

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 59/42

(11) 공개번호 특2000-0052663
(43) 공개일자 2000년08월25일

| | | | |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------|
| (21) 출원번호 | 10-1999-7003443 | | |
| (22) 출원일자 | 1999년04월20일 | | |
| 번역문제출일자 | 1999년04월20일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/EP1997/05738 | (87) 국제공개번호 | WO 1998/17704 |
| (86) 국제출원출원일자 | 1997년10월17일 | (87) 국제공개일자 | 1998년04월30일 |
| (81) 지정국 | AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나 인도네시아 시에라리온 | | |
| (30) 우선권주장 | 96810700.3 1996년10월21일 EP(EP) | | |
| (71) 출원인 | 노파르티스 아게 한스 루돌프 하우스, 헨리테 브룬너, 베아트리체 쿤터 스위스 체하-4058 바젤 슈바르츠발달레 215 | | |
| (72) 발명자 | 슈타인만 벤틀나 스위스 체하-1724 프라로망-르 무레 앙프,데 솔 26 | | |
| (74) 대리인 | 이병호 | | |

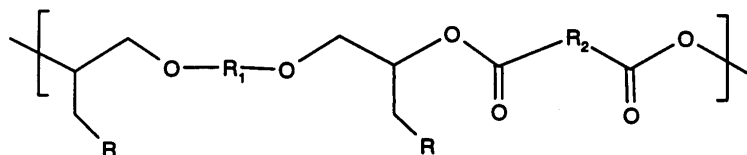
심사청구 : 없음

(54) 가교결합성 중합체

요약

본 발명은 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 신규한 가교결합성 예비중합체, 당해 신규 가교결합성 예비중합체로부터 제조된 가교결합된 단독중합체 또는 공중합체, 당해 단독중합체 또는 공중합체로부터 제조된 성형품, 특히 콘택트 렌즈에 관한 것이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R, R₁ 및 R₂는 청구의 범위 제1항에서 정의한 바와 같다.

색인어

폴리옥시알킬렌 단위, 가교결합성 측쇄 그룹, 수용성 블록 공중합체, 성형품, 콘택트 렌즈.

명세서

본 발명은 폴리옥시알킬렌 단위를 포함하고 가교결합성 측쇄 그룹을 갖는 신규한 수용성 블록 공중합체, 이의 제조방법 및 성형품, 특히 콘택트 렌즈의 제조에 있어서 이의 용도에 관한 것이다.

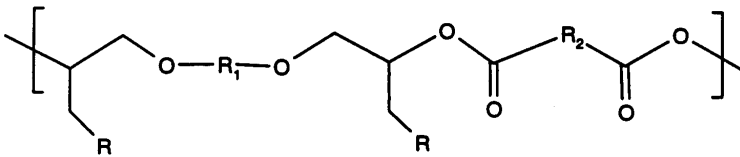
폴리알킬렌 옥사이드를 포함하고 중합성 말단 그룹을 갖는 중합체 및 콘택트 렌즈의 제조시에 있어서 이의 용도는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제273 763호로부터 이미 공지되어 있다.

추가로, 클로로메틸 말단 그룹을 갖는 폴리에스테르, 이로부터 유도된, 카복시 그룹을 포함하는 말단 그룹을 갖는 중합체 및 비닐 에테르 말단 그룹을 갖는 폴리에스테르가 공지되어 있다[참고: A. Kameyama et al., Macromol. 25, 2307(1992); H. Itoh et al., Macromol. 28, 883(1995); H. Itoh et al., J. Pol. Sci. A, Pol. Chem. 34, 217(1996)].

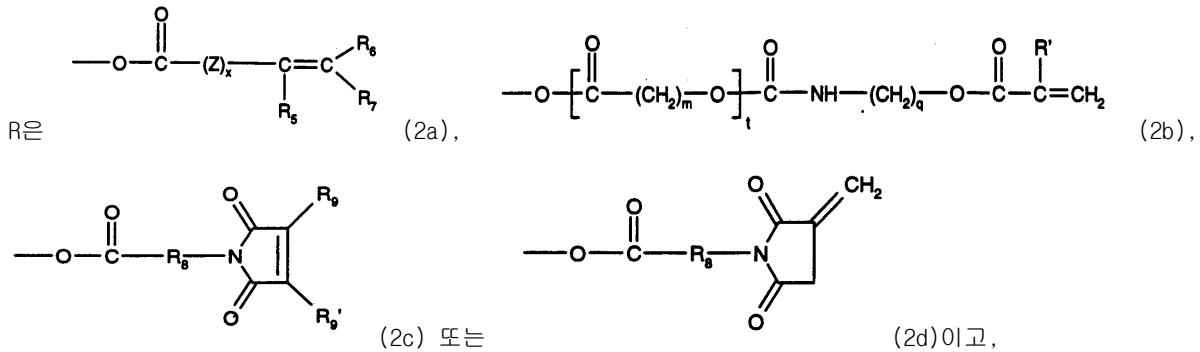
놀랍게도, 본 발명에 이르러, 콘택트 렌즈를 제조하는 데 특히 적합한 신규 가교결합성 폴리에테르-폴리에스테르 공중합체가 제조되었다.

본 발명은 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 예비중합체에 관한 것이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,



Z는 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₁₂ 알킬렌 또는 치환되지 않거나 C₁-C₄ 알킬- 또는 C₁-C₄ 알콕시-치환된 페닐렌 또는 C₇-C₁₂ 아르알킬렌이고,

x와 t는 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

R₅는 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 할로겐이고,

R₆는 수소, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 카복시 또는 할로겐이고,

R₇은, R₆이 페닐 또는 카복시인 경우, 수소가거나, R₆이 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 할로겐인 경우, 수소 또는 카복시이고,

R₈는 C₂-C₁₂ 알킬렌 라디칼, 페닐렌 라디칼 또는 C₇-C₁₂ 아르알킬렌 라디칼이고,

R₉와 R₉'은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 할로겐이고,

R₁은 화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a) 또는 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (3b)의 라디칼; 하나 이상의 에스테르, 우레탄 또는 우레이도 그룹에 의해 차단될 수 있고/있거나 하이드록시로 치환될 수 있는 탄소수 20 이하의 알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 라디칼; 아릴렌알킬렌, 알킬렌아릴렌, 알킬렌아릴렌알킬렌 또는 아릴렌알킬렌아릴렌 라디칼이고,

R₂는 화학식 $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{-CHR}^*\text{-O]}_p\text{-CH}_2\text{-}$ (4) 또는 $-\text{R}_3\text{-C(O)-[O-CHR}^*\text{-CH}_2\text{-]}_p\text{-O-(O)C-R}_3\text{-}$ (5)의 라디칼; 하나 이상의 에스테르, 우레탄 또는 우레이도 그룹에 의해 차단될 수 있고/있거나 하이드록시로 치환될 수 있는 탄소수 20 이하의 알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 라디칼; 아릴렌알킬렌, 알킬렌아릴렌, 알킬렌아릴렌알킬렌 또는 아릴렌알킬렌아릴렌 라디칼이며,

R', R' 및 R*은 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고,

R₃는 탄소수 20 이하의 알킬렌 라디칼, 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬렌 라디칼, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 라디칼이며,

n, m, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 30이고,

단 라디칼 R₁과 R₂ 중의 하나 이상은 화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a), $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (3b), $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_p\text{-CH}_2\text{-}$ (4) 또는 $-\text{R}_3\text{-C(O)-[O-CHR}'\text{-CH}_2\text{]}_p\text{-O-(O)C-R}_3\text{-}$ (5)의 라디칼이다.

알킬렌 라디칼로서의 Z는 바람직하게는 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₈ 알킬렌, 특히 직쇄 C₁-C₄ 알킬렌, 보다 특히 직쇄 C₁-C₂ 알킬렌이다. 본 발명의 바람직한 양태에서, Z는 메틸렌이다.

페닐렌 라디칼로서의 Z는, 예를 들면, 치환되지 않거나 메틸- 또는 메톡시-치환된 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌이다. 페닐렌 라디칼로서의 Z는 바람직하게는 1,3- 또는 1,4-페닐렌이다.

아르알킬렌 라디칼로서의 Z는, 예를 들면, 치환되지 않거나, 각각의 경우, 메틸렌 그룹이 아민 질소에 결합된 메틸- 또는 메톡시-치환된 벤질렌이다. 아르알킬렌 라디칼로서의 Z는, 바람직하게는 각각의 경우 메틸렌 그룹이 아민(-NH-) 질소에 결합된 1,3- 또는 1,4-페닐렌메틸렌 라디칼이다.

Z는 바람직하게는 치환되지 않거나, 메틸- 또는 메톡시 치환된 페닐렌, 페닐렌-메틸렌 또는 C₁-C₈ 알킬렌, 특히 1,3- 또는 1,4-페닐렌 또는 C₁-C₄ 알킬렌, 더욱 특히 C₁-C₂ 알킬렌, 가장 특히 메틸렌이다.

x는 바람직하게는 0이다. t는 바람직하게는 1이다.

R₅는 바람직하게는 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 염소, 특히 수소 또는 C₁-C₄ 알킬, 더욱 특히 수소, 메틸 또는 에틸, 가장 특히 수소 또는 메틸이다.

R₆은 바람직하게는 수소, 메틸 또는 페닐, 특히 수소이다.

R₇은 바람직하게는 수소이다.

R₈은 바람직하게는 C₂-C₆ 알킬렌 라디칼 또는 1,3- 또는 1,4-페닐렌 라디칼, 특히 C₂-C₃ 알킬렌 라디칼이다. 바람직하게는, R₉와 R₉'은 각각 서로 독립적으로 수소, 메틸 또는 염소이다. 특히, R₉와 R₉'은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

C₁-C₄ 알킬로서의 R', R' 및 R*은 각각, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, 특히 메틸이다.

R'과 R'은 각각 서로 독립적으로 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸, 특히 수소 또는 메틸이다.

R*은 특히 수소 또는 메틸이고, 더욱 특히 수소이다.

m은 바람직하게는 1 내지 6이고, 특히 1 내지 4이다. q는 예를 들면 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 4, 특히 2이다.

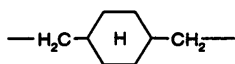
화학식 1에서, R은 바람직하게는 화학식 $-\text{O-(O)C-CR}_5\text{=CH}_2$ (2a') 또는 $-\text{O-(O)C-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-(O)C-NH-(CH}_2\text{)}_q\text{-O-(O)C-CR}'\text{=CH}_2$ (2b')의 라디칼(여기서, R₅, R', m 및 q는 위에 기재된 바와 같은 의미와 바람직한 의미를 갖는다)이다.

본 발명의 특히 바람직한 양태에서, 화학식 1의 R은 R₅가 수소 또는 메틸인 위의 화학식 $-\text{O-(O)C-CR}_5\text{=CH}_2$ (2a')의 라디칼이다.

화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a)와 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (3b)에서, n은 예를 들면 5 내지 30, 유리하게는 5 내지 25, 바람직하게는 8 내지 25, 특히 10 내지 25이다.

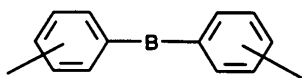
R₁이 알킬렌 라디칼인 경우, R₁의 예는 치환되지 않거나 예를 들면 하이드록시로 치환되고/되거나, 메틸렌을 제외한 경우, 하나 이상의 -COO-, -OCO-, -NHCO-O-, -OCONH- 또는 -NHCONH- 그룹에 의해 차단될 수 있는 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₂₀ 알킬렌이다. 알킬렌 라디칼로서의 R₁은 바람직하게는 치환되지 않거나 하이드록시-치환된 C₁-C₂₀ 알킬렌, 특히 치환되지 않은 C₁-C₁₂ 알킬렌, 더욱 특히 치환되지 않은 C₁-C₆ 알킬렌이다. 매우 특히 바람직한 알킬렌 라디칼 R₁의 예는 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌 및 1,4-부틸렌이다.

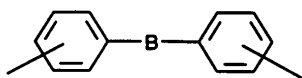
사이클로알킬렌으로서의 R₁은, 예를 들면, C₁-C₄ 알킬렌으로 치환될 수 있는 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클



로헥실렌이거나, 화학식 의 라디칼이다.

아릴렌으로서의 R₁은, 예를 들면, 치환되지 않거나 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐으로 치환된 1,2-

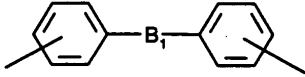


, 1,3- 또는 1,4-페닐렌이거나, 화학식 의 라디칼(여기서, B는, 예를 들면, -O-, -NH-, -OCO-, -CONH- 또는 -NHCONH- 그룹이다)이다. 아릴렌으로서의 R₁은 바람직하게는 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌이다.

아릴렌알킬렌, 알킬렌아릴렌 또는 알킬렌아릴렌알킬렌으로서의 R₁은, 예를 들면, -C₆H₅-C₁-C₄ 알킬렌-, -C₁-C₄ 알킬렌-C₆H₅- 또는 -C₁-C₄ 알킬렌-C₆H₅-C₁-C₄ 알킬렌 라디칼, 바람직하게는 -C₆H₅-CH₂-, -CH₂-C₆H₅

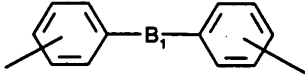
5- 또는 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ 의 라디칼이다.

아릴렌알킬렌아릴렌으로서의 R_1 은, 예를 들면, 화학식



의 라디칼(여기서, B_1 은 치환되지 않거나 하이드록시로 치환된 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_6 알킬렌, 바람직하게는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_4 알킬렌이다)이다. 적합한 라디칼 B_1 의 예는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 및 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이다.

R_1 은 유리하게는 위에 기재된 화학식 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}'-\text{O]}_n-\text{CH}_2-\text{CHR}'-$ (3a) 또는 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O]}_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (3b)의 라디칼이거나, C_1-C_{20} 알킬렌, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 또는 화학식



의 라디칼(여기서, B_1 은 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_4 알킬렌이다)이다.

R_1 은 바람직하게는 위에 기재된 화학식 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}'-\text{O]}_n-\text{CH}_2-\text{CHR}'-$ (3a)의 라디칼이거나 C_1-C_{20} 알킬렌이고, 특히, n 이 5 내지 25이고, R' 이 수소 또는 메틸인 위에 기재된 화학식 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}'-\text{O]}_n-\text{CH}_2-\text{CHR}'-$ (3a)의 라디칼이거나 C_1-C_{12} 알킬렌이고, 더욱 특히, n 이 8 내지 25이고, R' 이 수소 또는 메틸인 위에 기재된 화학식 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}'-\text{O]}_n-\text{CH}_2-\text{CHR}'-$ (3a)의 라디칼이거나 C_1-C_6 알킬렌이다.

화학식 $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2-\text{CHR}^*-\text{O]}_p-\text{CH}_2-$ (4)와 $-\text{R}_3-\text{C}(\text{O})-\text{[O}-\text{CHR}^*-\text{CH}_2]_p-\text{O}-\text{(O)}-\text{C}-\text{R}_3-$ (5)에서, p 는 바람직하게는 5 내지 25, 특히 8 내지 25, 더욱 특히 10 내지 25이다.

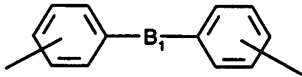
알킬렌 라디칼로서의 R_3 는 바람직하게는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{12} 알킬렌이고, 특히 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_6 알킬렌이고, 더욱 특히 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_4 알킬렌이다. 매우 특히 바람직한 알킬렌 라디칼 R_3 의 예는 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌 및 1,4-부틸렌이다.

R_3 이 사이클로알킬렌 또는 아릴렌 라디칼인 경우, R_2 에 대한 정의와 바람직한 예가 독립적으로 적용된다.

R_3 은 바람직하게는 직쇄 C_1-C_4 알킬렌 라디칼이다.

R_2 가 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아릴렌알킬렌, 알킬렌아릴렌, 알킬렌아릴렌알킬렌 또는 아릴렌알킬렌아릴렌 라디칼인 경우, R_1 에 대한 정의와 바람직한 예가 독립적으로 적용된다.

R_2 는 바람직하게는 위에 기재된 화학식 $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2-\text{CHR}^*-\text{O]}_p-\text{CH}_2-$ (4) 또는 $-\text{R}_3-\text{C}(\text{O})-\text{[O}-\text{CHR}^*-\text{CH}_2]_p-\text{O}-\text{(O)}-\text{C}-\text{R}_3-$ (5)의 라디칼이거나 C_1-C_{20} 알킬렌, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 또는 화학식



의 라디칼(여기서, B_1 은 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_4 알킬렌이다)이다.

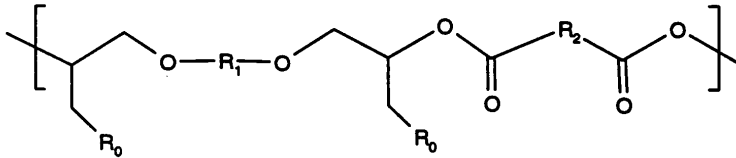
R_2 는 특히 위에 기재된 화학식 $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2-\text{CHR}^*-\text{O]}_p-\text{CH}_2-$ (4)의 라디칼이거나 C_1-C_{20} 알킬렌이고, 더욱 특히, p 가 5 내지 25이고, R^* 이 수소 또는 메틸인 위에 기재된 화학식 $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2-\text{CHR}^*-\text{O]}_p-\text{CH}_2-$ (4)의 라디칼이거나 C_1-C_{12} 알킬렌이고, 가장 특히, p 가 8 내지 25이고, R^* 이 수소인 위에 기재된 화학식 $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2-\text{CHR}^*-\text{O]}_p-\text{CH}_2-$ (4)의 라디칼이거나 C_1-C_6 알킬렌이다.

본 발명의 바람직한 양태는 R_1 이 위에 기재된 화학식 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}'-\text{O]}_n-\text{CH}_2-\text{CHR}'-$ (3a)의 라디칼이고, R_2 가 C_1-C_{20} 알킬렌 라디칼인 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 예비중합체에 관한 것이다. R_1 이 n 이 5 내지 25이고, R' 이 수소 또는 메틸인 위에 기재된 화학식 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}'-\text{O]}_n-\text{CH}_2-\text{CHR}'-$ (3a)의 라디칼이고, R_2 가 C_1-C_6 알킬렌인 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 예비중합체가 특히 바람직하다.

본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 R_1 이 C_1-C_{20} 알킬렌 라디칼이고, R_2 가 위에 기재된 화학식 $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2-\text{CHR}^*-\text{O]}_p-\text{CH}_2-$ (4)의 라디칼인 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 예비중합체에 관한 것이다. R_1 이 C_1-C_6 알킬렌이고, R_2 가 p 가 5 내지 25이고, R^* 이 수소인 위에 기재된 화학식 $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2-\text{CHR}^*-\text{O]}_p-\text{CH}_2-$ (4)의 라디칼인 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 예비중합체가 특히 바람직하다.

본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 R_1 과 R_2 가 각각 위에서 정의한 바와 같고, 바람직한 예도 위와 동일하며, R 이 화학식 $-\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 아크릴레이트 또는 화학식 $-\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 의 메타크릴레이트인, 위에 기재된 화학식 1의 구조 단위를 포함하는 예비중합체에 관한 것이다.

본 발명의 예비중합체는 위에서 언급한 화학식 1의 구조 단위 뿐만 아니라, 예를 들면, 화학식 1a의 구조 단위를 포함할 수 있다.

화학식 1a

위의 화학식 1a에서,

R_0 은 할로겐 또는 라디칼 $-O-(O)C-R_4$ (여기서, R_4 는 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 사이클로알킬렌, C_6-C_{20} 아릴렌 또는 C_7-C_{12} 아르알킬렌이다)이다,

R_1 이 할로겐인 경우, 예를 들면, 불소, 브롬, 요오드, 특히 염소일 수 있다.

알킬로서의 R_4 는, 예를 들면, 치환되지 않거나 하이드록시로 치환된 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{20} 알킬 라디칼, 바람직하게는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{12} 알킬 라디칼, 특히 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_6 알킬 라디칼이다. 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 직쇄 또는 측쇄 펜틸 또는 헥실이고, 특히 메틸 또는 에틸이다.

사이클로알킬로서의 R_4 는, 예를 들면, 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬-치환된 사이클로헥실, 바람직하게는 치환되지 않거나 1 내지 3개의 메틸 그룹으로 치환된 사이클로헥실, 특히 치환되지 않은 사이클로헥실이다.

아릴로서의 R_4 는, 예를 들면, 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시, 카복시, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시로 치환된 페닐, 바람직하게는 치환되지 않거나 염소, 메틸, 메톡시 또는 카복시로 치환된 페닐, 특히 치환되지 않은 페닐이다.

아르알킬로서의 R_4 는, 예를 들면, 페닐메틸 또는 페닐에틸이다.

R_4 는, 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬, 치환되지 않거나 1 내지 3개의 메틸 그룹으로 치환된 사이클로헥실, 치환되지 않거나 염소, 메틸, 메톡시 또는 카복시로 치환된 페닐 또는, 페닐메틸 또는 페닐에틸이다.

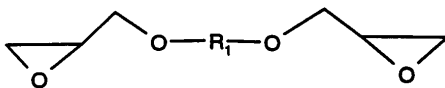
R_4 는 특히 C_1-C_6 알킬, 사이클로헥실 또는 페닐이다.

본 발명의 예비중합체의 바람직한 성분은 R_0 이 염소 또는 라디칼 $-O-(O)C-R_4$ (여기서, R_4 는 C_1-C_6 알킬, 사이클로헥실 또는 페닐이다)인 화학식 1a의 단위이다.

본 발명의 가교결합성 예비중합체는 화학식 1의 단위 60 내지 100몰%와 화학식 1a의 단위 0 내지 40몰%를 포함한다. 바람직하게는 화학식 1의 단위 80 내지 100몰%와 화학식 1a의 단위 0 내지 20몰%를 포함한다.

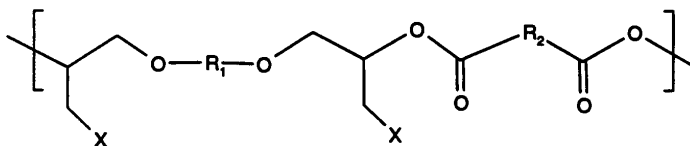
본 발명의 가교결합성 예비중합체는, 예를 들면, 화학식 6의 화합물을 촉매의 존재하에 화학식 7의 화합물과 중합시키는 단계(a)와

단계(a)에 따라 수득된, 화학식 1aa의 구조 단위를 포함하는 예비중합체를 염기의 존재하에 화학식 8의 화합물과 반응시키는 단계(b)에 의해 제조할 수 있다.

화학식 6**화학식 7**

$X(O)C-R_2-C(O)X$

화학식 1aa



위의 화학식 6, 7 및 1aa에서,

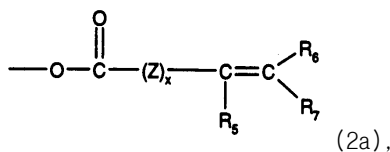
R₁과 R₂는 각각 화학식 1에 대해 정의한 바와 같고,

X는 할로겐, 바람직하게는 염소이다.

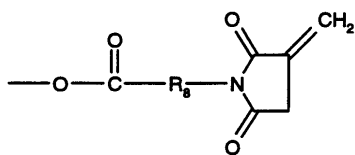
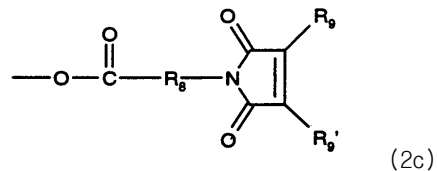
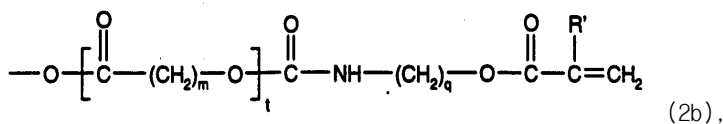
화학식 8

R-H

위의 화학식 8에서,

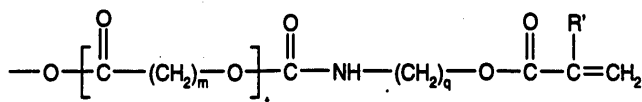


R은 t가 1인, 화학식 1에 대해 정의한 바와 같은 화학식



또는

(2d)의 라디칼이다.



R이 t가 0인 화학식

(2b)의 라디칼인 화학식 1

의 화합물은, 예를 들면, 위에 기재된 방법으로 제조한 화학식 1aa의 예비중합체를 X가 하이드록시인 상응하는 예비중합체로 전환시키고, 이 예비중합체를 화학식 O=C-N-(CH₂)_q-O-(O)C-CHR'=CH₂의 이소시아네이트(여기서, R'과 q는 위에서 정의한 바와 같다)와 반응시켜 수득할 수 있다.

2산 디할라이드를 디글리시딜 화합물과 반응시켜 폴리에스테르를 형성시키는 단계(a)에 따르는 반응은 본래 공지되어 있으며, 본래 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 일반적으로, 산 디할라이드와 디글리시딜 화합물과의 반응은 염기성 촉매의 존재하에 불활성 용매, 예를 들면, 고비점 알칸 또는 알칸 혼합물(예; 석유 에테르), 크실렌 혼합물 또는 톨루엔 속에서, 승온, 예를 들면 30 내지 120°C, 바람직하게는 40 내지 100°C, 특히 60 내지 100°C에서 수행한다.

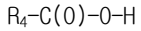
적합한 촉매는, 예를 들면 크라운 에테르 착물, 피리딘, 4급 포스포늄 염 또는 3급 아민, 바람직하게는 4급 암모늄 염이다. 적합한 촉매의 예는 피리딘, 트리-C₁-C₄ 알킬아민, 특히 트리부틸아민 및 테트라-C₁-C₄ 알킬암모늄 할라이드, 특히 테트라부틸암모늄 할라이드, 예를 들면, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 요오다이드, 특히 테트라부틸암모늄 브로마이드이다.

촉매는, 예를 들면, 각각 2산 디할라이드를 기준으로 하여, 1:10 내지 1:50, 바람직하게는 1:15 내지 1:30, 특히 약 1:20의 몰 비로 중합반응에 사용된다. 디글리시딜 화합물의 2산 디할라이드에 대한 몰 비는, 예를 들면, 0.5:1 내지 2:1, 바람직하게는 약 1:1이다.

유리하게는, 단계(a)에 따라 수득된 할라이드 그룹 함유 폴리에스테르와 화학식 8의 카복실산과의 반응은 염기{1,8-디아자-비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU)이 특히 유리한 것으로 입증되었음}의 존재하에 비양성자성-쌍극성 용매, 예를 들면 DMSO 속에서, 승온하에, 예를 들면 30 내지 100°C, 바람직하게는 40 내지 100°C, 특히 60 내지 90°C에서 수행한다. 화학식 8의 카복실산은 할라이드 그룹 함유 폴리에스테르를 기준으로 하여 과몰량으로 사용하며, 염기는 유리하게는 화학식 8의 카복실산을 기준으로 하여 약 동몰량으로 존재한다.

선택된 화학양론적 비율과 반응 조건에 따라, 통상적인 방법으로 분리한 후에 수득되는 본 발명의 예비중합체는, 필수적으로, 위에 기재된 화학식 1의 구조 단위를 포함하며, 화학식 1의 구조 단위 뿐만 아니라, R_0 이 할로겐인 위에 기재된 화학식 1a의 구조 단위를 포함한다. 단계(b)를 위에 기재된 화학식 8의 산과 화학식 9의 산과의 혼합물을 사용하여 수행하는 경우, 생성된 예비중합체는 화학식 1의 구조 단위, R_0 이 라디칼 $-O-(O)C-R_4$ 인 화학식 1a의 구조 단위 및, 경우에 따라, R_0 이 할로겐인 화학식 1a의 구조 단위의 혼합물을 포함한다.

화학식 9



위의 화학식 9에서,

R_4 는 화학식 1a에 대해 정의한 바와 같다.

본 발명의 예비중합체는 가교결합성이지만, 가교결합되어 있지 않거나 적어도 실질적으로 가교결합되어 있지 않다. 게다가, 본 발명의 예비중합체는 안정하다. 즉, 단독중합에 의한 자발적인 가교결합은 이루어지지 않는다.

본 발명의 예비중합체는 유리하게는 액상이거나 용이하게 용융시킬 수 있거나 수용성이다. 이들의 평균 분자량은 광범위한 범위 내에서 변화시킬 수 있다. 본 발명의 예비중합체의 경우, 1,000 내지 20,000의 평균 분자량이 유리한 것으로 입증되었다.

추가로, 화학식 1의 구조 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 예비중합체는 본래 공지된 방법, 예를 들면, 아세톤을 사용한 침전, 투석 또는 한외 여과(ultrafiltration)에 의해 정제할 수 있으며, 한외 여과가 특히 바람직하다. 이러한 정제 방법에 의해, 본 발명의 화합물을 매우 순수한 형태, 예를 들면, 용매를 함유하지 않는 액체 또는 용융물의 형태 또는 염과 같은 반응 생성물과 출발 물질 또는 기타 비중합체성 성분을 함유하지 않거나 적어도 실질적으로 함유하지 않는 응축 수용액의 형태로 수득할 수 있다.

본 발명의 예비중합체를 정제하는 바람직한 방법인 한외 여과는 본래 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 한외 여과는 반복 수행, 예를 들면, 2 내지 10회 반복 수행할 수 있다. 또는, 한외 여과는 목적하는 순도를 달성할 때까지 계속 수행할 수 있다. 순도는 본래 목적하는 만큼 높일 수 있으며, 바람직하게는 당해 예비중합체 속의 불순물 함량이, 예를 들면 0.001% 이하, 특히 0.0001%(1ppm) 이하가 되도록 조정한다. 당해 예비중합체는, 예를 들면 합성법에 따라, 생리학적 관점에서 허용되는 성분(예: 염화나트륨)을 유리하게는 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 특히 0.01% 이하의 양으로 추가로 포함할 수 있다.

이미 앞에서 언급한 바와 같이, 화학식 1의 구조 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 본 발명의 예비중합체는 매우 효과적인 특정 방법, 특히 광가교결합에 의해 가교결합시킬 수 있다.

따라서, 또한 본 발명은 화학식 1의 구조 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 예비중합체를 추가의 비닐 공단량체의 존재 또는 부재하에 광가교결합시켜 수득할 수 있는 중합체에 관한 것이다. 이렇게 가교결합된 중합체는 수불용성이다.

광가교결합시 적합하게는 라디칼 가교결합을 개시시킬 수 있는 광개시제를 첨가한다. 이들의 예는 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있지만, 적합한 광개시제로서 특히, 벤조인 메틸 에테르, 1-하이드록시사이클로헥실페닐 케톤, 다로큐어(Darocure) 1173 또는 어가큐어(Irgacure) 유형을 언급할 수 있다. 이어서, 화학 방사선(예: UV선) 또는 이온화 방사선(예: γ -방사선 또는 X-선)으로 가교결합을 유도할 수 있다.

예를 들면, 예비중합체가 액상이거나 용이하게 용융시킬 수 있거나 적합한 용매 속에서 생성된 경우, 용매를 가하지 않고서 광중합을 수행할 수 있다. 본래, 적합한 용매는 본 발명의 예비중합체와 추가로 사용할 수 있는 비닐 공단량체를 용해시키는 임의의 용매, 예를 들면, 물, 저급 알칸올과 같은 알콜(예: 에탄올 또는 메탄올), 카복실산 아마이드(예: 디메틸 포름아미드) 또는 디메틸 설펍사이드 뿐만 아니라, 적합한 용매 혼합물, 예를 들면, 물과 알콜과의 혼합물(예: 물/에탄올 또는 물/메탄올 혼합물)이다.

광가교결합은 바람직하게는 전혀 용매를 사용하지 않거나, 실질적으로 용매를 사용하지 않거나, 본 발명의 예비중합체 수용액(이 수용액은 바람직한 정제 단계인 한외 여과를 수행한 결과 수득될 수 있다)으로 부터 직접 수행하며, 이는 비닐 공단량체를 추가로 가한 후에 수행하는 것이 적합하다. 예를 들면, 약 15 내지 90% 수용액을 광가교결합시킬 수 있다.

본 발명의 가교결합된 중합체의 제조방법은, 예를 들면, 화학식 1의 단위와, 적합한 경우, 화학식 1a의 단위를 포함하는 예비중합체를, 특히 실질적으로 순수한 형태로, 즉 예를 들면 한외 여과를 1회 또는 수회 수행한 후, 추가의 비닐 공단량체의 존재 또는 부재하에, 용매를 전혀 사용하지 않거나, 실질적으로 용매를 사용하지 않거나, 용액, 특히 수용액 속에서 광가교결합시킴을 포함한다.

광가교결합시 본 발명에 따라 추가로 사용할 수 있는 비닐 공단량체는 친수성 비닐 공단량체, 소수성 비닐 공단량체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 적합한 비닐 공단량체에는 특히 콘택트 렌즈 제조시 통상적으로 사용되는 비닐 공단량체가 포함된다. 친수성 비닐 공단량체는, 단독중합체로서 전형적으로 수용성이거나 물을 10중량% 이상 흡수할 수 있는 중합체를 형성하는 단량체로서 이해해야 할 것이다. 유추에 의해, 소수성 비닐 공단량체는, 단독중합체로서 전형적으로 수불용성이거나 물을 10중량% 미만 흡수할 수 있는 중합체를 형성하는 단량체로서 이해해야 할 것이다.

일반적으로, 화학식 1의 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 단위당, 전형적인 비닐 공단량체 약 0.01 내

지 80 단위가 반응한다.

비닐 공단량체가 사용되는 경우, 이의 비율은 바람직하게는 화학식 1의 단위당 0.5 내지 80단위, 특히 1 내지 30단위, 더욱 특히 5 내지 20단위이다.

추가로, 바람직하게는 소수성 비닐 공단량체 또는 소수성 비닐 공단량체를 50중량% 이상 함유하는 소수성 비닐 공단량체와 친수성 비닐 공단량체와의 혼합물을 사용한다. 이러한 방식으로, 실질적으로 물 함량을 감소시키지 않고서 당해 중합체의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나, 본래, 통상적인 소수성 비닐 공단량체와 통상적인 친수성 비닐 공단량체 둘 다 화학식 1의 그룹을 포함하는 예비중합체를 공중합시키는 데 적합하다.

적합한 소수성 비닐 공단량체에는 아래의 화합물이 포함되지만, 이들에 제한되는 것은 아니다: C_3-C_{18} 알킬 아크릴레이트와 C_3-C_{18} 알킬 메타크릴레이트, C_3-C_{18} 알킬 아크릴아미드와 C_3-C_{18} 알킬 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 비닐 C_1-C_{18} 알카노에이트, C_2-C_{18} 알켄, C_2-C_{18} 할로알켄, 스티렌, C_1-C_{16} 알킬스티렌, 알킬 잔기가 탄소수 1 내지 6인 비닐 알킬 에테르, C_2-C_{10} 퍼플루오로알킬 아크릴레이트와 C_2-C_{10} 퍼플루오로알킬 메타크릴레이트 또는 상응하는 부분적으로 불소화된 아크릴레이트와 메타크릴레이트, C_3-C_{12} 퍼플루오로알킬-에틸-티오카보닐아미노에틸 아크릴레이트와 C_3-C_{12} 퍼플루오로알킬-에틸-티오카보닐아미노에틸 메타크릴레이트, 아크릴옥시 알킬실록산 및 메타크릴옥시 알킬실록산, N-비닐카바졸, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 메사콘산 등의 C_1-C_{12} 알킬 에스테르. 바람직하게는, 예를 들면 탄소수 3 내지 5의 비닐계 불포화 카복실산의 C_1-C_4 알킬 에스테르 또는 탄소수 5 이하의 카복실산의 비닐 에스테르이다.

적합한 소수성 비닐 공단량체의 예에는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 발레레이트, 스티렌, 클로로프렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 1-부텐, 부타디엔, 메타크릴로니트릴, 비닐톨루엔, 비닐 에틸 에테르, 퍼플루오로헥실에틸티오카보닐아미노에틸 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 헥사플루오로부틸 메타크릴레이트, 트리스-트리-메틸실릴옥시-실릴-프로필 메타크릴레이트, 3-메타크릴옥시프로필펜타메틸디실록산 및 비스(메타크릴옥시프로필)테트라메틸디실록산이 포함된다.

적합한 친수성 비닐 공단량체에는 아래의 화합물이 포함되지만, 이들에 제한되는 것은 아니다: 하이드록시-치환된 저급 알킬 아크릴레이트와 하이드록시-치환된 저급 알킬 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 저급 알킬 아크릴 아미드와 저급 알킬 메타크릴아미드, 에톡시화 아크릴레이트와 에톡시화 메타크릴레이트, 하이드록시-치환된 저급 알킬-아크릴아미드 및 -메타크릴아미드, 하이드록시-치환된 저급 알킬 비닐 에테르, 나트륨 에틸렌설포네이트, 나트륨 스티렌설포네이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포산, N-비닐피롤, N-비닐석신이미드, N-비닐피롤리돈, 2- 또는 4-비닐피리딘, 아크릴산, 메타크릴산, 아미노-(용어 '아미노'에는 4급 암모늄도 포함됨), 모노-저급 알킬아미노- 또는 디-저급 알킬아미노-저급 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 알릴 알콜 등. 바람직하게는, 예를 들면, 하이드록시 치환된 C_2-C_4 알킬 (메트)아크릴레이트, 5 내지 7원 N-비닐락탐, N,N-디- C_1-C_4 알킬(메트)아크릴레이트 및 총 탄소수 3 내지 5의 비닐계 불포화 카복실산이다.

적합한 친수성 비닐 공단량체의 예에는 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 디메틸아크릴아미드, 알릴 알콜, 비닐피리딘, 비닐피롤리돈, 글리세롤 메타크릴레이트, N-(1,1-디메틸-3-옥소부틸)아크릴아미드 등이 포함된다.

바람직한 소수성 비닐 공단량체는 메틸 메타크릴레이트와 비닐 아세테이트이다.

바람직한 친수성 비닐 공단량체는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, N-비닐 피롤리돈 및 아크릴아미드이다.

본 발명의 예비중합체는 본래 공지된 방법으로 가공하여 성형품을 제조할 수 있으며, 특히, 예를 들면 본 발명의 예비중합체를 적합한 콘택트 렌즈 금형 속에서 광가교결합시켜 콘택트 렌즈를 제조할 수 있다. 따라서, 또한 본 발명은 필수적으로 본 발명의 예비중합체로 이루어진 성형품에 관한 것이다. 콘택트 렌즈 이외에, 본 발명의 성형품의 기타 예는 생물 의학용 성형품, 특히 안과용 성형품[예: 안내 렌즈, 아이 드레싱(eye dressing)], 내과용 성형품(예: 심장 밸브, 인공 동맥 등) 및 필름이나 막(예: 확산 조절용 막), 정보 저장용 광구조 호일(photostructurable foil) 또는 감광성 내식막 재료(예: 내식막을 에칭시키거나 내식막을 스크린 프린팅하기 위한 막 또는 성형품)이다.

바람직한 성형품 제조방법은, 실온에서 액상이거나 용이하게 용융시킬 수 있으며 실질적으로 용매를 포함하지 않는, 화학식 1의 구조 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 예비중합체를 추가의 비닐 공단량체 및/또는 광개시제의 존재 또는 부재하에 금형에 도입시키는 단계(a),

광가교결합을 유도하는 단계(b) 및

금형을 개방시켜 금형으로부터 성형품을 제거하는 단계(c)를 포함한다.

또 다른 바람직한 성형품 제조방법은, 화학식 1의 구조 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 수용성 예비중합체의 실질적인 수용액을 추가의 비닐 공단량체 및/또는 광개시제의 존재 또는 부재하에 제조하는 단계(a),

생성된 용액을 금형에 도입하는 단계(b),

광가교결합을 유도하는 단계(c) 및

금형을 개방시켜 금형으로부터 성형품을 제거하는 단계(d)를 포함한다.

위에 개략적으로 기술된 바람직한 방법에서, 각각, 추가의 비닐 공단량체의 부재하 및 공개시제의 존재하에 금형 속에 당해 중합체를 도입하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 예비중합체를 금형 속에 도입하기 위해, 특히 예를 들면 적가 투입에 의한 통상적인 계량 투입과 같은 본래 공지된 방법을 이용할 수 있다. 비닐 공단량체가 존재하는 경우, 위에서 언급한 양이 적합하다. 존재할 수 있는 비닐 공단량체는 유리하게는 먼저 본 발명의 예비중합체와 혼합한 후, 금형에 도입한다.

적합한 금형은, 예를 들면, 폴리프로필렌으로부터 제조된다. 재활용가능한 금형을 제조하는 데 적합한 재료는, 예를 들면, 수정, 사파이어 글래스 또는 금속이다.

제조할 성형품이 콘택트 렌즈인 경우, 예를 들면 제US-A-3 408 429호에 기재된 바와 같이, 통상적인 '스핀 주조 금형' 속에서 본래 공지된 방법으로 제조하거나, 예를 들면 제US-A-4 347 198호에 기재된 바와 같이, 정적 금형(static mould) 속에서 이른바 풀(full)-금형법으로 제조할 수 있다.

광가교결합은, 예를 들면, 화학 방사선(예: UV선), 이온화 방사선(예: γ -방사선 또는 X-선)으로 유도할 수 있다.

이미 언급한 바와 같이, 광가교결합은 유리하게는 라디칼 가교결합을 개시시킬 수 있는 공개시제의 존재하에 수행한다. 공개시제는 유리하게는 금형에 도입하기 전, 바람직하게는 예비중합체와 공개시제를 함께 혼합함으로써, 본 발명의 예비중합체에 첨가한다. 공개시제의 양은 광범위한 범위 내에서 선택할 수 있으며, 0.05g/중합체g 이하, 특히 0.003g/중합체g의 양이 유리한 것으로 입증되었다.

본 발명에 따라, 가교결합을 매우 단시간, 예를 들면 60분 이하, 유리하게는 20분 이하, 바람직하게는 10분 이하, 특히 5분 이하, 더욱 특히 1분 이하, 가장 특히 30초 이하 이내에 수행할 수 있음을 강조한다.

금형을 개방시켜 금형으로부터 성형품을 제거하는 것은 본래 공지된 방법으로 수행할 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 성형품이 콘택트 렌즈이며 당해 콘택트 렌즈가 예비 정제한 본 발명의 예비중합체로부터 용매를 사용하지 않고 제조된 경우에는, 일반적으로 성형품을 금형으로부터 제거한 후에, 정제 단계(예: 추출 단계)를 수행할 필요가 없다. 왜냐 하면, 사용된 예비중합체가 바람직하지 않은 저분자량 성분을 함유하지 않기 때문이다. 결과적으로, 가교결합된 생성물도 저분자량 성분을 실질적으로 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않아, 이후에 추출이 필요하지 않다. 따라서, 콘택트 렌즈를 수화에 의한 통상적인 방법으로 즉시 사용할 수 있는 콘택트 렌즈로 바로 전환시킬 수 있다. 함유율이 상이한, 즉시 사용할 수 있는 콘택트 렌즈를 제조할 수 있는 수화의 적합한 형태는 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 콘택트 렌즈를, 예를 들면, 물, 염 수용액, 특히 삼투압이 약 200 내지 450milliosmol/1000ml(단위: mOsm/l), 바람직하게는 약 250 내지 350mOsm/l, 특히 약 300mOsm/l인 염 수용액 속에서 팽창시키거나, 물 또는 염 수용액과 생리학적으로 허용되는 극성 유기 용매(예: 글리세롤)와의 혼합물 속에서 팽창시킨다. 물 또는 염 수용액 속에서 예비중합체를 팽창시키는 것이 바람직하다.

수화시키는 데 사용하는 염 수용액은, 유리하게는, 생리학적으로 허용되는 염, 예를 들면, 콘택트 렌즈 보관 분야에서 통상적인 완충제 염(예: 인산염) 또는 콘택트 렌즈 보관 분야에서 통상적인 등장제, 예를 들면 특히 알칼리 금속 할라이드(예: 염화나트륨)의 용액 또는 이들의 혼합물 용액이다. 특히 적합한 염 용액의 예는 합성의, 바람직하게는 천연 눈물 분비액의 pH와 삼투압이 되도록 조절된 완충된 눈물 분비액, 예를 들면 비완충된 염화나트륨 용액, 바람직하게는 예를 들어 인산염 완충제로 완충된 염화나트륨 용액이며, 이의 pH와 삼투압은 사람 눈물 분비액의 pH와 삼투압에 상응한다.

위에서 정의한 수화액은 바람직하게는 순수하다. 즉, 바람직하지 않은 성분을 실질적으로 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않는다. 특히 바람직하게는 정제수 또는 위에 기재한 바와 같은 합성 눈물 분비액이다.

본 발명에 따라 제조된 성형품이 콘택트 렌즈이며 당해 콘택트 렌즈가 예비 정제한 본 발명의 예비중합체 수용액으로부터 제조된 경우에는, 또한 가교결합된 생성물은 문제가 되는 불순물을 함유하지 않는다. 따라서, 이후에 추출이 필요하지 않다. 가교결합은 실질적인 수용액 속에서 수행하므로, 이후에 수화시킬 필요도 없다. 따라서, 본 발명의 방법으로 수득된 콘택트 렌즈는, 본 발명의 유리한 양태에 따라, 추출하지 않고 지정된 용도에 적합하다는 점에서 우수하다. 이와 관련하여, 지정된 용도는, 특히, 콘택트 렌즈를 사람 눈에 삽입시킬 수 있음을 의미하는 것으로 이해해야 할 것이다.

본 발명에 따라 수득된 콘택트 렌즈는 통상적이지 않은 매우 유리한 특성을 갖는다. 이들 특성 중, 예를 들면, 함유율, 산소 투과도 및 기계적 특성의 균형에 근거하여 사람 각막이 우수한 내성을 나타낸 것을 언급할 수 있다. 게다가, 본 발명의 콘택트 렌즈는 크기 안정도가 매우 높다. 예를 들면 약 120°C에서 오토클레이브 보관한 후에도 형태 변화가 나타나지 않는다.

또한, 본 발명의 콘택트 렌즈, 특히, 화학식 1의 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 단위를 포함하는 예비중합체를 가교결합시킨 중합체를 포함하는 콘택트 렌즈는 선행 기술에 비해 매우 간단하고 효과적인 방법으로 제조할 수 있다는 사실을 강조할 수 있다. 이것은 몇 가지 인자에 기인한다. 첫째, 출발 물질의 구입 및 제조 비용이 저렴하다. 둘째, 당해 예비중합체는 놀라울 정도로 안정하여 고순도로 정제할 수 있는 이점이 있다. 따라서, 실질적으로 이후에 정제 공정, 특히, 복잡한 중합되지 않은 성분의 추출과 같은 정제 공정이 필요하지 않은 중합체의 가교결합에 사용할 수 있다. 게다가, 가교결합을 용매를 사용하지 않고 수행하거나 수용액 속에서 수행하므로, 각각의 경우에 이후의 용매 교환 또는 수화 단계가 필요하지 않다. 마지막으로, 당해 광가교결합은 단시간 내에 일어나므로, 이러한 관점에서 본 발명의 콘택트 렌즈 제조방법을 매우 경제적으로 수행할 수 있다.

위에서 언급한 모든 이점은 본래 콘택트 렌즈 뿐만 아니라, 본 발명에 따르는 기타 성형품에도 해당된다. 본 발명의 성형품 제조시 이러한 다양한 이점을 모두 적용하여, 특히 대량 생산품, 예를 들면 단기간 착

용한 후 새 제품으로 교체하는 콘택트 렌즈로서 적합한 본 발명의 성형품을 제조할 수 있다.

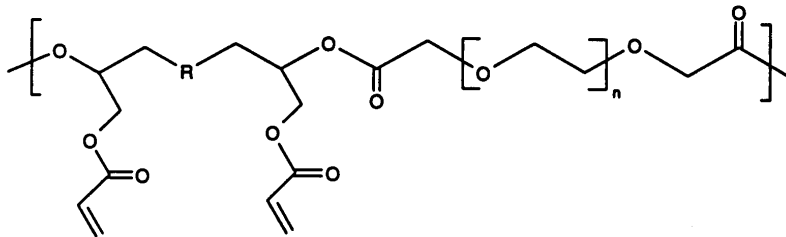
아래의 실시예에서는, 특별히 언급하지 않는 한, 양은 중량을 기준으로 하고 온도는 °C로 나타낸 것이다. 달리 언급하지 않는 한, 분자량(M_n)은 용매로서 DMF를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)[size exclusion chromatography(SEC)]로 측정된 것이며 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)를 보정 표준으로 한다.

제조 실시예

실시예 1:

(a) 폴리에틸렌 글리콜 600 2산 디클로라이드(폴리에틸렌 글리콜 600 2산을 티오닐 클로라이드와 반응시켜 제조합) 63.7g을 톨루엔 500ml에 용해시킨다. 여기에, 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) 1.6g과 부탄-1,4-디올의 디글리시딜 에테르 20.2g을 가하고, 이 혼합물을 교반하면서 90°C로 가열한다. 에폭시 그룹이 완전히 반응(약 2시간 소요)하면, 생성물을 황색 오일 형태의 3급-부틸 메틸 에테르로부터 침전시킨다.

(b) 단계(a)에 따라 제조한 생성물 25.2g을 DMSO 200ml에 용해시킨다. 여기에, 아크릴산 19.5g과 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU) 41.1g을 가하고, 이 혼합물을 교반하면서 70°C로 가열한다. 70°C에서 24시간 후, 당해 투명 갈색 반응 생성물에 물 300ml를 가한다. 생성물을 클로로포름으로 추출하고, 유기 상을 먼저 0.1N 염산으로 세척한 후, 5% 농도의 NaHCO_3 용액으로 세척한다. 용매를 제거한 후,

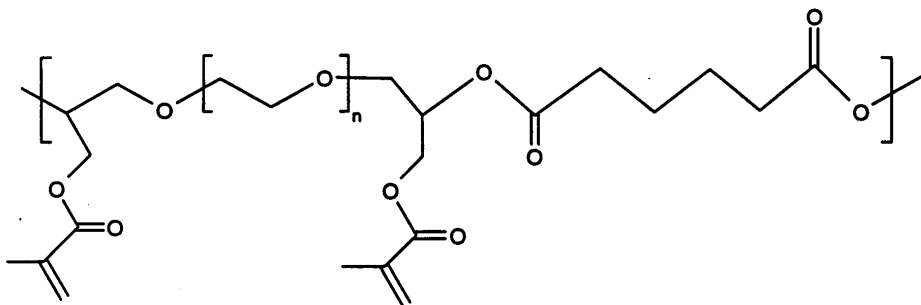


화학식 (여기서, R은 라디칼 -O-(CH_2)₄-O-이고, n은 약 14이다)의 구조 단위를 포함하는 중합체를 황색 점성 오일 형태로 수득한다($M_n=3,000$, $M_w=4,000$).

실시예 2:

(a) 폴리에틸렌 글리콜 600의 디글리시딜 에테르 120g을 톨루엔 100ml에 용해시킨다. 여기에, 테트라부틸암모늄 브로마이드 3.2g과 아디프산 디클로라이드 36.6g을 가하고, 이 혼합물을 교반하면서 90°C로 가열한다. 에폭시 그룹이 완전히 반응(약 1시간 소요)하면, 생성물을 3급-부틸 메틸 에테르로부터 황색 오일 형태로 침전시킨다.

(b) 단계(a)에 따라 제조한 생성물 23.5g을 DMSO 200ml에 용해시킨다. 여기에, 메타크릴산 25.8g과 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU) 41.1g을 가하고, 이 혼합물을 교반하면서 90°C로 가열한다. 90°C에서 24시간 후, 반응 생성물을 물 300ml로 희석시킨 후, 생성물을 클로로포름으로 추출한다. 유기 상을 0.1N 염산으로 세척한 후, 5% 농도의 NaHCO_3 용액으로 세척한다. 용매를 제거한 후, 화학식



(여기서, n은 약 14이다)의 구조 단위를 포함하는 중합체를 황색 점성 오일 형태로 수득한다($M_n=3,800$, $M_w=4,900$).

실시예 3:

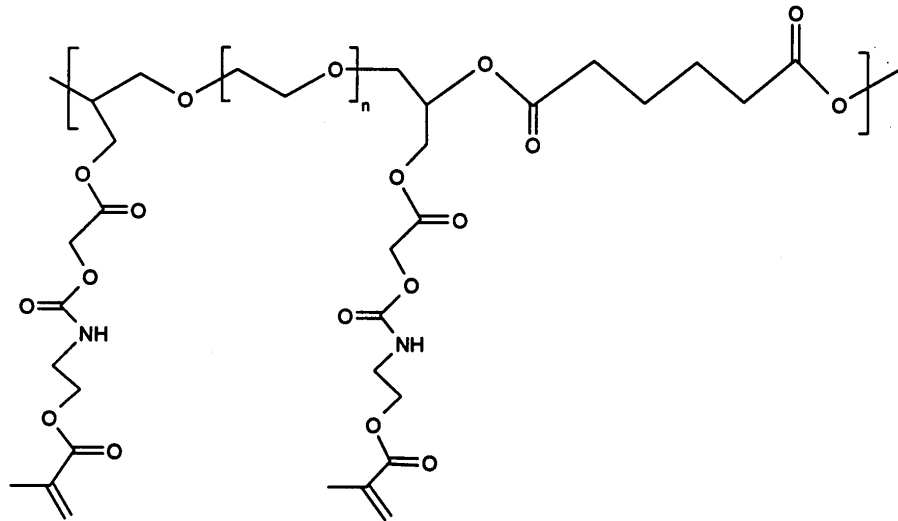
실시예 2(a)에 따르는 방법으로, 테트라부틸암모늄 브로마이드 1.1g을 가하면서 폴리에틸렌 글리콜 1000의 디글리시딜 에테르 70g을 아디프산 디클로라이드 12.8g과 반응시키고, 실시예 2(b)에 따르는 방법으로, DBU 30.7g을 가하면서, 수득된 생성물 26.5g을 메타크릴산 17.4g과 반응시켜, n이 약 23인 실시예 2에 기재된 화학식의 구조 단위를 포함하는 중합체 오일을 수득한다($M_n=3,300$, $M_w=4,200$).

실시예 4:

실시예 2(a)에 따라 수득된 생성물 23.5g을 DMSO 200ml에 용해시킨다. 여기에, 글리콜산 20.6g과 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU) 41.2g을 가하고, 이 혼합물을 교반하면서 90°C로 가열한다. 90

℃에서 24시간 후, 반응 생성물을 물 300ml로 희석시킨 후, 생성물을 클로로포름으로 추출한다.

이렇게 제조된 생성물 23.9g을 디옥산 170ml에 용해시키고, 여기에 공기를 혼입하면서 N,N-디메틸사이클로헥실아민 0.18g을 가한다. 여기에, 디옥산 40ml에 용해시킨 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트 43g을 적가한 후, 이 혼합물을 80℃에서 5시간 동안 가열한다. 5시간 후, 생성물을 3급-부틸 메틸 에테르로부



터 침전시켜 화학식 구조 단위를 포함하는 중합체를 수득한다($M_n=5,990$, $M_w=7,350$).

의

적용 실시예

실시예 5:

에가큐어[®] 2959 1.5mg을 실시예 1에 따라 수득한 중합체 0.5g에 용해시킨다. 스페이서(spacer)를 포함하는 2개의 유리 판 사이의 투명 점성 용액으로부터 두께 0.1mm의 필름을 제조한다. 흰레 램프(Honle lamp)를 사용하여 필름을 1.5분 동안 조사한다. 투명 가요성 필름을 수득하고, 이를 물 속에서 팽창시켜 함유율 40%의 투명 하이드로겔을 형성시킨다.

실시예 6:

에가큐어[®] 2959 3mg을 실시예 2에 따라 수득한 중합체 1g에 용해시킨다. 스페이서를 포함하는 2개의 유리 판 사이의 투명 점성 용액으로부터 두께 0.1mm의 필름을 제조한다. 흰레 램프를 사용하여 필름을 1.5분 동안 조사한다. 투명 가요성 필름을 수득하고, 이를 물 속에서 팽창시켜 함유율 40%의 투명 하이드로겔을 형성시킨다.

실시예 7:

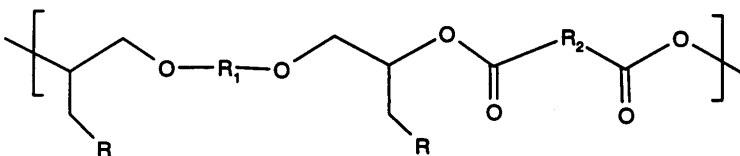
에가큐어[®] 2959 3mg을 실시예 3에 따라 수득한 중합체 1g에 용해시킨다. 스페이서를 포함하는 2개의 유리 판 사이의 투명 점성 용액으로부터 두께 0.1mm의 필름을 제조한다. 흰레 램프를 사용하여 필름을 30초 동안 조사한다. 투명 고체 필름을 수득한다.

(57) 청구의 범위

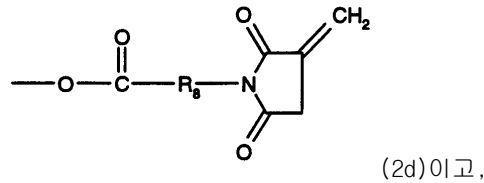
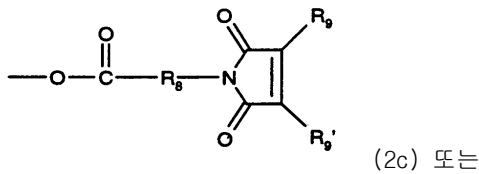
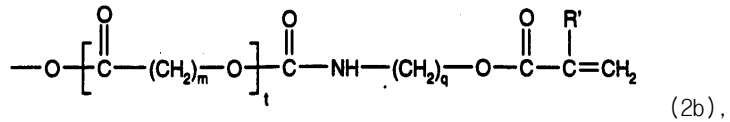
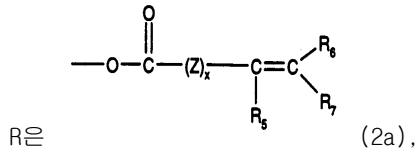
청구항 1

화학식 1의 구조 단위를 포함하는 예비중합체.

화학식 1



위의 화학식 1에서,



Z는 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₁₂ 알킬렌 또는 치환되지 않거나 C₁-C₄ 알킬- 또는 C₁-C₄ 알콕시-치환된 페닐렌 또는 C₇-C₁₂ 아르알킬렌이고,

x와 t는 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

R₅는 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 할로겐이고,

R₆는 수소, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 카복시 또는 할로겐이고,

R₇은, R₆이 페닐 또는 카복시인 경우, 수소이거나, R₆이 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 할로겐인 경우, 수소 또는 카복시이고,

R₈는 C₂-C₁₂ 알킬렌 라디칼, 페닐렌 라디칼 또는 C₇-C₁₂ 아르알킬렌 라디칼이고,

R₉와 R₉'은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 할로겐이고,

R₁은 화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a) 또는 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (3b)의 라디칼; 하나 이상의 에스테르, 우레탄 또는 우레이도 그룹에 의해 차단될 수 있고/있거나 하이드록시로 치환될 수 있는 탄소수 20 이하의 알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 라디칼; 아릴렌알킬렌, 알킬렌아릴렌, 알킬렌아릴렌알킬렌 또는 아릴렌알킬렌아릴렌 라디칼이고,

R₂는 화학식 $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{-CHR}^*\text{-O]}_p\text{-CH}_2\text{-}$ (4) 또는 $-\text{R}_3\text{-C(O)-[O-CHR}^*\text{-CH}_2\text{]}_p\text{-O-(O)C-R}_3\text{-}$ (5)의 라디칼; 하나 이상의 에스테르, 우레탄 또는 우레이도 그룹에 의해 차단될 수 있고/있거나 하이드록시로 치환될 수 있는 탄소수 20 이하의 알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬렌 라디칼; 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 라디칼; 아릴렌알킬렌, 알킬렌아릴렌, 알킬렌아릴렌알킬렌 또는 아릴렌알킬렌아릴렌 라디칼이며,

R', R' 및 R*은 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고,

R₃는 탄소수 20 이하의 알킬렌 라디칼, 탄소수 6 내지 20의 사이클로알킬렌 라디칼, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 라디칼이며,

n, m, p 및 q는 서로 독립적으로 1 내지 300이고,

단 라디칼 R₁과 R₂ 중의 하나 이상은 화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a), $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (3b), $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{-CHR}^*\text{-O]}_p\text{-CH}_2\text{-}$ (4) 또는 $-\text{R}_3\text{-C(O)-[O-CHR}^*\text{-CH}_2\text{]}_p\text{-O-(O)C-R}_3\text{-}$ (5)의 라디칼이다.

청구항 2

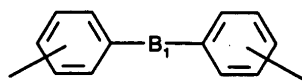
제1항에 있어서, R₁이 화학식 $-\text{O-(O)C-CR}_5\text{=CH}_2$ (2a') 또는 $-\text{O-O(C)-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-O(C)-NH-(CH}_2\text{)}_q\text{-O-(O)C-CR}'\text{=CH}_2$ (2b')의 라디칼(여기서, R₅와 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고, m과 q는 서로 독립적으로 1 내지 300이다)인 예비중합체.

청구항 3

제2항에 있어서, R₁이 화학식 $-\text{O-(O)C-CR}_5\text{=CH}_2$ (2a')의 라디칼(여기서, R₅는 수소 또는 메틸이다)인 예비중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, R₁이 제1항에서 정의한 바와 같은 화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a) 또는 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (3b)의 라디칼, C₁-C₂₀ 알킬렌, 1,2-페닐렌,



1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌이거나, 화학식 또는 측쇄 C₁-C₄ 알킬렌이다)인 예비중합체.

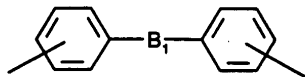
의 라디칼(여기서, B₁은 직쇄

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, R₁이 제1항에서 정의한 바와 같은 화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a)의 라디칼 또는 C₁-C₂₀ 알킬렌인 예비중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, R₂가 제1항에서 정의한 바와 같은 화학식 $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{-CHR}^*\text{-O]}_p\text{-CH}_2\text{-}$ (4) 또는 $-\text{R}_3\text{-C(O)-[O-CHR}^*\text{-CH}_2\text{]}_p\text{-O-(O)C-R}_3\text{-}$ (5)의 라디칼, C₁-C₂₀ 알킬렌, 1,2-페닐렌, 1,3-페닐



렌 또는 1,4-페닐렌이거나, 화학식 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬렌이다)인 예비중합체.

의 라디칼(여기서, B₁은 직쇄 또는 측

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, R₂가 제1항에서 정의한 바와 같은 화학식 $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{-CHR}^*\text{-O]}_p\text{-CH}_2\text{-}$ (4)의 라디칼 또는 C₁-C₂₀ 알킬렌인 예비중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, R₁이 제1항에서 정의한 바와 같은 화학식 $-\text{[CH}_2\text{-CHR}'\text{-O]}_n\text{-CH}_2\text{-CHR}'\text{-}$ (3a)의 라디칼이고, R₂가 C₁-C₂₀ 알킬렌 라디칼인 예비중합체.

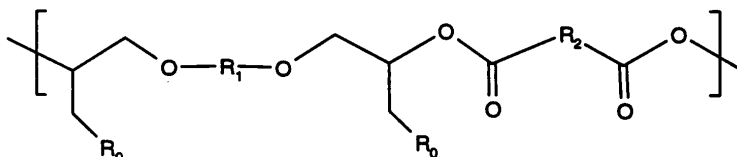
청구항 9

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, R₁이 C₁-C₂₀ 알킬렌 라디칼이고, R₂가 제1항에서 정의한 바와 같은 화학식 $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{-CHR}^*\text{-O]}_p\text{-CH}_2\text{-}$ (4)의 라디칼인 예비중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 구조 단위 뿐만 아니라 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 예비중합체.

화학식 1a



위의 화학식 1a에서,

R₀은 할로겐 또는 라디칼 $-\text{O-(O)C-R}_4$ (여기서, R₄는 C₁-C₂₀ 알킬, C₆-C₂₀ 사이클로알킬렌, C₆-C₂₀ 아릴렌 또는 C₇-C₁₂ 아르알킬렌이다)이다.

청구항 11

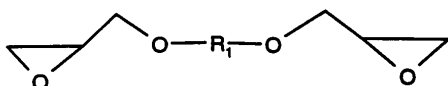
제10항에 있어서, R₀이 할로겐, 바람직하게는 염소인 예비중합체.

청구항 12

화학식 6의 화합물을 촉매의 존재하에 화학식 7의 화합물과 중합시키는 단계(a)와

화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 단계(a)에 따라 수득된 중합체를 염기의 존재하에 화학식 8의 화합물과 반응시키는 단계(b)를 포함하여, 제1항에 따르는 예비중합체를 제조하는 방법.

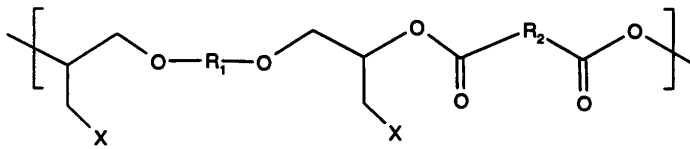
화학식 6



화학식 7

$\text{X(O)C-R}_2\text{-C(O)X}$

화학식 1aa



위의 화학식 6, 7 및 1aa에서,

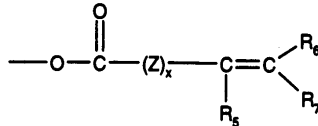
R₁과 R₂는 각각 제1항에서 정의한 바와 같고,

X는 할로겐, 바람직하게는 염소이다.

화학식 8

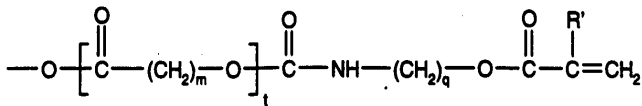
R-H

위의 화학식 8에서,

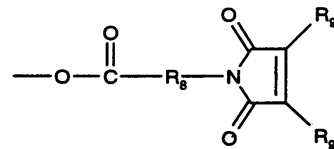


R은 t가 1인, 제1항에서 정의한 바와 같은 화학식

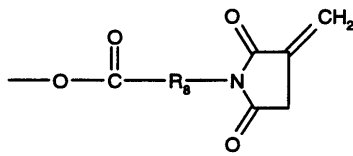
(2a),



(2b),



(2c)



또는

(2d)의 라디칼이다.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 예비중합체를 추가의 비닐 공단량체의 존재 또는 부재하에 광교결합시켜 수득한 중합체.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 예비중합체를 추가의 비닐 공단량체의 부재하에 광교결합시켜 수득한 중합체.

청구항 15

제13항에 있어서, 제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 예비중합체를 화학식 1의 구조 단위당 추가의 비닐 공단량체 0.5 내지 80단위, 특히 1 내지 30단위, 보다 특히 5 내지 20단위의 존재하에 광교결합시켜 수득한 중합체.

청구항 16

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따르는 예비중합체를 추가의 비닐 공단량체의 존재 또는 부재하에 광교결합시킴을 포함하여, 제13항에 따르는 중합체를 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 예비중합체가 실질적으로 순수한 형태로 사용되는 방법.

청구항 18

실온에서 액상이거나 용이하게 용융시킬 수 있으며 실질적으로 용매를 포함하지 않는, 화학식 1의 구조 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 예비중합체를 추가의 비닐 공단량체 및/또는 광개시제의 존재 또는 부재하에 금형에 도입시키는 단계(a),

광교결합을 유도하는 단계(b) 및

금형을 개방시켜 금형으로부터 성형품을 제거하는 단계(c)를 포함하여, 성형물을 제조하는 방법.

청구항 19

화학식 1의 구조 단위와, 경우에 따라, 화학식 1a의 구조 단위를 포함하는 수용성 예비중합체의 실질적인

수용액을 추가의 비닐 공단량체 및/또는 광개시제의 존재 또는 부재하에 제조하는 단계(a),
생성된 용액을 금형에 도입하는 단계(b),
가교결합을 유도하는 단계(c) 및
금형을 개방시켜 금형으로부터 성형품을 제거하는 단계(d)를 포함하여, 성형물을 제조하는 방법.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 성형품이 콘택트 렌즈인 방법.

청구항 21

제18항 또는 제19항에 따르는 방법으로 제조한 성형품, 특히 콘택트 렌즈.

청구항 22

제21항에 있어서, 추출하지 않고서 목적하는 용도로 사용하기에 적합한 콘택트 렌즈.