


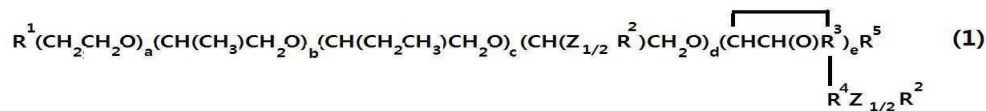
| | |
|---|--|
|  (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2014-0136988 (43) 공개일자 2014년12월01일 |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 299/08</i> (2006.01) <i>C08G 77/20</i> (2006.01) <i>C08G 77/42</i> (2006.01) <i>G02B 1/04</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7028567 (22) 출원일자(국제) 2013년03월06일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년10월10일 (86) 국제출원번호 PCT/US2013/029358 (87) 국제공개번호 WO 2013/142061 국제공개일자 2013년09월26일 (30) 우선권주장 61/614,240 2012년03월22일 미국(US) | (71) 출원인 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크. 미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로드 260 (72) 발명자 푸칸, 몬지트 인도, 방갈로르 560075, 비그난 나가르, 카가다푸라 로드, 13티에이치 메인, 키르티 리젠시, 102비 삭세나, 아눙하브 인도, 방갈로르 560037, 아이티피엘 로드, 쿤다라할리, 해비타트 스플렌더, 비-112 바트, 쉬리드하르 인도, 방갈로르 560037, 쿤다라할리, 에이이씨에스 엘티와이, 피프쓰 메인 디-블록, #1127/5 (74) 대리인 특허법인 동원 |

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **친수성 매크로머 및 이를 함유하는 하이드로겔**

(57) 요약

콘택트 렌즈와 같은 바이오메디칼 디바이스로 만들어질 수 있는 하이드로겔 폴리머 필름을 제조하는데 사용하기에 적합한 친수성 실리콘 매크로머 조성물. 본 발명의 친수성 실리콘 매크로머는 실리콘-함유 펜던트 기를 포함하고 있는 폴리에테르 백bones를 포함하여 구성된다. 하나의 양태에서, 친수성 실리콘 매크로머는 식(1)을 갖는다:



본 발명의 친수성 실리콘 매크로머는 폴리머를 형성하는데 이용될 수 있고, 콘택트 렌즈를 형성하는데 적합한 하이드로겔 필름을 형성하는데 이용될 수 있다.

제2항에 있어서, R^2 가 $M_f D_g T_h Q_i R^6_j$ 로 정의되는 기이며, 여기서 M 은 $R^7 R^8 R^9 Si(O)_{1/2}$ 이고; D 는 $R^{10} Si(O)_{2/2} (CH_2)_{1/2}$ 이고; f 는 2이고; g 는 1이고; h 는 0 이고; i 는 0 이고; j 는 1 이며; R^6 는 $-(CH_2)_{1/2} R^{13} (CH_2)_{1/2}$ 인, 조성물.

청구항 4

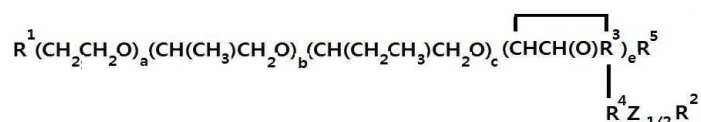
제2항에 있어서, R^2 가 $M_fD_gT_hQ_iR^6_j$ 로 정의되는 기이고, 여기서 M은 $R^7R^8R^9Si(O)_{1/2}$ 이고; T는 $Si(O)_{3/2}(CH_2)_{1/2}$ 이고; f는 3이고; g는 0이고; h는 1 이고; i는 0 이고; j는 1 이며; R^6 은 $-(CH_2)_{1/2}R^{13}(CH_2)_{1/2}-$ 인, 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, R^2 가 $R^7R^8R^9SiO(Si(R^{10})(R^{11})O)_iSi(R^7)(R^8)(CH_2)_{1/2}$ 로 정의되는 기이고, 여기서 1은 0 내지 200인, 조성물.

청구항 6

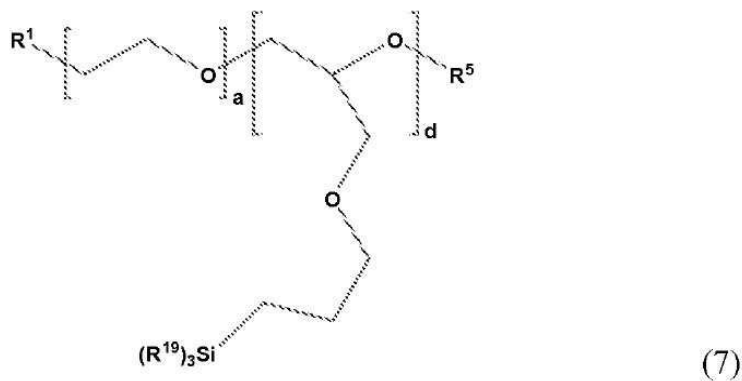
제1항에 있어서, 상기 친수성 매크로머가 하기 식을 따르는 구조를 가지는, 조성물:



{위 식에서, R^2 는 $R^7R^8R^9SiO(Si(R^{10})(R^{11})O)_lSi(R^7)(R^8)(CH_2)_{1/2}$ 로 정의되는 기이고, 여기서 l은 0 내지 200임}.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 친수성 매크로머가 하기 식(7)을 가지는, 조성물:



{위 식에서,

R¹은 -OH, -OC(O)R¹⁵, -OR¹⁵, 또는 Y로부터 독립적으로 선택되고;

R⁵는 수소, -C(O)R¹⁵ 기, 임의선택적으로 헤테로원자 및 하이드록실 기를 함유하는 약 1 내지 약 40 탄소원자의 1가 탄화수소 라디칼, 또는 Y로부터 독립적으로 선택되고;

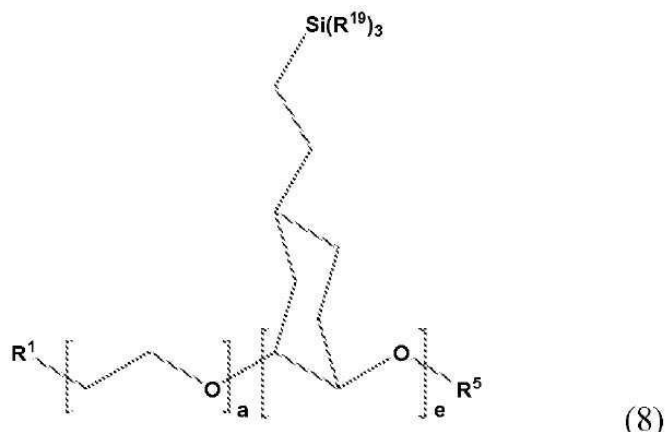
Y는 R¹ 및 R⁵ 중의 적어도 하나가 Y라는 전제하에 자유라디칼 중합가능한 기이며;

R¹⁹는 할로젠, 산소, 질소로부터 선택되는 헤테로원자, 또는 1 내지 50개의 Si-O 선형 또는 사이클릭 연결결합(linkage)을 포함하고 있는 실록산 라디칼을 함유할 수 있는, 1 내지 100 탄소원자의 선형, 가지형, 또는 사이클릭 1가 라디칼들로부터 독립적으로 선택되고:

a 및 d는 영(0)이 아닌 정수로서, $a+d$ 는 2 내지 1000이고; 하나의 구체예에서 $a+d$ 는 2 내지 100이며; 또 하나의 구체예에서 $a+d$ 는 5 내지 50임}.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 친수성 매크로머가 하기 식을 가지는, 조성물:



{위 식에서

R^1 은 $-OH$, $-OC(O)R^{15}$, $-OR^{15}$, 또는 Y 로부터 독립적으로 선택되고;

R^5 는 수소, 또는 $-C(O)R^{15}$ 기, 또는 임의선택적으로 헤테로원자 및 하이드록실 기를 함유하는 약 1 내지 약 40 탄소원자의 1가 탄화수소 라디칼, 또는 Y 로부터 독립적으로 선택되고;

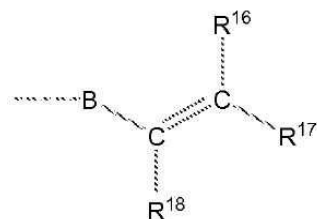
Y 는 R^1 및 R^5 중의 적어도 하나가 Y 라는 전제하에 자유라디칼 중합가능한 기이며;

R^{19} 는 할로겐, 산소, 질소로부터 선택되는 헤테로원자, 또는 1 내지 50개의 Si-O 선형 또는 사이클릭 연결결합을 포함하고 있는 실록산 라디칼을 임의선택적으로 함유하는, 1 내지 100 탄소원자의 선형, 가지형, 또는 사이클릭 1가 라디칼들로부터 독립적으로 선택되고;

a 및 e 는 영(0)이 아닌 정수로서, $a+e$ 는 2 내지 1000이고; 더욱 바람직하게 $a+e$ 는 2 내지 100이며; 더더욱 바람직하게 $a+e$ 는 5 내지 50임}.

청구항 9

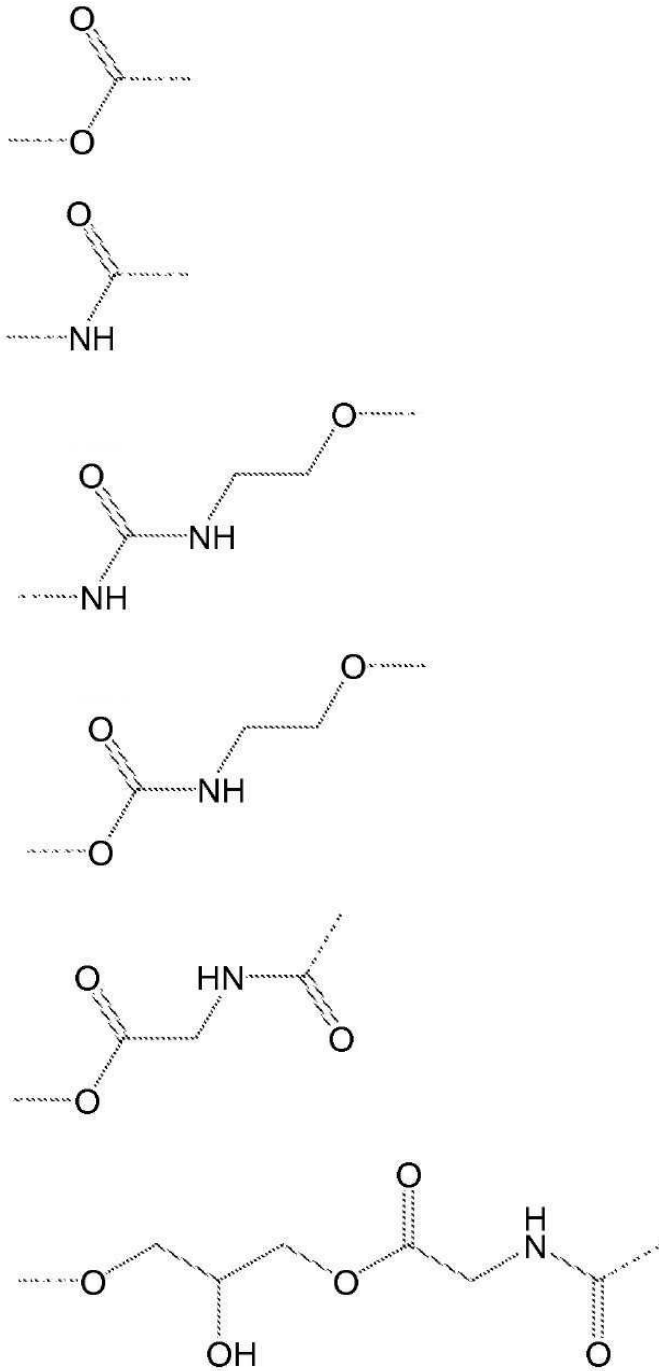
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, Y 가 하기 일반 구조식을 가지는 중합가능한 기로부터 선택되는, 조성물:



{여기서, R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 은 수소, 임의선택적으로 헤테로원자, $-COOH$, 및 $-CH_2COOH$ 를 함유하는 1 내지 10 탄소원자의 치환 또는 비치환 1가 알킬기로부터 선택될 수 있음}.

청구항 10

제9항에 있어서, 연결 기 B 는 임의선택적으로 헤테로원자를 함유하는 1 내지 20 탄소원자의 2가 라디칼들로부터, 또는 다음의 관능성 모이어티들로부터 선택될 수 있는, 조성물:



청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 하이드로겔인, 조성물.

청구항 12

제11항에서, 상기 하이드로겔이 비닐계 모노머, 아크릴라이드 모노머, 아크릴릭 모노머, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는 모노머; 자유라디칼 개시제; 및 임의선택적으로 크로스링커를 더 포함하는, 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 비닐계 모노머가 N-비닐-피롤리돈 (NVP), N-비닐-카프로락탐, N-비닐-아세트아미드, N-비닐-포름아미드 및 N-비닐-이소프로필아미드, 비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 비닐 피리딘, 비닐 알코올, 비닐 함유 실리콘, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 14

제9항, 제12, 및 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아크릴릭 모노머가 2-하이드록시-에틸-메타크릴레이트 (HEMA), 2-하이드록시-에틸-아크릴레이트 (HEA), 하이드록실 프로필 메타크릴레이트, 트리메틸암모늄 2-하이드록시 프로필 메타크릴레이트 하이드로클로라이드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 글리세롤 메타크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아미드 (DMA), N-이소프로필아크릴아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산, 메타크릴산, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개시제가 2,2'-아조비스 (2,4-디메틸펜탄나이트릴), 2,2'-아조비스 (2-메틸프로판나이트릴), 2,2'-아조비스 (2-메틸부탄나이트릴), 벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드들, 벤조인 메틸 에테르, 디에톡시아세토페논, 벤조일포스핀 옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸 프로피오페논 (HMPP), 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, Darocur(상표명)-타입 및 Irgacure(상표명)-타입 개시제, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는 열 또는 광 개시제일 수 있는, 조성물.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 크로스링커가 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸로일프로판 트리메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디글리시딜 비스페놀 A 디메타크릴레이트 및 디메타크릴레이트-말단 폴리에틸렌 글리콜 및 반응성 선형 폴리에테르 개질 실리콘, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로 선택될 수 있는, 조성물.

청구항 17

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하여 구성되는, 콘택트 렌즈.

청구항 18

제17항에 있어서, 추출을 위하여 15-125 °C 범위의 온도에서 물, 유기 또는 무기 염 용액, 완충액, 에멀전, 시판 렌즈 세정액, 또는 안구에 허용가능한(ophthalmically compatible) 임의의 용매로부터 선택되는 그린(green) 또는 수성 용매를 더 함유하는 제한된 추출 프로토콜을 포함하여 구성되는, 콘택트 렌즈.

청구항 19

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 실리콘 매크로머를 포함하여 구성되는 폴리머를 포함하여 구성되는, 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 폴리머가 호모폴리머, 코폴리머, 자유라디칼 중합된 에멀전, 또는 라텍스 조성물인, 조성물.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 상기 조성물이 텍스타일, 종이, 가죽, 퍼스널 케어, 헬스 케어, 홈 케어, 코팅, 페인팅 또는 종자 처리 제제 내의 필름형성 첨가제인, 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2012년 3월 22일에 출원된 "친수성 매크로머 및 이를 함유하는 하이드로겔"이라는 제명하의 미국 가 특허출원 제61/614,240호의 이익을 주장하며, 상기 출원은 그 전체 내용이 본 출원에 참조문헌(reference)으로 통합된다.

[0002] 본 발명은 친수성 유기-개질 실리콘-함유 매크로머를 포함하여 구성되는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 하나의 양태에서 자유라디칼 중합할 수 있고, 실리콘-함유 펜던트 기를 가지는 폴리에테르 매크로머를 제공한다. 본 발명은 또한 콘택트 렌즈를 포함하는 바이오메디칼을 생산하는데 적합한 하이드로겔 조성물 및 필름에 관한 것

이다.

배경 기술

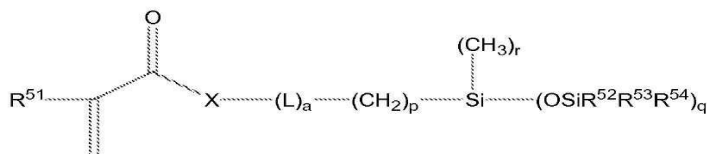
[0003] 실리콘-하이드로겔 필름은 상대적으로 높은 산소투과성, 가요성, 착용쾌적성, 및 각막 합병증 감소로 인해 착용 소프트렌즈를 확장하는데 이용되고 있다. 종래의 하이드로겔 물질 (예를 들어, 2 -하이드록시 에틸메타크릴레이트, HEMA)은 그 자체가 산소투과성이 불량하여, 흡수된 물 분자를 통해 눈에 산소를 공급한다. 물은 산소투과성, Barrer로 표현될 수 있는 소위 Dk 값이 낮다. 1 Barrer는 $10^{-11} (\text{cm}^3 \text{O}_2) \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$ 이고, 여기서 " $\text{cm}^3 \text{O}_2$ "는 표준 온도 및 압력에서 산소의 양에 대한 것이고, " cm "는 물질의 두께를 나타내고, " cm^{-2} "는 물질의 표면적의 역수이다. 물의 Dk는 80 Barrer이다. 장기간 동안 대기에 노출시, 종래의 렌즈는 서서히 탈수되어, 각막으로 전달되는 산소의 양이 줄어들며, 그 결과 눈 자극, 충혈 및 기타 각막 합병증이 발생할 수 있으며, 이에 따라 렌즈의 사용이 한정된 착용 기간으로 제한된다.

[0004] 소프트 콘택트 렌즈의 착용 쾌적성 및 상당히 높은 산소투과성을 갖는 실리콘-하이드로겔이 종래 하이드로겔의 착용기간 문제를 해소하였으며, 시력교정 분야에서 획기적인 것이었다. 콘택트 렌즈에 사용하기 위한 실리콘-하이드로겔들이 다음과 같은 특허문헌들에 제시되어 있다.

[0005] 미국특허 제4,260,725호 (양수인: Bausch & Lomb Inc.)(특허문헌 1)는 2가의 탄화수소기를 통해 중합가능하게 활성화된 불포화기에 α, ω -말단 결합되고, 친수성 사이드 체인을 포함하고 있는 폴리실록산을 포함하여 구성되며, 인간 각막의 요건에 충분히 부합하는 산소 전달능을 갖는, 물 흡수성, 소프트, 친수성, 가요성, 가수분해 안정성, 생물학적 불활성 콘택트 렌즈를 제시하고 있다.

[0006] 미국특허 제 5,352,714호 (양수인: Bausch & Lomb Inc.)(특허문헌 2)는 실리콘-함유 모노머, 친수성 모노머, 및 수화(hydration) 시에 고 극성 아미노산으로 전환될 수 있는 상대적으로 비극성인 링-함유 모노머를 포함하여 구성되는 향상된 습윤성을 갖는 실리콘-함유 하이드로겔을 제시하고 있다.

[0007] 미국특허 제5,998,498호 (양수인: Johnson & Johnson Vision Products)(특허문헌 3)는 하기 구조를 가지는 실리콘-함유 모노머를 포함하는 반응혼합물을 경화시키는 것에 의해 제조되는 실리콘 하이드로겔을 제시하고 있다:



[0008]

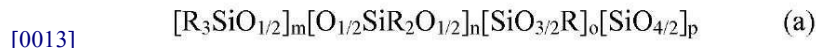
[0009] 여기서, R^{51} 은 H 또는 CH_3 이고, q는 1 또는 2이고, 각 q에 대하여, R^{52} , R^{53} 및 R^{54} 는 독립적으로 에틸, 메틸, 벤질, 페닐 또는 Si-O 단위가 1 내지 100개 반복하는 1가의 실록산 사슬이고, p는 1 내지 10이고, $r=(3-q)$, X는 O 또는 NR^{55} 이고, 여기서 R^{55} 는 H 또는 1 내지 4 탄소원자의 1가 알킬기이고, a는 0 또는 1이고, L은 임의선택적으로 에테르 또는 하이드록실 기(예를 들어, 폴리에틸렌글리콜 사슬)를 함유하는, 바람직하게 2 내지 5 탄소원자의 2가 연결 기(linking group)이다.

[0010] 미국특허 제6,867,245호 (양수인: Asahikasei Aime Co.)(특허문헌 4)는 소프트 콘택트 렌즈를 제시하면서, 물에 대한 표면 접촉각도가 작고 안정할 뿐만 아니라, 착용중에 침착이 거의 없고, 산소투과성이 높으며, 각막에 렌즈가 접촉하지 않고, 우수한 장기간 착용 특성들을 가지는 콘택트 렌즈를 제공하고 있다. 여기서 렌즈 표면 접촉각도가 수중기포법(captive bubble method in water)으로 $10-50^\circ$ 의 범위이고, 공기중 정적법(sessile drop method in air)으로 3 및 90° 인 하이드로겔 소프트 콘택트 렌즈를 제시하고 있으며, 또한 특정 일반적으로 나타난 친수성 실록산일 모노머로 구성되는 하이드로겔 소프트 콘택트 렌즈를 제시하고 있다. 상기 특허는 콘택트 렌즈에 유용한 물질인 것으로 언급된 아미드-기 함유 모노머를 갖는 친수성 실록산의 코폴리머를 제시하고 있다. 상기 폴리머는 친수성 폴리에테르 개질 실록산일 알킬 메타크릴레이트 및 가교성 모노머를 포함하는, 친수성 아미드-기 함유 실록산일 메타크릴레이트, 실록산일 메타크릴레이트 (3-트리스[트리메틸실록시]실릴프로필메타크릴레이트, 약칭 TRIS)를 포함하여 구성된다.

[0011] 미국특허 제6,013,711호 (양수인: CK Witco Corporation)(특허문헌 5)는 저장안정성의 상실 없이, 또는 가황

온도에서 경화의 지연 없이, 또는 영구 친수성의 상실 없이, 그리고 기타 바람직한 특성의 상실 없이, α, ω -디비닐폴리실록산으로 저분자량 불포화 실록산-폴리에테르 코폴리머의 혼화성을 개선하는 방법을 기술하고 있다. 이 조성물은 하나 이상의 α, ω -디비닐폴리실록산, 분자당 2 내지 5의 실리콘원자를 가지는 불포화 폴리실록산-폴리에테르 코폴리머 (바람직하게 트리실록산), 및 상용화 첨가제를 포함하여 구성된다. 상기 영구 친수성, 고속 습윤성 폴리실록산 조성물은 정적 물 접촉 각(static water contact angles)이 $< 50^\circ$ 이고, 동적 발진 접촉각도(dynamic advancing contact angles)이 약 100° 보다 작다.

[0012] 미국특허 제6,207,782호 (양수인: Crompton Corporation)(특허문헌 6)는 퍼스널 케어, 텍스타일 및 코팅 용도의, 아크릴화된 친수성 폴리실록산 모노머, 폴리머, 아크릴레이트/메타크릴레이트 코-모노머를 갖는 이들의 코폴리머, 및 이들의 에멀전을 제시하고 있다. 상기 아크릴화 실록산은 하기 식(a)로 표시된다:



[0014] 여기서 R은 R^1 및 P로부터 선택되고, 각 R^1 은 같거나 다를 수 있으며 1가의 탄화수소 기이고, 각 P는 $R^3[O(C_6H_{2b}O)_2COCH=CH_2]_g$ 이고, R^3 은 하이드록시 치환 알킬렌일 수 있는 다가의 유기 모이어티이고, g는 R^3 빼기 1의 차이이고, R^4 는 수소 또는 메틸이고; b는 2 내지 4, 바람직하게 2 내지 3이고; z는 1 내지 1000, 바람직하게 3 내지 30이고; $m+n+p+o$ 는 1 내지 100, 바람직하게 2 내지 20이고, 적어도 하나의 R은 P이고; n은 1 내지 100이며; o가 영(0)이 아니면 n/o는 10:1 보다 작고; p가 영(0)이 아니면 n/p는 10:1 보다 작고; m은 0 내지 10이다. 바람직하게 상기 특허의 아크릴화 실록산은 하기 식(b)를 갖는다:



[0016] 여기서, x 및 y는 0 또는 정수이고, 각 x 및 y는 바람직하게 0 내지 100, 가장 바람직하게 0 내지 25이고; Q는 R^1 또는 P일 수 있으나, 단 평균 아크릴레이트 관능도는 분자당 불포화기 1개보다 크고, 바람직한 구체예에서 y는 0이고, Q는 P이다.

[0017] 통상적으로, 실리콘-하이드로겔은 크로스링커 및 자유라디칼 개시제 (광개시제)의 존재하에, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 관능화 실리콘 모노머를 유기 (친수성) 모노머, 예를 들어 2-하이드록시 에틸 메타크릴레이트 (HEMA), N-비닐피롤리돈 (NVP), 메틸 메타크릴산 (MMA), 및 N,N-디메틸아크릴아미드 (DMA), 등과 중합하는 것에 의해 제조된다. 크로스링커 (가교제)는 일반적으로 분자의 서로 다른 사이트에 2 이상의 반응성 관능기를 갖는다. 전형적으로, 이러한 사이트는 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 포함하고 있다. 경화 중에, 이 불포화기는 두 개의 서로 다른 폴리머 사슬과 공유결합하여, 안정한 3차원 네트워크를 형성함으로써, 폴리머의 강도를 향상시킨다. 콘택트 렌즈에 통상적으로 사용되는 가교제는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸로일 프로판 트리메타크릴레이트 (약 0.1 내지 2 중량%)를 포함한다. 기타 유용한 가교제의 예로 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디글리시딜 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디메타크릴레이트-말단 폴리에틸렌 글리콜, 및 반응성 선형 폴리에테르 개질 실리콘이 있다.

[0018] 일반적으로, 실리콘 하이드로겔 콘택트 렌즈 재료는 소수성 모노-관능 실리콘 모노머 (예를 들어, TRIS)나 다관능 친수성 실리콘 모노머를 사용하여 만들어지고, 이어서 2차 표면처리가 수반된다. 모노-관능 실리콘 모노머가 콘택트 렌즈 산업에서 다관능 실리콘 모노머보다 바람직한데, 왜냐하면 후자는 제조된 렌즈의 증대된 강성을 가져오기 때문이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) US 4260725 B
(특허문헌 0002) US 5352714 B
(특허문헌 0003) US 5998498 B
(특허문헌 0004) US 6867245 B
(특허문헌 0005) US 6013711 B

(특허문헌 0006) US 6207782 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 상기한 특허들에서 제시된 실리콘-계 물질을 포함하는 소프트 콘택트 렌즈 분야에서 아직 해결되지 않고 있는 주된 단점은 미흡한 표면 습윤성 및 지질 침착이다. 이러한 단점을 해소하기 위한 시도에 있어서, 현재의 기술 상태는 "플라즈마 산화"라 불리우는 고비용의 2차 표면처리를 이용하거나 또는 산소투과성 비용이 드는 내부 습윤제(internal wetting agents)를 사용하는 것이다.

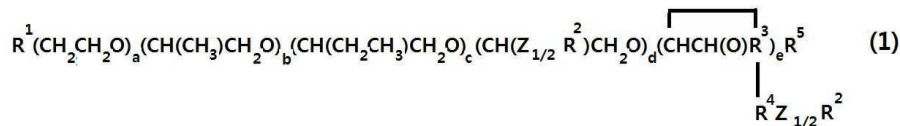
[0021] 따라서, 상기한 단점들이 없고, 당 분야의 실리콘 함유 물질에 필요한 고비용의 표면 처리 없이 콘택트 렌즈를 제조하는데 이용될 수 있는, 본질적으로 유리한 습윤성과 산소투과성을 갖는 친수성 실리콘 모노머가 필요하다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명은 실리콘 -함유 펜던트 기를 갖는 폴리에테르 모이어티를 함유하는 신규한 관능화 실리콘 매크로머를 포함하여 구성되는 조성물, 상기한 매크로머를 고순도 및 제조용이성으로 제조하는 방법, 및 보다 큰 친수성 관능기를 가지는 상기한 모노머로 제조한 호모폴리머 및 코폴리머를 제시한다.

[0023] 본 발명의 관능화 실리콘 매크로머를 포함하여 구성되는 조성물은 장기 착용(extended wear) 소프트 콘택트 렌즈를 만들 수 있는 수분흡수성, 산소투과성 실리콘-하이드로겔 필름을 제조하는데 유용하다.

[0024] 하나의 양태에서, 본 발명은 하기 식(1)의 일반 구조로 제시되는 친수성 실리콘 매크로머를 포함하여 구성되는 조성물을 제공한다:



[0025]

[0026] 위 식에서, R^2 는 $\text{M}_f\text{D}_g\text{T}_h\text{Q}_i\text{R}_j$ 로 정의되는 기이고, 여기서 $\text{M} = \text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{SiZ}_{1/2}$, $\text{D} = \text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{SiZ}_{2/2}$, $\text{T} = \text{R}^{12}\text{SiZ}_{3/2}$, $\text{Q} = \text{SiZ}_{4/2}$, $\text{R}^6 = -(\text{CH}_2)_{1/2}(\text{R}^{13})_k(\text{CH}_2)_{1/2}-$; R^1 은 $-\text{OH}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{15}$, Y, 또는 $-\text{OR}^{15}$ 으로부터 독립적으로 선택되고; R^5 는 수소, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{15}$ 기, Y, 또는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 약 1 내지 약 40 탄소 원자의 1가 탄화수소 라디칼로부터 독립적으로 선택되고; R^1 및 R^5 중의 적어도 하나는 Y이고; Y는 자유라디칼 중합가능한 기이고; Z는 O 또는 CH_2 기이되, 상기 매크로머가 $\text{O}_{1/2}$ 의 짝수(even number) 또는 $(\text{CH}_2)_{1/2}$ 기의 짝수를 함유하고, 이들 양자는 그 분자내에서 모두 쌍을 이루는 것을 전제로 하며; R^3 은 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 내지 약 40 탄소원자의 3가 탄화수소 라디칼이고; R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 OR^{14} , 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 내지 약 20 탄소원자의 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고; R^4 는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 이상이고 30 보다 적은 탄소원자의 2가, 선형 또는 가지형, 불포화 또는 포화, 탄화수소 라디칼이고; R^{13} 은 산소, 또는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 이상이고 30 보다 적은 탄소원자의 2가, 선형 또는 가지형, 불포화 또는 포화, 탄화수소 라디칼이고; R^{14} 는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 내지 약 20 탄소원자의 1가, 선형 또는 가지형, 불포화 또는 포화, 탄화수소 라디칼이며; $a+e > 2$ 이고, b, c, 및 d는 영(0) 또는 양수이되, $3 < a+b+c+d+e < \text{약 } 1000$ 이고, $d+e > 1$ 인 것을 전제로 하고; f, g, h, i 및 j는 0 또는 양수이되, $f+g+h+i+j < \text{약 } 300$ 인 것을 전제로 하고; k는 0이거나 1이다.

[0027] 또 하나의 양태에서, 본 발명은 친수성 실리콘 매크로머를 포함하여 구성되는 폴리머, 예를 들어 호모폴리머 또는 코폴리머를 제공한다.

[0028] 다른 또 하나의 양태에서, 본 발명은 상기한 친수성 실리온 매크로머, 예를 들어 식(1)의 친수성 실리온 매크로머를 포함하여 구성되는 하이드로겔 조성물을 제공한다. 하나의 구체예에서, 상기 하이드로겔 조성물은 (a) 본 발명의 양태들에 따르는 친수성 실리온 매크로머, (b) 자유라디칼 중합가능한 유기 모노머, (c) 개시제, 및 (d) 임의선택적으로 크로스링커를 포함하여 구성된다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 모노머로 제조된 실리온 하이드로겔 필름은, 콘택트 렌즈 용도를 위한 선행기술에서 알려진 모노머와 같은, 선행 알킬 연결 기(linking groups)를 갖는 모노머로 제조된 실리온 -하이드로겔 필름에 비해, 향상된 경화반응속도 (curing kinetics), 표면 습윤성(surface wettability), 산소투과성, 기계적 성질, 및 경화후 추출성(post cure extractions)을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 양태들에 의하면, 가지형 실리온 함유기를 가지며, 콘택트 렌즈 용도로 사용될 수 있는 수분흡수성 실리온 하이드로겔 필름을 제조하는데 유용한 신규한 친수성 실리온 모노머가 제시된다. 상기한 모노머로 얻어지는 실리온 하이드로겔 필름은 종래 공지의 필름에 비해 우수한 습윤성, 산소투과성, 및 바람직한 모듈러스를 나타낸다.

[0031] 첨부하는 청구범위를 포함하는 본 명세서에 사용되는, 단수 형태 "하나의" 및 "상기"는 복수 형태를 포함하고, 특정 수치 값에 대한 참조는 달리 명시하지 않는 한 적어도 그 특정 수치를 포함한다. 범위는 "약" 또는 "대략"이 앞에 놓인 하나의 특정 값 내지 "약" 또는 "대략"이 앞에 놓인 다른 하나의 특정 값으로 표시될 수 있으며, 이러한 범위가 표현되면 상기 하나의 특정 값 내지 상기 다른 하나의 특정 값은 또 하나의 구체예를 구성한다. 이와 마찬가지로, 값이 그 앞에 "약"이 붙어 근사치로 표현되면, 상기 값은 또 하나의 구체예를 구성한다.

[0032] 달리 명시하지 않는 한, 또는 문맥상 다르게 추론되는 것이 명백하지않는 한, 본 명세서에서 설명된 모든 방법들은 임의 적절한 순서로 수행될 수 있다.

[0033] 본 명세서에서 제공되는 일부 및 모든 예들, 또는 예시적인 언어(예를 들어, "~과 같은")의 사용은 단지 본 발명을 더 잘 이해할 수 있도록 의도된 것이지, 달리 청구되지 않는 한 본 발명의 범위에 제한을 부과하기 위한 것은 아니다. 본 명세서의 언어는 비-청구 요소가 본 발명의 실시예 필수적인 것을 가리키는 것으로 해석되어야 하는 것은 없다.

[0034] 본 명세서에서 사용된, "포함하여 구성되는", "포함하는", "함유하는", "특징으로 하는" 및 그 등가의 문법적 표현은 추가적인, 기재되지 않은 요소들 또는 방법 단계들을 배제하지 않는 포괄적인 또는 개방형인 표현들일 뿐만 아니라, "구성되는" 및 "본질적으로 구성되는" 등의 보다 제한적인 표현들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] "매크로머(macromer)"는 중합될 수 있는, 가교될 수 있는, 또는 중합 및 가교될 수 있는 하나 이상의 관능 기를 포함할 수 있는 중간 분자량 및 고 분자량 화합물을 지칭한다.

[0036] "모노머(monomer)"는 중합가능한 상대적으로 저분자량의 화합물을 지칭한다.

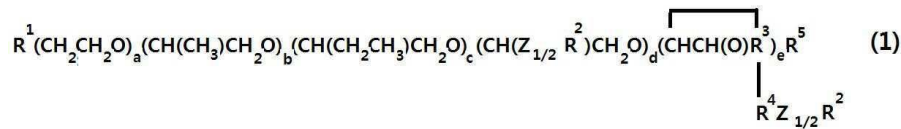
[0037] "친수성(hydrophilic)" 물질 (예를 들어, 친수성 모노머, 친수성 매크로머, 친수성 폴리머, 등)은 호수성(water-loving)이고, 물에 대한 친화력을 가지며, 물을 흡수할 수 있는 등의 성질이 있는 물질이다. 친수성 물질은 물에 가용성이거나 불용성(실질적인 불용성)일 수도 있다. 친수성 물질은 하나의 구체예에서, 친수성 부분과 소수성 부분을 가질 수 있으나, 상기 소수성 부분은 상기 물질 또는 성분이 친수성일 정도의 상대량으로 존재한다. 하나의 구체예에서, 친수성 물질은 물을 적어도 10 중량% 흡수할 수 있다.

[0038] "호모폴리머"는 동일한 반복 매크로머 또는 모노머로 만들어진 폴리머이다. "코폴리머"는 적어도 2종의 구조적으로 상이한 매크로머들, 적어도 2종의 구조적으로 상이한 모노머들, 또는 적어도 1종의 매크로머와 적어도 1종의 모노머를 포함하고 있는 폴리머이다. (메트)아크릴레이트와 같은 표기는 아크릴레이트 관능이나 메타크릴레이트 관능을 가지는 모노머를 나타낸 것이다.

[0039] 친수성 실리온 모노머

[0040] 하나의 양태에서, 본 발명은 폴리에테르 사슬과 상기 사슬에 펜던트된 실리온-함유 기를 포함하고 있는 적어도 1종의 친수성 실리온 분자를 포함하여 구성되는 조성물을 제공한다. 상기 친수성 실리온 분자는 식(1)의 일반

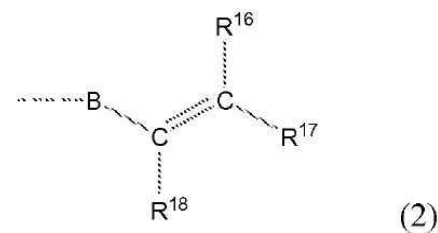
구조로 제시되는 모노머 또는 매크로머일 수 있다:



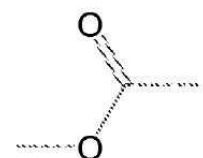
위 식에서, R^2 는 $M_fD_gT_hQ_iR^6_j$ 로 정의되는 기이고, 여기서 $M = R^7R^8R^9SiZ_{1/2}$, $D = R^{10}R^{11}SiZ_{2/2}$, $T = R^{12}SiZ_{3/2}$, $Q = SiZ_{4/2}$, $R^6 = -(CH_2)_{1/2}(R^{13})_k(CH_2)_{1/2}-$; R^1 은 $-OH$, $-OC(O)R^{15}$, Y , 또는 $-OR^{15}$ 으로부터 독립적으로 선택되고; R^5 는 수소, $-C(O)R^{15}$ 기, Y , 또는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 약 1 내지 약 40 탄소원자의 1가 탄화수소 라디칼로부터 독립적으로 선택되고; R^1 및 R^5 중의 적어도 하나는 Y 이고; Y 는 자유라디칼 중합가능한 기이고; Z 는 O 또는 CH_2 기이되, 상기 매크로머가 $O_{1/2}$ 의 짝수 또는 $(CH_2)_{1/2}$ 기의 짝수를 함유하고, 이들 양자는 그 분자내에서 모두 쌍을 이루는 것을 전제로 하며; R^3 은 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 내지 약 40 탄소원자의 3가 탄화수소 라디칼이고; R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 OR^{14} , 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 내지 약 20 탄소원자의 1가 탄화수소 라디칼로부터 선택되고; R^4 는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 이상이고 30 보다 적은 탄소원자의 2가, 선형 또는 가지형, 불포화 또는 포화, 탄화수소 라디칼이고; R^{13} 은 산소, 또는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 이상이고 30 보다 적은 탄소원자의 2가, 선형 또는 가지형, 불포화 또는 포화, 탄화수소 라디칼이고; R^{14} 는 임의선택적으로 헤테로원자 및/또는 하이드록실 기를 함유하는 1 내지 약 20 탄소원자의 1가, 선형 또는 가지형, 불포화 또는 포화, 탄화수소 라디칼이며; $a+e > 2$ 이고, b , c , 및 d 는 영(0) 또는 양수이되, $3 < a+b+c+d+e < \text{약 } 1000$ 이고, $d+e > 1$ 인 것을 전제로 하고; f , g , h , i 및 j 는 0 또는 양수이되, $f+g+h+i+j < \text{약 } 300$ 인 것을 전제로 하고; k 는 0이거나 1이다.

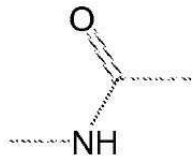
자유라디칼 중합가능한 기 Y 는 임의의 적합한 중합가능한 기를 포함할 수 있다. 적합한 분자의 예로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 비닐, 알릴, 메트알릴, 및 내부 올레핀성 결합 함유 분자가 있으며, 내부 올레핀성 결합 함유 분자의 비한정적인 예로는 부텐디오산(butenedioic acid), 부텐디오에스테르 또는 아미드; 이타콘산, 에스테르 또는 아미드 등이 있다.

본 발명의 하나의 양태에서, 상기 유기 분자는 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, NVP, NIP AM, 등과 같은 자유라디칼 중합-유효한 기(polymerization-effective group)를 갖는 실질적으로 친수성인 분자를 포함한다. 다른 또 하나의 양태에서, 유기 분자는 전체 제제가 친수성이라는 전제하에 실질적으로 덜 친수성인 모노머들에서 선택될 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 중합가능한 기 Y 는 식(2)의 일반 구조를 가지는 기를 포함한다:

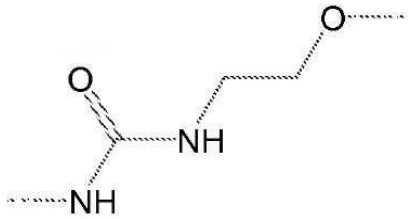


위 식에서, R^{16} , R^{17} , 및 R^{18} 은 수소; 임의선택적으로 헤테로원자를 포함하고 있는 1 내지 10 탄소원자의 치환 또는 비치환 1가 알킬기; $-COOH$; 및 $-CH_2COOH$ 로부터 독립적으로 선택될 수 있고; B 는 임의선택적으로 헤테로원자를 함유할 수 있는 1 내지 20 탄소원자의 2가 라디칼들로부터, 또는 다음의 관능성 모이어티들로부터 독립적으로 선택될 수 있다:

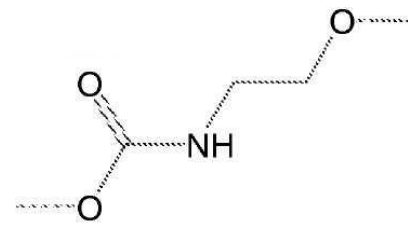




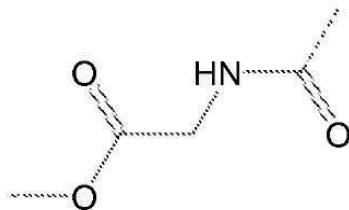
[0048]



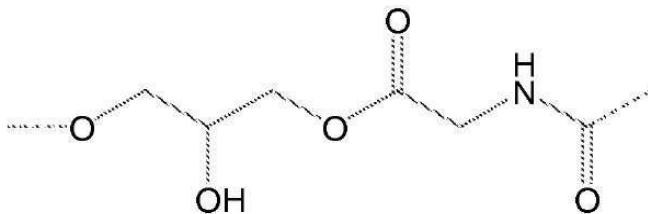
[0049]



[0050]



[0051]



[0052]

[0053] 하나의 구체예에서, B는 $-C(O)$ 기, $-NR^{19}C(O)-$ 로부터 선택될 수 있으며, 여기서 R^{19} 는 H, 또는 임의선택적으로 헤테로원자를 함유하는 1 내지 50 탄소의 1가 알킬 또는 아르알킬 라디칼이다. 다른 또 하나의 구체예에서, B는 $-(CR^{20}R^{21})_pOC(O)(CR^{22}R^{23})_qNR^{19}C(O)-$ 또는 $-C(O)(CR^{22}R^{23})_qNR^{19}C(O)-$ 에서 선택될 수 있으며, 여기서 R^{20} , R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 H, OH, 또는 임의선택적으로 헤테로원자를 함유하는 1 내지 20 탄소의 1가 탄화수소로부터 독립적으로 선택될 수 있으며, 첨자 p 및 q는 1 내지 10의 값들로부터 취해질 수 있다.

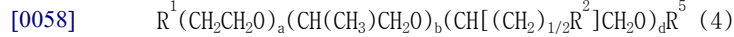
[0054] 하나의 구체예에서, 일반식(1)로 제시되는 상기 중합가능한 친수성 유기-개질 실리콘 분자는 하기 식(3)에 따르는 구조를 가지는 화합물일 수 있다:

[0055]
$$R^1(CH_2CH_2O)_a(CH(CH_3)CH_2O)_b(CH[(CH_2)_{1/2}R^2]CH_2O)_dR^5 \quad (3)$$

[0056] 위 식에서, R^2 는 $M_fD_gT_hQ_iR^6_j$ 로 정의되는 기이고, 여기서 M은 $R^7R^8R^9Si(O)_{1/2}$ 이고; D는 $R^{10}Si(O)_{2/2}(CH_2)_{1/2}$ 이고; f는 2이고; g는 1이고; h는 0이고; i는 0이고; j는 1이고; R^6 은 $-(CH_2)_{1/2}R^{13}(CH_2)^{1/2}-$ 이며; R^1 및 R^5 는 전술한 바와 같고; a, b, 및 d는 양의 정수이다.

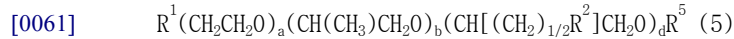
[0057] 또 하나의 구체예에서, 일반식(1)로 제시되는 상기 자유라디칼 중합가능한 친수성 유기-개질 실리콘 분자는 하

기 식(4)에 따르는 구조를 가지는 모노머를 제공하도록 선택될 수 있다:



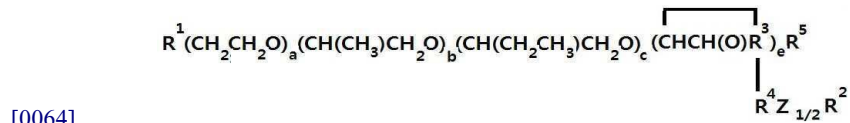
[0059] 위 식에서, R^2 는 $M_fD_gT_hQ_iR^6_j$ 로 정의되는 기이고, 여기서 M은 $R^7R^8R^9Si(O)_{1/2}$ 이고; T는 $Si(O)_{3/2}(CH_2)_{1/2}$ 이고; f는 3 이고; g는 0이고; h는 1이고; i는 0이고; j는 1이며; R^6 은 $-(CH_2)_{1/2}R^{13}(CH_2)_{1/2}-$ 이다.

[0060] 또 하나의 구체예에서, 상기 친수성 유기-개질 실리콘 분자는 하기 식(5)의 구조를 가질 수 있다:



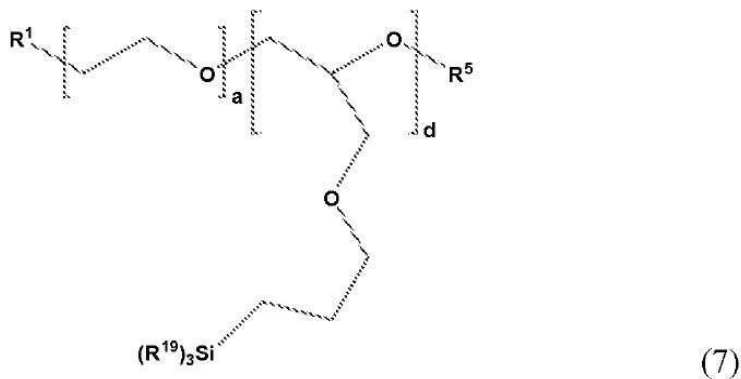
[0062] 위 식에서, R^2 는 $R^7R^8R^9SiO(Si(R^{10})(R^{11})O)_iSi(R^7)(R^8)(CH_2)_{1/2}$ 로 정의되는 기이고; 여기서 1은 0 내지 50 이다.

[0063] 다른 또 하나의 구체예에서, 상기 친수성 실리콘 분자는 하기 식(6)을 가지는 화합물을 포함한다:



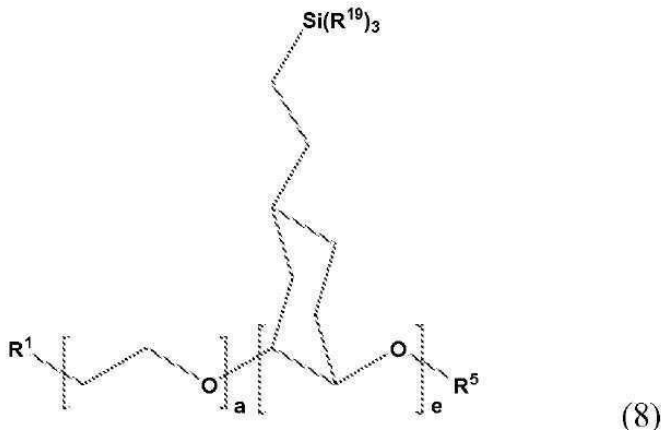
[0065] 위 식에서, R^2 는 $R^7R^8R^9SiO(Si(R^{10})(R^{11})O)_iSi(R^7)(R^8)(CH_2)_{1/2}$ 로 정의되는 기이고; 여기서 1은 0 내지 200 이다.

[0066] 대표적인 하나의 구체예에서, 상기 자유라디칼 중합가능한 친수성 실리콘 분자는 식(7)의 구조를 가지는 랜덤 또는 블록 코폴리머를 포함한다:



[0067] 위 식에서, R^1 은 $-OH$, $-OC(O)R^{15}$, $-OR^{15}$, 또는 Y로부터 선택되고; R^5 는 독립적으로 수소, $-C(O)R^{15}$ 기, 임의선택적으로 헤테로원자 및 하이드록실 기를 함유하는 약 1 내지 약 40 탄소원자의 1가 탄화수소 라디칼, 또는 Y로부터 독립적으로 선택되고; Y는 R^1 및 R^5 중의 적어도 하나가 Y라는 전제하에 자유라디칼 중합가능한 기이며; R^{19} 는 할로젠, 산소, 질소로부터 선택되는 헤테로원자, 또는 1 내지 50개의 Si-O 선형 또는 사이클릭 연결결합(linkage)을 포함하고 있는 실록산 라디칼을 함유할 수 있는, 1 내지 100 탄소원자의 선형, 가지형, 또는 사이클릭 1가 라디칼들로부터 독립적으로 선택되고: a 및 d는 영(0)이 아닌 정수로서, a+d는 2 내지 1000 이고, a+d는 2 내지 100 이며, 또 하나의 구체예에서 a+d는 5 내지 50 이다.

[0069] 대표적인 또 하나의 구체예에서, 상기 자유라디칼 중합가능한 친수성 실리콘 매크로머는 하기 식(8)의 구조를 가지는 랜덤 또는 블록 코폴리머를 포함한다:



위 식에서, R^1 은 $-OH$, $-OC(O)R^{15}$, $-OR^{15}$, 또는 Y로부터 선택되고; R^5 는 독립적으로 수소, 또는 $-C(O)R^{15}$ 기, 또는 임의선택적으로 헤테로원자 및 하이드록실 기를 함유하는 약 1 내지 약 40 탄소원자의 1가 탄화수소 라디칼, 또는 Y로부터 독립적으로 선택되고; Y는 R^1 및 R^5 중의 적어도 하나가 Y라는 전제하에 자유라디칼 중합가능한 기이며; R^{19} 는 할로젠, 산소, 질소로부터 선택되는 헤테로원자, 또는 1 내지 50개의 Si-O 선형 또는 사이클릭 연결 결합을 포함하고 있는 실록산 라디칼을 임의선택적으로 함유하는, 1 내지 100 탄소원자의 선형, 가지형, 또는 사이클릭 1가 라디칼들로부터 독립적으로 선택되고; a 및 e는 영(0)이 아닌 정수로서, $a+e$ 는 2 내지 1000 이고, 더욱 바람직하게 $a+e$ 는 2 내지 100이며, 더더욱 바람직하게 $a+e$ 는 5 내지 50 이다.

폴리머 및 하이드로겔

본 발명의 친수성 실리콘 매크로머는 폴리머 조성물을 형성하는데 사용될 수 있다. 상기 폴리머는 호모폴리머 일 수도 있고 코폴리머일 수도 있다. 하나의 구체예에서, 본 발명의 친수성 실리콘 매크로머는 본 발명의 모노머들 중의 하나로 이루어진 호모폴리머를 형성하는데 사용될 수 있다. 또 하나의 구체예에서, 본 발명의 친수성 실리콘 모노머는 (1) 적어도 2종의 구조적으로 상이한 친수성 실리콘 매크로머들; 및/또는 (2) 1종 이상의 매크로머와 1종 이상의 다른 모노머, 예를 들어 실리콘 하이드로겔을 형성하는데 사용하기에 적합한 다른 모노머;를 포함하고 있는 코폴리머를 형성하는데 사용될 수 있다.

하나의 구체예에서, 상기 코폴리머는 본 발명의 친수성 실리콘 매크로머와 실리콘 하이드로겔을 형성하는데 사용하기에 적합한 친수성 불포화 유기 모노머를 포함하여 구성되며, 상기 유기 모노머는 비닐계 모노머, 아크릴라이드 모노머, 아크릴릭 모노머, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택된다. 비닐계 모노머의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 N-비닐-피롤리돈, N-비닐-카프로락탐, N-비닐-아세트아미드, N-비닐-포름아미드 및 N-비닐-이소프로필아미드, 비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 비닐 피리딘, 비닐 알코올, 비닐 함유 실리콘, 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한다. 아크릴릭 모노머의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 2-하이드록시-에틸-메타크릴레이트 (HEMA), 2-하이드록시-에틸-아크릴레이트 (HEA), 하이드록실 프로필 메타크릴레이트, 트리메틸암모늄 2-하이드록시 프로필 메타크릴레이트 하이드로클로라이드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 글리세롤 메타크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴화 친수성 또는 소수성 오가노-실리콘, 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한다. 대표적인 하나의 구체예에서, 상기 유기 모노머는 N,N-디메틸아크릴아미드, 2-하이드록시-에틸-메타크릴레이트 (HEMA), N-비닐피롤리돈, 메타크릴산, 또는 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택된다.

본 발명의 실리콘 모노머 대 다른 친수성 불포화 유기 모노머의 비율은 1 : 100 내지 약 100: 1이다. 선형 알킬 연결된 (메트)아크릴화 실리콘 폴리에테르 체인을 갖는 모노머 및 폴리머는 이 화합물에서 측쇄의 폴리알킬렌 옥사이드 부분과 실록산을 연결하는 연결 기에 분지가 없는 화합물을 의미한다. (메트)아크릴레이트와 같은 표기는 아크릴레이트 관능기나 메타크릴레이트 관능성을 갖는 모노머를 나타낸 것이다. 본 발명의 매크로머는 물의 흡수 후에 바람직한 물리적 강도 및 내인열성(resistance to tearing)을 갖는 경화된 엘라스토머를 획득하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 모노-(메트)아크릴레이트 관능화 실리콘 모노머 및 폴리머와, 그 제조방법 및 콘택트 렌즈 이용은 아래의 섹션에서 더 설명된다.

하나의 구체예에서, 본 발명은 (a) 본 발명의 양태들에 따르는 친수성 실리콘 매크로머, (b) 자유라디칼 중합가능한 유기 모노머, (c) 개시제, 및 (d) 임의선택적으로 가교제를 포함하여 구성되는 하이드로겔 조성물을 제공

한다. 상기 친수성 실리콘 매크로머와 자유라디칼 중합가능한 유기 모노머는 전술한 바와 같을 수 있다. 상기 가교제는 일반적으로 그 분자의 서로 다른 사이트에 2 이상의 반응성 관능기를 가질 수 있다. 전형적으로, 이러한 사이트들은 중합가능한 에틸렌성 불포화기를 포함하고 있다. 경화 중에, 상기 불포화기들은 2종의 서로다른 폴리머 사슬들과 공유결합하여 안정한 3차원 네트워크를 형성하여서 폴리머의 강도를 향상시킨다. 콘택트 렌즈에 통상적으로 사용되는 가교제는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸로일프로판 트리메타크릴레이트를 포함한다 (약 0.1 내지 2 중량%). 기타 유용한 가교제의 비한정적인 예는 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디글리시딜 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디메타크릴레이트-말단 폴리에틸렌 글리콜, 및 반응성 선형 폴리에테르 개질 실리콘을 포함한다.

[0077] 개시제는 예를 들어 중합 분야에서 개시제로 사용하는 것이 잘 알려진 물질들로부터 선택될 수 있으며, 중합반응을 촉진, 및/또는 중합속도의 증가를 위하여 렌즈-형성 물질에 포함될 수 있다. 개시제는 중합반응을 개시할 수 있는 화학제이다. 개시제는 광개시제 또는 열개시제일 수 있다. 광개시제는 빛의 사용에 의한 자유라디칼 중합 및/또는 가교를 개시할 수 있다. 적합한 광개시제는 벤조인 메틸 에테르, 디에톡시아세토펜, 벤조일포스핀 옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸 프로피오페논 (HMPP), 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 및 Darocur (상표명) 타입 및 Irgacure(상표명) 타입 개시제 (바람직하게, Darocur 1173 및 2959)이다. 벤조일포스핀 개시제의 예는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드; 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-프로필페닐포스핀 옥사이드; 및 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-N-부틸페닐포스핀 옥사이드를 포함한다. 혼입될 수 있는, 예를 들어 매크로머 내로 혼입될 수 있는, 또는 특별한 모노머로서 사용될 수 있는 반응성 광개시제도 적합하다. 반응성 광개시제의 예들이 유럽특허 제632329호에 제시되어 있으며, 상기 특허는 그 전체 내용이 본 명세서에 통합된다. 이와 같이 광개시제가 혼입되면 화학선 방사, 예를 들어 빛, 구체적으로 적절한 파장의 자외선에 의해 중합이 시작될 수 있다. 만약 적절하다면, 적합한 광증감제(photosensitizer)의 첨가로 광학적 요건이 조절될 수 있다.

[0078] 열개시제의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 2,2'-아조비스 (2,4-디메틸펜탄나이트릴), 2,2'-아조비스 (2-메틸프로판나이트릴), 2,2'-아조비스 (2-메틸부탄나이트릴), 벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드들, 등을 포함한다. 바람직하게, 열개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오나이트릴) (AIBN)이다.

[0079] 본 발명의 폴리머는 또한 첨가제 또는 코-모노머 형태의 자외선흡수제, 안료, 및 착색제를 함유할 수 있다. 본 발명은 또한 소프트, 가요성 물 흡수 필름을 제조하기 위하여 (메트)아크릴레이트 관능화 친수성 실리콘 모노머 및 HEMA 또는 기타 콘택트 렌즈 모노머와 같은 통상의 모노머를 포함하여 구성되는 실리콘-하이드로겔 조성물을 제공한다. 본 발명의 호모폴리머 및 코폴리머는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%의 물을 흡수하는 투명하고 맑은 (불량한 혼화로 인한 헤이즈가 없는) 폴리머이고, 우수한 표면 습윤성 및 효과적인 산소투과성을 나타내는 폴리머이며, 이러한 특성들은 렌즈의 양호한 착용쾌적성을 위하여, 그리고 인간 각막의 건강을 위하여 필요한 특성들이다. 본 발명은 또한 본 발명의 실리콘-하이드로겔 필름으로 만든 콘택트 렌즈를 제공한다. 이들에 대한 구체예들은 아래에서 더 설명된다.

[0080] 본 발명의 모노머를 사용하여 폴리머를 형성하기 위하여, 전술한 모노머들은 혼합되고, 얻어진 혼합물은 가교제의 존재하에 퍼옥사이드 또는 광개시제를 사용하는 공지의 열 또는 자외선 경화기술에 의해 중합 및 경화되어 투명한 박막을 형성한다. 폴리머를 형성하는 중합 전의 모노머 혼합물을 만들기 위하여 모노머 혼합에 첨가되는 모노머는 모노머이거나 프리폴리머일 수 있다. "프리폴리머(prepolymer)"는 중합가능한 기를 가지는 중간분자량의 반응중간체 폴리머이다. 따라서, 용어 "실리콘-함유 모노머"와 "친수성 모노머"는 프리폴리머를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 또한 전술한 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하여 구성되는 실리콘 하이드로겔 필름에 관한 것이다.

[0081] 본 발명에서 제공되는 고 분자량 폴리에테르 사슬을 갖는 매크로머는 폴리에테르 사슬에 선형 알킬 연결 기를 갖는 모노머에 비해 양호한 산소투과성과 상당히 개선된 표면 습윤성을 가지는 실리콘-하이드로겔 필름을 산출하는 친수성 실리콘 호모폴리머/코폴리머를 형성하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 실리콘-하이드로겔 필름으로 제조되는 콘택트 렌즈는 플라즈마 산화 또는 플라즈마 코팅과 같은 고비용의 2차 처리, 또는 습윤성을 향상시키기 위한 내부 습윤제를 요하지 않는다. 즉, 본 발명의 실리콘-하이드로겔 필름으로 제조되는 콘택트 렌즈는 2차 처리하지 않아도 소프트하고, 가요성이 있으며, 본질적인 습윤성이 있고, 높은 산소투과성을 나타낸다.

[0082] 본 발명의 폴리머는 맑고 투명하며 균일한 단일상 용액을 형성하고, 상기 용액은 친수성 하이드로겔 모노머와 혼화가능한 본 발명 실록산 모노머의 분자량에 의존하는 추가적인 균질화 용매의 사용 없이 직접 경화될 수 있다. 페도스 방법(Fedors method) (참조: Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, Feb. 1974,

vol. 14, No. 2)에 기초하여 계산한 본 발명 모노머의 용해도 파라미터는 대략 16.5 내지 대략 19 (J/mol)^{1/2} 범 위이며, 이 범위는 TRIS와 같은 실리콘 모노머 보다 종래의 하이드로겔 모노머(예컨대, HEMA, NVP 및 DMA)의 용 해도 파라미터 값에 더 가깝다. 혼화성(miscibility)은 본 발명 모노머와 친수성 코모노머 사이의 용해도 파라 미터 차가 약 7.7 (J/mol)^{1/2} 보다 적은 경우에 구현된다.

[0083] 본 발명의 또 하나의 구체예에서, 폴리머는 당분야에 공지된 프로세스들을 통해 실리콘-하이드로겔 필름으로 형 성될 수 있다. 본 발명의 실리콘-하이드로겔 필름은 소프트하고, 가요성이 있으며, 투명성이 높다. 본 발명의 모노머로 제조한 실리콘-하이드로겔 필름은 선형 알킬 연결된 메타크릴화 실리콘 폴리에테르 사슬을 가지는 모 노머를 사용하여 제조한 것보다 우수한 표면습윤성과 산소투과성을 나타낸다. 본 발명의 실리콘 하이드로겔 필 림은 100° 내지 20° 의 범위로 동적 전진 물 접촉각도 (dynamic advancing contact angle with water)를 가지 며, 약 10 내지 70중량%의 물을 흡수하는 것으로 판명되었으며, 상기한 값들은 본 발명 폴리에테르의 분자량에 따라 변화할 수 있다. 상기 접촉각도는 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(비닐 알코올), 및 하이드록시알킬 셀룰로오즈 와 같은 흡윤제를 첨가하는 것에 의해 상기 한정된 범위 내에서 바뀔 수 있다. 제조된 실리콘 하이드로겔은 또 한 콘택트 렌즈 용도에 요구되는 양호한 물성(예컨대, 낮은 모듈러스 및 높은 인열강도)을 가지는 것으로 판명 되었다.

[0084] 종래의 실리콘-하이드로겔 필름은 일반적으로 약 10 내지 40 중량%의 용매 존재하에 소수성 실리콘 모노머와 친 수성 하이드로겔 모노머의 혼합물을 경화하는 것에 의해 제조되는데, 이는 상기한 모노머들이 상호간에 비상용 성이기 때문이다. 그러나, 본 발명에 있어서, 본 발명의 친수성 실리콘 매크로머는 종래의 친수성 하이드로겔 모노머 (예컨대, HEMA, NVP 및 DMA) 뿐만 아니라 종래의 친수성 및 소수성 실록산 모노머/매크로머와도 혼화할 수 있어서, 용매를 전혀 사용하지 않아도 실리콘-하이드로겔 필름을 제조하기에 적합한 균일한 용액을 형성할 수 있는 것으로 판명되었다.

[0085] 본 발명 매크로머의 밀도는 일반적으로 25℃에서 0.89 - 1.1 g/cm³ 범위이며, 굴절률은 소듐 D 라인(sodium D line)에 대하여 1.4 - 1.46 범위이다. 본 발명자들은 1.431 보다 큰 굴절률과 0.96 g/cm³ 보다 큰 밀도를 가지는 매크로머가 상용화 용매의 부재하에 HEMA와 같은 친수성 모노머와 맑고 투명하면서 균일한 상을 나타내는 완전 혼화 조성물 또는 유사 혼화 조성물을 산출한다는 것을 발견하였다. 전술한 바와 같이, 종래의 실리콘 모노머 (예를 들어, TRIS 또는 3-[트리스(트리메틸실릴옥시)실릴] 프로필 메타크릴레이트)는 실리콘 하이드로겔을 만들 기 위한 혼화성 조성물을 얻기 위하여 용매의 존재하에 HEMA와 같은 친수성 모노머와 혼합되어야만 한다. 본 발 명의 실리콘-하이드로겔 코폴리머를 만들기 위하여 사용되는 하이드로겔 코-모노머는 HEMA, N,N-디메틸아크릴 아미드 (DMA), N-비닐피롤리돈 (NVP), 메타크릴산 (MAA) 등과 같은 친수성 아크릴릭 모노머일 수 있다.

[0086] 그 결과로 얻어지는 친수성 실리콘 매크로머 함유 폴리머는 당 분야에 알려진 프로세스들을 통해 실리콘 -하이드로겔 필름으로 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 호모폴리머 또는 코폴리머로부터 제조되는 콘택트 렌즈에 관한 것이다. 본 발명의 모노머 및 폴리머는 미국특허 제 3,408,429호 및 제3,496,254호에 기술 된 스핀 캐스팅 프로세스, 미국특허 제 4,084,459호 및 제4,197,266호에 기술된 캐스트 몰딩 프로세스, 이들이 조합된 프로세스, 또는 임의의 기타 공지의 프로세스 또는 나중에 개발될 콘택트렌즈제조방법에 의해 콘택트 렌즈 로 형성될 수 있다. 중합은 원하는 콘택트렌즈 형상에 대응하는 스피닝 몰드 또는 고정몰드 중의 어느 하나로 실 행될 수 있다. 이러한 콘택트 렌즈는 요구되는 경우 기계적 마무리 가공 처리될 수도 있다. 또한 중합이 버튼, 플레이트 또는 로드를 형성하기 위한 적당한 몰드 또는 용기에서 수행된 다음, 소망하는 형상을 가지는 콘택트 렌즈로 가공(예를 들어 선반 또는 레이저를 통한 절단 또는 광택가공)될 수 있다.

[0087] 본 발명에 따라 얻어지는 폴리머로 제작된 콘택트 렌즈의 상대적인 소프트니스 또는 하드니스는 활성화된 불포 화기(예컨대, 메타크릴옥시)로 말단-캡핑된 폴리실록산 프리폴리머의 분자량을 감소 또는 증대시키는 것에 의해, 또는 코-모노머의 함유율을 변화시키는 것에 의해 변화시킬 수 있다. 일반적으로, 말단-캡핑 단위들에 대 한 폴리실록산 단위의 비율이 증가함에 따라, 상기 물질의 소프트니스가 증가한다.

[0088] 본 발명의 폴리머는 또한 첨가제 또는 코-모노머 형태의 자외선흡수제, 안료 및 착색제를 함유할 수도 있다.

[0089] 전술한 바와 같이, 본 발명의 실리콘-하이드로겔은 선형 알킬 연결 기를 가지는 실리콘 -폴리에테르 코폴리머와 비교할 때 향상된 표면습윤 특성과 함께 높은 산소투과성을 나타낸다. 게다가, 하이드로겔 필름 또는 렌즈의 산소투과성은 본 발명의 실리콘 모노머들을 독립적으로 또는 조합으로 선택하는 것에 의해 40 Dk 내지 400 Dk 단위로 조정될 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 모노머 및 프리폴리머는 용이하게 중합되어, 향상된 습윤성과 함께 양호한 물성 및 광학적 선명도를 허용하는 3차원 네트워크를 형성한다.

- [0090] 예를 들어, 본 발명의 모노머(실시예 1) 50중량%, DMA 25 중량%, HEMA 20 중량% 및 NVP 코-모노머 5 중량%로 제조된 실리콘 하이드로겔 필름은 낮은 포획 기포 접촉각도 (40° 이하) 및 낮은 모듈러스 (<2 MPa)를 나타내나, 이에 비해 선형 알킬 연결 기를 가지는 대응하는 실리콘-폴리에테르로 제조된 종래의 실리콘 하이드로겔 필름은 58° 의 포획 접촉각도 및 2 MPa 보다 큰 모듈러스를 나타낸다.
- [0091] 본 발명 필름의 구체적인 용도는 안구내(intraocular) 콘택트 렌즈, 인공 각막, 및 일회용 장기착용 소프트 콘택트 렌즈 또는 바이오메디칼 디바이스용 코팅들을 포함한다.
- [0092] 하나의 양태에서, 본 발명의 친수성 실리콘 매크로머는 벌크(bulk) 또는 라텍스(latex) 형태의 물질을 형성하기 위하여 다른 자유라디칼 중합 유효한 모노머와 호모폴리머 또는 코폴리머를 제조하는데 이용될 수 있다. 본 발명의 매크로머를 포함하여 구성되는 호모폴리머, 코폴리머, 에멀전 및 라텍스 입자들은 립스틱, 마스크라, 파운데이션, 로션, 크림, 샴푸, 콘디셔너 및 네일 폴리시와 같은 스킨 케어, 헤어 케어 및 네일 케어를 포함하는 퍼스널 케어 제제들에 구성 성분으로 사용되어, 이러한 제제들의 용품특성, 촉감특성 및 도포 용이성을 향상시킬 수 있다. 또한, 텍스타일 및 섬유 처리 용도에 사용되어 천연 및 합성 섬유에 평활성, 소프트한 촉감 및 습윤성을 부여할 수 있다. 또한 상기 호모폴리머, 코폴리머, 에멀전 및 라텍스 입자들은 니스, 라텍스 페인트 및 루핑 조성물과 같은 금속, 플라스틱, 나무 및 종이용 코팅제에 혼입될 수 있다.
- [0093] 본 발명의 양태들은 다음의 비한정적인 실시예들을 참조하면 더 잘 이해될 수 있다.
- [0094] **실시예들**
- [0095] **친수성 실리콘 모노머**
- [0096] **실시예 1**
- [0097] 1.4 meq/g의 하이드록실 및 1.49 meq/g 의 알릴 함량을 가진 폴리-알릴 글리시딜 에테르-코-에틸렌 옥사이드 코폴리머 25 g을 응축기, 적하 깔대기 및 온도계가 장치된 반응기에 투입하였다. 이 물질을 75°C 로 가열하고 15 ppm의 클로로-백금산 및 50 ppm의 디부틸에탄올 아민의 존재하에 6.22 g의 헵타메틸트리실록산 (MD'M)과 반응시켰다. 이 반응은 약한 발열반응이었으며, 모든 하이드라이드가 소진될 때까지 85°C 에서 4 시간 동안 계속되었다. 하이드로실릴화의 완료 후에, 생성된 실리콘 폴리에테르 16.4 g를 다른 반응기에서 20g의 톨루엔 및 2.8 g의 트리에틸 아민과 혼합하였다. 다음, 상기 혼합물은 얼음 베스 내에서 5°C 로 냉각하고, 여기에 2.64 g의 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가하였다. 첨가시, 반응혼합물은 불투명하게 변하였으며, 6-7 시간 동안 교반을 계속하고 나서, 여과하여 염을 제거하였다. 다음, 얻어진 용액을 감온 하에 스트리핑하여, 주위 온도에서 점성의 맑은 외관을 가지는 메타크릴레이트 캡핑된 실리콘 폴리에테르를 수득하였다.
- [0098] **실시예 2**
- [0099] 1.4 meq/g의 하이드록실 and 1.49 meq/g의 알릴 함량을 가지는 폴리-알릴 글리시딜 에테르-코-에틸렌 옥사이드 코폴리머 20 g을 응축기, 적하 깔대기 및 온도계가 장치된 반응기에 투입하였다. 이 물질을 75°C 로 가열한 다음, 15 ppm의 클로로-백금산 및 50 ppm의 디부틸에탄올 아민의 존재하에 0.93 meq/g의 실란의 수소 함량을 가지는 선형 모노-관능 하이드라이드 말단 폴리디메틸실록산 (Gelest Inc.에서 구입) 23.54 g과 반응시켰다. 이 반응은 약한 발열반응이었으며, 모든 하이드라이드가 소진될 때까지 85°C 에서 4 시간 동안 계속되었다. 하이드로실릴화의 완료 후에, 생성된 실리콘 폴리에테르 25 g을 다른 반응기에서 20 g의 톨루엔 및 2.5 g의 트리에틸 아민과 혼합하였다. 다음, 이 혼합물을 얼음 베스 내에서 5°C 로 냉각하고, 여기에 2.3 g의 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가하였다. 메타크릴로일 클로라이드의 첨가시, 반응혼합물이 불투명하게 변하였으며, 6-7 시간 동안 교반을 계속하고 나서, 여과하여 염을 제거하였다. 다음, 얻어진 용액을 감온 하에 스트리핑하여, 주위 온도에서 점성의 맑은 외관을 가지는 메타크릴레이트 캡핑된 실리콘 폴리에테르를 수득하였다.
- [0100] **실시예 3**
- [0101] 폴리 알릴글리시딜에테르-코-폴리에틸렌옥사이드-코-폴리알릴글리시딜에테르 트리블록 코폴리머가 30 g의 PEG 600와 17.2 g의 알릴글리시딜에테르 (AGE)를 촉매로서 NaOCH_3 의 존재하에 반응시키는 것에 의해 합성되었다. 상기 AGE는 상기 촉매 및 PEG600 혼합물에 80°C 에서 N_2 분위기 하에 첨가되었고, 유리 AGE가 없어질 때까지 5시간 동안 혼합된 다음, pH가 6.5-7이 될 때까지 아세트산으로 중화되었다. 다음, 10 g의 블록 코폴리머를 80°C 에서 10 ppm의 Pt-촉매 및 50 ppm 소듐 프로피오네이트 완충액의 존재하에 4.5 g of MD'M 과 반응시켰으며, 이 반응은 $^1\text{H-NMR}$ 로 모든 하이드라이드가 소진되는 것이 확인될 때까지 계속되었다. 얻어진 실리콘 폴리에테르 10

g을 다른 반응기에서 20 g의 톨루엔 및 3.5g의 트리에틸 아민과 혼합하였다. 이 혼합물을 얼음 베스 내에서 5℃로 냉각하고, 여기에 2.4 g의 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가하였다. 메타크릴로일 클로라이드의 첨가시, 반응혼합물이 불투명하에 변화하였으며, 6-7 시간 동안 교반을 계속하고 나서, 여과하여 염을 제거하였다. 다음, 얻어진 용액을 감온 하에 스트리핑하여, 주위 온도에서 점성의 맑은 외관을 가지는 메타크릴레이트 캡핑된 실리콘 폴리테트라에틸을 수득하였다.

[0102] **실시예 4**

[0103] 0.89 meq/g의 하이드록실 및 2.1 meq/g의 알릴 함량을 가지는 폴리-알릴 글리시딜 에테르-코-에틸렌 옥사이드 코폴리머 75 g을 응축기, 적하 깔대기 및 온도계가 장치된 반응기에 투입하였다. 이 물질을 75 ℃로 가열하고 나서, 15 ppm의 클로로-백금산 및 50 ppm의 디부틸에탄올 아민의 존재하에 34.4 g의 MD'M과 반응시켰다. 이 반응은 약한 발열반응이었으며, 모든 하이드라이드가 소진될 때까지 85℃에서 4 시간 동안 계속되었다. 하이드로실릴화의 완료 후에, 얻어진 실리콘 폴리테트라에틸 75 g을 다른 반응기에서 200 mL의 톨루엔 및 7.5 g의 트리에틸 아민과 혼합하였다. 이 혼합물을 얼음 베스 내에서 5℃로 냉각하고, 여기에 5.1 g의 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가하였다. 메타크릴로일 클로라이드의 첨가시, 반응혼합물이 불투명하에 변화하였으며, 6-7 시간 동안 교반을 계속하고 나서, 여과하여 염을 제거하였다. 다음, 얻어진 용액을 감온 하에 스트리핑하여, 주위 온도에서 점성의 맑은 외관을 가지는 메타크릴레이트 캡핑된 실리콘 폴리테트라에틸을 수득하였다.

[0104] **실시예 5**

[0105] 0.64 meq/g의 하이드록실 및 2.68 meq/g의 알릴 함량을 가지는 폴리-알릴 글리시딜 에테르-코-에틸렌 옥사이드 코폴리머 50 g을 응축기 및 온도계가 장치된 반응기에 투입하였다. 이 물질을 75 ℃로 가열하고 나서, 30 ppm의 카스테드 촉매 및 70 ppm의 소듐 프로피오네이트 존재하에 12.4 g의 헵타메틸트리실록산 (MD'M)과 반응시켰다. 이 반응은 약한 발열반응이었으며, 모든 하이드라이드가 소진될 때까지 105℃에서 4 시간 동안 계속되었다. 하이드로실릴화의 완료 후에, 얻어진 실리콘 폴리테트라에틸 55 g을 다른 반응기에서 126 g의 톨루엔 및 4.47 g의 트리에틸아민과 혼합하였다. 이 혼합물을 얼음 베스 내에서 5℃로 냉각하고, 여기에 3.89의 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가하였다. 메타크릴로일 클로라이드의 첨가시, 반응혼합물이 불투명하에 변화하였으며, 6-7 시간 동안 교반을 계속하고 나서, 여과하여 염을 제거하였다. 다음, 얻어진 용액을 감온 하에 스트리핑하여, 주위 온도에서 점성의 맑은 외관을 가지는 메타크릴레이트 캡핑된 실리콘 폴리테트라에틸을 수득하였다.

[0106] **실시예 6**

[0107] 0.644 meq/g의 하이드록실 및 3.41meq/g의 비닐 함량을 가지는 폴리-비닐 사이클로헥실 에폭사이드-코-에틸렌 옥사이드 코폴리머 50 g을 응축기 및 온도계가 장치된 반응기에 투입하였다. 이 물질을 75 ℃로 가열하고 나서, 30 ppm의 카스테드 촉매 및 70 ppm의 소듐 프로피오네이트 존재하에 38 g의 헵타메틸트리실록산 (MD'M)과 반응시켰다. 이 반응은 약한 발열반응이었으며, 모든 하이드라이드가 소진될 때까지 105℃에서 4 시간 동안 계속되었다. 하이드로실릴화의 완료 후에, 얻어진 실리콘 폴리테트라에틸 55 g을 다른 반응기에서 127 g의 톨루엔 및 4.51 g의 트리에틸 아민과 혼합하였다. 이 혼합물을 얼음 베스 내에서 5 ℃로 냉각하고, 여기에 3.92 g의 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가하였다. 첨가시, 반응혼합물은 반응혼합물이 불투명하에 변화하였으며, 6-7 시간 동안 계속 교반되었고, 이어서 여과하여 염을 제거하였다. 그 결과 얻어진 용액을 감온 하에 스트리핑하여 주위온도에서 점성의 맑은 외관을 가지는 메타크릴레이트 캡핑된 실리콘 폴리테트라에틸을 수득하였다.

[0108] **실시예 7**

[0109] 0.75 meq/g의 하이드록실 및 2.6 meq/g의 비닐 함량을 가지는 폴리-비닐 사이클로헥실 에폭사이드-코-에틸렌 옥사이드 코폴리머 50g을 응축기 및 온도계가 장치된 반응기에 투입하였다. 이 물질은 75 ℃로 가열하고 나서, 30 ppm의 카스테드 촉매 및 70 ppm의 소듐 프로피오네이트 존재하에 38 g의 헵타메틸트리실록산 (MD'M)과 반응시켰다. 이 반응은 약한 발열반응이었으며, 모든 하이드라이드가 소진될 때까지 105 ℃에서 계속되었다. 하이드로실릴화의 완료 후에, 얻어진 실리콘 폴리테트라에틸 70 g을 다른 반응기에서 164 g의 톨루엔 및 6.51 g의 트리에틸 아민과 혼합하였다. 이 혼합물을 얼음 베스 내에서 5 ℃로 냉각하고, 여기에 5.66 g의 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가하였다. 첨가시, 반응혼합물은 반응혼합물이 불투명하에 변화하였으며, 6-7 시간 동안 계속 교반되었고, 이어서 여과하여 염을 제거하였다. 그 결과 얻어진 용액을 감온 하에 스트리핑하여 주위온도에서 점성의 맑은 외관을 가지는 메타크릴레이트 캡핑된 실리콘 폴리테트라에틸을 수득하였다.

[0110] **실시예 8**

- [0111] 본 예의 합성은 다음의 4 단계를 포함한다.
- [0112] 단계 1 : 0.64 meq/g의 하이드록실 및 2.68 meq/g의 알릴 함량을 가진 폴리-알릴 글리시딜 에테르-코-에틸렌 옥사이드 코폴리머 50그램을 응축기 및 온도계가 장치된 반응기에 투입하였다. 이 물질을 75 ℃로 가열하고 나서 30 ppm의 카스테드 촉매 및 70 ppm의 소듐 프로피오네이트 존재하에 12.4 g의 헵타메틸트리실록산 (MD'M)과 반응시켰다. 이 반응은 약한 발열반응이었으며, 모든 하이드라이드가 소진될 때까지 105℃에서 계속되었다.
- [0113] 단계 2: 단계 1에서 제조한 50 g의 실리콘 폴리메테르(50 그램, 0.023 몰)과 트리에틸아민 (9.4 mL, 0.068 몰)을 환류 응축기와 적하 깔대기가 장치된 500 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 투입한다. 반응중에 어댑터 및 러버 관을 사용하여 상기 3구 둥근바닥 플라스크에 연결된 기포기에서 질소 가스를 초당 약 20 내지 30 기포수로 계속 퍼지한다. 교반 하의 반응물에 무수 테트라하이드로푸란(60 mL)을 첨가하고 계속 교반한다. 반응온도는 35 ℃로 승온되고 이 온도는 반응 전체에서 유지된다. 무수 테트라하이드로푸란(25 mL) 중의 파라-톨루엔설퍼닐 클로라이드 (5.6 g, 0.029 몰) 용액을 40 내지 45분에 걸쳐 적하식으로 첨가된다. 반응의 45분 내에 트리에틸암모늄 하이드로클로라이드 염의 백색 침전물이 석출된다. 반응시간은 4 내지 5 시간이다. 반응 후, 유기 염은 여과해내고, 여과액은 회전 증발기에서 감압하에 농축된다. 용매의 제거 후, 27℃에서 12 시간 동안 저장 후에 약간의 유기 염을 생성물로부터 분리한다. 여과 결과, 토실레이트 말단 실리콘 폴리메테르가 정량 수율로 수득된다. 이 생성물은 NMR 분석법으로 확인된다.
- [0114] 단계 3: 25 그램 (0.33 몰)의 글리신을 100 mL 탈이온수 중의 NaOH 수용액 (34 그램, 0.83 몰)이 들어있는 250 mL 둥근바닥 플라스크에 따라 붓는다. 이 플라스크를 얼음-소금 베스에 넣어 0 내지 5℃로 냉각한다. 5℃ 이하의 베스 온도를 유지하면서 메타크릴로일 클로라이드 (39 mL, 0.39 몰)를 30 내지 45분에 걸쳐 적하식으로 첨가한다. 다음, 이 반응혼합물을 실온으로 가온한다. 다음, 이 반응혼합물을 pH 3으로 산성화하고 에틸아세테이트를 4회 추출한다 ((40 mL x 4)). 에틸 아세테이트 층은 분리 깔대기를 사용하여 분리하고 무수 소듐 설페이트(50 그램)가 들어있는 삼각 플라스크에 옮겨 넣는다. 에틸아세테이트는 둥근바닥 플라스크로 옮겨 붓고, 감압하에 용매를 제거하여, 백색 고체 분말로서 글리신 메타크릴아미드를 수득한다 (> 70% 수율). 이 생성물을 NMR 분석법으로 확인한다.
- [0115] 단계 4: 최종 단계는 SN^2 (2분자간 친핵치환) 반응 단계이며, 토실레이트 말단 실리콘 폴리메테르 (25 그램, 0.011 몰)를 응축기, 가열베스, 및 질소 기포기가 장치된 250 mL 2구 둥근바닥 플라스크 내에서 용매로서 N,N-디메틸포름아미드 (30 mL)를 사용하여 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데세-7-엔 (DBU) (1.73 그램, 0.013 몰) 및 글리신 메타크릴아미드 (1.65 그램, 0.012 몰)과 반응시킨다. 반응중에 예기치 않은 중합을 방지하기 위하여 100 내지 200 ppm의 하이드로퀴논을 사용한다. 반응중에 가열 베스의 온도는 55℃로 유지된다. 12 시간 후, 회전 증발기를 사용하여 감압하에 N,N-디메틸포름아미드를 제거한다 (60℃, 20 mbar). 조생성물(crude material)을 25 mL 클로로포름에 용해시키고 식염수로 3회 세척한다 (15 mL x 3). 클로로포름 층은 분리하고 무수 Na_2SO_4 를 통해 건조한 후 활성탄으로 탈색하고, 용매는 회전 증발기 내에서 감압하에 제거한다. 최종 생성물은 정량 수율로 수득한다. 상기 최종 생성물은 적외선 스펙트로스코피, 다핵 NMR (1H , ^{13}C , ^{29}Si) 스펙트로스코피로 특성 분석한다.
- [0116] **실리콘 하이드로겔 제제 (H1-H10)**
- [0117] 실리콘 하이드로겔 제제는 본 발명에 따르는 매크로머와 HEMA (2-하이드록시에틸 메타크릴레이트), DMA (N,N-디메틸아크릴아미드) and NVP (N-비닐피롤리돈) 및 EGDMA (에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트) 크로스링커를 다양한 양으로 혼합하여 열 및 자외선 경화하는 것에 의해 제조한다. 사용된 개시제는 0.5중량%의 BPO (벤조일 퍼옥사이드) (85℃의 온도에서 4시간 동안) 및 0.5중량%의 2-하이드록시-2-메틸 프로피오페논 (HMPP) 또는 Irgacure 819 [UV 경화는 약 90초 동안 다이맥스 플러드 시스템(Dymax flood system)에서 수행]이다. 표 1은 하이드로겔 제제들 H1-H10과 열거된 폴리머들의 특성을 제시한 것이다.

표 1

| 반응물 | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 | H7 | H8 | H9 | H10 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|----|----|-----|
| 실시예1 | 49.8 | | | | | | | | | |
| 실시예2 | | 49.8 | | | | | | | | |
| 실시예3 | | | 24.9 | | | | | | | |
| 실시예4 | | | | 49.8 | | 24.9 | 49.8 | | | |
| 실시예5 | | | | | 69.5 | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|--|-------|------|---------|-------|-------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 실시예6 | | | | | | | | 49.5 | | |
| 실시예7 | | | | | | | | | 24.8 | |
| 실시예8 | | | | | | | | | | 79.6 |
| TRIS | | | | | | | | | 24.8 | |
| HEMA | 19.9 | 19.9 | 19.9 | 19.9 | | | 19.9 | | 24.8 | |
| DMA | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 29.8 | 29.9 | 24.9 | 39.6 | 19.8 | 19.9 |
| NVP | 5 | 5 | 5 | 5 | | 19.9 | 5 | 9.9 | 5 | |
| Y-16* | | | 24.9 | | | 24.9 | | | | |
| EGDMA | | | | | 0.2 | | | 0.5 | 0.5 | |
| BPO | 0.5 | 0.5 | | | | 0.5 | | | | |
| HMPP | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 경화된 필름특성 | | | | | | | | | | |
| 외관 | 맑음 | 맑음 | 맑음 | 맑음 | 맑음 | 맑음 | 맑음 | 맑음 | 맑음 | 맑음 |
| 접촉각도 (도) | 42±2 | 42±2 | 23±2 | NM | 28±2 | 20±2 | NM | 20±2 | 33±2 | 15±2 |
| 물함량(중량%) | 64±2 | 45±2 | 53±2 | 58±2 | 57±1 | 70±2 | 57±2 | 60±1 | 40±1 | 56±1 |
| 모듈러스 /MPa | 2±0.5 | 5±1 | 2.6±0.2 | 2±0.5 | 1±0.2 | 1.9±0.5 | 2.0± 0.5 | 1.5± 0.2 | 1.6± 0.2 | 1.1± 0.2 |
| * Y-16 : Momentive Performance Materials, Inc.에서 구입한 1관능 실리콘 아크릴레이트 분자 | | | | | | | | | | |
| * NM : 측정안됨(not measured) | | | | | | | | | | |

[0119] 본 발명이 여러 가지 구체예들을 참조하여 설명되어 있지만, 당 분야의 기술자는 본 발명의 영역에서 벗어남이 없이 다양하게 변화시킬 수도 있으며, 그 구성요소를 균등물로 치환할 수도 있음을 알 것이다. 본 발명은 본 발명을 구현하기 위한 최선의 모드로 제시된 특정 구체예들로 제한되는 것이 아니라, 수반하는 특허청구범위에 속하는 모든 구체예들을 포함하는 것을 의도한 것이다. 인용된 모든 문헌들은 참조문헌으로 본 명세서에 분명히 통합되는 것이다.