(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 220/54
G02B 1/04

(45) 공고일자 2001년03월02일
(11) 등록번호 10-0284225
(24) 등록일자 2000년12월18일

(21) 출원번호	10-1995-0702216	(65) 공개번호	특1995-0704380
(22) 출원일자	1995년06월01일	(43) 공개일자	1995년11월20일
번역문제출일자	1995년06월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/11088	(87) 국제공개번호	WO 94/12550
(86) 국제출원일자	1993년11월16일	(87) 국제공개일자	1994년06월09일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단		
	EA EURASIAN특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아		
	EP 유럽특허 : 핀란드		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체크 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 몽골 마다가스카르 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바크 우크라이나 베트남		
(30) 우선권주장	7/984169 1992년12월02일 미국(US)		

(73) 특허권자 바슈 앤드 롬 인코포레이티드 스티븐 에이. 헬링
미합중국 뉴욕주 14604-2701 로체스터 원 바슈 앤드 롬 플레이스
(72) 발명자 난두 마헨드라 피.
미합중국 뉴욕 14626 로체스터 기네브르드라이브 218
쿤즐러 제이 에프.
미합중국 뉴욕 14424 캐나다이구아 멍크스 로드 6020
(74) 대리인 나영환, 이상섭

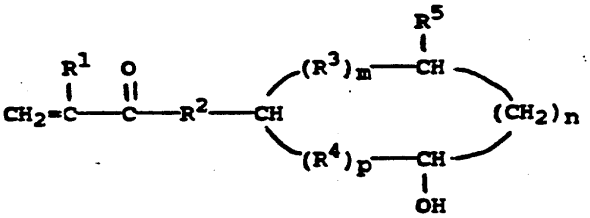
심사관 : 김장강

(54) 콘택트렌즈용 중합체 조성물

요약

본 발명은 하기 성분 (a) 및 (b)를 포함하는 혼합물로부터 제조된 것으로서, 콘택트렌즈 재료로 유용한 공중합체에 관한 것이다:

(a) N,N-디알킬 (메트)아크릴아미드 단량체; 및 (b) 하기 일반식 (I)로 표시되는 단량체:



(I)

상기 식중, R^1은 메틸 또는 수소원자이고; R^2는 -O- 또는 -NH-이고; R^3와 R^4는 각각 $-CH_2-$, -CHOH- 및 $-CHR^6-$로 이루어진 군중에서 선택된 2가 라디칼이고; R^5와 R^6는 각각 분지쇄의 C_3-C_8 알킬기이며; n은 1이상의 정수이고, m과 p는 각각 0 또는 1 이상의 정수이되, m,p 및 n의 합계는 2,3,4 또는 5이다.

명세서

[발명의 명칭]

콘택트렌즈용 중합체 조성물

[발명의 배경]

[발명의 분야]

본 발명은 콘택트 렌즈 재료, 특히 하이드로겔 콘택트 렌즈 재료로서 유용한 중합체 조성물에 관한 것이다.

[종래 기술의 설명]

종래 하이드로겔 콘택트 렌즈는 1종 이상의 친수성 단량체를 주성분으로 하는 단량체 혼합물로부터 제조된다. 대표적인 친수성 단량체로서는, (메트)아크릴산과 같은 불포화 카르복실산, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트와 같은 (메트)아크릴 치환 알코올, N-비닐 피롤리돈과 같은 비닐 락탐, 및 메나크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드 및 N,N-디메틸아크릴아미드와 같은 (메트)아크릴아미드(본 명세서에서, "(메트)"라는 용어는 임의적인 메틸 치환을 가리키므로, "(메트)아크릴레이트"와 같은 용어는 아크릴레이트와 메타크릴레이트를 둘다 의미함)를 들 수 있다. 하이드로겔은 평형 상태에서 물을 함유하는 수화되고 가교된 중합체 시스템이다. 단량체 혼합물은 통상 가교제(가교제는 복수의 중합가능한 작용기를 가진 단량체로서 정의됨)를 포함하지만, 친수성 단량체들 중 하나가 가교제로서 작용할 수도 있다.

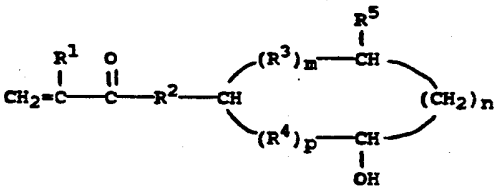
하이드로겔 콘택트 렌즈의 산소 투과율은 수화된 렌즈 재료의 함수율 및 렌즈 두께와 관련된다. 따라서, 함수율을 증가시키거나 렌즈 두께를 감소시킴으로써 산소 투과율을 증가시킬 수 있다. 그러나, 일반적으로 함수율이 증가하거나 렌즈 두께가 감소하면 렌즈의 기계적 성질에 영향을 미쳐서, 예를 들면 렌즈의 인열 강도가 저하된다.

미국 특허, 제5,006,622호(쿤즐러 등)에는 하이드로겔 콘택트 렌즈용 친수성 단량체와 공중합될 수 있는 강화 단량체의 부류가 개시되어 있다. 개시된 강화 단량체로서는, 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-t-부틸-2-히드록시시클로펜틸 메타크릴레이트, 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴아미드, 6-이소펜틸-3-히드록시시클로헥실-메타크릴레이트, 및 2-이소헥실-5-히드록시시클로펜틸 메타크릴아미드를 들 수 있다. 친수성 단량체로서는, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, N-(2-히드록시에틸) 메타크릴아미드, N-비닐-2-피롤리돈, 글리세릴 메타크릴레이트, N-메타크릴로일 글리신, (2-히드록시-3-메타크릴로일프로필)-4-메톡시페닐에테르 및 2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트가 개시되어 있다. 상기 특허 공보에 따르면, N-비닐-2-피롤리돈(NVP)을 친수성 단량체로서 사용한 제제로부터 최선의 결과가 얻어지며, 이러한 제제는 최적의 함수율, 산소 투과도 및 기계적 성질을 겸비하는 것으로 제시되어 있다.

상기 제제는 바람직한 기계적 성질, 함수율 및 산소 투과율을 겸비하는 하이드로겔을 제공하지만, NVP와 같은 비닐 락탐을 단량체 혼합물내에 친수성 단량체로서 혼입시키면 그 단량체 혼합물의 가공적성(processability)에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 비닐 락탐을 함유한 제제의 중합시에, 그 제제는 중합 반응 또는 가교 반응을 일으키는데 보다 긴 경화 시간을 소요한다는 점에서 어려움에 당면할 수가 있다. 통상 이러한 제제는 중합 반응 또는 가교 반응을 완결시키기 위해 가열을 필요로 하는 반면에, 콘택트 렌즈 재료는 광중합 반응에 의해서만 중합시키는 것이 바람직할 때가 많다. 또한, 비닐 락탐을 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴아미드 작용기를 가진 단량체와 혼합할 경우 단량체의 상 분리가 일어날 가능성이 더욱 크다.

[발명의 개요]

본 발명은 하기 (a)와 (b) 성분, 즉, (a) N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체와, (b) 하기 일반식으로 표시되는 단량체를 포함하는 혼합물로부터 제조된, 콘택트 렌즈 재료로서 유용한 공중합체에 관한 것이다:



(I)

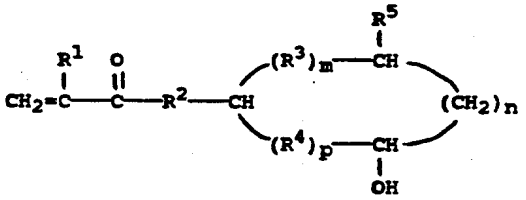
상기 식 중, R^1은 메틸 또는 수소 원자이고, R^2는 -O- 또는 -NH-이며, R^3과 R^4는 각각 $-CH_2-$, -CHOH- 및 $-CHR^6$로 이루어진 군 중에서 선택된 2가 라디칼이고, R^5와 R^6는 각각 분지쇄의 C_3-C_8 알킬기이며, n은 1 이상의 정수이고, m과 p는 각각 0 또는 1 이상의 정수인데, 다만 m,p 및 n의 합계는 2, 3, 4 또는 5이다.

또한, 본 발명은 상기 혼합물로부터 제조된 수화된 중합 반응 생성물이며, 바람직하게는 콘택트 렌즈 형태인 하이드로겔 성형 제품에 관한 것이다.

N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체를 친수성 단량체로서 혼입시키면 NVP와 같은 비릴 락탐과 관련된 전술한 문제점이 배제된다. 또한, 미국 특허 제5,006,622호에 개시된 강화 단량체는 N,N-디알킬(메트)아크릴아미드와 효과적으로 공중합되어 다른 성질에는 악영향을 미치는 일 없이 기계적 성질을 향상시킬 수 있다. 형성된 공중합체는 비교적 높은 함수율과 산소 투과율, 가수분해 안정성 및 충분한 기계적 성질을 비롯하여 바람직한 성질들을 겸비하는 광학적으로 투명한 하이드로겔을 제공한다.

[발명의 상세한 설명]

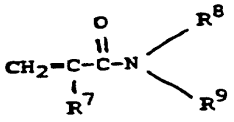
본 발명은 콘택트 렌즈 재료, 특히 하이드로겔 콘택트 렌즈 재료로서 유용한 공중합체에 관한 것이다. 공중합체는 하기 필수 성분 (a)와 (b), 즉 (a) N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체와, (b) 하기 일반식 (I)의 단량체로 이루어진 혼합물의 중합 반응 생성물을 포함한다:



(I)

상기 식 중, R^1은 메틸 또는 수소 원자이고, R^2는 -O- 또는 -NH-이며, R^3과 R^4는 각각 $-CH_2-$, -CHOH- 및 $-CHR^6$로 이루어진 군 중에서 선택된 2 가 라디칼이고, R^5와 R^6는 각각 분지쇄의 C_3-C_8 알킬기이며, n은 1 이상의 정수이고, m과 p는 각각 0 또는 1 이상의 정수인데, 다만 m, p 및 n의 합계는 2, 3, 4 또는 5이다.

바람직한 단량체 (a)는 하기 일반식으로 표시되는 것일 수 있다:



상기 식 중, R^7은 메틸 또는 수소 원자이며, R^8과 R^9는 각각 C_1-C_4 알킬기이다.

대표적인 단량체로는 N,N-디메틸아크릴아미드(DMA), N,N-디에틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드 및 N-메틸-N′-에틸아크릴아미드가 있으며, 이들중 DMA가 특히 바람직하다.

N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 이외에도, 메틸아크릴아미드 및 N-메틸 메타크릴아미드와 같은 유사한 아크릴아미드 단량체가 하이드로겔 콘택트 렌즈 재료로서 공지되어 있다. 친수성 단량체로서 N,N-디알킬(메트)아크릴아미드를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된 본 발명의 공중합체는 가수분해에 대해 안정한 반면, N,N-디알킬 치환체가 없는 아크릴아미드 단량체를 포함하는 혼합물로부터 제조된 공중합체는 가수분해에 대해 불안정한 것으로 밝혀졌다.

대표적인 단량체 (b)로는 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트(TBE), 4-t-부틸-2-히드록시시클로펜틸 메타크릴레이트, 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴아미드(TBA), 6-이소펜틸-3-히드록시시클로헥실-메타크릴레이트 및 2-이소헥실-5-히드록시시클로펜틸 메타크릴아미드를 들 수 있다. 바람직한 단량체 (b)로는 상기 일반식(I)에서 R^3은 $-CH_2-$이고, m은 1 또는 2이며, p는 0 이고, m과 n의 합은 3 또는 4인 화합물을 들 수 있다. TBE 및 TBA가 특히 바람직하다.

본 출원인은, 단량체 (b)가 N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체 (a)와 공중합됨으로써 인열 강도를 비롯한 생성된 공중합체의 기계적 특성을 향상시킬 수 있음을 발견했다. 또한, 단량체 (a)와 (b)로 구성된 단량체 혼합물은 단량체의 상 분리에 따른 유해한 효과에 당면하는 일 없이 실온에서 효과적으로 경화되는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 공중합체는 통상적으로 미국 특허 제5,006,622호에 개시된 공중합체보다 탄성 모듈러스가 훨씬 더 낮다. 탄성 모듈러스가 낮음에도 불구하고, 본 발명의 공중합체는 높은 인열 강도로 인해 여전히 충분한 기계적 강도를 나타낸다.

단량체 (b)는 총 단량체 성분의 5 중량부 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 중량부 내지 40 중량부로 존재하는 것이 바람직한데, 이는 10 중량부 이상의 단량체 (b)를 사용함으로써 인열 강도와 같은 기계적 특성을 현저하게 향상시킬 수 있기 때문이다. 보다 높은 인열 강도가 요구되는 경우에는, 단량체 (b)가 총 단량체 성분의 15 중량부 이상으로 존재하는 것이 바람직하다.

공중합체를 제조 원료인 단량체 혼합물은 N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체 (a) 이외에도 콘택트 렌즈 재료로서 유용한 것으로서 당해 기술 분야에 알려진 1종 이상의 친수성 단량체를 포함할 수 있다. 상기 추가의 친수성 단량체는 단량체 (a) 및 (b)와 다른 것, 즉 이들을 제외한 것을 의미한다.

바람직한 실시 태양에 따르면, 추가의 친수성 단량체에는 그러한 단량체를 함유하는 혼합물의 중합 반응과 관련하여 상기 언급한 어려움을 피하기 위해 NVP와 같은 비닐 락탐이 제외된다. 또한, 추가의 친수성 단량체는 중합 작용기로서 (메트)아크릴레이트 라디칼을 함유하는 단량체인 것이 바람직하다.

대표적인 친수성 단량체로는 (메트)아크릴 치환된 카르복실산(예: 아크릴산 또는 메타크릴산), (메트)아크릴 치환된 알칸 또는 시클로알칸(예: 메틸 메타 크릴레이트 및 시클로헥실 메타크릴레이트), (메트)아크릴 치환된 알코올(예: 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(MEMA), 2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트 및 글리세릴 메타크릴레이트) 및 (메트)아크릴 치환된 에테르(예: 2-(히드록시-3-메타크릴로일프로필)-4-메톡시페닐에테르)를 들 수 있으며, 이들 중 HEMA가 특히 바람직하다.

N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체 (a)는 단량체 혼합물중에 총 단량체 성분의 20 중량부 내지 70 중량부로 존재하는 것이 바람직하고, 25 중량부 내지 60 중량부가 특히 바람직하다. 단량체 (a) 이외의 친수성 단량체는 혼합물 중에 총 단량체의 0 중량부 내지 70 중량부로 존재할 수 있지만, 추가의 친수성 단량체는 5 중량부 내지 60 중량부로 존재하는 것이 바람직하고, 20 중량부 내지 50 중량부가 더욱 바람직하다. 바람직한 실시 태양에 따르면, 단량체 혼합물은 총 친수성 단량체 성분(즉, N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체 및 임의의 추가의 친수성 단량체) 40 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량부 이상

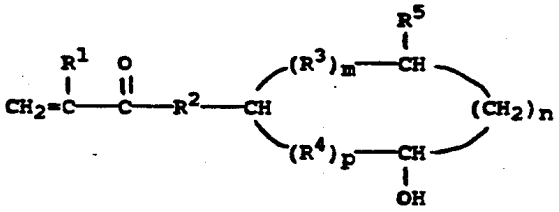
을 포함하며, 이로써 생성된 공중합체는 콘택트 렌즈 재료로서 유용하게 현저한 친수성과 습윤성을 나타낸다.

단량체 혼합물은 2개 이상의 중합 가능한 작용기를 가진 소량의 가교 결합 단량체 및 소량의 중합 반응 개시제를 더 포함할 수 있다. 가교제는 당해 기술 분야에 알려져 있으며, 대표적인 가교제로는 알릴 메타크릴레이트 및 에틸렌 글리콜디메타크릴레이트(EGDMA)가 있다. 개시제는 벤조인 메틸 에테르와 같은 자유 라디칼 자외선 중합 반응 개시제인 것이 바람직하다. 다른 개시제도 당해 기술 분야에 알려져 있다.

단량체 성분에 희석제를 첨가할 수 있으며, 여기서 희석제는 단량체 혼합물 중의 단량체와 거의 비반응성인 물질로서 정의된다. 희석제는 혼합물중의 단량체 성분의 중량을 기준으로 하여 0 중량부 내지 50 중량부, 더욱 바람직하게는 5 중량부 내지 40 중량부로 첨가할 수 있고, 10 중량부 내지 30 중량부가 더욱 바람직하다. 희석제는 초기 단량체 혼합물 중의 성분들의 임의의 비혼화성을 극소화시키며, 또한 상 분리에 기인한 임의의 문제점을 경감시킬 수 있다. 또한, 희석제는 반응성 중합체 혼합물의 유리 전이 온도를 저하시켜 보다 효율적인 경화 과정을 가능하게 할 수 있다. 희석제로는 물을 사용하거나, 대안으로서 유기 희석제를 사용할 수 있는데, 그 예로는 1 가 알코올(n-헥산올 및 n-노난올과 같은 C_6-C_{10} 직쇄 지방족 1 가 알코올이 특히 바람직함), 에틸렌 글리콜과 같은 디올, 글리세린과 같은 폴리올, 디프로필렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르와 같은 에테르, 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤, 메틸 에난테이트, 에틸렌 카르보네이트 및 글리세릴 트리아세테이트와 같은 에스테르, 및 탄화수소류를 들 수 있다. 당업자라면 다른 적당한 희석제를 명백히 알 수 있을 것이다.

특히 바람직한 공중합체류는 하기 성분, 즉

(a) N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체 20 중량부 내지 70 중량부, (b) 하기 일반식으로 표시되는 단량체 10 중량부 내지 50 중량부, (c) 추가의 친수성 단량체(성분 (a) 및 (b) 제외)10 중량부 내지 60 중량부, (d) 2개 이상의 중합 가능한 작용기를 가진 가교 결합 단량체 0.01 중량부 내지 5 중량부, 및 (e) 중합 반응 개시제 0.01 중량부 내지 5 중량부를 주성분으로 하는 혼합물을 중합시킴으로써 생성되며, 여기서 각 성분의 양은 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 합계 100 중량부를 기준으로 한 것이다:



상기 식 중, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, n, m 및 p는 앞에서 정의한 바와 같다. 경우에 따라, 희석재를 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 합계 100 중량부당 0 중량부 내지 50 중량부의 양으로 혼합물에 첨가할 수 있다.

본 발명은 또한 상기 단량체 혼합물의 수화된 중합 반응 생성물인 콘택트 렌즈 형태의 하이드로겔 성형 제품에 관한 것이다. 본 발명의 공중합체는 가수분해에 안정하고, 생물학적으로 적합하며 광학적으로 투명한 콘택트 렌즈를 제공한다. 가수분해에 대한 안정성이란, 콘택트 렌즈가 화학적으로 감성되지 않고 일정 기간 동안 거의 동일한 함수량을 유지하는 것을 의미한다. 수화된 콘택트 렌즈는 다음과 같은 특성을 지니는 것이 바람직하다: 양호한 산소 투과율을 제공할 정도의 함수율 50% 이상, 더욱 바람직하게는 60% 이상, 취급시 렌즈가 손상되는 것을 방지할 정도의 인열 강도 3.0 g/㎜ 두께.

[실시예 1 내지 3]

[본 발명의 공중합체]

N,N-디메틸아크릴아미드(DMA)(50 중량부, pbw), 4-t-부틸-2-히드록시시클로 헥실 메타크릴레이트(TBE)(20 pbw) 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) (15 pbw)로부터 일련의 혼합물을 제조하였다. 또한, 실시예 1의 혼합물은 트리아세틴(글리세릴 트리아세테이트) 15 pbw를 사용하였고, 실시예 2의 혼합물은 디프로필렌 글리콜 15 pbw를 사용하였으며, 실시예 3의 혼합물은 희석제를 전혀 함유하지 않았다. 이들 혼합물에 EGDMA 0.34 pbw, BME 0.17% 및 착색 첨가제 0.01%를 첨가했다.

형성된 단량체 혼합물을 약 0.2 ㎜ 두께의 테플론™ 가스킷에 의해 분리된 2개의 실란 처리된 유리판 사이에 넣어 주조한 후에, 약 2 시간 동안 실온에서 자외광 하에 경화시켰다. 경화된 필름을 유리판에서 제거하고 물로 추출한 후에, 완충 식염수로 수화시켰다. 수화된 필름의 탄성 모듈러스, 인장 강도, 연신율 %, 인열 개시도를 ASTM-D 1708 또는 ASTM-D 1938 방법에 따라 측정하였다. 이어서, 추출과 수화후에, 필름을 완충 식염수 중에서 5일 동안 80℃로 가열하여 가수분해에 대한 안정성을 시험하였다.

본 실시예의 필름은 열에 장기간 노출시켜도 가수분해에 대해 안정하였다. 수화시킨 후에 가열 처리하기 전의 수화된 필름의 기계적 성질을 비롯한 시험 결과를 표 1에 요약하였다.

[표 1]

실시예	1	2	3
가열 처리전 함수율%	67.26	67.20	70.10
함수율% (5일)	67.95	66.16	71.04
탄성 모듈러스(g/mm^2)	20.0	18.0	17.0
인열 강도(g/mm 두께)	3.0	4.0	3.0
인장 강도(g/mm^2)	33.0	32.0	30.0
연신율%	200	210	205

[실시예 4 및 5]

[본 발명의 공중합체]

실시예 1과 같은 방식으로 하기 표 2에 기재된 단량체들을 정해진 중량부의 양으로 사용하여 DMA, TBE 및 HEMA로부터 혼합물을 제조하였다. 또한, 이들 혼합물에 희석제로서의 물 10 pbw, EGDMA (0.34 pbw), BME(0.17%) 및 착색 첨가제(0.01%)를 첨가하였다. 가수분해에 대한 안정성을 시험하기 위해 완충 식염수 중에서 14일 동안 가열 처리하는 것을 비롯해서, 실시예 1의 절차에 따라 형성된 혼합물들로부터 필름을 제조하였다.

[표 2]

실시예	4	5
HEMA	35	25
DMA	35	40
TBE	15	20
가열 처리전 함수율%	57.6	58.7
함수율% (3 일)	55.6	59.2
함수율% (5 일)	55.8	59.6
함수율% (7 일)	--	59.4
함수율% (14 일)	58.6	60.2

[비교 실시예 1 및 2]

실시예 1과 같은 방식에 따라, 비교용으로 아크릴아미드 단량체(N-메틸메타크릴 아미드(NMA) 또는 메타크릴아미드(MA)), HEMA, 글리세린(14.5 pbw), EGDMA(0.34 pbw), BME(0.17%) 및 착색 첨가제(0.006%)로부터 일련의 혼합물을 제조하였다. 다만, 이들 혼합물에는 실시예 1 내지 5와 같은 DMA 대신에 NMA 또는 MA를 사용한 점에 유의하여야 한다. 단량체들의 중량부는 표 3에 제시되어 있다. 실시예 1의 절차에 따라 형성된 혼합물로부터 필름을 얻었으며, 완충 식염수 중에서 14일 동안 80℃로 가열 처리하였다.

[표 3]

실시예	C1	C2
HEMA	70	65
NMA	15	15
MA	--	5
글리세린	14.5	14.5
가열 처리전 함수율%	57.2	61.8
함수율% (3 일)	45.5	44.2
함수율% (5 일)	--	42.9
함수율% (7 일)	47.7	--
함수율% (14 일)	44.7	46.4

표 1 내지 표 3에 요약된 데이타는, N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체를 사용하는 본 발명의 공중합체가 가수분해에 대해 안정한 반면, 이에 대응하는 비치환된 아크릴아미드 또는 단일 치환된 아크릴아미드를 함유하는 공중합체는 가수분해에 대한 안정성이 불충분하다는 것을 입증한다.

[실시예 6 내지 13]

[본 발명의 공중합체]

DMA, TBE, HEMA, 글리세린(14.5 pbw, EGDMA(0.34 pbw), BME(0.17%) 및 착색 첨가제(0.006%)로부터 일련의 혼합물을 제조하였다. 각 혼합물 내에 존재하는 단량체들의 중량부는 표 4에 기재하였다.

형성된 단량체 혼합물을 실시예 1의 절차에 따라 2개의 실란 처리된 유리판 사이에 넣어 주조한 후에, 약 2 시간 동안 실온에서 자외광 하에 경화시켰다. 물로 추출하고, 완충 식염수로 수화시킨 다음, 수화된 필름의 기계적 성질을 측정하였다.

그 결과를 표 4에 요약하였다.

[표 4]

실시예	6	7	8	9	10	11	12	13
HEMA	45	40	35	40	35	30	25	45
DMA	30	30	30	35	35	35	45	35
TBE	10	15	20	10	15	20	15	5
탄성 모듈러스 (g/mm^2)	20	35	220	20	25	100	21	23
인장 강도(g/mm^2)	25	65	95	30	60	140	34	20
인열 강도(g/mm두께)	6.4	17	40	3.7	10	25	5.0	1.8
연신율(elongation)%	225	323	200	210	320	305	225	123
함수율%	60	55	50	65	60	55	69	71

[비교 실시예 3 내지 6]

실시예 6과 같은 방식에 따라, 비교용으로 표 5에 기재된 성분들을 정해진 중량부로 사용하여 DMA, HEMA 및 희석제(헥산올 또는 글리세린)로부터 일련의 혼합물을 제조하였다. 또한, 이 혼합물들은 EGDMA(0.34 pbw), BME(0.17%), 및 착색 첨가제(0.006%)를 포함하였다. 이 혼합물들은 TBE와 같은 단량체를 함유하고 있지 않은 점에 유의하여야 한다. 실시예 6의 절차에 따라 형성된 혼합물로부터 필름을 얻었으며, 그 시험 결과를 표 5에 요약하였다.

[표 5]

실시예	C3	C4	C5	C6
HEMA	70	70	65	65
DMA	15	15	20	20
헥산올	14.5	--	14.5	--
글리세린	--	14.5	--	14.5
탄성 모듈러스(g/mm^2)	26	25	11	23
인장 강도(g/mm^2)	22	27	15	22
인열 강도(g/mm 두께)	3.5	2.9	3.7	2.7
연신율%	135	176	202	144
함수율%	54.9	55.2	64.9	61.9

표 4 및 표 5에 요약된 데이타는 TBE가 DMA와 공중합되어 형성되는 공중합체의 기계적 성질을 개선시킬 수 있음을 입증한다. 또한, 강화 단량체를 혼입시킬 경우, 함수율과 같은 공중합체의 다른 성질에 유해한 영향을 미치지 않았으며, 그 필름은 주위 온도에서도 경화 가능하였다.

[실시예 14 및 15]

별도의 실험으로서, 각각 실시예 11 및 13의 필름에 대응하는 필름을 완충 식염수 중에서 0.5 시간 동안 121℃로 가열 처리하여 가수분해에 대한 안정성을 시험하였다. 실시예 14의 필름은 가열 처리후 함수율이 57%이었으며, 실시예 15의 필름은 가열 처리후 함수율이 71%이었다. 이 시험 결과 상기 공중합체들은 가

수분해에 대해 안정한 것으로 밝혀졌다.

[실시예 16 내지 21]

[본 발명의 콘택트 렌즈]

DMA, TBE, HEMA 및 글리세린으로부터 일련의 혼합물을 제조하였다. 이 성분들의 양은 중량부로서 표 6에 기재하였다. 각 혼합물에 EGDMA 0.34 pbw, BME 0.17% 및 착색 첨가제 0.01%를 첨가하였다. 이 혼합물들의 샘플을 폴리프로필렌으로 된 깨끗한 오목형 주형부(렌즈 전면용) 상에 주입한 다음, 볼록형 폴리프로필렌 주형부(렌즈 후면용)로 덮었다. 이 주형들을 함께 가압한 후, 단량체 혼합물을 함유하는 주형 조합체를 실온에서 약 30분 동안 UN광에 노출시켰다. 주형을 기계적으로 개방한 후에, 경화된 콘택트 렌즈를 온수 중에서 주형부로부터 이형시키고, 이어서 그 렌즈를 물로 추출한 다음 완충 식염수중에서 수화시켰다. 렌즈의 기계적 성질을 실시예 1의 일반적인 절차에 따라 평가하였다. 그 결과를 표 6에 요약하였다.

[표 6]

실시예	16	17	18	19	20	21
HEMA	35	28	30	23	15	18
DMA	35	40	40	45	50	50
TBE	15	17	15	17	20	17
글리세린	15	15	15	15	15	15
탄성 모듈러스 (g/mm^2)	22	23	19	18	30	20
인장 강도(g/mm^2)	23	23	18	16	36	23
인열 강도 (g/mm두께)	6.8	5.7	4.2	4.2	5.7	3.2
연신율%	190	175	160	145	165	165
함수율%	59.3	62.5	64.0	66.3	68.2	70.6

[실시예 22 및 23]

[본 발명의 콘택트 렌즈]

실시예 2 및 3에 사용된 것에 상응하는 단량체 혼합물을 각각 실시예 16의 절차에 따라 콘택트 렌즈로 주조하였다. 이 렌즈의 기계적 성질을 표 7에 요약하였다.

[표 7]

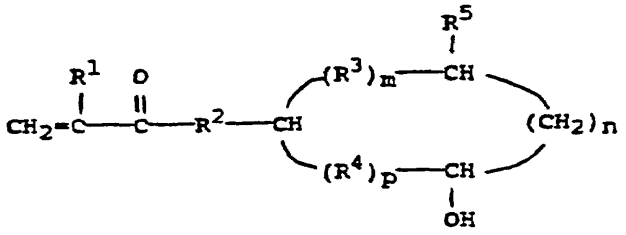
실시예	22	23
탄성 모듈러스(g/mm^2)	26.0	25.0
인열 강도(g/mm두께)	4.2	4.7
인장 강도(g/mm^2)	23.0	22.0
연신율%	167	170

이상에서는 바람직한 구체예를 기술하였지만, 본 발명의 보호 범위가 이에 국한되는 것은 아니며, 당업자라면 본 발명의 변형예 및 개조예를 명확하게 알 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체와, (b) 하기 일반식으로 표시되는 단량체를 포함하는 혼합물의 중합 반응 생성물.



상기 식 중, R^1은 메틸 또는 수소 원자이고, R^2는 -O- 또는 -NH-이며, R^3와 R^4는 각각 $-CH_2-$, -CHOH- 및

$-CHR^6-$로 이루어진 군 중에서 선택되는 2가 라디칼이고, R^5와 R^6는 각각 분지된 C_3-C_8 알킬기이며, n은 1 이상의 정수이고, m과 p는 각각 0 또는 1 이상의 정수인데, 다만 m, p 및 n의 합계는 2, 3, 4 또는 5이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (a)는 N,N-디메틸아크릴아미드인 것인 중합 반응 생성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 (b)는 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-t-부틸-2-히드록시시클로펜틸 메타크릴레이트, 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴아미드, 6-이소펜틸-3-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-이소헥실-5-히드록시시클로펜틸 메타크릴아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 중합 반응 생성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 2개 이상의 중합 가능한 작용기를 가진 가교 단량체를 더 포함하는 것인 중합 반응 생성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 성분 (b)를 그 혼합물 중의 단량체들의 총중량을 기준으로 하여 10 중량부 이상으로 포함하는 것인 중합 반응 생성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 성분 (a) 및 (b) 이외에 친수성 단량체를 더 포함하는 것인 중합 반응 생성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 친수성 단량체는 (메트)아크릴 치환된 카르복실산, (메트)아크릴 치환된 알칸, (메트)아크릴 치환된 알코올, (메트)아크릴 치환된 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 (메트)아크릴 단량체인 중합 반응 생성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 친수성 단량체는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트인 것인 중합 반응 생성물.

청구항 9

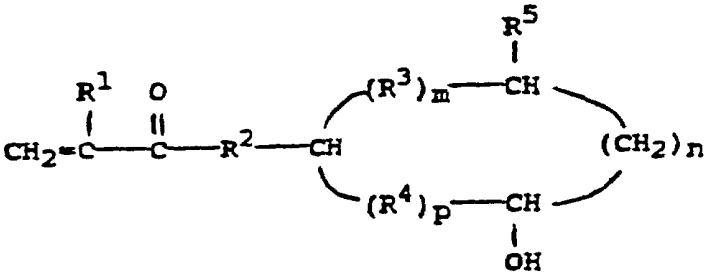
제1항에 있어서, 상기 혼합물은 중합 반응 개시제를 더 포함하는 것인 중합 반응 생성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 희석제를 더 포함하는 것인 중합 반응 생성물.

청구항 11

제1항에 있어서, (a) N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체 20 중량부 내지 70중량부와, (b) 하기 일반식으로 표시되는 단량체 10 중량부 내지 50 중량부와, (c) 상기 성분 (a) 및 (b) 이외의 추가의 친수성 단량체 10 중량부 내지 60 중량부와, (d) 2개 이상의 중합 가능한 작용기를 가진 가교제 0.01 중량부 내지 5 중량부와, (e) 중합 반응 개시제 0.01 중량부 내지 5 중량부를 주성분으로 하는 혼합물의 중합 반응 생성물인 중합 반응 생성물.



상기 식 중, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, n, m 및 p는 제1항에 기재된 바와 같고, 상기 성분들의 양은 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 합계 100중량부를 기준으로 한 것이다.

청구항 12

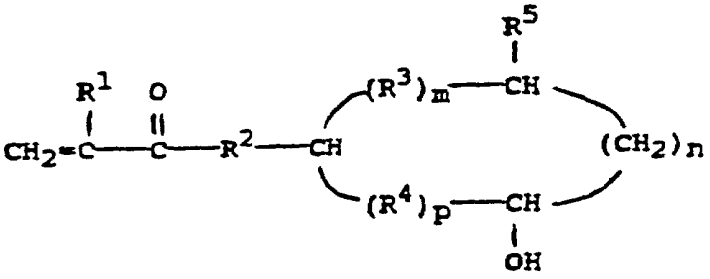
제11항에 있어서, 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 합계 100 중량부당 0 중량부 내지 50 중량부의 비율로 상기 혼합물에 희석제가 첨가된 것인 중합 반응 생성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 N-비닐 피롤리돈을 포함하지 않는 것인 중합 반응 생성물.

청구항 14

(a) N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체와, (b) 하기 일반식으로 표시되는 단량체를 포함하는 혼합물의 수화된 중합 반응 생성물이며, 콘택트 렌즈로서 성형된 것인 하이드로겔 성형 제품.



상기 식 중, R^1은 메틸 또는 수소 원자이고, R^2는 -O- 또는 -NH-이며, R^3와 R^4는 각각 $-CH_2-$, -CHOH- 및 $-CHR^6-$로 이루어진 군 중에서 선택되는 2가 라디칼이고, R^5와 R^6는 각각 분지된 C_3-C_8 알킬기이며, n은 1 이상의 정수이고, m과 p는 각각 0 또는 1 이상의 정수인데, 다만 m, p 및 n의 합계는 2, 3, 4 또는 5이다.

청구항 15

제14항에 있어서, 성분 (a)는 N,N-디메틸아크릴아미드인 것인 제품.

청구항 16

제14항에 있어서, 성분 (b)는 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-t-부틸-2-히드록시시클로펜틸 메타크릴레이트, 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴아미드, 6-이소펜틸-3-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-이소헥실-5-히드록시시클로펜틸 메타크릴아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 제품.

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 혼합물은 2개 이상의 중합 가능한 작용기를 가진 가교 단량체를 더 포함하는 것인 제품.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 혼합물은 성분 (b)를 그 혼합물 중의 단량체의 총중량을 기준으로 하여 10 중량부 이상으로 포함하는 것인 제품.

청구항 19

제14항에 있어서, 상기 혼합물은 성분 (a) 및 (b) 이외에 친수성 단량체를 더 포함하는 것인 제품.

청구항 20

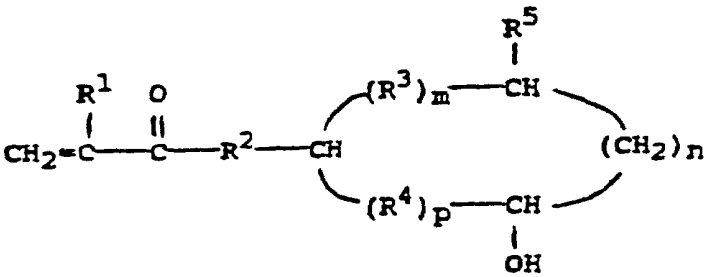
제19항에 있어서, 상기 친수성 단량체는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트인 것인 제품.

청구항 21

제14항에 있어서, 상기 혼합물은 희석제를 더 포함하는 것인 제품.

청구항 22

제14항에 있어서, (a) N,N-디알킬(메트)아크릴아미드 단량체 20 중량부 내지 70 중량부와, (b) 하기 일반식으로 표시되는 단량체 10 중량부 내지 50 중량부와, (c) 상기 성분 (a) 및 (b) 이외의 추가의 친수성 단량체 10 중량부 내지 60 중량부와, (d) 2개 이상의 중합 가능한 작용기를 가진 가교제 0.01 중량부 내지 5중량부와, (e) 중합 반응 개시제 0.01 중량부 내지 5중량부를 주성분으로 하는 혼합물의 수화된 중합 반응 생성물인 제품.



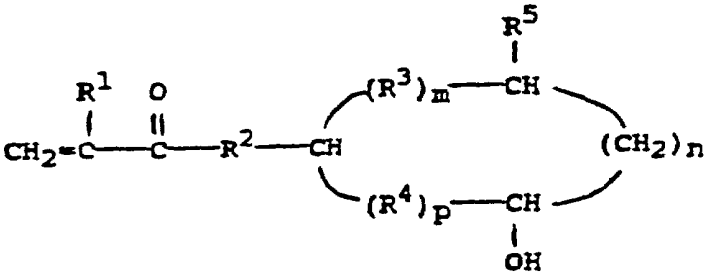
상기 식 중, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, n, m 및 p는 제14항에 기재된 바와 같고, 상기 성분들의 양은 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 합계 100 중량부를 기준으로 한 것이다.

청구항 23

제22항에 있어서, 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 합계 100 중량부당 0 중량부 내지 50 중량부의 비율로 상기 혼합물에 희석제가 첨가된 것인 제품.

청구항 24

(a) N,N-디메틸아크릴아미드와, (b) 하기 일반식으로 표시되는 1종 이상의 단량체와, (c) 2-히드록시에틸 메타크릴레이트와, (d) 1종 이상의 가교 단량체와, (e) 1종 이상의 중합 반응 개시제를 포함하는 혼합물의 수화된 중합 반응 생성물인 하이드로겔 성형 제품.



상기 식 중, R^1은 메틸 또는 수소 원자이고, R^2는 -O- 또는 -NH-이며, R^3와 R^4는 각각 $-CH_2-$, -CHOH- 및 $-CHR^6-$로 이루어진 군 중에서 선택되는 2가 라디칼이고, R^5와 R^6는 각각 분지된 C_3-C_8 알킬기이며, n은 1 이상의 정수이고, m과 p는 각각 0 또는 1 이상의 정수인데, 다만 m, p 및 n의 합계는 2, 3, 4 또는 5이다.

청구항 25

제24항에 있어서, 단량체 (b)는 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트인 것인 제품.

청구항 26

제24항에 있어서, (f) 희석제를 더 포함하는 것인 제품.

청구항 27

제26항에 있어서, 단량체 (b)는 4-t-부틸-2-히드록시시클로헥실 메타크릴레이트인 제품.