폭시-말단 폴리실록산;
- [0116] (2) 에폭시-함유 비닐계 단량체 (예를 들어, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 비닐 글리시딜 에테르, 또는 그의 조합)를 사용함으로써 인한 디-히드록실-말단, 디-N-알킬아미노알킬-말단, 또는 디-카르복실-말단 폴리실록산;
- [0117] (3) 커플링제로서 디-에폭시 화합물 (예를 들어, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 그의 조합)의 존재하에, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 히드록실알킬 (메트)아크릴레이트, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 히드록시알킬 (메트)아크릴아미드, 알릴알콜, N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드, 아크릴산, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아크릴산, 베타 메틸-아크릴산 (크로톤산), 알파-페닐 아크릴산, 베타-아크릴옥시 프로피온산, 소르브산, 안젤산, 신남산, 1-카르복시-4-페닐 부타디엔-1,3, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 말레산, 푸마르산 및 그의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 사용함으로써 인한 디-히드록실-말단, 디-N-알킬아미노알킬-말단, 또는 디-카르복실-말단 폴리실록산;
- [0118] (4) 커플링제로서 디올 (예를 들어, 히드록시-말단 폴리에틸렌옥시드 (HO-PEO-OH), 히드록시-말단 폴리프로필렌 옥시드 (HO-PPO-OH), 히드록시-말단 PEO/PPO 블록 공중합체, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 다양한 펜탄디올, 다양한 헥산디올, 다양한 시클로헥산디올 및 그의 조합) 또는 디-카르복실산 화합물 (예를 들어, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 디메틸말론산, 옥타데실숙신산, 트리메틸아디프산, 1,3-시클로부탄디카르복실산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3- 및 1,4-디카르복실메틸시클로헥산, 4,4'-디시클로헥실디카르복실산 및 그의 조합)의 존재하에 글리시딜 (메트)아크릴레이트 또는 알릴 글리시딜 에테르 또는 비닐 글리시딜 에테르를 사용함으로써 인한 디-에폭시-말단 폴리실록산; 또는
- [0119] (5) 그의 조합
- [0120] 의 에틸렌계 관능화에 의해 수득될 수 있다.
- [0121] 히드록실 기 (-OH), 아미노 기 (-NHR'), 카르복실 기 (-COOH), 에폭시 기, 이소시아네이트 기, 티올 기 및 그의

조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 말단 관능기를 갖는 다양한 폴리실록산은 상업적 공급자 (예를 들어, 신 에쓰(Shin Etsu), 겔레스트, 인코퍼레이티드(Gelst, Inc), 또는 플루오로켄(Fluorochem))로부터 구입할 수 있다. 달리, 당업자는 당업계에 공지되고 문헌 [Journal of Polymer Science - Chemistry, 33, 1773 (1995)] (본원에 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 절차에 따라 이러한 이관능기-말단 폴리실록산을 제조하는 방법을 알 것이다. 시판되는 이관능성 폴리실록산의 예에는, 비제한적으로, 디-에폭시프로폭시프로필-말단 폴리실록산, 디-히드록시에톡시프로필-말단 폴리실록산, 디-히드록실(폴리에틸렌옥시)프로필-말단 폴리실록산, 디카르복시데실-말단 폴리실록산, 디카르복시프로필-말단 폴리실록산, 디-카프로락톤 말단 폴리실록산, 디-N-에틸아미노프로필 말단 폴리실록산 및 그의 조합이 포함된다.

[0122] 1개의 유일한 폴리실록산 분절을 갖는 바람직한 히드록실-함유 폴리실록산 가교제의 예는, 예를 들어, 비제한적으로,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[3-(메트)아크릴옥시-2-히드록시프로필옥시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[3-(메트)아크릴옥시에톡시-2-히드록시프로필옥시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[3-(메트)아크릴아미도에톡시-2-히드록시프로필옥시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[3-(메트)아크릴옥시프로폭시-2-히드록시프로필옥시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[3-(메트)아크릴아미도프로폭시-2-히드록시프로필옥시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[3-(메트)아크릴아미도이소프로폭시-2-히드록시프로필옥시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[알릴옥시-2-히드록시프로필-옥시에톡시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[비닐옥시-2-히드록시프로필-옥시에톡시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[(메트)아크릴옥시-2-히드록시프로필옥시-에톡시프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[(메트)아크릴옥시-2-히드록시프로필-N-에틸아미노프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[알릴옥시-2-히드록시프로필-N-에틸아미노프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[비닐옥시-2-히드록시프로필-N-에틸아미노프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[(메트)아크릴옥시-2-히드록시프로필-옥시카보닐프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[알릴옥시-2-히드록시프로필-옥시카보닐프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[비닐옥시-2-히드록시프로필-옥시카보닐프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[(메트)아크릴옥시-2-히드록시프로필-옥시-펜틸카보닐옥시알킬]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[알릴옥시-2-히드록시프로필-옥시-펜틸카보닐옥시알킬]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[비닐옥시-2-히드록시프로필-옥시-펜틸카보닐옥시알킬]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[알릴옥시-2-히드록시프로필-옥시(폴리에틸렌옥시)프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[비닐옥시-2-히드록시프로필-옥시(폴리에틸렌옥시)프로필]-말단 폴리디메틸실록산,  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스[(메트)아크릴옥시-2-히드록시프로필-옥시(폴리에틸렌옥시)프로필]-말단 폴리디메틸실록산, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 히드록시알킬(메트)아크릴아미드 또는 (메트)아크릴산과  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스(히드록시에톡시프로필)- 폴리디메틸실록산의, 디-에폭시 화합물 (예를 들어, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 또는 그의 조합)을 통한 커플링 생성물 및 그의 조합을 포함하는, 에틸렌계 관능화에 의해 그러한 시판되는 이관능성 폴리실록산으로부터 수득될 수 있는 것이다.

[0123] 다양한 일관능성 말단 폴리에틸렌글리콜 (PEG) 또는 폴리에틸렌옥시드 (PEO)는 상업적 공급원, 예를 들어, 시어 워터 폴리머즈, 인코퍼레이티드(Shearwater Polymers, Inc.), 폴리머 소시즈(Polymer Sources)<sup>TM</sup>, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), 및 퍼스토르프 폴리올즈, 인코퍼레이티드(Perstorp Polyols, Inc.)로부터 구입할 수 있다. 바람직한 일관능성-말단 PEG는 한쪽 말단에 1개의 아미노, 히드록실, 산 클로라이드, 또는 에폭시 기 및 다른 한쪽 말단에 메톡시 또는 에톡시 기를 갖는 그러한 PEG이다. 1개의 말단 히드록시, 카르복실 또는 티올기를 갖는 다양한 일관능성 폴리비닐피롤리돈 (PVP)은 상업적 공급원, 예를 들어 폴리머 소시즈<sup>TM</sup>로부터 구입할 수 있다. 두 용어 "폴리에틸렌글리콜" 및 "폴리에틸렌옥시드"는 본 특허 출원에서 교체 사용이 가능한 것으로 이해된다.

[0124] N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 일관능기-말단 친수성 중합체는 미국 특허 번호 6,218,508에 기재된 것과 유사한 절차에 따라 제조될 수 있고, 이 특허는 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 예를 들어, 관능기 (즉, 1급 아미노 기, 히드록실 기, 이소시아네이트 기, 카르복실 기, 또는 에폭시 기)가 없는 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체 및 사슬 전달제 (예를 들어, 2-메르캅토에탄올, 2-아미노에탄티올, 2-메르캅토프로피온산, 티오글리콜산, 티오락트산, 또는 다른 히드록시메르캅탄, 아미노메르캅탄, 또는 카르복실-함유 메르캅탄)를 개시제의 존재 또는 부재 하에 (열적으로 또는 화학적으로) 공중합시켜, 모노히드록시-, 모노카르복실-, 또는 모



노아민-말단 친수성 중합체 또는 공중합체를 수득할 수 있다. 일반적으로, 사슬 전달제 대 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 몰비는 약 1:5 내지 약 1:100이다. 사슬 전달제 대 관능기가 없는 친수성 비닐계 단량체의 몰비를 선택하여 분자량이 약 500 내지 약 500,000, 바람직하게는 약 1000 내지 약 100,000, 보다 바람직하게는 약 1500 내지 약 100,000 달톤인 중합체 또는 공중합체를 수득한다. 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 모노-에폭시-, 모노-이소시아네이트-, 또는 모노-산 클로라이드-말단 중합체 또는 공중합체는, 임의의 공지된 절차에 따라 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 상기-수득된 모노히드록시- 또는 모노아민-말단 중합체 또는 공중합체에 에폭시, 이소시아네이트, 또는 산 클로라이드 기를 공유적으로 부착시킴으로써 제조할 수 있다. 더 고분자량인 일관능기-말단 친수성 중합체의 사용으로, 본 발명의 예비중합체로부터 제조된 실리콘 히드로겔 물질 또는 렌즈 상의 계면 필름이 적당한 두께 및 피복률을 갖게 할 수 있다.

[0125] 대안으로, 일관능기-말단 친수성 중합체는, 히드록실-, 아민-, 또는 카르복실-함유 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 개시제 대 친수성 단량체의 몰비 약 1:30 내지 약 1:700으로 하나 이상의 친수성 단량체 (에틸렌계 불포화기 이외에 반응성 관능기가 없음)를 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 아민, 히드록실, 또는 카르복시 기가 있는 개시제의 예는 아조 개시제, 예를 들어, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스 {2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 또는 2,2'-아조비스 {2-메틸-N-[2-(1-히드록시부틸)]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미드]테트라히드레이트 등이다.

[0126] 당업자는 상기 기재되거나 텍스트북에 교시된 주지된 커플링 반응 조건 하에 히드록시-함유 폴리실록산 가교제의 히드록시 기 중 하나에 일관능기 말단 PEG 또는 친수성 중합체를 공유적으로 부착시키는 방법을 잘 알 것이다.

[0127] 본 발명에 따르면, 화학식 7의 친수성화된 사슬-연장된 폴리실록산 가교제는, (A) 하나 이상의 폴리에틸렌옥사이드 또는 N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드 및 그의 조합으로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 친수성 중합체를 공유적으로 부착시킴 (각각의 폴리에틸렌옥사이드 또는 친수성 중합체는 (상기 기재된) 주지된 커플링 반응에 따라, 커플링 반응에 관여하여 공유 연결을 형성할 수 있는 1개의 유일한 반응성 관능기를 함유함)에 의한 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제 (즉, 2개 이상의 폴리실록산 분절 및 2개의 에틸렌계 불포화기를 갖는); 및/또는 (B) 상기 기재된 에틸렌계 관능화 비닐 단량체로 에틸렌 관능화시킴에 의한 하나 이상의 펜던트 친수성 중합체 사슬을 포함하는 이관능기 말단 사슬-연장된 폴리실록산으로부터 수득될 수 있다.

[0128] 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제 (즉, 연결에 의해 분리된 2개 이상의 폴리실록산 분절을 가짐)는, (1) 1개의 유일한 폴리실록산 분절 및 2개의 에틸렌계 불포화기를 갖는 하나 이상의 폴리실록산 가교제를 하나 이상의 디메르캡토 화합물 또는 디메르캡탄 (즉, 2개의 티올기를 갖는 화합물)과, 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 반응 (단, 디메르캡탄, 폴리실록산 가교제 및 폴리실록산 비닐계 단량체 중 적어도 하나는 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 히드록실기를 포함함)시키고/거나; (2) 1개의 유일한 폴리실록산 분절을 갖는 하나 이상의 디-티올 말단 폴리실록산을 하나 이상의 가교작용제 (즉, 2개의 에틸렌계 불포화기 및 700 달톤 이하의 분자량을 가짐)와, 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 반응 (단, 디-티올-말단 폴리실록산, 모노-티올-말단 폴리실록산 및 가교작용제 중 적어도 하나는 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 히드록실기를 포함함)시킴으로써 수득될 수 있다.

[0129] 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제를 제조하는 반응은 원-팟(one-pot) 반응으로 제조될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, 폴리실록산 가교제는 디메르캡탄과 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 약 2:1의 몰 당량비로 반응하여 디메르캡탄으로부터 유도된 링커를 통해 함께 연결된 2개의 폴리실록산 분절을 갖는 사슬-연장된 폴리실록산 가교제를 형성할 수 있다. 대안으로, 단계별 반응이 사용될 수 있다. 예를 들어, 제1 단계로, 디메르캡탄 (또는 디-티올-말단 폴리실록산)을 폴리실록산 가교제 (또는 가교작용제)와 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 약 2:1 이상의 몰 당량비로 반응시켜 티올-캡핑된 폴리실록산을 형성할 수 있다. 제2 단계로, 폴리실록산 가교제 (또는 가교작용제)를 티올-캡핑된 폴리실록산과 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 약 2:1 이상의 몰 당량비로 반응시켜 3개 (또는 2개의) 폴리실록산 분절을 갖는 히드록시-함유 폴리실록산 가교제를 형성시킬 수 있다. 반응의 첨가 단계(들)를 사용하여 히드록시-함유 폴리실록산 가교제 중 추가의 폴리실록산 분절을 첨가할 수 있다.

- [0130] 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 임의의 디메르캡탄을 본 발명에서 사용하여 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제를 제조할 수 있다. 디메르캡탄의 예에는, 비제한적으로, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 디메르캡탄 (예를 들어, 에틸 디메르캡탄, 프로필 디메르캡탄, 부틸 디메르캡탄, 펜타메틸렌 디메르캡탄, 헥사메틸렌 디메르캡탄, 헵타메틸렌 디메르캡탄, 옥타메틸렌 디메르캡탄, 노나메틸렌 디메르캡탄, 데카메틸렌 디메르캡탄, 또는 그의 조합), 에틸시클로헥실 디메르캡탄, 디펜텐 디메르캡탄, 벤젠디티올, 메틸-치환된 벤젠디티올, 벤젠디메탄티올, 글리콜 디메르캡토아세테이트, 에틸 에테르 디메르캡탄 (디글리콜 디메르캡탄), 트리글리콜 디메르캡탄, 테트라글리콜 디메르캡탄, 디메르카프롤, 디메르캡토프로판올, 디메르캡토프탄올, 디메르캡토펜탄올, 디메르캡토프피온산, 디히드로리포산, 디티오프레이톨, 디메르캡토숙신산 및 그의 조합이 포함된다.
- [0131] 상기 기재된 바람직한 히드록시-함유 폴리실록산 비닐계 단량체 또는 가교제를 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제를 제조하는데 사용할 수 있다. 2개의 (메트)아크릴로일, 알릴, 및/또는 비닐 기로 말단화되고 히드록실기가 없는 (예를 들어, 겔레스트, 인코포레이티드, 또는 플루오로켄으로부터) 다양한 시판되는 폴리실록산 가교제를, 디메르캡탄이 1개 이상의 히드록실기를 함유하는 한, 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 비닐계 단량체 또는 가교제의 제조에 사용할 수 있는 것으로 이해된다.
- [0132] 임의의 가교작용제를 본 발명의 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제의 제조에 사용할 수 있다. 바람직한 가교작용제의 예에는, 비제한적으로, 테트라에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 에틸렌디아민 디(메트)아크릴아미드, 글리세롤 디메타크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌-비스(메트)아크릴아미드, N,N'-디히드록시에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 1,3-비스(메타크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 1,3-비스(N-(메트)아크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 1,3-비스(메타크릴아미도부틸)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)-디실록산, 1,3-비스(메타크릴옥시에틸우레이도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 디아민 (바람직하게는 N,N'-비스(히드록시에틸)에틸렌디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, 프로판-1,3-디아민, 부탄-1,4-디아민, 펜탄-1,5-디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론 디아민 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨) 및 에폭시-함유 비닐계 단량체 (바람직하게는 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 생성물, 그의 조합이 포함된다. 본 발명의 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제의 제조에 사용될 더 바람직한 가교작용제는 테트라(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, N,N'-메틸렌 비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, N,N'-디히드록시에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 또는 그의 조합이다.
- [0133] 본 발명에 따르면, 히드록시-함유 사슬-연장된 폴리실록산 가교제는 추가로, 아미노 (-NHR'), 카르복실 또는 에폭시기를 갖는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 아미노기, 카르복실기, 에폭시기 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 말단 관능기를 갖는 이관능성 사슬-연장된 폴리실록산과, 디아민, 디-에폭시 및 디-카르복실산 화합물로부터 이루어진 군으로부터 선택된 커플링제의 존재 또는 부재하에, 반응시킴으로써 수득될 수 있고, 여기서 이관능성 사슬-연장된 폴리실록산은, 각각 2개의 말단 아미노, 에폭시 또는 카르복실기를 갖는 하나 이상의 이관능성 폴리실록산을 디아민, 디-에폭시 및 디-카르복실산 화합물로부터 이루어진 군으로부터 선택된 커플링제의 존재 또는 부재하에 반응시킴으로써 수득되고, 단, 이관능성 폴리실록산 및 커플링제 중 적어도 하나는 하나 이상의 에폭시기를 함유한다.
- [0134] 상기 논의된 바와 같이, 당업자는 상기 기재되거나 텍스트북에 교시된 바와 같은 주지된 커플링 반응 조건 하에 히드록시-함유 폴리실록산 가교제의 히드록시기 중 하나에 상기 기재된 하나 이상의 일관능기 말단 PEG 또는 친수성 중합체를 공유적으로 부착시키는 방법을 잘 알 것이다.
- [0135] 화학식 7의 사슬-연장된 폴리실록산 가교제는 또한, (1) 펜던트 (선형 또는 3-암) 친수성 중합체 사슬 및 2개의 제1 반응성 관능기를 갖는 가교 링커를 수득하는 단계; (2) 가교 링커를 1개의 유일한 폴리실록산 분절 및 2개의 말단 제2 반응성 관능기를 갖는 하나 이상의 이관능성 폴리실록산과, 커플링 반응 조건하에 커플링제의 존재 또는 부재하에 반응시켜, 2개의 말단 제1 또는 제2 반응성 관능기, 2개 이상의 폴리실록산 분절, 및 한 쌍의 인접 폴리실록산 분절을 연결하는 유기 연결에 부착된 1개 이상의 현수 친수성 중합체 사슬을 갖는 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체를 형성하는 단계; 및 (3) 커플링제의 존재 또는 부재하에 제1 또는 제2 반응성 관능기

와 반응하여 공유 연결을 형성할 수 있는 제3 반응성 관능기 (에틸렌계 불포화 기 이외에)를 갖는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 사용함으로써 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체를 에틸렌계 관능화시키고, 그로 인해 본 발명의 사슬-연장된 폴리실록산 가교제 (즉, 화학식 I의)를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득될 수 있다. 바람직하게는, 제1 반응성 관능기는 아미노 (-NHR') (여기서 R'는 상기 정의된 바와 같음), 히드록실, 카르복실 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 제2 및 제3 반응성 관능기는 서로 독립적으로 히드록실 기 (-OH), 아미노 기 (-NHR'), 카르복실 기 (-COOH), 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 아즐락톤 기, 아지리딘 기, 산 클로라이드 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0136] 펜던트 (선형 또는 3-암) 친수성 중합체 사슬 및 아미노, 히드록실, 카르복실, 이소시아네이트 기 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 제1 반응성 관능기를 갖는 가교 링커는, (a) 1개의 유일한 티올 기 및 2개의 제1 반응성 관능기 (티올 기 이외에)를 갖는 메르캅탄을 모노-에틸렌계 관능화 친수성 중합체 (즉, 1개의 유일한 말단, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 선형 또는 3-암 친수성 중합체)와, 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 반응시키거나; (b) 모노-티올 말단 (선형 또는 Y-형상) 친수성 중합체를 2개의 제1 반응성 관능기 (에틸렌계 불포화 기 이외에)를 갖는 비닐계 단량체와, 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 반응시키거나; (c) 1개의 유일한 티올 기 및 2개 이상의 제1 반응성 관능기를 갖는 사슬 전달제 (즉, 메르캅탄), 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90 중량% 이상)의 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체 및 0 내지 약 40 중량% (바람직하게는 0 내지 약 30 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 약 20 중량%, 보다 더 바람직하게는 0 내지 약 10 중량%)의 하나 이상의 거대 비닐계 단량체 (상기 기재된 것 중 어느 하나)를 포함하는 혼합물을 중합시키거나; (d) (서로 동일하거나 상이할 수 있는) 3개의 제1 반응성 관능기를 갖는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 화합물을 1개의 유일한 말단 제2 반응성 관능기를 갖는 (선형 또는 3-암) 친수성 중합체와 커플링 반응 조건하에 커플링제의 존재 또는 부재하에 반응시키거나, (e) (유기 브로마이드와 반응성인) 3개의 제1 반응성 관능기를 갖는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 화합물을 ATRP 개시제로서의 유기 브로마이드, 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90 중량% 이상)의 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체 및 0 내지 약 40 중량% (바람직하게는 0 내지 약 30 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 약 20 중량%, 보다 더 바람직하게는 0 내지 약 10 중량%)의 하나 이상의 거대 비닐계 단량체 (상기 기재된 것 중 어느 하나)를 포함하는 혼합물을 중합시킴에 의한 ATRP 중합 생성물과 반응시킴으로써 수득될 수 있다.

[0137] 예를 들어, 펜던트 친수성 중합체 사슬 및 2개의 제1 관능기를 갖는 가교 링커를 2개의 말단 제2 관능기를 갖는 폴리실록산과, 커플링 반응 조건하에 커플링제의 존재 또는 부재하에 약 1:2 이상의 몰 당량비로 반응시켜, 가교 링커를 통해 연결된 2개의 폴리실록산 분절을 갖는 이-제2 관능기-말단 사슬 연장된 폴리실록산을 형성할 수 있다. 이렇게 제조된 사슬 연장된 폴리실록산을 가교 링커와 약 1:2 이상의 몰 당량비로 추가로 반응시켜 가교 링커에 의해 캡핑된 신규의 사슬-연장된 폴리실록산 (즉, 2개의 말단 제1 관능기 및 3개의 펜던트 친수성 중합체 사슬 및 2개의 폴리실록산 분절을 갖는 사슬-연장된 폴리실록산)을 형성시킬 수 있다.

[0138] 또 다른 예시적 예로서, 각각의 쌍이 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 가교 링커에 의해 분리되어 있는 3개의 폴리실록산 분절을 갖는 사슬-연장된 폴리실록산은 윈-팻 커플링 반응 또는 3 단계 반응으로 제조될 수 있다. 윈 팻 반응에서, 2개의 제1 관능기 및 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 가교 링커는 1개의 폴리실록산 분절 및 제1 관능기와 공반응성인 2개의 말단 제2 관능기를 갖는 폴리실록산과, 커플링 반응 조건하에 약 2:3의 몰 당량비로 반응하여 공유 연결을 형성하여 (a) 각각의 쌍이 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 가교 링커를 통해 함께 연결되어 있는 3개의 폴리실록산 분절 및 (b) 2개의 말단 제2 관능기를 갖는 사슬-연장된 폴리실록산을 형성한다. 대안으로, 3-단계 반응의 제1 단계로, 펜던트 친수성 중합체 사슬 및 2개의 제1 관능기를 갖는 가교 링커 2개의 말단 제2 관능기를 갖는 폴리실록산을 펜던트 친수성 중합체 사슬 및 2개의 제1 관능기를 갖는 가교 링커와, 커플링 반응 조건하에 커플링제의 존재 또는 부재하에 약 2:1 이상의 몰 당량비로 반응시켜 각 말단에서 1개의 가교 링커를 갖는 캡핑된 (말단화된) 폴리실록산을 형성시킬 수 있다. 제2 단계로, 가교 링커-캡핑된 폴리실록산을 2개의 말단 제2 관능기를 갖는 폴리실록산 (제1 단계에서 사용된 폴리실록산과 동일하거나 상이함)과 커플링 반응 조건하에 약 1:2 이상의 몰 당량비로 반응시켜 3개의 폴리실록산 분절, 2개의 펜던트 친수성 중합체 사슬 및 2개의 말단 제2 관능기를 갖는 사슬-연장된 폴리실록산을 형성할 수 있다. 반응의 첨가 단계(들)를 사용하여 각각 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 추가의 폴리실록산 분절 및/또는 가교 링커를 사슬-연장된 폴리실록산에 첨가할 수 있다.

[0139] 모노-디히드록시치환-알킬 또는 알킬옥시알킬-말단 PEG는 상업적 공급원 (예를 들어, 이머(Ymer)<sup>TM</sup> N120, 퍼스트

르프로부터의 선형 이관능성 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르)으로부터 입수가능하다. 대안으로, 펜던트 친수성 중합체 사슬 및 2개의 제1 반응성 관능기를 갖는 가교 링커는, (a) 1개의 유일한 티올 기 및 2개의 제1 반응성 관능기 (티올 기 이외에)를 갖는 메르캅탄을 모노-에틸렌계 관능화 친수성 중합체 (즉, 1개의 유일한 에틸렌계 불포화 기를 갖는 친수성 중합체)와 반응시키거나, (b) 모노-티올 말단 친수성 중합체를 2개의 제1 반응성 관능기 (에틸렌계 불포화 기 이외에)를 갖는 비닐계 단량체와, 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 반응시킴으로써 수득될 수 있다.

[0140] 바람직한 실시양태에서, 각각의 친수성 중합체 사슬은 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90% 중량% 이상)의, 에틸렌글리콜, (메트)아크릴아미드, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드, N-비닐피롤, N-비닐-2-피롤리돈, 2-비닐옥사졸린, 4-비닐피리딘, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 (2000 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체를 포함한다. 바람직하게는, 친수성 중합체 사슬은 상기 기재된 것 중 어느 하나일 수 있는 거대 비닐계 단량체를 포함한다.

[0141] 본 발명의 당해 측면에서 사용된 바람직한 친수성 비닐계 단량체의 예는 N,N-디메틸아크릴아미드 (DMA), N,N-디메틸메타크릴아미드 (DMMA), 3-아크릴로일아미노-1-프로판올, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, N-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, N-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, N-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA), N-비닐-2-피롤리돈 (NVP), 1500 이하의 중량평균 분자량을 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메타크릴산, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 카프로락탐 및 그의 혼합물이다.

[0142] 2 내지 24개의 탄소 원자 및 아미노 (-NHR' (여기서 R'는 상기 정의된 바와 같음)), 히드록실, 카르복실 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 반응성 관능기를 갖는 임의의 메르캅탄을 본 발명에서 사용하여 가교 링커를 제조할 수 있다. 이러한 메르캅탄의 예에는, 비제한적으로, 메르캅토글리세롤, 2-메르캅토-피리미딘-4,6-디올; 시스테인; 4-아미노-5-메르캅토-펜탄산, 2-메르캅토-4-아미노-6-히드록시피리미딘, 2-메르캅토-숙신산, 3-메르캅토-2-(메틸아미노)프로판산, 2-메르캅토-4,5-디히드로-1h-이미다졸-4,5-디올, 3-메르캅토티르아민, 메르캅토프로판디올, 2-메르캅토메틸글루타르산, 3-메르캅토-DL-발린 히드록로라이드 및 그의 조합이 포함된다.

[0143] 아미노 (-NHR' (여기서 R'는 상기 정의된 바와 같음)), 히드록실, 카르복실 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 반응성 관능기를 갖는 임의의 비닐계 단량체를 본 발명에서 사용하여 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 가교 링커를 제조할 수 있다. 이러한 비닐계 단량체의 예에는, 비제한적으로, N,N-2-(메트)아크릴아미도글리콜산, 글리세롤 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 1-히드록시-2-아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 1-아미노-2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글루타콘산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 말레산, 푸마르산 및 그의 조합이 포함된다.

[0144] 1개의 유일한 티올 또는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 임의의 선형 친수성 중합체를 본 발명에서 사용하여 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 가교 링커를 제조할 수 있다. 1개의 에틸렌계 불포화 기 또는 티올 기를 갖는 예시적인 친수성 중합체로는, 비제한적으로, 모노-에틸렌계 불포화 기- 또는 모노-티올-말단 폴리(에틸렌 글리콜) (PEG); 모노-에틸렌계 불포화 기- 또는 모노-티올-말단 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜 (PEG/PPG) 블록 공중합체; 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90 중량% 이상)의, N,N-디알킬 (메트)아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-메틸-N-비닐아세트아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 이소프로필아미드, 디-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, 200 이하의 중량평균 분자량을 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체; 및 그의 조합 및 0 내지 약 40 중량% (바람직하게는 0 내지 약 30 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 약 20 중량%, 보다 더 바람직하게는 0 내지 약 10 중량%)의 하나 이상의 거대 비닐계 단량체 (상기 기재된 것 중 어느 하나)를 포함하는 모노-에틸렌

계 불포화 기- 또는 모노-티올-말단 중합체가 포함된다.

- [0145] 모노-에틸렌계 불포화 기- 또는 모노-티올-말단 폴리에틸렌글리콜 (PEG)은 상업적 공급원으로부터 입수가능하다. 모노에틸렌계 불포화 기-말단 친수성 중합체는 아미노 기, 히드록실 기, 산 클로라이드 기, 카르복실 기, 이소시아네이트 기, 무수물, 및 에폭시 기로 이루어진 군으로부터 선택된 1개의 유일한 반응성 관능기를 갖는 친수성 중합체를 에틸렌계 관능화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0146] 다양한 일관능성 말단 PEG는 상업적 공급원, 예를 들어, 시어워터 폴리머즈, 인코퍼레이티드 및 폴리머 소시즈™로부터 구입할 수 있다. 바람직한 일관능성-말단 PEG는 한쪽 말단에 1개의 아미노, 히드록실, 산 클로라이드, 또는 에폭시 기 및 다른 한쪽 말단에 메톡시 또는 에톡시 기를 갖는 그러한 PEG이다. 1개의 말단 히드록시, 카르복실 또는 티올 기를 갖는 다양한 일관능성 폴리비닐피롤리돈 (PVP)은 상업적 공급원, 예를 들어, 폴리머 소시즈™로부터 구입할 수 있다.
- [0147] 임의의 반응성 관능기 (에틸렌계 불포화 기 이외에)가 없는 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 일관능기-말단 선형 친수성 중합체는 미국 특허 번호 6,218,508에 기재된 것과 유사한 절차에 따라 제조될 수 있고, 이 특허는 본원에 참고로 포함된다. 예를 들어, 관능기 (즉, 1급 아미노 기, 히드록실 기, 이소시아네이트 기, 카르복실 기, 또는 에폭시 기)가 없는 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체, 소량 (즉, 중합성 성분의 총량에 대해, 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 20 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 10 중량% 이하)의 거대 비닐계 단량체, 및 사슬 전달제 (예를 들어, 2-메르캅토에탄올, 2-아미노에탄티올, 2-메르캅토프로피온산, 티오글리콜산, 티오락트산, 또는 다른 히드록시메르캅탄, 아미노메르캅탄, 또는 카르복실-함유 메르캅탄)를 개시제의 존재 또는 부재 하에 (열적으로 또는 화학적으로) 공중합시켜, 모노히드록시-, 모노카르복실-, 또는 모노아민-말단 친수성 중합체 또는 공중합체를 수득한다. 일반적으로, 사슬 전달제 대 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 몰비는 약 1:5 내지 약 1:100이다. 사슬 전달제 대 관능기가 없는 친수성 비닐계 단량체의 몰비를 선택하여 분자량이 약 500 내지 약 10,000, 바람직하게는 약 1000 내지 약 7,500 달톤인 중합체 또는 공중합체를 수득한다. 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 모노-에폭시-, 모노-이소시아네이트-, 또는 모노-산 클로라이드-말단 중합체 또는 공중합체는 임의의 공지된 절차에 따라 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 상기-수득된 모노히드록시- 또는 모노아민-말단 중합체 또는 공중합체에 에폭시, 이소시아네이트, 또는 산 클로라이드 기를 공유적으로 부착시킴으로써 제조할 수 있다. 더 고 분자량인 일관능기-말단 친수성 중합체의 사용으로, 본 발명의 예비중합체로부터 제조된 실리콘 히드로겔 물질 또는 렌즈 상의 계면 필름이 적당한 두께 및 피복률을 갖게 할 수 있다.
- [0148] 대안으로, 일관능기-말단 친수성 중합체는, 히드록실-, 아민-, 또는 카르복실-함유 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 개시제 대 친수성 단량체의 몰비 약 1:30 내지 약 1:700로 하나 이상의 친수성 단량체 (에틸렌계 불포화 기 이외에 반응성 관능기가 없음)를 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 아민, 히드록실, 또는 카르복시 기가 있는 개시제의 예는 아조 개시제, 예를 들어, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스 {2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 또는 2,2'-아조비스 {2-메틸-N-[2-(1-히드록시부틸)]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미드]테트라히드레이트 등이다.
- [0149] 본 발명에 따르면, 일관능기-말단 친수성 중합체의 에틸렌계 관능화는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체 (상기 기재된 것 중 어느 하나)를 사용함으로써 일관능기 말단 친수성 중합체의 관능기 (예를 들어, 아민, 히드록실, 카르복실, 이소시아네이트, 무수물, 및/또는 에폭시 기)에 에틸렌계 불포화 기를 공유적으로 부착시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0150] (서로 동일하거나 상이할 수 있는) 3개의 제1 반응성 관능기를 갖는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 화합물의 예에는, 비제한적으로, 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-아미노-1,3-프로판디올, 2-아미노-2-메틸프로판-1,3-디올, α-아미노아디프산, 2,3-디히드록시-3-메틸펜탄산, 글리세르산, 4-아미노-2-히드록시부탄산, 3-아미노-2-히드록시프로피온산, 티로신, 세린, 트레오닌, 리신, 아스파르테이트, 글루타메이트, 3-히드록시-3-메틸글루타르산, 말산, 2-히드록시글루타르산, 글리세롤, 디글리세롤, 1,1,1-트리스히드록시메틸에탄, 1,1,1-트리스히드록시메틸프로판, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디에틸렌트리아민, N-2'-아미노에틸-1,3-프로필렌디아민, N,N-비스(3-아미노프로필)-아민, N,N-비스(6-아미노헥실)아민, 트리에틸렌테트라민, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,6-톨루엔 트리아이소시아네이트, p, p', p"-트리페닐메탄 트리아이소시아네이트의 이소시아누레이드

삼량체, 및 이소포론 디이소시아네이트의 삼관능성 삼량체 (이소시아누레이트), 트리메소일 클로라이드, 시클로헥산-1,3,5-트리카르보닐 클로라이드, 삼량체 산 클로라이드, 트리글리시딜이소시아누레이트 (TGIC), 트리메틸로프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 아코니트산, 시트르산, 1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, 1,2,3 벤젠 트리카르복실산, 및 1,2,4 벤젠 트리카르복실산이 포함된다. 바람직하게는, 펜던트 (선형 또는 3-암) 친수성 중합체 사슬 및 2개의 제1 반응성 관능기를 갖는 가교 링커 (즉, 화학식 I에서 t1 및 t2는 0이고 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>' 및 L<sub>2</sub>'는 직접 결합임)를 제조하는데 사용되는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 화합물은 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-아미노-1,3-프로판디올, 2-아미노-2-메틸프로판-1,3-디올, α-아미노아디프산, 2,3-디히드록시-3-메틸펜탄산, 리신, 아스파르테이트, 또는 글루타메이트이다. 당업자는 소정의 관능기의 선택성 및/또는 차별 반응성을 기반으로 하여 커플링 반응을 선택하는 방법을 잘 이해한다. 예를 들어, 3-아미노-1,2-프로판디올의 아민 기는 일관능화 선형 또는 3-암 친수성 중합체의 유일한 카르복실 기와, 주지된 카르보디이미드-활용 커플링 반응에 따라 카르보디이미드 (즉, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 (EDC), N,N'-디시클로헥실카르보디이미드 (DCC), 1-시클로헥실-3-(2-모르폴리노에틸)카르보디이미드, 디이소프로필 카르보디이미드)의 존재하에 반응하여, 1개의 현수 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬 및 2개의 히드록실 기를 갖는 가교 링커를 형성하도록 할 수 있다.

[0151] 본 발명에 따르면, 일관능성 3-암 친수성 중합체의 3개의 암은 서로 독립적으로 약 60% 이상, 바람직하게는 약 70% 이상, 보다 바람직하게는 약 80% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90 중량% 이상의 하나 이상의 친수성 단량체를 포함하는 선형 친수성 중합체 사슬이고 이는 동일하거나 상이할 수 있다. 각각의 암은 히드록실, 아미노, 카르복실, 이소시아네이트 기 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 3개의 제1 반응성 관능기를 갖는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>에 연결된다. 일관능성 3-암 친수성 중합체는, 1개의 유일한 말단 제2 반응성 관능기를 갖는 제1 선형 친수성 중합체를 3개의 제1 반응성 관능기를 갖는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 화합물과 반응시켜 모노-디(제1 관능기) 말단 선형 친수성 중합체를 형성하고; 1개의 유일한 제3 반응성 관능기를 갖는 제2 선형 친수성 중합체를 모노-디(제1 관능기) 말단 선형 친수성 중합체와 반응시켜 1개의 제1 반응성 관능기와 함께 연결에 의해 연결된 제1 및 제2 선형 친수성 중합체로 이루어진 중간 친수성 중합체를 형성한 다음; 2개의 말단 제4 반응성 관능기를 갖는 제3 선형 친수성 중합체를 중간 친수성 중합체와 반응시켜 1개의 유일한 말단 제4 반응성 관능기를 갖는 3-암 친수성 중합체를 형성함으로써 제조될 수 있다. 바람직하게는, 일관능성 말단 3-암 친수성 중합체를 제조하기 위한 3개의 제1 반응성 관능기를 갖는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 화합물은 상이한 반응성을 갖는 3개의 상이한 반응성 관능기, 예를 들어, 4-아미노-2-히드록시부탄산, 3-아미노-2-히드록시프로피온산, 티로신, 세린, 또는 트레오닌 등을 포함한다.

[0152] 대안으로, 펜던트 선형 친수성 중합체 사슬 및 2개의 제1 반응성 관능기 (상기 기재된 바와 같음)를 갖는 가교 링커를, 순차적으로 1개의 일관능성 말단 선형 친수성 중합체와 및 2개의 말단 관능기를 갖는 선형 친수성 중합체와 주지된 커플링 반응 조건하에 반응시켜, 일관능성 말단 3-암 친수성 중합체를 획득할 수 있다.

[0153] 모노-에틸렌계 불포화 기 말단 3-암 친수성 중합체는, 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체 (상기 기재된 바와 같음)를 사용함으로써 일관능성 말단 3-암 친수성 중합체의 관능기 (예를 들어, 아민, 히드록실, 카르복실, 이소시아네이트, 무수물, 및/또는 에폭시 기)에 에틸렌계 불포화 기를 공유적으로 부착시킴으로써 제조할 수 있다.

[0154] 임의의 적합한 이관능성 폴리실록산을 사용하여 2개의 말단 반응성 관능기, 2개 이상의 폴리실록산 분절, 및 한 쌍의 인접 폴리실록산 분절을 연결하는 유기 연결에 부착된 1개 이상의 현수 친수성 중합체 사슬을 갖는 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체를 제조할 수 있다. 히드록실 기 (-OH), 아미노 기 (-NHR'), 카르복실 기 (-COOH), 에폭시 기, 이소시아네이트 기, 산 무수물 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 말단 관능기를 갖는 다양한 폴리실록산은 상업적 공급자 (예를 들어, 겔레스트, 인코포레이티드, 또는 플루오로켄)로부터 구입할 수 있다. 달리, 당업자는 당업계에 공지되고 문헌 [Journal of Polymer Science - Chemistry, 33, 1773 (1995)] (본원에 그 전문이 참고로 포함됨)에 기재된 절차에 따라 이러한 이관능성-말단 폴리실록산을 제조하는 방법을 알 것이다. 시판되는 이관능성 폴리실록산의 예에는, 비제한적으로, 디-에폭시프로폭시프로필-말단 폴리실록산, 디-히드록시에폭시프로필-말단 폴리실록산, 디-히드록실(폴리에틸렌옥시)프로필-말단 폴리실록산, 디카르복시데실-말단 폴리실록산, 디카르복시프로필-말단 폴리실록산, 디-카프로락톤 말단 폴리실록산, 디-N-에틸아미노프로필 말단 폴리실록산, 디-아미노프로필 말단 폴리실록산, 디-숙신산 무수물 말단 폴리실록산 및 그의 조합이 포함된다. 당업자는 이관능성 폴리실록산 및 단계 (2)에서의 커플링 반응 조건을 선택하여야 함을 잘 알 것이다.

[0155] 커플링 반응 혼합물 중 1개의 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 가교 링커 대 이관능성 말단 폴리실록산의 물

당량비는 생성된 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체가 가교 링커 또는 이관능성 폴리실록산의 2개의 반응성 관능기 중 하나로 캡핑되어 있는지 여부를 결정할 수 있는 것으로 이해된다.

[0156] 제1 가교 링커 대 제1 이관능성 말단 폴리실록산의 몰 당량비가 커플링 반응 혼합물 중 약 2:1인 경우, 생성된 제1 중간 폴리실록산 중합체는 1개의 폴리실록산 분절을 갖고 가교 링커의 2개의 반응성 관능기 중 하나로 캡핑된다. 그 다음, 제1 중간 중합체를 (제1 이관능성 폴리실록산과 상이하거나 동일할 수 있는) 제2 이관능성 폴리실록산과 1:2의 몰 당량비로 반응시켜 3개의 폴리실록산 분절을 갖고 제2 이관능성 폴리실록산의 반응성 관능기 중 하나로 캡핑된 제2 중간 폴리실록산 중합체를 형성할 수 있다. 이러한 절차를 반복하여 목적하는 수의 폴리실록산 분절을 갖는 중간 중합체를 획득할 수 있다.

[0157] 유사하게, 제1 가교 링커 대 제1 이관능성 말단 폴리실록산이 몰 당량비가 커플링 반응 혼합물 중 약 1:2인 경우, 생성된 제1 중간 폴리실록산 중합체는 2개의 폴리실록산 분절을 갖고 제1 이관능성 폴리실록산의 2개의 반응성 관능기 중 하나로 캡핑된다. 그 다음, 생성된 제1 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체를 에틸렌계 관능화시켜 본 발명의 사슬-연장된 폴리실록산 가교제 (즉, 단계 (3))를 획득하거나 (제1 가교 링커와 상이하거나 동일할 수 있는) 제2 가교 링커와 1:2의 몰 당량비로 반응시켜 동일한 2개의 폴리실록산 분절을 갖지만 제2 가교 링커의 반응성 관능기 중 하나로 캡핑된 제2 중간 폴리실록산 중합체를 형성할 수 있다. 제2 중간 폴리실록산은 추가로 (제1 이관능성 폴리실록산과 상이하거나 동일할 수 있는) 제2 이관능성 폴리실록산과 반응시켜 4개의 폴리실록산 분절을 갖고 제2 이관능성 폴리실록산의 반응성 관능기 중 하나로 캡핑된 제3 중간 폴리실록산 중합체를 형성할 수 있다. 이러한 절차를 반복하여 목적하는 수의 폴리실록산 분절을 갖는 중간 중합체를 획득할 수 있다.

[0158] 2개 또는 3개의 가교 링커는 커플링 반응 (상기 기재된 어느 하나)에서 함께 공유 연결되어, 2개 이상의 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 신규의 가교 링커 (즉,  $v_1$  및  $w_1$ 이 서로 독립적으로 2 또는 3인 정수인 화학식 I에 상응함)를 형성하는 것으로 이해된다.

[0159] 그 다음 획득된 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체는, 상기 기재된 임의의 에틸렌계 관능화 절차에 따라 및 상기 기재된 임의의 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 사용하여 에틸렌계 관능화시켜 본 발명의 사슬-연장된 폴리실록산 가교제를 획득할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌계 관능화 방법에서 형성된 공유 연결은 1개의 탄소-탄소 이중 결합 및 1개의 폴리디실록산 분절 사이에 에스테르 연결이 없는 연결이다. 예를 들어, 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체의 말단 관능기가 아미노 또는 히드록실 기인 경우, 아즐락톤-함유 비닐계 단량체 또는 이소시아네이트-함유 (메트)아크릴아미드 단량체 (이는 예를 들어  $C_2-C_4$  히드록시알킬 (메트)아크릴아미드 (예를 들어, 히드록시에틸 (메트)아크릴아미드)와 헥사메틸-1,6-디이소시아네이트 (또는 이소포렌 디이소시아네이트 또는 상기 기재된 임의의 디이소시아네이트)의 1:1 반응 생성물일 수 있음)를 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로서 사용할 수 있고; 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체의 말단 관능기가 아미노 기인 경우, (메트)아크릴산 클로라이드를 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로서 사용할 수 있고; 중간 사슬-연장된 폴리실록산 중합체의 말단 관능기가 1,2- 또는 1,3-디올인 경우, 아크릴아미도아세트알데히드 디메틸아세탈 (또는 메타크릴아미도아세트알데히드 디메틸아세탈)을 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로서 사용할 수 있다.

[0160] 본 발명에 따르면, 화학식 8의 친수성화된 폴리실록산 또는 사슬-연장된 폴리실록산 가교제는, (1) 펜던트 친수성 중합체 사슬 (상기 기재된 것 중 어느 하나)를 갖는 가교 링커를 2개의 반응성 관능기를 갖는 1개의 유기 모이어티로 일-말단화된 1개 이상의 폴리실록산, 예를 들어, 1개의 유일한 폴리실록산 분절을 갖는 모노-디카르비놀-말단 폴리실록산 (즉, 모노-비스히드록시알킬-말단 또는 모노-비스히드록시알킬옥시알킬-말단 폴리실록산)과, 커플링 반응 조건하에 커플링제의 존재 또는 부재하에 반응시켜, (a) 하나 이상의 펜던트 폴리실록산 사슬 (즉, 어떠한 반응성 관능기로도 말단화되지 않은 분절), (b) 하나 이상의 펜던트 친수성 중합체 사슬 및 (c) 2개의 말단 제1 반응성 관능기를 갖는 콤-형(comb-like) 화합물을 형성하는 단계; 및 (2) 콤-형 화합물을, 커플링제의 존재 또는 부재 하에 제1 반응성 관능기와 반응하여 공유 연결을 형성할 수 있는 제2 반응성 관능기 (에틸렌계 불포화 기 이외에)를 갖는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 사용함으로써 에틸렌계 관능화시키고, 그로 인해 화학식 10의 친수성화된 폴리실록산 가교제를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 획득될 수 있다.

[0161] 모노-디카르비놀 폴리실록산은 상업적 공급원, 예컨대 신 에스, 겔레스트, 인코포레이티드로부터 구입할 수 있다.

[0162] 2개의 반응성 관능기를 갖는 1개의 유기 모이어티로 일-말단화된 폴리실록산은, (a) 1개의 유일한 티올 기 및 2개의 제1 반응성 관능기 (티올 기 이외에)를 갖는 메르캅탄올 모노-비닐-, 모노-아크릴로일-, 모노-메타크릴로

일-, 또는 모노-알릴-말단 폴리실록산과 반응시키거나, (b) 모노-티올 말단 폴리실록산을 2개의 제1 반응성 관능기 (에틸렌계 불포화 기 이외에)를 갖는 비닐계 단량체와, 마이클 첨가 반응 또는 티올-엔 반응 조건하에 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

[0163] 모노-비닐-, 모노-아크릴로일-, 모노-메타크릴로일-, 및 모노-알릴-말단 폴리실록산은, 상업적 공급원으로부터 (예를 들어, 신 에쓰, 겔레스트, 인코포레이티드, 또는 플루오로캠으로부터) 구입할 수 있다. 대안으로, 이들은 상업적 공급원으로부터 구입된 일관성 폴리실록산을 에틸렌계 관능화시켜 수득할 수 있다.

[0164] 2 내지 24개의 탄소 원자 및 아미노 (-NHR' (여기서 R'는 상기 정의된 바와 같음)), 히드록실, 카르복실 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 반응성 관능기를 갖는 상기 기재된 메르캅탄을 본 발명에서 사용하여 2개의 반응성 관능기를 갖는 모노-유기 모이티어로 말단화된 폴리실록산을 제조할 수 있다. 이러한 메르캅탄의 예에는, 비제한적으로, 메르캅토글리세롤, 2-메르캅토-피리미딘-4,6-디올; 4-아미노-5-메르캅토-펜탄산, 2-메르캅토-4-아미노-6-히드록시피리미딘, 2-메르캅토-숙신산, 3-메르캅토-2-(메틸아미노)프로판산, 2-메르캅토-4,5-디히드로-1h-이미다졸-4,5-디올, 3-메르캅토티르아민, 메르캅토프로판디올, 2-메르캅토메틸글루타르산, 3-메르캅토-DL-발린 히드록클로라이드 및 그의 조합이 포함된다.

[0165] 아미노 (-NHR' (여기서 R'는 상기 정의된 바와 같음)), 히드록실, 카르복실 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 반응성 관능기를 갖는 임의의 비닐계 단량체를 본 발명에서 사용하여 단계 (2)에서 펜던트 친수성 중합체 사슬을 갖는 가교 링커를 제조할 수 있다. 이러한 비닐계 단량체의 예에는, 비제한적으로, N,N-2-(메트)아크릴아미도글리콜산, 글리세롤 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 1-히드록시-2-아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 1-아미노-2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글루타콘산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 말레산, 푸마르산 및 그의 조합이 포함된다.

[0166] 본 발명에 따르면, 임의의 적합한 친수성 비닐계 단량체를 본 발명의 예비중합체의 제조에 사용할 수 있다. 적합한 친수성 비닐계 단량체는, 완전 목록은 아니지만, 히드록실-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트, 히드록실-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 비닐 에테르, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드, N-비닐피롤, N-비닐-2-피롤리돈, 2-비닐옥사졸린, 2-비닐-4,4'-디아킬옥사졸린-5-온, 2- 및 4-비닐피리딘, 전체 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 올레핀계 불포화 카르복실산, 아미노-치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬- (여기서 용어 "아미노"는 또한 4급 암모늄을 포함함), 모노(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미노)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬) 및 디(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미노)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트, 알릴 알콜, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 및 그의 조합이다.

[0167] 반응성 관능기가 없는 바람직한 친수성 비닐계 단량체의 예는 N,N-디메틸아크릴아미드 (DMA), N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-이소프로필-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-n-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-tert-부틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 (NVP), 비닐피리딘, 1500 이하의 중량평균 분자량을 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-비닐 카프로락탐 및 그의 혼합물이다. 가장 바람직한 친수성 비닐계 단량체의 예에는, 비제한적으로, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, N-비닐 이소프로필아미드, N-비닐-N-메틸 아세트아미드, N-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 1-메틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 1-에틸-5-메틸렌-2-피롤리돈, 5-메틸-3-메틸렌-2-피롤리돈, 5-에틸-3-메틸렌-2-피롤리돈 및 그의 조합이 포함된다.

[0168] 본 발명에 따르면, 중합성 단위는 임의의 폴리실록산 분절이 없고 각각 예비중합체의 중합체 사슬의 일부인 기본 단량체 단위 및 그 위에 부착된 펜던트 또는 말단, 에틸렌계 불포화 기를 포함하고, 여기서 각각의 기본 단량체 단위는 제1 반응성 관능기를 갖는 제1 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로부터 유도되고, 여기서 펜던트 또는 말단 에틸렌계 불포화 기는 가교작용체의 존재 또는 부재 하에 1개의 제1 반응성 관능기와 반응하여 공유 연결을 형성하는 제2 반응성 관능기를 갖는 제2 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체로부터 유도된다. 제1 및 제2 반응성 관능기는 아미노 기, 히드록실 기, 카르복실 기, 아즐락톤 기, 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 아지리딘 기, 산 클로라이드 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 비닐계 단량체의 예는 상기 기재된 그러한 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체이다. 바람직하게는, 제1 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체는 히드록시 에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 히드록시프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 알콜, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아미



노에틸 (메트)아크릴아미드, 아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 아민, (메트)아크릴산, 에틸아크릴산, 프로필아크릴산, 부틸아크릴산, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 이소시네이트에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(1-아지리디닐) 에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(1-아지리디닐) 프로필 (메트)아크릴레이트, 4-(1-아지리디닐) 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-비닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온 (VDMO), 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-1,3-옥사졸린-5-온 (IPDMO) 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 제1 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체는 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴아미드, 히드록시프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 알콜, 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 아미노프로필 (메트)아크릴레이트, 아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 알릴 아민 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0169] 본 발명에 따르면, 중합성 단위의 함량은 중합성 조성물 중 중합성 성분의 총 중량에 대해 수-가공성 중간 공중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물에 존재하는 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체의 중량% 또는 예비중합체의 중량에 대해, 본 발명의 예비중합체를 형성하기 위하여 중간 공중합체를 에틸렌계 관능화시키는데 사용된 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체의 중량%를 기준으로 하여 결정된다.

[0170] 사슬 전달제 (1개 이상의 티올 기를 함유)를 사용하여 생성되는 중간 공중합체의 분자량을 제어한다. 사슬 전달제가 관능기, 예컨대 아민, 히드록실, 카르복실, 에폭시, 이소시아네이트, 아즐락톤, 또는 아지리딘 기를 갖는 경우, 이는 생성된 중간 공중합체의 후속 에틸렌계 관능화에 말단 또는 펜던트 관능기 (아민, 히드록실, 카르복실, 에폭시, 이소시아네이트, 아즐락톤, 또는 아지리딘 기)를 제공할 수 있다.

[0171] 임의의 적합한 소수성 비닐계 단량체를 본 발명의 수-가공성 예비중합체의 제조에 사용할 수 있다. 바람직한 소수성 비닐계 단량체의 예는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 발레레이트, 스티렌, 클로로프렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 1-부텐, 부타디엔, 메타크릴로니트릴, 비닐 톨루엔, 비닐 에틸 에테르, 퍼플루오로헥실에틸-티오-카르보닐-아미노에틸-메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 헥사플루오로-이소프로필 메타크릴레이트, 헥사플루오로부틸 메타크릴레이트, 실리кон-함유 비닐계 단량체 및 그의 혼합물이 포함된다.

[0172] 바람직한 실시양태에서, 중합성 조성물은 중합성 UV-흡수제를 포함한다. 바람직한 중합성 UV 흡수제로는, 비제한적으로, 2-(2-히드록시-5-비닐페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-아크릴릴옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3-메타크릴아미도 메틸-5-tert 옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴아미도페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴아미도페닐)-5-메톡시벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시프로필-3'-t-부틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시에틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴옥시프로필페닐)벤조트리아졸, 2-히드록시-4-아크릴옥시 알콕시 벤조페논, 2-히드록시-4-메타크릴옥시 알콕시 벤조페논, 알릴-2-히드록시 벤조페논, 2-히드록시-4-메타크릴옥시 벤조페논이 포함된다. 중합성 UV-흡수제는 일반적으로 본 발명의 수-가공성 예비중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물에, 예비중합체를 포함하는 렌즈 형성 물질로부터 제조되는 콘택트 렌즈를 제공하기에 충분한 양으로 존재하고 렌즈에 침해하는 약 280 nm 내지 약 370 nm 범위의 UV 광의 약 80% 이상을 흡수한다. 당업자는 중합성 조성물에 사용된 UV-흡수제의 특정한 양은 UV-흡수제의 분자량 및 약 280 nm 내지 약 370 nm 범위의 그의 흡광 계수에 따라 달라질 것이라는 것을 이해할 것이다. 본 발명에 따르면, 중합성 조성물은 약 0.2 중량% 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 2.5 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 1.8 중량%의 UV-흡수제를 포함한다.

[0173] 본 발명에 따르면, 중간 공중합체의 에틸렌계 관능화는, 중간 공중합체의 관능기 (예를 들어, 아민, 히드록실, 카르복실, 이소시아네이트, 및/또는 에폭시 기)에 에틸렌계 불포화 기를 공유적으로 부착시킴으로써 수행될 수 있다. 커플링제(상기 기재된 것)의 존재 또는 부재 하에 중간 공중합체의 이소시아네이트, 아민, 히드록실, 카르복시, 에폭시, 아지리딘, 또는 아즐락톤 기와 공반응성인 히드록시, 아미노, 카르복실, 에폭시, 아지리딘, 산-클로라이드, 이소시아네이트 기를 갖는 임의의 비닐계 단량체를, 폴리실록산을 에틸렌계 관능화시키는데 사용할 수 있다. 상기 기재된 임의의 에틸렌계 관능화 비닐계 단량체를 중간 공중합체의 에틸렌계 관능화에 사용하여 본 발명의 예비중합체를 제조할 수 있다.

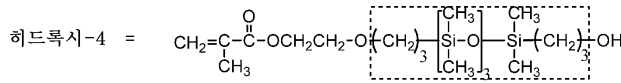
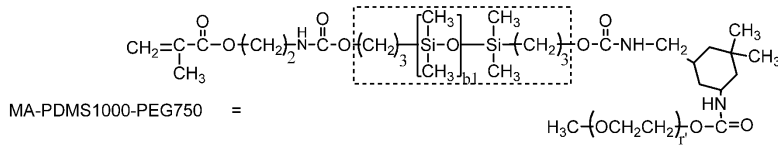
[0174] 중간 공중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물은 용융물, 모든 필수적인 성분이 함께 블렌딩되어 있는 무용매

액체, 또는 모든 필수적인 성분이 불활성 용매 (즉, 혼합물 중 반응물 사이의 반응을 저해하지 않아야 함), 예컨대 물, 유기 용매, 또는 그의 혼합물에, 당업자에게 공지된 바와 같이 용해되어 있는 용액일 수 있다.

[0175] 적합한 용매의 예에는, 비제한적으로, 물, 테트라히드로푸란, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등), 디에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 트리프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, i-프로필 락테이트, 메틸렌 클로라이드, 2-부탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 멘톨, 시클로헥산올, 시클로펜탄올 및 엑소노르보르네올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-헥산올, 3-헥산올, 3-메틸-2-부탄올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 2-노난올, 2-데칸올, 3-옥탄올, 노르보르네올, tert-부탄올, tert-아밀, 알콜, 2-메틸-2-펜탄올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 1-메틸시클로헥산올, 2-메틸-2-헥산올, 3,7-디메틸-3-옥탄올, 1-클로로-2-메틸-2-프로판올, 2-메틸-2-헵탄올, 2-메틸-2-옥탄올, 2-2-메틸-2-노난올, 2-메틸-2-데칸올, 3-메틸-3-헥산올, 3-메틸-3-헵탄올, 4-메틸-4-헵탄올, 3-메틸-3-옥탄올, 4-메틸-4-옥탄올, 3-메틸-3-노난올, 4-메틸-4-노난올, 3-메틸-3-옥탄올, 3-에틸-3-헥산올, 3-메틸-3-헵탄올, 4-에틸-4-헵탄올, 4-프로필-4-헵탄올, 4-이소프로필-4-헵탄올, 2,4-디메틸-2-펜탄올, 1-메틸시클로펜탄올, 1-에틸시클로펜탄올, 1-에틸시클로펜탄올, 3-히드록시-3-메틸-1-부텐, 4-히드록시-4-메틸-1-시클로펜탄올, 2-페닐-2-프로판올, 2-메톡시-2-메틸-2-프로판올, 2,3,4-트리메틸-3-펜탄올, 3,7-디메틸-3-옥탄올, 2-페닐-2-부탄올, 2-메틸-1-페닐-2-프로판올 및 3-에틸-3-펜탄올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-메틸-2-프로판올, t-아밀 알콜, 이소프로판올, 1-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸피로피온아미드, 디메틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 디메틸 프로피온아미드, N-메틸 피롤리디논 및 그의 혼합물이 포함된다.

[0176] 중간 공중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물의 공중합은 광화학적으로 또는 바람직하게는 열적으로 유도될 수 있다. 적합한 열적 중합 개시제는 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 아조-비스(알킬- 또는 시클로알킬니트릴), 퍼술페이트, 퍼카르보네이트 또는 그의 혼합물을 포함한다. 예는 벤조일퍼옥시드, tert.-부틸 퍼옥시드, di-tert.-부틸-디퍼옥시-프탈레이트, tert.-부틸 히드로퍼옥시드, 아조-비스(이소부티로니트릴) (AIBN), 1,1-아조다이소부티르아미드, 1,1'-아조-비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조-비스(2,4-디메틸-발레로니트릴) 등이다. 중합은 승온, 예를 들어 25 내지 100°C, 바람직하게는 40 내지 80°C의 온도에서 상기 언급된 용매 중에서 편리하게 수행한다. 반응 시간은 광범위하게 달라질 수 있지만, 편리하게는, 예를 들어, 1 내지 24시간 또는 바람직하게는 2 내지 12시간이다. 중합 반응에 사용되는 성분 및 용매를 미리 탈기시키고, 상기 공중합 반응을 불활성 분위기, 예를 들어 질소 또는 아르곤 분위기하에 수행하는 것이 유리하다. 공중합함으로써 광학적으로 투명한 뚜렷한 공중합체를 산출할 수 있으며, 이는 예를 들어 추출, 침전, 환외여과 등의 기술을 사용하여 종래의 방식으로 후처리될 수 있다.

[0177] 본 발명에 따르면, 본 발명의 수-가공성 예비중합체는 예비중합체의 총 중량에 대해 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 45 중량%, 보다 바람직하게는 약 28 중량% 내지 약 40 중량%의 실리콘을 포함한다. 본 특허 출원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "실리콘"은 트리스(유기 기)-치환된 실릴 기 및/또는 디(유기 기)-치환된 실록산 단위를 지칭하고, 여기서 유기 기는 알킬, 트리스(메틸)실록실, 및/또는 알켄 디라디칼일 수 있다. 예비중합체 중 실리콘의 중량%는 모든 중합성 성분의 총 중량에 대해 모든 실록산-함유 비닐계 단량체(들) 및 친수성화된 폴리실록산 및/또는 사슬-연장된 폴리실록산 가교체(들)의 백분율 기준으로 및 실록산-함유 비닐계 단량체(들) 및 친수성화된 폴리실록산 및/또는 사슬-연장된 폴리실록산 가교체(들)의 분자량 (또는 평균 분자량)에 대해 실리콘의 중량%를 기준으로 계산될 수 있다. 예를 들어, 중합성 성분으로, 약 35 중량%의 MA-PDMS100-PEG750 (이소시아네이트에틸메타크릴레이트 (IEM),  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스히드록시에톡시프로필-말단 폴리디메틸실록산 (PDMS1000, m.w.~1000, 신에쓰로부터의 X-22-160AS), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 및 모노-메톡시 말단 폴리에틸렌 글리콜 (PEG750, m.w.~750)로 제조됨, 즉, IEM-PDMS1000-IPDI-PEG750 (구조 정보에 관한 하기 식 참조), 약 20 중량%의 히드록시-4 (구조 정보에 관한 하기 식 참조) 및 약 45 중량%의 DMA (N,N-디메틸 아크릴아미드)를 포함하는 중간 공중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물의 경우, 중간 공중합체 중 실리콘의 중량%는 다음과 같이 계산될 수 있다.



[0178]

[0179] MA-PDMS1000-PEG750 중 실리콘의 백분율은 계산되어 다음이 될 수 있다.

$$\text{실리콘\% (w/w)} \approx \frac{M_{\text{PDMS1000}}}{M_{\text{HEM}} + M_{\text{PDMS1000}} + M_{\text{IPDI}} + M_{\text{PEG750}}} \times 100 = \frac{1000}{155 + 1000 + 222 + 750} = 47\%$$

[0180]

[0181] 히드록시-4 중 실리콘의 백분율은 계산되어 약 71% (파선 박스내의 모이어티의 중량을 히드록시-4의 분자량으로 나눈 것과 동등)일 수 있다.

[0182] 중합성 조성물로부터 수득된 공중합체 중 실리콘의 백분율은 계산되어 다음이 될 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{실리콘\% (w/w)} &= [\text{실리콘\%}]_{\text{MA-PDMS1000-PEG750}} \times [\text{MA-PDMS1000-PEG750}] \\ &\quad + [\text{실리콘\%}]_{\text{히드록시-4}} \times [\text{히드록시-4}] \\ &= 47\% \times 35\% + 63\% \times 20\% = 30.7\% \end{aligned}$$

[0183]

[0184] 본 발명에 따르면, 본 발명의 수-가공성 예비중합체는 수 중 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 20 중량% 이상의 높은 수용해성 또는 수분산성을 갖는다. 예비중합체는 하나 이상의 비닐계 단량체의 부재하에 화학선으로 가교될 수 있어, 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배리 이상 (바람직하게는 약 50 배리 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배리 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배리 이상)의 산소 투과도 (Dk), 및 임의로 (그러나 바람직하게는), 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성한다

[0185] 본 발명의 수-가공성 예비중합체는 실리콘 히드로겔 안과용 렌즈, 특히 콘택트 렌즈를 제조하는데 특히 사용될 수 있다.

[0186] 본 발명의 다양한 바람직한 실시양태가 상기 별도로 기재될 수 있더라도, 이들은 임의의 바람직한 방식으로 조합되어 본 발명의 상이한 바람직한 실시양태에 도달할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0187] 또 다른 측면에서, 본 발명은 소프트 콘택트 렌즈를 제공한다. 본 발명의 콘택트 렌즈는 금형 내에서 렌즈-형성 물질을 경화시킴으로써 수득된 실리콘 히드로겔 물질을 포함하고, 여기서 렌즈-형성 제제 (또는 물질)는 본 발명의 수-가공성 예비중합체 (상세히 상기 기재된 바와 같음) 및 친수성 비닐계 단량체, 소수성 비닐계 단량체, 700 달톤 미만의 분자량을 갖는 가교작용제, 중합성 UV-흡수제, 가시성 착색제 (예를 들어, 염료, 안료, 또는 그의 혼합물), 향미생물제 (예를 들어, 바람직하게는 은 나노입자), 생물활성제, 침출가능한 윤활제, 침출가능한 인열-안정화제 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 포함하고, 여기서 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배리 이상 (바람직하게는 약 50 배리 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배리 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배리 이상)의 산소 투과도 (Dk), 및 임의로 (그러나 바람직하게는), 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을 갖는다.

[0188] 본 발명에 따르면, 렌즈-형성 제제 (또는 물질)는 약 20℃ 내지 약 85℃의 온도에서 용액 또는 용융물일 수 있는 유체 조성물이다. 바람직하게는, 렌즈-형성 물질은 안과용으로 상용성인 용매 (예를 들어, 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜, 또는 그의 혼합물) 중 본 발명의 하나 이상의 예비 중합체 및 다른 바람직한 성분의 용액이다.

[0189] 수-가공성 예비중합체, 친수성 비닐계 단량체, 소수성 비닐계 단량체, 용매, 가교작용제, 중합성 UV-흡수제, 광

개시제의 다양한 실시양태는 상기 기재되어 있으며 본 발명의 당해 측면에서 사용될 수 있다.

- [0190] 가교작용제의 예에는, 비제한적으로, 테트라에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디-(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 에틸렌디아민 디(메트)아크릴아미드, 글리세롤 디메타크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-디히드록시에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 1,3-비스(메타크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 1,3-비스(N-(메트)아크릴아미도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 1,3-비스(메타크릴아미도부틸)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 1,3-비스(메타크릴옥시에틸우레이도프로필)-1,1,3,3-테트라키스(트리메틸실록시)디실록산, 디아민 (바람직하게는 N,N'-비스(히드록시에틸)에틸렌-디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, 프로판-1,3-디아민, 부탄-1,4-디아민, 펜탄-1,5-디아민, 헥사메틸렌디아민, 이소포론 디아민 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨) 및 에폭시-함유 비닐계 단량체 (바람직하게는 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨)의 생성물, 그의 조합이 포함된다. 본 발명의 예비중합체의 제조에 사용될 더 바람직한 가교작용제는 테트라(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 트리(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디(에틸렌글리콜) 디아크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, N,N'-메틸렌 비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, N,N'-디히드록시에틸렌 비스(메트)아크릴아미드, 또는 그의 조합이다.
- [0191] 중합체 매트릭스에 혼입되는 생물활성제는 눈병을 예방하거나, 눈병의 증상을 감소시킬 수 있는 임의의 화합물이다. 생물활성제는 약물, 아미노산 (예를 들어, 타우린, 글리신 등), 폴리펩티드, 단백질, 핵산, 또는 그의 임의의 조합일 수 있다. 본원에서 유용한 약물의 예에는, 레바미피드, 케토티펜, 올라프티딘, 크로모글리콜레이트, 시클로스포린, 네도크로밀, 레보카바스틴, 로독사미드, 케토티펜, 또는 그의 제약상 허용되는 염 또는 에스테르가 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 생물활성제의 다른 예에는 2-피롤리돈-5-카르복실산 (PCA), 알파 히드록실산 (예를 들어, 글리콜산, 락트산, 말산, 타르타르산, 만델산 및 시트르산 및 그의 염 등), 리놀레산 및 감마 리놀레산, 및 비타민 (예를 들어, B5, A, B6 등)이 포함된다.
- [0192] 침출가능한 윤활제의 예에는, 비제한적으로, 뮤신-유사 물질 (예를 들어, 폴리글리콜산) 및 비-가교성 친수성 중합체 (즉, 에틸렌계 불포화기가 없는)가 포함된다.
- [0193] 임의의 에틸렌계 불포화기가 없는 임의의 친수성 중합체를 침출가능한 윤활제로서 사용할 수 있다. 비-가교성 친수성 중합체의 바람직한 예에는, 폴리비닐 알콜 (PVA), 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리락톤, 비닐 락탐의 단독 중합체, 하나 이상의 친수성 비닐계 공단량체의 존재 또는 부재하에 하나 이상의 비닐 락탐의 공중합체, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드의 단독중합체, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 하나 이상의 친수성 비닐계 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌 옥시드 (즉, 폴리에틸렌 글리콜 (PEG)), 폴리옥시에틸렌 유도체, 폴리-N-N-디메틸아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리 2 에틸 옥사졸린, 헤파린 폴리사카라이드, 폴리사카라이드 및 그의 혼합물이 포함되나, 이에 한정되지 않는다.
- [0194] 비-가교성 친수성 중합체의 중량-평균 분자량  $M_w$ 는 바람직하게는 5,000 내지 500,000, 보다 바람직하게는 10,000 내지 300,000, 보다 더 바람직하게는 20,000 내지 100,000이다.
- [0195] 침출가능한 인열-안정화제의 예에는, 비제한적으로, 인지질, 모노글리세리드, 디글리세리드, 트리글리세리드, 당지질, 글리세로당지질, 스펡고지질, 스펡고-당지질, 지방 알콜, 지방산, 광유 및 그의 혼합물이 포함된다. 바람직하게는, 인열 안정화제는 인지질, 모노글리세리드, 디글리세리드, 트리글리세리드, 당지질, 글리세로당지질, 스펡고지질, 스펡고-당지질, 8 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지방산, 8 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지방 알콜, 또는 그의 혼합물이다.
- [0196] 콘택트 렌즈 제조용 렌즈 금형은 당업자에게 주지되어 있고, 예를 들어 캐스트 성형 또는 스핀 캐스팅에 사용된다. 예를 들어, (캐스트 성형용) 금형은 일반적으로 적어도 2개의 금형 구역 (또는 부분) 또는 금형 절반부, 즉 제1 및 제2 금형 절반부를 포함한다. 제1 금형 절반부는 제1 성형 (또는 광학) 표면을 규정하고 제2 금형 절반부는 제2 성형 (또는 광학) 표면을 규정한다. 제1 및 제2 금형 절반부는, 렌즈 형성 공동이 제1 성형 표면과 제2 성형 표면 사이에 형성되도록 서로 수용하는 형태를 갖는다. 금형 절반부의 성형 표면은 금형의 공동-형성 표면이고 렌즈-형성 물질과 직접 접촉된다.
- [0197] 콘택트 렌즈의 캐스트-성형을 위한 금형 구역의 제조 방법은 일반적으로 당업자에게 주지되어 있다. 본 발명의

방법은 임의의 특정 금형 형성 방법으로 한정되지 않는다. 사실상, 금형을 형성하는 임의의 방법을 본 발명에서 사용할 수 있다. 제1 및 제2 금형 절반부는 다양한 기술, 예컨대 사출 성형 또는 래싱(lathing)을 통해 형성할 수 있다. 금형 절반부를 형성하는데 적합한 방법의 예가 미국 특허 번호 4,444,711 (Schad); 4,460,534 (Boehm et al.); 5,843,346 (Morrill); 및 5,894,002 (Boneberger et al.)에 개시되어 있으며, 이 특허들은 또한 본원에 참고로 포함된다.

[0198] 실질적으로, 금형 제조를 위해 당업계에 공지된 모든 물질을 콘택트 렌즈 제조용 금형을 제조하는 데 사용할 수 있다. 예를 들어, 중합체 물질, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, PMMA, 토파스(Topas)<sup>®</sup> COC 등급 8007-S10 (티코나 게엠베하 (Ticona GmbH, 독일 프랑크푸르트 및 뉴저지주 서밋)로부터의 에틸렌 및 노르보르넨의 투명한 무정형 공중합체) 등을 사용할 수 있다. 석영 유리 및 사파이어와 같은, UV 광 투과를 가능하게 하는 다른 물질을 사용할 수 있을 것이다.

[0199] 바람직한 실시양태에서, 재사용가능한 금형을 사용하고 렌즈-형성 조성물을 화학 방사선의 공간적 제한하에 화학선으로 경화시켜 (즉, 중합시켜) 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성한다. 바람직한 재사용가능한 금형의 예는 미국 특허 출원 번호 08/274,942 (1994년 7월 14일 출원), 10/732,566 (2003년 12월 10일 출원), 10/721,913 (2003년 11월 25일 출원), 및 미국 특허 번호 6,627,124 (이들은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 것이다. 재사용가능한 금형은 석영, 유리, 사파이어, CaF<sub>2</sub>, 시클릭 올레핀 공중합체 (예를 들어, 티코나 게엠베하 (독일 프랑크푸르트 및 뉴저지주 서밋)로부터의 토파스<sup>®</sup> COC 등급 8007-S10 (에틸렌 및 노르보르넨의 투명한 무정형 공중합체), 제온 케미칼스(Zeon Chemicals) LP (켄터키주 루이스빌)로부터의 제오넥스(Zeonex)<sup>®</sup> 및 제오노르(Zeonor)<sup>®</sup> 등), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 듀폰(DuPont) (델린)으로부터의 폴리옥시메틸렌, 지.이. 플라스틱스(G.E. Plastics)로부터의 울템(Ultem)<sup>®</sup> (폴리에테르이미드), 프리모스피어(PrimoSpire)<sup>®</sup> 등으로 제조될 수 있다.

[0200] 본 발명에 따르면, 렌즈-형성 물질 (또는 조성물)은 임의의 공지된 방법에 따라 금형에 의해 형성된 공동에 도입 (분배)될 수 있다.

[0201] 렌즈-형성 조성물을 금형에 분배한 후, 이를 중합시켜 콘택트 렌즈를 제조한다. 가교는, 바람직하게는 금형 내의 렌즈-형성 물질을 공간적으로 제한된 화학 방사선에 노출시켜 렌즈-형성 조성물 중 중합성 성분을 가교시킴으로써 열적으로 또는 화학선으로 개시될 수 있다.

[0202] 렌즈-형성 조성물이 중합성 UV-흡수제 (즉, UV-흡수 모이어티-함유 비닐계 단량체)를 포함하는 경우, 벤조일포스핀 옥시드 광개시제가 본 발명에서 광개시제로서 바람직하게 사용된다. 바람직한 벤조일포스핀 옥시드 광개시제로는, 비제한적으로, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐로포스핀 옥시드; 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥시드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥시드가 포함된다. 벤조일포스핀 옥시드 개시제 이외의 임의의 광개시제가 본 발명에 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0203] 성형품을 금형로부터 제거할 수 있도록 하는 금형의 개방은 그 자체로 공지된 방식으로 수행할 수 있다.

[0204] 성형된 콘택트 렌즈를 렌즈 추출에 적용하여 미중합 중합성 성분을 제거할 수 있다. 추출 용매는 당업자에게 공지된 임의의 용매일 수 있다. 적합한 추출 용매의 예는 상기 기재된 것이다. 바람직하게는, 물 또는 수용액을 추출 용매로서 사용한다. 추출 후, 렌즈를 물 또는 습윤제의 수용액 (예를 들어, 친수성 중합체)에서 수회 씻을 수 있다.

[0205] 성형된 콘택트 렌즈를 추가의 공정, 예를 들어 약 0.005 중량% 내지 약 5 중량%의 습윤제 (예를 들어, 당업자에게 공지된 상기 기재된 친수성 중합체 등) 및/또는 점도-증진제 (예를 들어, 메틸 셀룰로스(MC), 에틸 셀룰로스, 히드록시메틸셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스(HEC), 히드록시프로필셀룰로스(HPC), 히드록시프로필메틸 셀룰로스(HPMC), 또는 그의 혼합물)를 함유할 수 있는 포장 용액으로 렌즈 패키지로 포장; 멸균, 예컨대 약 30분 이상 동안 118 내지 124°C에서 오토클레이브 등에 추가로 적용할 수 있다.

[0206] 본 발명의 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배리 이상 (바람직하게는 약 50 배리 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배리 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배리 이상)의 산소 투과도 (Dk), 및 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을

갖는다.

- [0207] 본 발명의 콘택트 렌즈는 추가로 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa, 바람직하게는 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 보다 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 보다 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성률; 바람직하게는 약  $1.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/min 이상, 보다 바람직하게는 약  $2.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/min 이상, 보다 더 바람직하게는 약  $6.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>2</sup>/min 이상의 이오노플렉스 확산 계수 D; 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 특성을 갖는다.
- [0208] 본 발명의 당해 측면에서 본 발명의 바람직한 실시양태를 포함하는 다양한 실시양태가 상기 별도로 기재될 수 있더라도, 이들은 임의의 바람직한 방식으로 조합되고/거나 함께 사용되어 본 발명의 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 상이한 실시양태에 도달할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 이전 측면에 대해 상기 기재된 모든 다양한 실시양태는 본 발명의 당해 측면에서 단독으로 또는 임의의 바람직한 방식으로 조합되어 사용될 수 있다.
- [0209] 추가 측면에서, 본 발명은 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 제조 방법을 제공한다. 방법은 콘택트 렌즈 제조용 금형에 렌즈 제제를 도입하는 단계 (여기서 렌즈-형성 제제는 (a) 물, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 안과용으로 상용성인 용매, 및 (b) 상기 기재된 바와 같은 본 발명의 예비중합체, 상기 기재된 화학식 2의 실록산-함유 비닐계 단량체, 상기 기재된 화학식 3의 실록산-함유 비닐계 단량체, 상기 기재된 화학식 7의 가교제, 상기 기재된 화학식 8의 가교제 및 그의 조합 (여기서 B<sub>1</sub> 내지 B<sub>14</sub>는 서로 독립적으로, 약 10,000 달톤 이하 (바람직하게는 약 7500 달톤 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 달톤 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2500 달톤 이하, 가장 바람직하게는 약 1000 달톤 이하)의 분자량을 갖고 약 60 중량% 이상 (바람직하게는 약 70 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90% 중량% 이상)의, 에틸렌옥시드 단위, (메트)아크릴아미드 단위, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 (메트)아크릴아미드 단위, 디-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬) (메트)아크릴아미드 단위, N-비닐피롤 단위, N-비닐-2-피롤리돈 단위, 2-비닐옥사졸린 단위, 4-비닐피리딘 단위, 모노-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 모노-(메트)아크릴로일 말단 폴리에틸렌글리콜 단위 (600 달톤 이하의 분자량을 가짐), 디(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아미노)(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 알킬) (메트)아크릴레이트 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-3-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬-5-메틸렌-2-피롤리돈 단위, N-비닐 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬아미드 단위, N-비닐-N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 아미드 단위 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 단량체 단위를 포함하는 선형 또는 3-암 친수성 중합체 사슬임)으로 이루어진 군으로부터 선택된 수-가공성 폴리실록산-함유 중합성 물질을 포함하고, 단 렌즈-형성 제제는 임의의 비-안과용으로 상용성인 용매를 갖지 않음); 금형 내에서 렌즈 제제를 중합하여 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성하는 단계 (여기서 형성된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 완전히 수화될 경우 약 20 중량% 내지 약 75 중량% (바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 65 중량%)의 수분 함량, 약 40 배리 이상 (바람직하게는 약 50 배리 이상, 보다 바람직하게는 약 60 배리 이상, 보다 더 바람직하게는 약 70 배리 이상)의 산소 투과도 (Dk), 및 임의로 (그러나 바람직하게는), 성형 후의 표면 처리 없이 약 90도 이하 (바람직하게는 약 80도 이하, 보다 바람직하게는 70도 이하, 보다 더 바람직하게는 약 60도 이하)의 평균 수 접촉각을 특징으로 하는 친수성 표면을 가짐)를 포함한다. 바람직하게는, 렌즈 형성 제제는 추가로, 친수성 비닐계 단량체, 소수성 비닐계 단량체, 700 달톤 미만의 분자량을 갖는 가교작용제, 중합성 UV-흡수제, 가시성 착색제 (예를 들어, 염료, 안료, 또는 그의 혼합물), 향미생물제 (예를 들어, 바람직하게는 은 나노입자), 생물활성제, 침출가능한 윤활제, 침출가능한 인열-안정화제 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 포함한다.
- [0210] 수-가공성 예비중합체, 렌즈 형성 제제, 친수성 비닐계 단량체, 소수성 비닐계 단량체, 용매, 가교작용제, 중합성 UV-흡수제, 광개시제, 가시성 착색제, 향미생물제, 생물활성제, 침출가능한 윤활제, 침출가능한 인열-안정화제, 금형, 중합 기술, 및 성형 후 방법의 다양한 실시양태가 상기 기재되어 있으며 본 발명의 당해 측면에서 사용될 수 있다.
- [0211] 바람직한 실시양태에서, 생성된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 물 또는 수용액으로 추출된다.
- [0212] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 금형은 재사용가능한 금형이고, 렌즈-형성 조성물을 화학 방사선의 공간적 제한하에 화학선으로 경화시켜 (즉, 중합시켜) 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈를 형성하고, 재사용가능한 금형을 물, 수용액, 1,2-프로필렌 글리콜, 약 400 달톤 이하의 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜 및 그의 조합으로 이루

어진 군으로부터 선택된 안과용 적합성 유체로 세정한다.

- [0213] 바람직한 재사용가능한 금형의 예는 미국 특허 출원 번호 08/274,942 (1994년 7월 14일 출원), 10/732,566 (2003년 12월 10일 출원), 10/721,913 (2003년 11월 25일 출원), 및 미국 특허 번호 6,627,124 (이들은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 것이다. 재사용가능한 금형은 석영, 유리, 사파이어, CaF<sub>2</sub>, 시클릭 올레핀 공중합체 (예를 들어, 티코나 게엠베하 (독일 프랑크푸르트 및 뉴저지주 서밋)로부터의 토파스<sup>®</sup> COC 등급 8007-S10 (에틸렌 및 노르보르넨의 투명한 무정형 공중합체), 제온 케미칼스 LP (켄터키주 루이스빌)로부터의 제오넥스<sup>®</sup> 및 제오노르<sup>®</sup>), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 듀폰 (델린)으로부터의 폴리옥시메틸렌, 지.이. 플라스틱으로부터의 올템<sup>®</sup> (폴리에테리미드), 프리모스피어<sup>®</sup> 및 그의 조합으로 제조될 수 있다.
- [0214] 성형된 콘택트 렌즈를 추가의 공정, 예를 들어 약 0.005 중량% 내지 약 5 중량%의 습윤제 (예를 들어, 당업자에게 공지된 상기 기재된 친수성 중합체 등) 및/또는 점도-증진제 (예를 들어, 메틸 셀룰로스(MC), 에틸 셀룰로스, 히드록시메틸셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스(HEC), 히드록시프로필셀룰로스(HPC), 히드록시프로필메틸 셀룰로스(HPMC), 또는 그의 혼합물)를 함유할 수 있는 포장 용액으로 렌즈 패키지로 포장; 멸균, 예컨대 약 30분 이상 동안 118 내지 124°C에서 오토클레이브 등에 추가로 적용할 수 있다.
- [0215] 생성된 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈는 추가로 약 0.1 MPa 내지 약 2.0 MPa, 바람직하게는 약 0.2 MPa 내지 약 1.5 MPa, 보다 바람직하게는 약 0.3 MPa 내지 약 1.2 MPa, 보다 더 바람직하게는 약 0.4 MPa 내지 약 1.0 MPa의 탄성률; 바람직하게는 약  $1.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/min 이상, 보다 바람직하게는 약  $2.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/min 이상, 보다 더 바람직하게는 약  $6.0 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/min 이상의 이오노플렉스 확산 계수 D로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 특성을 가질 수 있다.
- [0216] 본 발명의 당해 측면에서 본 발명의 바람직한 실시양태를 포함하는 다양한 실시양태가 상기 별도로 기재될 수 있더라도, 이들은 임의의 바람직한 방식으로 조합되고/거나 함께 사용되어 본 발명의 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈의 상이한 실시양태에 도달할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 이전 측면에 대해 상기 기재된 모든 다양한 실시양태는 본 발명의 당해 측면에서 단독으로 또는 임의의 바람직한 방식으로 조합되어 사용될 수 있다.
- [0217] 상기 개시내용은 당업자가 본 발명을 실시할 수 있게 할 것이다. 독자가 본 발명의 구체적 실시양태 및 장점을 더 잘 이해할 수 있도록, 하기 비제한적 실시예를 참고할 것을 제안한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 읽혀져서는 안 된다.
- [0218] 본 발명의 다양한 실시양태를 특정 용어, 장치, 및 방법을 사용하여 기재하였지만, 이러한 기재는 단지 예시적 목적을 위한 것이다. 사용된 단어들은 한정하기 위한 것이라기보다는 오히려 설명을 위한 단어들이다. 당업자는 하기 특허청구범위에 제시된 본 발명의 취지 또는 범위로부터 벗어나지 않으면서 변화 및 변형이 이루어질 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 다양한 실시양태의 측면은 전체적으로 또는 부분적으로 교환될 수 있거나, 아니면 임의의 방식으로 조합되고/거나 함께 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 첨부된 특허청구범위의 취지 및 범위는 그 안에 함유된 바람직한 버전의 기재에 한정되어서는 안 된다.
- [0219] 실시예 1
- [0220] 산소 투과도 측정
- [0221] 렌즈의 겉보기 산소 투과도 및 렌즈 물질의 산소 전달률을, 미국 특허 번호 5,760,100 및 윈터튼(Winterton) 등의 논문(The Cornea: Transactions of the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh Ed., Raven Press: New York 1988, pp273-280) (이들 문헌 둘 다 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 것과 유사한 기술에 따라 결정하였다. 산소 유량 (J)을 Dk1000 기기 (어플라이드 디자인 앤드 디벨롭먼트 캄파니(Applied Design and Development Co., 조지아주 노크로스)로부터 입수가 가능함), 또는 유사한 분석 기기를 사용하여 습윤 셀 (즉, 기체 스트림이 약 100% 상대 습도로 유지됨) 내에서 34°C에서 측정하였다. 알고 있는 산소 백분율 (예를 들어, 21%)을 갖는 공기 스트림을 렌즈의 한쪽 면을 가로지르도록 약 10 내지 20 cm<sup>3</sup>/min의 속도로 통과시키고, 한편 질소 스트림을 렌즈의 반대쪽 면으로 약 10 내지 20 cm<sup>3</sup>/min의 속도로 통과시켰다. 샘플을 측정 전 적어도 30분 동안 그러나 45분은 넘지 않게 소정의 시험 온도에서 시험 매질 (즉, 염수 또는 증류수) 중에서 평형화하였다. 오버레이어로서 사용된 임의의 시험 매질을 측정 전 적어도 30분 동안 그러나 45분은 넘지 않게 소정의 시험 온도에서 평형화하였다. 교반 모터의 속도를 1200±50 rpm으로 설정하였으며, 이는 스탭퍼 모터 제

여기에 대해  $400 \pm 15$ 의 지정된 설정에 상응한다. 시스템 주변의 기압,  $P_{\text{측정치}}$ 를 측정하였다. 시험을 위해 노출되는 영역 내의 렌즈의 두께 ( $t$ )는 미토토야(Mitotoya) 마이크로미터 VL-50, 또는 유사한 기기로 약 10개의 위치에서 측정하고, 그 측정치를 평균하여 결정하였다. 질소 스트림 중 산소 농도 (즉, 렌즈를 통해 확산되는 산소)를 DK1000 기기를 사용하여 측정하였다. 렌즈 물질의 겉보기 산소 투과도,  $Dk_{\text{app}}$ 는 하기 식으로부터 결정하였다:

[0222]  $Dk_{\text{app}} = Jt / (P_{\text{산소}})$

[0223] 상기 식에서,  $J$  = 산소 유량 [마이크로리터  $O_2/cm^2$  -분]

[0224]  $P_{\text{산소}} = (P_{\text{측정치}} - P_{\text{물 증기}}) = (\text{공기 스트림 중 } \%O_2) [\text{mm Hg}] = \text{공기 스트림 중 산소의 부분압}$

[0225]  $P_{\text{측정치}} = \text{기압 (mm Hg)}$

[0226]  $P_{\text{물 증기}} = 34^\circ\text{C}$ 에서 0 mm Hg (건조 셀 내) (mm Hg)

[0227]  $P_{\text{물 증기}} = 34^\circ\text{C}$ 에서 40 mm Hg (습윤 셀 내) (mm Hg)

[0228]  $t$  = 노출된 시험 영역에 걸친 렌즈의 평균 두께 (mm)

[0229]  $Dk_{\text{app}}$ 는 배리 단위로 표기된다.

[0230] 물질의 겉보기 산소 전달률 ( $Dk/t$ )은 겉보기 산소 투과도 ( $Dk_{\text{app}}$ )를 렌즈의 평균 두께 ( $t$ )로 나누어 계산할 수 있다.

[0231] 상기 기재된 측정치는 산소 유량 측정 동안 콘택트 렌즈의 최상부에 물 또는 염수조의 사용에 기인하는 소위 경계층 효과에 대해 교정하지 않았다. 경계층 효과는 실리콘 히드로겔 물질의 보고된 겉보기  $Dk$  ( $Dk_{\text{app}}$ ) 값을 실제 고유  $Dk$  값 ( $Dk_i$ ) 보다 저하시키는 원인이 된다. 추가로, 경계층 효과의 상대적 영향(relative impact)은 두꺼운 렌즈보다 얇은 렌즈에 대해 더 크다. 넷(net) 효과는 보고된  $Dk$ 가 그것이 일정하게 유지되어야 하는 경우 렌즈 두께의 함수로서 변화할 것으로 보인다는 것이다.

[0232] 렌즈의 고유  $Dk$  값은 다음과 같이 경계층 효과가 원인이 되는 산소 유량에 대한 표면 저항에 대해 교정된  $Dk$  값을 기준으로 추정될 수 있다.

[0233] 기준(reference) 로트라필콘 A (시바 비전 코퍼레이션(CIBA VISION CORPORATION)으로부터의 포커스(Focus)<sup>®</sup> N&D<sup>®</sup>) 또는 로트라필콘 B (시바 비전 코퍼레이션으로부터의 에어옵티스(AirOptix)<sup>™</sup>) 렌즈의 겉보기 산소 투과도 값 (일점)을 동일한 장비를 사용하여 측정하였다. 기준 렌즈는 시험 렌즈와 광파워(optical power)가 유사한 것이며 시험 렌즈와 동시에 측정하였다.

[0234] 상기 기재된 겉보기  $Dk$  측정의 절차에 따라 동일한 장비를 사용하여 로트라필콘 A 또는 로트라필콘 B (기준) 렌즈의 두께 시리즈를 통해 산소 유량을 측정하여, 기준 렌즈의 고유  $Dk$  값 ( $Dk_i$ )을 수득하였다. 두께 시리즈는 대략 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께 범위를 포함하여야 한다. 바람직하게는, 기준 렌즈 두께의 범위는 시험 렌즈 두께와 같은 범주로 볼 것이다. 이들 기준 렌즈의  $Dk_{\text{app}}$ 는 시험 렌즈와 동일 장비 상에서 측정하여야만 하고 이상적으로는 시험 렌즈와 동시에 측정하여야 한다. 장비 설정 및 측정 변수는 실험 내내 일정하게 유지하여야 한다. 개별 샘플을 목적하는 경우 다수 회 측정할 수 있다

[0235] 기준 렌즈 결과로부터의 잔류 산소 저항 값,  $R_r$ 을 계산에서 수학적 I을 사용하여 결정하였다.

[0236] <수학적 I>

[0237] 
$$R_r = \frac{\sum \left( \frac{t_j}{Dk_{\text{app}}} - \frac{t_j}{Dk_i} \right)}{n}$$

[0238] 상기 식에서,  $t$ 는 측정 하에 기준 렌즈의 두께이고,  $n$ 은 측정된 기준 렌즈의 수이다. 잔류 산소 저항 값,  $R_r$ 에 대  $t$  데이터를 플로팅하고 식  $Y = a + bX$  (여기서,  $j$  번째 렌즈의 경우,  $Y_j = (\Delta P / J)_j$ 이고  $X = t_j$ 임)의 곡선



에 맞도록 하였다. 잔류 산소 저항,  $R_r$ 은 a와 동등하다.

[0239] 상기 결정된 잔류 산소 저항 값을 사용하여 수학적 II를 기반으로 하여 시험 렌즈에 관한 정확한 산소 투과도  $Dk_c$  (추정된 고유  $Dk$ )를 계산하였다.

[0240] <수학적 II>

[0241] 
$$Dk_c = t / [(t / Dk_a) - R_r]$$

[0242] 시험 렌즈의 추정 고유  $Dk$ 를 사용하여 수학적 III을 기반으로 하여 동일 시험 환경에서 표준 두께 렌즈에 대해 겹보기  $Dk$  ( $Dk_{a\_std}$ )가 얼마가 될 것인지를 계산할 수 있다.

[0243] <수학적 III>

[0244] 
$$Dk_{a\_std} = t_{std} / [(t_{std} / Dk_c) + R_{r\_std}]$$

[0245] 이온 투과도 측정. 렌즈의 이온 투과도를 미국 특허 번호 5,760,100 (그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 절차에 따라 측정하였다. 하기 실시예에서 보고된 이온 투과도 값은 기준 물질로서의 렌즈 물질인 알사콘 (Alsacon)에 대한 상대적인 이오노플럭스 확산 계수 ( $D/D_{ref}$ )이다. 알사콘은  $0.314 \times 10^{-3}$  mm<sup>2</sup>/분의 이오노플럭스 확산 계수를 갖는다.

[0246] 수 접촉각 (WCA) 측정. 수 접촉각 (WCA) 측정은 순수 (플루카(Fluka), 20°C에서의 표면 장력 72.5 mN/m)를 사용하여 크뤼스 게엠베하(Kruess GmbH, 독일)로부터 DSA 10 드롭 형상 분석 시스템을 사용하여 액적법에 의해 수행하였다. 측정 목적으로 콘택트 렌즈를 핀셋을 사용하여 저장 용액으로부터 꺼내고 과량의 저장 용액을 부드럽게 흔들어 제거하였다. 콘택트 렌즈를 렌즈 금형의 수형 부분(male part)에 넣고 건조시키고 청결한 천으로 부드럽게 닦아내었다. 그 다음 수적 (대략 1  $\mu$ l)을 렌즈 정점(apex)에 투하하고, 시간 경과에 따른 당해 수적의 접촉 각의 변화 (WCA(t), 서클 피팅 모드(circle fitting mode))를 관측하였다. WCA는 t = 0에 대한 그래프 WCA(t)의 외삽에 의해 계산하였다.

[0247] UV-흡광도. 콘택트 렌즈를, 눈에 넣었을 경우에서와 같이 렌즈의 형상을 유지할 수 있는 특수 제작된 샘플 홀더 등에, 손으로 넣었다. 그 다음 당해 홀더를 기준으로서 인산완충 생리식염수 (PBS, pH ~ 7.0 - 7.4) 함유 1 cm 경로-길이 석영 셀에 잠수시켰다. UV/가시광 분광 광도계, 예컨대, 랩스피어(LabSphere) DRA-CA-302 빔 스플리터(beam splitter) 등을 갖춘 배리언 캐리(Varian Cary) 3E UV-가시광 분광 광도계 등이 본 측정에서 사용될 수 있다. 퍼센트 투과 스펙트럼(Percent transmission spectra)을 250 내지 800 nm의 파장 범위에서 수집하고 %T 값은 0.5 nm 간격에서 수집하였다. 당해 데이터를 엑셀 스프레드시트로 바꿔 사용하여 렌즈가 클래스(Class) 1 UV 흡광도에 일치하는지를 결정하였다. UV 흡광도는 하기 수학적식을 사용하여 계산하였다.

[0248] 
$$UVA \%T = \frac{380 \text{ 내지 } 316 \text{ nm에서의 평균 \%T}}{\text{발광 \%T}} \times 100$$

[0248] 
$$UVB \%T = \frac{280 \text{ 내지 } 315 \text{ nm에서의 평균 \%T}}{\text{발광 \%T}} \times 100$$

[0249] 상기 식에서, 발광 %T는 380 내지 780의 평균 % 투과이다.

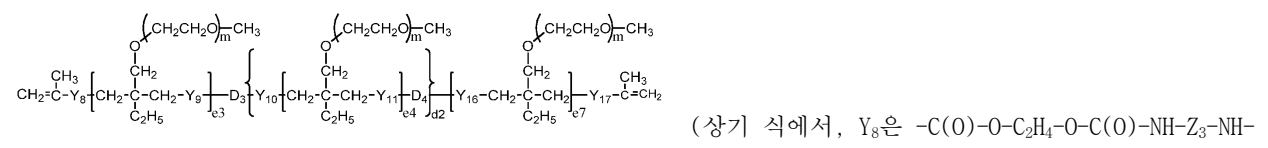
[0250] 실시예 2

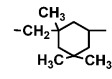
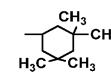
[0251] 1-L 반응 용기를 밤새 배기하여 수분을 제거하고, 진공은 건조 질소로 파괴시켰다. 73.59 g (75 meq)의 건조된 X-22-160AS (신-에쓰로부터의  $\alpha$ ,  $\omega$ -비스(2-히드록시에톡시프로필)-폴리디메틸실록산, M.W. ~ 1000)를 반응기에 채운 다음 약 16.67 g (75 meq)의 새로 증류된 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI)를 반응기에 첨가하였다. 반응기를 질소로 퍼지하고 교반하면서 45°C로 가열하고 약 0.30 g의 디부틸틴 디라우레이트 (DBTDL)를 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소의 정방향 흐름(positive flow)을 유지하였다. 발열이 일어났고, 그 후 반응 혼합물을 냉각하고 55°C에서 2시간 동안 교반하였다. 약 56.25 g (75 meq)의 건조된 모노-메톡시-말단 폴리에틸렌 글리콜, M.W. ~ 750)을 55°C에서 반응기에 첨가한 후, 100  $\mu$ L의 DBTDL를 첨가하였다. 반응을 8시간 동안 계속한 후 가열을 중단하고 반응기를 밤새 냉각하였다. 질소 버블을 중단하고 적당하게 교반하면서 반응기를 건조 공기로 충전하였다. 형성된 생성물은 주성분으로서 1개의 폴리실록산 분절 및 1개의 PEG 750 분절을 함유하는 히드록시-말단 블록 공중합체를 함유하였다. 약 11.63 g (75 meq)의 IEM을 100  $\mu$ L의 DBTDL과 함께

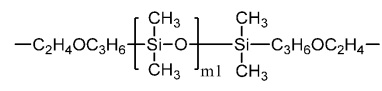
반응기에 첨가하였다. 24시간 동안 적당하게 교반하면서 건조 공기하에 반응을 계속하여, 주로 메타크릴레이트 말단화 PDMS 및 PEG 블록 공중합체 (MA-PDMS1000-PEG750)를 함유하는 생성물을 수득한 다음, 생성물을 경사분리하고 냉장 보관하였다.

[0252] 실시예 3

[0253] 1-L 반응 용기를 밤새 배기하여 수분을 제거하고, 진공은 건조 질소로 파괴시켰다. 73.59 g (75 meq)의 건조된 X-22-160AS (신-에쓰로부터의 α, ω-비스(2-히드록시에톡시프로필)-폴리디메틸실록산, M.W. ~ 1000)를 반응기에 채운 다음 약 39.23 g (176.5 meq)의 새로 증류된 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI)를 반응기에 첨가하였다. 반응기를 질소로 퍼지하고 교반하면서 45℃로 가열한 다음 약 0.30 g의 디부틸틴 디라우레이트 (DBTDL)를 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소의 정방향 흐름을 유지하였다. 발열이 일어났고, 그 후 반응 혼합물을 냉각하고 55℃에서 2시간 동안 교반하였다. 약 72.12 g (66.20 meq)의 건조된 이머™ N120 (퍼스트로프 폴리올즈, 인코퍼레이티드로부터의 모노-3,3-비스(히드록시메틸)부틸- 및 모노-메톡시-말단 폴리에틸렌 글리콜, M.W. ~ 1000)을 55℃에서 반응기에 첨가한 후, 100 μL의 DBTDL를 첨가하였다. 반응을 8시간 동안 계속한 후 가열을 중단하고 반응기를 밤새 냉각하였다. 질소 버블을 중단하고 적당하게 교반하면서 반응기를 건조 공기하에 충전하였다. 다수개 분절의 폴리실록산 및 펜던트 PEG 1000 사슬을 갖는 α, ω-비스(이소시아네이트)-말단 사슬 연장된 폴리실록산이 형성되었다. 약 9.83 g (75 meq)의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)를 100 μL의 DBTDL과 함께 반응기에 첨가하였다. 24시간 동안 적당하게 교반하면서 건조 공기하에 반응을 계속하여, 화학식



C(O)-O-이고, Y<sub>17</sub>은 -O-C(O)-NH-Z<sub>3</sub>-NH-C(O)-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C(O)- (여기서 Z<sub>3</sub>은  또는  의 2가 라디칼임)이고, Y<sub>9</sub>, Y<sub>10</sub>, Y<sub>11</sub> 및 Y<sub>16</sub>은 서로 독립적으로 -O-C(O)-NH-Z<sub>3</sub>-NH-C(O)-O- (여기서 Z<sub>3</sub>은 상기 정의된 바와

같음)이고, D<sub>3</sub> 및 D<sub>4</sub>는  의 2가 라디칼이고, e<sub>3</sub> 및 e<sub>7</sub>은 서로 독립적으로 0, 1

또는 2의 정수이고, e<sub>4</sub>는 1 또는 2의 정수이고, d<sub>2</sub>는 0 내지 약 10의 정수이고, m은 약 15 내지 29의 정수이고, m<sub>1</sub>은 약 7 내지 약 14의 정수임을 갖는 친수성화된 사슬-연장된 폴리실록산 가교제 (YMER 50X)를 형성하였다. YMER 50X의 수평균 분자량은 용리액으로서 DMF를 사용하고 표준으로서 폴리스티렌을 사용하는 통상적인 GPC를 기반으로 하여 약 12,000 달톤으로 결정되었다. 생성물을 경사분리하고 냉장 보관하였다.

[0254] 실시예 4 내지 10

[0255] 표 1에 나타낸 조성을 갖는 다양한 렌즈 형성 체제를 20 mL 앰버 병에서 제조하였다. 혼합물의 균질화는 밤새 롤러 상에서 롤링에 의해 달성하였다.

표 1

실시예	실리콘-함유 성분				DMA	EGDMA	DC-1173	용매
	I	II	III	IV				
4	3.1				4.7	0.2	0.1	1.9 <sup>a</sup>
5	4.7				3.1	0.2	0.1	1.9 <sup>a</sup>
6		1.55			2.35	0.1	0.05	0.95 <sup>b</sup>
7		2.35			1.55	0.1	0.05	0.95 <sup>b</sup>
8			0.9		3	0.1	0.05	0.95 <sup>b</sup>
9			0.9		3	0.1	0.05	0.95 <sup>b</sup>
10				1.65	2.25	0.1	0.05	0.95 <sup>b</sup>

[0256] DMA: N,N-디메틸 아크릴아미드; EGDMA: 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트; DC-1173: 다로큐어 1173.

[0258] a: 1,2-프로필렌 글리콜; b: 1-프로판올

[0259] 실리콘 함유 성분: I은 SiGMA (메틸 비스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 글리세롤 메타크릴레이트)이고; II는 히드록시-4 (상기 나타난 바와 같음)이고; III은 실시예 3에서 제조된 친수성화된 사슬-연장된 폴리실록산 가교제 이고; IV는 MA-PDMS1000-PEG750이다.

[0260] 렌즈 형성 제제를 폴리프로필렌 플라스틱 금형에 위치시키고 UV 광 (3.8 mW/cm<sup>2</sup>)하에 약 15분 동안 경화시켜 콘택트 렌즈를 형성시켰다. 렌즈 탈-성형(de-molding)은 렌즈와 함께 금형을 2-프로판올/물 (30/70 v/v) 중 약 10분 동안 함침시킴으로써 달성하였다. 렌즈를 DI 수로 약 5분 동안 추출하였다. 렌즈를 유리병 내 PBS 중에 보관하고 약 120℃에서 약 30분 동안 오토클레이브하였다. 산소 투과도 (Dk<sub>c</sub>), 수분 함량 (WC%), 기준 렌즈 물질 (IP<sub>ref</sub>)로서의 알사론에 대한 상대적인 이오노플렉스 확산 계수 (D/D<sub>ref</sub>), 및 평균 수 접촉각을 실시예 1에 기재된 절차에 따라 측정하였다. 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2

렌즈 특성	실시예						
	3	4	5	6	7	8	9
Dk <sub>c</sub> (배러)	49	32	50	29	35	61	31
WC% (w/w)	33	53	52	61	49	48	54
IP	0.3	15.3	5.2	NA	NA	15.5	NA
WCA (도)	NA	NA	106	109	81	55	NA

[0261]

[0262] 실시예 4 내지 10에서 수행된 실험은 수-가공성 예비중합체를 제조하기 위한 중합성 조성물을 선택하는 지침을 제공하였고, 이는 목적하는 산소 투과도, 수분 함량, 임의의 성형 후의 표면 처리 없이 표면 친수성/습윤성, 및 이온 투과율을 갖는 실리콘 히드로겔 콘택트 렌즈 제조에 적합하다.

[0263] 실시예 11

[0264] 본 실시예는 에틸렌계 관능화되어 예비중합체를 형성할 수 있는 중간 공중합체의 수-용해성을 예시하는 것이다.

[0265] 중간 공중합체는 다음과 같이 샘플 11을 제조하는데 사용된 절차에 따라 표 3에 나타난 중합성 성분을 갖는 중합성 조성물을 열적으로 중합함으로써 제조하였다.

표 3

샘플	중합성 성분 (% w/w)*					
	SIGMA	이머 50X	MA-PDMS1000-PEG750	MA-PDMS	히드록시 4	DMA
1			35		20	45
2	40	20				40
3	20	40				40
4	17		35			47
5	22		35			42
6	22		42			36
7	35		45			25
8	20			20		60
9	20	20		10		50
10		20			40	40
11		40			20	40

[0266]

[0267] \* 각각의 샘플은 또한 약 0.73% (w/w)의 APMA를 함유하고 이는 모든 중합성 성분의 총량에 대해 에틸렌계 불포화기의 공유 부착을 위해 사용될 수 있다.

[0268] 가열/냉각 루프, N<sub>2</sub>-유입 어댑터가 달린 환류 응축기, N<sub>2</sub> 유입 어댑터, 250 mL 첨가 편벨, 열전대 어댑터, 및 오버헤드 교반기가 장착된 1-L 재킷 반응기를 사용하였다. 40 g의 YMER 50X, 20 g의 히드록시 4, 40 g의 DMA, 및 233 g의 메탄올을 포함하는 모든 중합성 성분을 첨가하고 이들을 완전히 혼합하였다. 혼합물을 용액 온도가 0 내지 -5℃가 될 때까지 교반하면서 냉각하였다. 용액은 N<sub>2</sub>로 1시간 동안 퍼지함으로써 탈기시켰다. 0.09 g의 아조-비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 및 0.26 g의 2-메르캅토에탄올, 0.74 g의 N-(3-아미노프로필)메틸아크릴아미드 히드로클로라이드 (APMA)를 100 mL 비커에서 50 g의 메탄올에 용해시켰다. 그 다음 당해 개시제/CTA 용액을 반응기에 연결된 첨가 편벨로 옮겼다. 100 mBar로 배기하고, 진공을 10분 동안 유지시킨 다음, 질소로 재가압하여 당해 용액을 3회 탈기시켰다. N<sub>2</sub> 퍼지 완료 후, 반응기를 이어서 60℃로 가열하고 용액을 이 지점

에서 반응기에 채웠다. 8시간 후, 반응 혼합물을 이어서 실온으로 냉각하고 용매를 회전증발기에 의해 50 mbar 및 30℃에서 제거하였다. 최종 왁스 유사 생성물을 수득하였다.

[0269] 용해성 시험:

[0270] 수득된 중간 공중합체를 특성화하여 그의 수용해성 및 선명도(clarity)를 결정하였다 (표 4). 0.1 g의 공중합체를 10 mL의 물에 가하고 이를 밤새 교반함으로써 용해성 시험을 수행하였다.

표 4

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
실리콘% (w/w)	29	32	28	25	24	31	40	28	28	37	30
수용해성	유	무	유	유	유	유	무	무	유	무	유
선명도	a	d	b	a	b	b	d	d	c	d	a

[0271]

[0272] 주: a- 약간 탁함; b-선명; c-탁함; d-가용성 아님.

[0273] 샘플 4를 추가로 연구하여 물 또는 낮은 독성 및 무독성 유기 용매, 예컨대 1,2-프로필렌 글리콜 및 PEG 200 중 제제의 실행가능성(feasibility)을 결정하였다 (표 5). 표 5에 나타난 조성을 갖는 렌즈 제제를 5 mL 앰버 병에서 제조하였다. 혼합물의 균질화는 용액을 먼저 50℃로 30분 동안 가열한 다음 이를 밤새 롤러 상에서 롤링에 의해 달성하였다. 1,2-프로필렌 글리콜 또는 PEG 200을 용매로서 사용하여 선명한 제제를 수득하였고, 한편 수 중 제제는 탁하였다.

표 5

시험	중합체	물	1,2-프로필렌 글리콜	PEG 200	%	외관
1	0.5	0.5			50	탁함
2	0.5		0.5		50	선명
3	0.4			0.417	49	선명

[0274]

[0275] 금형 세정:

[0276] PEG 200 및 1,2-프로필렌 글리콜 중 상기 제제를 금형 세정 연구용으로 사용하였다. 제제의 1 또는 2개의 소적을 수형 석영 금형에 침착시킨 다음 이를 세척 병이나 수기(water machine)에 의해 DI 수로 세정하였다. 그 다음 금형 표면을 현미경으로 검사하였다. 결과는 (표 6)에 나타내었다. 대부분의 경우, 금형은 효율적으로 세정될 수 있었다.

표 6

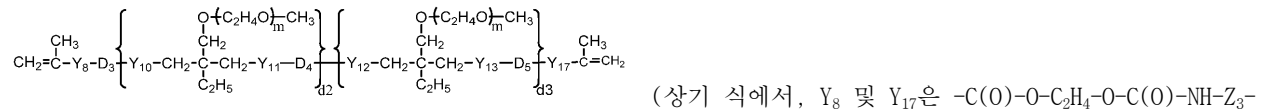
시험	물 (RT)		물 (40 °C)	
	병 (60 s)	기계 (30-40 s)	병 (60 s)	기계 (20 s)
2	소량의 잔류물	청결	청결	청결
3	청결	청결	청결	청결


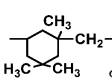
[0277]

[0278] 실시예 12

[0279] 1-L 반응 용기를 밤새 배기하여 수분을 제거하고, 진공은 건조 질소로 파괴시켰다. 73.59 g (75 meq)의 건조된 X-22-160AS (신-에쓰로부터의 α, ω-비스(2-히드록시에톡시프로필)-폴리디메틸실록산, M.W. ~ 1000)를 반응기에 채운 다음 약 26.68g (120 meq)의 새로 증류된 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI)를 반응기에 첨가하였다. 반응기를 질소로 퍼지하고 교반하면서 45℃로 가열한 다음 약 0.30 g의 디부틸틴 디라우레이트 (DBTDL)를 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소의 정방향 흐름을 유지하였다. 발열이 일어났고, 그 후 반응 혼합물을 냉각하고 55℃에서 2시간 동안 교반하였다. 약 23.89 g (21.96 meq)의 건조된 이머™ N120 (퍼스트로프 폴리올즈, 인

코퍼레이티드로부터의 모노-3,3-비스(히드록시메틸)부틸- 및 모노-메톡시-말단 폴리에틸렌 글리콜, M.W. ~ 1000)을 55℃에서 반응기에 첨가한 후, 100 μL의 DBTDL를 첨가하였다. 반응을 2시간 동안 계속한 후 가열을 중단하고 반응기를 냉각하였다. 약 6.59 g (50.64 meq)의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)를 100 μL의 DBTDL과 함께 반응기에 첨가하였다. 24시간 동안 적당하게 교반하면서 건조 공기하에 반응을 계속하여, 화학식



NH-C(O)-O- 및 -O-C(O)-NH-Z<sub>3</sub>-NH-C(O)-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C(O)- (여기서 Z<sub>3</sub>은  또는  의 2가

라디칼임) 각각의 2가 라디칼이고, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, 및 D<sub>5</sub>는  $-\text{A}_8-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{A}_8'-\text{Y}_{28}-\text{A}_8'-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{A}_8'$  의 2가 라디칼이고,

Y<sub>10</sub>, Y<sub>11</sub>, Y<sub>12</sub>, Y<sub>13</sub> 및 Y<sub>28</sub>은 서로 독립적으로 -O-C(O)-NH-Z<sub>3</sub>-NH-C(O)-O- (여기서 Z<sub>3</sub>은 상기 정의된 바와 같음)이고, A<sub>8</sub> 및 A<sub>8</sub>'는 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-이고, A<sub>9</sub> 및 A<sub>9</sub>'는 -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-이고, m은 약 15 내지 29의 정수이고, m<sub>1</sub> 및 m<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 약 7 내지 약 14의 정수이고, f<sub>1</sub>은 0 내지 9의 정수이고, d<sub>2</sub> 및 d<sub>3</sub>은 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수임을 갖는 친수성화된 사슬-연장된 폴리실록산 가교제 (YSX-75)를 형성하였다. YSX-75의 수평균 분자량은 용리액으로서 DMF를 사용하고 표준으로서 폴리스티렌을 사용하는 통상적인 GPC를 기반으로 하여 약 17,000 달톤으로 결정되었다. 생성물을 경사분리하고 냉장 보관하였다.

[0280] 실시예 13

[0281] 공중합체/거대단량체 합성:

[0282] 500-mL 자켓 반응기에 가열/냉각 루프, 격막 유입 어댑터, N<sub>2</sub>-유입 어댑터가 달린 환류 응축기, 진공 라인 및 오버헤드 교반기를 장착하였다. 25.6 g의 친수성화된 사슬-연장된 PDMS 가교제 (YSX-75, 실시예 12에서 제조됨)를, t-아밀 알콜 중 50% 용액으로서 제조한 다음, 반응 용기에 채웠다. 5분 동안 1 mBar 미만의 진공하에, 및 이어서 건조 질소로 재가압하여 용액을 탈기시켰다. 이러한 탈기 절차를 총 6회 반복하였다.

[0283] 단량체 용액은 5.76 g의 메틸 비스(트리메틸실록시)실릴] 프로필 글리세롤 메타크릴레이트 (SIGMA), 1.50 g의 메타크릴산, 13.67 g의 N,N-디메틸아크릴아미드 및 1.23 g의 아미노프로필 메타크릴아미드 히드록로라이드 염을 1.23 g의 DI 수 및 175 g의 t-아밀 알콜의 혼합물에 용해시킴으로써 제조하였다. 당해 단량체 용액을 반응 용기의 최상부에 배치된 첨가 편널에 옮긴 후 10분 동안 100 mBar에서 진공하에, 및 이어서 건조 질소로 재가압하여 탈기시켰다. 이러한 탈기 절차를 총 3회 반복하였다.

[0284] 개시제 및 사슬-전달제 (CTA) 팻(pot) 용액은, 37.50 g의 t-아밀 알콜에 미리 용해시킨 0.15 g의 아조-비스(이소부티로니트릴) 및 0.60 g의 DI 수 및 1.80 g의 메탄올에 미리 용해시킨 0.755 g의 시스테아민 히드록로라이드를 혼합함으로써 제조하고, 10분 동안 100 mBar에서 진공하에, 및 이어서 건조 질소로 재가압하여 탈기시켰다. 이러한 탈기 절차를 총 3회 반복하였다.

[0285] CTA 공급 용액은 1.136 g의 시스테아민 히드록로라이드를 0.90 g의 DI 수, 2.25 g의 메탄올 및 56.25 g의 t-아밀 알콜에 용해시킴으로써 제조하였다.

[0286] YSX-75 용액 및 단량체 용액 둘 다를 탈기시킨 후, 단량체 용액을 반응 용기에 채웠다. 그 다음 혼합 용액의 온도를 실온에서 64℃로 급속히 상승시켰다. 개시제/CTA 용액을 온도가 64℃에 근접했을 때 시스템에 주입하고 CTA 공급 용액을 2시간에 걸쳐 탈기 유닛 및 HPLC 펌프의 조합에 의해 공급하였다. 개시제 용액을 주입한 후 반응 혼합물을 5시간 동안 질소하에 64℃에서 유지시켰다. 공중합을 행하고 온도를 실온으로 냉각한 후, 반응 용매를 이소프로필 알콜 및 이어서 물로 2 L 용액으로서 교환하였다. 공중합체 용액을 한외여과로 정제한 다음, 오버헤드 교반기, 냉장 루프, 온도계, 및 pH 미터 및 메트로 (Metrohm) 모델 718 STAT 티트리노 (Titrino)의 분배 팁이 장착된 2-L 반응기에 채웠다. 그 다음 반응 혼합물을 1℃로 냉각하였다. 4.8 g의 NaHCO<sub>3</sub>를 용액에 채우고 교반하여 용해시켰다. 티트리노는 20% 수산화나트륨 용액을 간헐적으로 첨가하는 것에 의해 pH가 9.5를 유지하도록 설정되었다. 그 다음, 시린지 펌프를 이용하여 2시간에 걸쳐 아크릴로일 클로라이드 9.6 mL를 첨가하였다. 용액을 1시간 동안 더 교반한 후, 티트리노는 2 N 염산을 첨가하는 것에 의해 반응 혼합물을 중화하도록 설정되었다. 그 다음 거대단량체 용액을 여과하고 혼합물을 침투 전도도가 5 μS/cm 미만



용액을 30분 동안 N<sub>2</sub> 기체로 퍼지한 후 65°C에서 12 h 동안 중합을 수행하였다. 생성물을 2 L 톨루엔 중에서 MWC0 500 셀룰로스 에스테르 (스펙트라/포어(Spectra/Por)<sup>®</sup> 바이오텍(Biotec)) 튜브를 사용하여 12시간 동안 투석하였다. 최종 생성물을 에틸 에테르 내로 침전시키고, 경사분리하고, 진공하에 건조시켰다. 최종 중합체의 수평균 분자량은 THF를 용리액으로서 사용하고 폴리스티렌을 표준으로서 사용하는 GPC를 기반으로 하여 383 g/mol이었다.

[0308] PDMS 분절 및 펜던트 폴리(DMA) 사슬을 갖고 이소시아네이트 기로 말단화된 중간 공중합체를 40°C에서 2시간 동안 14 g의 톨루엔 중 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (2.51 g) 및 촉매량의 디부틸틴디라우레이트 (DBTDL) (0.075%)의 존재하에 상기 제조된 모노-비스히드록실 말단 폴리(DMA) (4.50 g)와 디-히드록실 말단 PDMS (7.00 g) 사이의 축합 반응에 의해 합성하였다. 적정에 의해 NCO의 백분율이 이론상 예측된 값에 근접할 때까지 반응을 진행시켰다.

[0309] 그 다음, 이소시아네이트 말단 중간 공중합체를 실온에서 5 내지 6시간 동안 N-히드록실에틸 아크릴아미드 (HEAA) (0.69 g)와의 반응을 통해 제2 단계에서 가교제로 전환시켰다. 생성된 가교제를 메탄올, 이어서 에틸 아세테이트 중에서 MWC0 3,500 재생기(regenerator) 셀룰로스 튜브를 사용하여 투석하였다. 최종 가교제를 용액 중에 OH-TEMPO 억제제 (중합체에 대해 100 ppm)와 함께 유지시켰다. 최종 중합체의 수평균 분자량은 THF를 용리액으로서 사용하고 폴리디메틸실록산을 표준으로서 사용하는 GPC를 기반으로 하여 7,160 g/mol이었다.

[0310] B: 펜던트 p(DMA) 사슬을 갖는 사슬-연장된 PDMS 가교제

[0311] 44.46 g (448.0 mmol)의 DMA, 0.184 g (1.12 mmol)의 AIBN, 6.726 g (61.82 mmol)의 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 102.6 g의 톨루엔 및 10.29 g의 에틸 아세테이트를 250 ml 둥근 플라스크에 도입하였다. 1.0 h 동안 질소 버블링에 의해 탈기시킨 후, 55°C에서 12 h 동안 중합을 수행하였다. 생성물을 톨루엔 중에서 MWC0 500 셀룰로스 에스테르 (스펙트라/포어<sup>®</sup> 바이오텍) 튜브를 사용하여 12 h 동안 투석하였다. 최종 생성물을 헥산 내로 침전시키고, 경사분리하고, 진공하에 건조시켰다. 최종 중합체의 수평균 분자량은 THF를 용리액으로서 사용하고 폴리스티렌을 표준으로서 사용하는 GPC를 기반으로 하여 541 g/mol이었다.

[0312] 건조된 250 ml 플라스크에, 28.0 g (29.3 mmol)의 정제된 신-에쓰 160AS, 상기 제조된 24.0 g (29.0 mmol)의 모노-디히드록실 말단 폴리(DMA) 및 64.0 g 톨루엔을 첨가하였다. 플라스크를 용해될 때까지 교반하면서 40°C 오일조에 넣었다. 실온으로 냉각 후, 11.81 g (69.88 mmol)의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 3적의 디부틸틴디라우레이트 (DBTDL)와 함께 첨가하였다. 반응은 40°C 오일조에서 약 2 시간 동안 진행시켰으며 NCO 전환은 이론치에 근접할 때까지 적정에 의해 관측하였다. 실온으로 다시 냉각한 다음, 3.256 g (27.95 mmol)의 HEAA를 3적의 촉매와 함께 첨가하여 밤새 반응시켰다. MWC0 3,500 재생기 셀룰로스 튜브를 사용하여 생성물을 메탄올 및 에틸 아세테이트 각각에서 투석하였다. 최종 거대단량체를 고체 함량 결정, 제제 및 렌즈 제작을 위한 H-tempo 억제제와 함께 용액 중에 유지시켰다. 최종 중합체의 수평균 분자량은 THF를 용리액으로서 사용하고 폴리디메틸실록산을 표준으로서 사용하는 GPC를 기반으로 하여 7,464 g/mol이었다.

[0313] C. 제제 및 렌즈 캐스트

[0314] 펜던트 p(DMA) 사슬을 갖는 사슬-연장된 PDMS 가교제를 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME)에 용해시켜 약 60 중량%의 농도를 갖도록 함으로써 제제를 제조하였다. 각각의 제제는 또한 0.3 중량%의 이르가큐어 2959를 함유하였다. 제제 광-레올로지 및 렌즈 제조를 위한 전형적인 조건은 사용된 금형 유형에 따라 달라지는 297 nm 필터 컷오프(cut off)를 사용하여 4 내지 6 mW/cm<sup>2</sup>에서 약 4 내지 10초이었다. 성형된 렌즈를 특성화하고 특성을 표 7에 보고하였다.

표 7

특성	가교제 A	가교제 B
G' (kPa)	131	164
경화시간 (s)	6	4
점도 (mPa·S)	2,820	4,130
모듈러스 (MPa)	1.05	1.07
최대 신도 (%)	217	209
Dkc (배러)	125	83
IP (알사론에 대해)	0.9	7.6
물%	34	39
윤활성	-	2

[0315]

[0316] D: 금형 세정

[0317] 모든 상기 제제를 금형 세정 연구를 위해 사용하였다. 석영 금형을 사용하여 렌즈를 제조한 후, 금형을 수돗물로 행구었다. 그 다음 금형을 옵티스펙 현미경으로 검사하였다. 대부분의 경우, 금형은 효율적으로 세정되었다.